

ESTADÍSTICA PARA QUÍMICA ANALÍTICA

Segunda edición

J.C. Miller • J.N. Miller



ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA

Errores en el análisis clásico. Estadística de medidas repetidas

2.1 MEDIA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR

En este capítulo se introducen algunos conceptos estadísticos fundamentales y se aplican a situaciones habituales en el análisis clásico es decir, se realizan mediciones repetidas de la misma cantidad. En el capítulo 1 se expusieron los diversos tipos de errores al considerar los resultados de repetir cinco veces una valoración hecha por cuatro estudiantes: estos datos se reproducen a continuación.

Estudiante	Resultados (ml)				
A	10.08	10.11	10.09	10.10	10.12
B	9.88	10.14	10.02	9.80	10.21
C	10.19	9.79	9.69	10.05	9.78
D	10.04	9.98	10.02	9.97	10.04

Para comparar estos resultados se utilizaron dos criterios, el valor promedio y el grado de variabilidad (dispersión). El valor promedio utilizado fue la **media aritmética** \bar{x} , (en forma abreviada, **media**) que es la suma de todas las mediciones dividida por el número de mediciones:

$$\bar{x} = \sum_i x_i / n \quad (2.1)$$

La medida más utilizada de la variabilidad es la **desviación estándar**, s . Ésta se define por la fórmula:

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (2.2)$$

El cálculo de la desviación estándar de los resultados de A se muestra en la tabla 2.1. El lector debería comprobar que las desviaciones estándar de los resultados de los estudiantes

B, C y D son 0.17, 0.21 y 0.033 ml respectivamente, y establecer así una confirmación cuantitativa de las afirmaciones sobre la precisión realizadas en el capítulo 1.

Muchas calculadoras de bolsillo proporcionan los resultados de estos cálculos si se introducen en ellas los valores de \bar{x} . Sin embargo, se debe tener cuidado en pulsar la tecla correcta para obtener la desviación estándar. Algunas calculadoras proporcionan dos valores diferentes para la desviación estándar, uno calculado utilizando la ecuación (2.2) y el otro sustituyendo $(n - 1)$ por n en el denominador de esta ecuación. (La razón de estas dos formas diferentes se explica en la pág. 23.) Por supuesto, para valores grandes de n la diferencia es despreciable.

Por desgracia, al calcular una desviación estándar, la calculadora puede redondear números de manera tal que puede obtenerse un valor erróneo (incluso cero). Esto sucede normalmente cuando existen diferencias entre los valores introducidos en el cuarto o subsiguientes dígitos significativos, dependiendo del tipo de calculadora. Por ejemplo, muchas dan como cero la desviación estándar de los tres valores 100.000, 100.001 y 100.002, mientras que de hecho es 0.001. Este problema se puede superar **codificando** los valores, es decir, restando una cantidad fija a cada uno, por ejemplo, en este caso 100.000 para obtener 0.000, 0.001 y 0.002. Puesto que la desviación estándar mide la variabilidad en torno a la media, la desviación estándar de esos valores codificados es la misma que la de los valores originales. (La media de los valores originales se obtiene añadiendo 100 a la media de los valores codificados.) La codificación de valores también reduce el trabajo y posibles errores al introducir la información en una calculadora. En este ejemplo concreto, el cálculo podría haberse realizado aún con más rapidez y con menos tendencia al error tomando los valores codificados como 0, 1 y 2: en tal caso debe tenerse especial cuidado de decodificar el resultado que aparece en la pantalla de la calculadora.

Tabla 2.1 Cálculos de la media y la desviación estándar para los resultados del estudiante A

	x_i (ml)	$(x_i - \bar{x})^2$
	10.08	0.0004
	10.11	0.0001
	10.09	0.0001
	10.10	0.0000
	10.12	0.0004
Total	<u>50.50</u>	<u>0.0010</u>

$\bar{x} = 50.50/5 = 10.10 \text{ ml}$
 $s = \sqrt{0.0010/4} = 0.016 \text{ ml}$

El cálculo de la tabla 2.1 fue muy simple porque los valores de $(x_i - \bar{x})^2$ se podrían calcular mentalmente. Por lo regular esto no es así y para simplificar la aritmética se puede utilizar una forma alternativa de la ecuación (2.2), si no se dispone de una calculadora programada para cálculos estadísticos:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{(n - 1)} - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n(n - 1)}} \quad (2.3)$$

La media y la desviación estándar pueden calcularse también con un computador utilizando un programa BASIC de unas pocas líneas. Este programa sólo sería útil si el propio computador fuese recogiendo los datos o si se analizase una gran cantidad de ellos. Ejemplos de dichos programas aparecen en los libros de la bibliografía del capítulo 1.

El cuadrado de s es una cantidad estadística muy importante conocida como la **varianza**; su significación se manifestará en el capítulo dedicado a la propagación de errores. Así mismo se emplea mucho el **coeficiente de variación (CV)**, también conocido como la **desviación estándar relativa (DER)**, que se define por $100 s/\bar{x}$. El CV o DER, cuyas unidades se expresan obviamente en porcentaje, es un ejemplo de **error relativo**; es decir, una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida. Los errores relativos se utilizan con frecuencia en la comparación de las precisiones de los resultados que tienen diferentes unidades o magnitudes, y son importantes en el cálculo de la propagación de errores.

2.2 DISTRIBUCIÓN DE ERRORES

Aunque la desviación estándar proporciona una medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio, no indica la forma en que están distribuidos los resultados. Para aclarar esto se requiere un gran número de mediciones como las expuestas en la tabla 2.2, en la cual se proporcionan los resultados de 50 determinaciones repetidas

Tabla 2.2 Resultados de 50 determinaciones de concentración de ion nitrato, en $\mu\text{g/ml}$

0.51	0.51	0.51	0.50	0.51	0.49	0.52	0.53	0.50	0.47
0.51	0.52	0.53	0.48	0.49	0.50	0.52	0.49	0.49	0.50
0.49	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.51	0.47
0.51	0.51	0.51	0.48	0.50	0.47	0.50	0.51	0.49	0.48
0.51	0.50	0.50	0.53	0.52	0.52	0.50	0.50	0.51	0.51

de la concentración de ion nitrato, dada con dos cifras significativas, en una muestra concreta de agua. Estos resultados se pueden resumir en una **tabla de frecuencias** (tabla 2.3).

Tabla 2.3 Tabla de frecuencias para las mediciones de concentración de ion nitrato

Concentración de ion nitrato ($\mu\text{g/ml}$)	Frecuencia
0.46	1
0.47	3
0.48	5
0.49	10
0.50	10
0.51	13
0.52	5
0.53	3

Esta tabla indica que, en la tabla 2.2, el valor de $0.46 \mu\text{g/ml}$ aparece una vez, el valor de $0.47 \mu\text{g/ml}$ aparece tres veces y así sucesivamente. El lector puede comprobar que la media de estos resultados es $0.500 \mu\text{g/ml}$ y la desviación estándar es $0.0165 \mu\text{g/ml}$. (Estos valores se expresan de manera arbitraria con tres cifras significativas: este importante aspecto de la presentación de resultados se analiza al final del capítulo.) La distribución de los resultados puede apreciarse con facilidad dibujando un **histograma** como el de la figura 2.1. En él se muestra que las mediciones están distribuidas en forma casi simétrica en torno a la media, con las mediciones agrupadas respecto al centro.

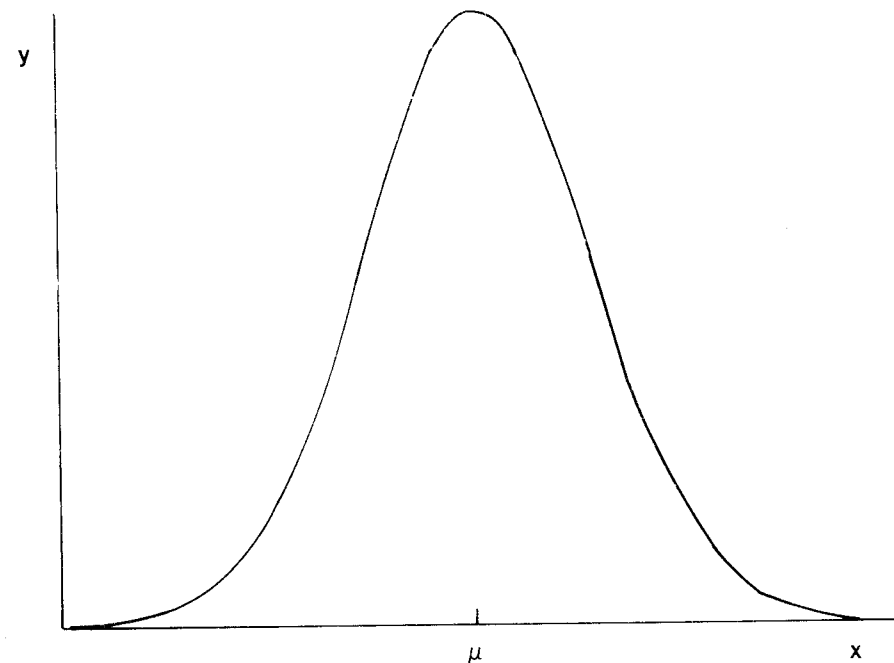


Figura 2.1 Histograma de los datos de concentración de ion nitrato de la tabla 2.3.

Este conjunto de 50 mediciones constituye una **muestra** de un gran número de ellas (en teoría infinita) que se pueden tomar de la concentración de nitrato. Este conjunto de posibles mediciones se denomina **población**. Si no hay errores sistemáticos, entonces la media de la población, indicada por μ es el verdadero valor de la concentración de nitrato que se intenta determinar. La media, \bar{x} , de la muestra nos proporciona una estimación de μ . De manera similar, la población tienen una desviación estándar simbolizada por σ . El valor de la desviación estándar, s , de la muestra nos proporciona una estimación de σ . El uso de la ecuación (2.2) nos da una estimación insesgada de σ . Si en vez de $(n - 1)$ utilizamos n en el denominador de la ecuación, el valor que se obtiene de s tiende a subestimar σ (véase la pág. 21).

Las mediciones de concentración de ion nitrato que aparecen en la tabla 2.2 presentan sólo valores discretos debido a las limitaciones del método de medición. En teoría, una concentración puede tomar cualquier valor de manera que para describir la forma de la población, de la que se ha extraído una muestra, se necesita una curva continua. El modelo

matemático que habitualmente se emplea es la **distribución normal** o **Gaussiana** descrita por la ecuación

$$y = \frac{\exp\{-(x - \mu)^2/2\sigma^2\}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (2.4)$$

y su forma se muestra en la figura 2.2. No es necesario recordar esta fórmula complicada, aunque algunas de sus propiedades generales son importantes. La curva es simétrica respecto a μ y cuanto mayor sea el valor de σ mayor será la variabilidad de la curva, como

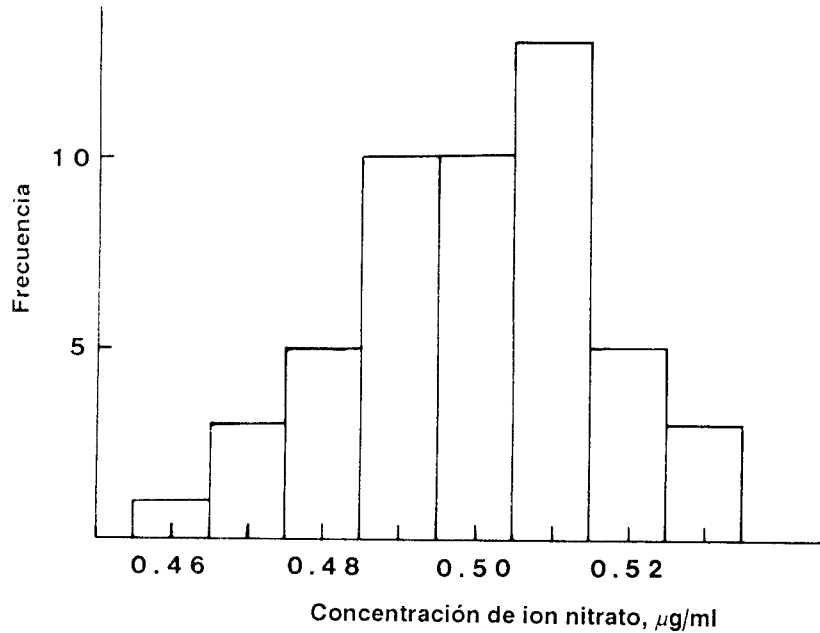


Figura 2.2 La distribución normal, $y = \exp[-(x - \mu)^2/2\sigma^2]/\sigma\sqrt{2\pi}$. La media se indica con μ .

se muestra en la figura 2.3. Un análisis un poco más detallado demuestra que, cualesquiera que sean los valores de μ y σ , aproximadamente el 68% de los valores de la población caen dentro de $\pm 1\sigma$ de la media; cerca del 95% de los valores se ubican dentro de $\pm 2\sigma$ de la media, y casi el 99.7% de los valores se encuentran dentro de $\pm 3\sigma$ de la media (figura 2.4). Esto significa que si las concentraciones de ion nitrato que aparecen en la tabla 2.3 se distribuyen normalmente, cerca del 68% caerían en el intervalo de 0.483 a 0.517; alrededor del 95% en el intervalo de 0.467 a 0.533, y el 99.7% en el de 0.450 a 0.550. De hecho, 33 de los 50 resultados (66%) caen entre 0.483 y 0.517; 49 (98%) entre 0.467 y 0.533, y todos los resultados se ubican entre 0.450 y 0.550, de manera que la concordancia con la teoría es bastante satisfactoria.

Aunque no se pueda demostrar que las mediciones repetidas de cualquier cantidad analítica siempre van a estar distribuidas normalmente, las pruebas indican que por lo general esta hipótesis está al menos muy cerca de la verdad. Además, como veremos al

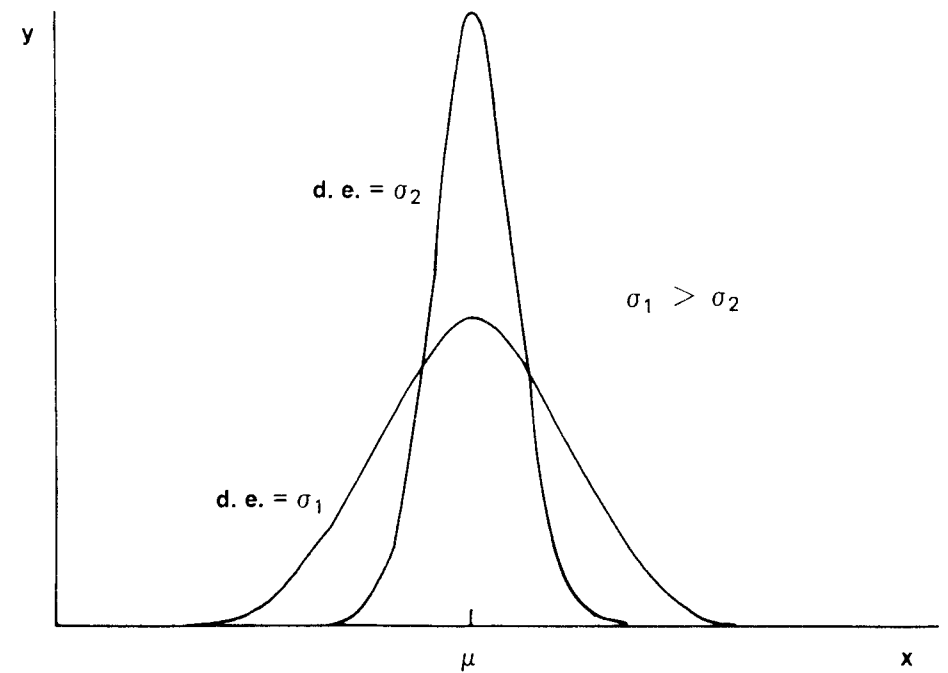


Figura 2.3 Distribuciones normales con la misma media pero diferentes valores de desviación estándar.

estudiar las medias muestrales, cualquier desviación de la normalidad en una población no es generalmente importante en el contexto de las pruebas estadísticas utilizadas con más frecuencia.

La distribución normal no sólo se aplica cuando se hacen mediciones repetidas de un mismo espécimen; también los resultados obtenidos a menudo se adaptan a la distribución normal cuando se mide la misma magnitud para diferentes muestras. Por ejemplo, si medimos las concentraciones de albúmina en suero sanguíneo procedentes de humanos adultos sanos, encontraremos que los resultados estarán aproximadamente distribuidos de manera normal. Sin embargo, en este segundo tipo de población, es decir, una medida sobre cada serie de especímenes, no es raro que existan otras distribuciones. En concreto, se encuentra con frecuencia la denominada **distribución log-normal**: en esta distribución los **logaritmos** de las concentraciones (u otras características), cuando se representan frente a la frecuencia, proporcionan una curva de distribución normal. Por ejemplo, la concentración de anticuerpos en suero sanguíneo humano es aproximadamente una distribución log-normal (figura 2.5), y los tamaños de la partícula de gotas formadas por nebulizadores en fotometría de llama pueden seguir también esta distribución.

2.3 LA DISTRIBUCIÓN MUESTRAL DE LA MEDIA

Ya hemos visto que la media de una muestra de mediciones nos proporciona una estimación del valor verdadero, μ , de la magnitud que se quiere medir. Sin embargo, ya que las

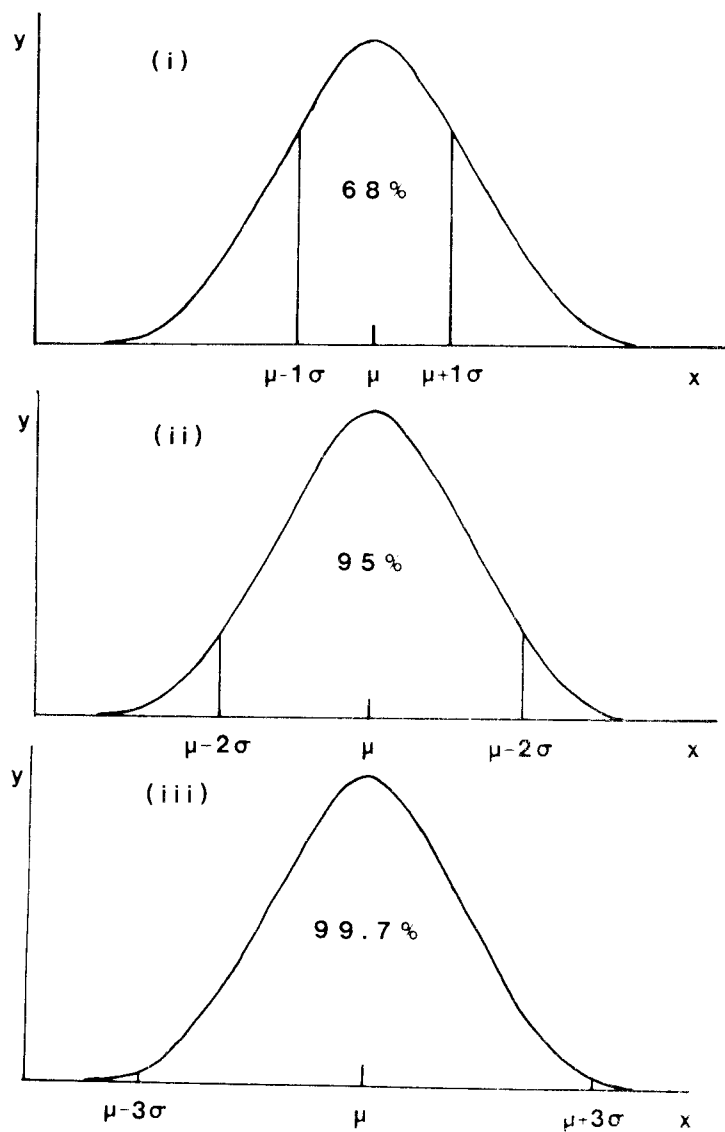


Figura 2.4 Propiedades de la distribución normal: (i) aproximadamente el 68% de los valores caen dentro de $\pm 1\sigma$ de la media; (ii) cerca del 95% de los valores se ubican dentro de $\pm 2\sigma$ de la media; (iii) el 97% de los valores se encuentran dentro de $\pm 3\sigma$ de la media.

mediciones individuales están distribuidas en torno al valor verdadero con una dispersión que depende de la precisión, es poco probable que la media de la muestra sea *exactamente* igual al valor verdadero. Por esta razón es más útil proporcionar un intervalo de valores que contenga casi con seguridad el valor verdadero. La amplitud de este intervalo depende de dos factores. El primero es la precisión de las mediciones individuales, las cuales dependen a su vez de la varianza de la población. El segundo es el número de mediciones de la muestra. El sólo hecho de repetir mediciones implica que se tiene más confianza en

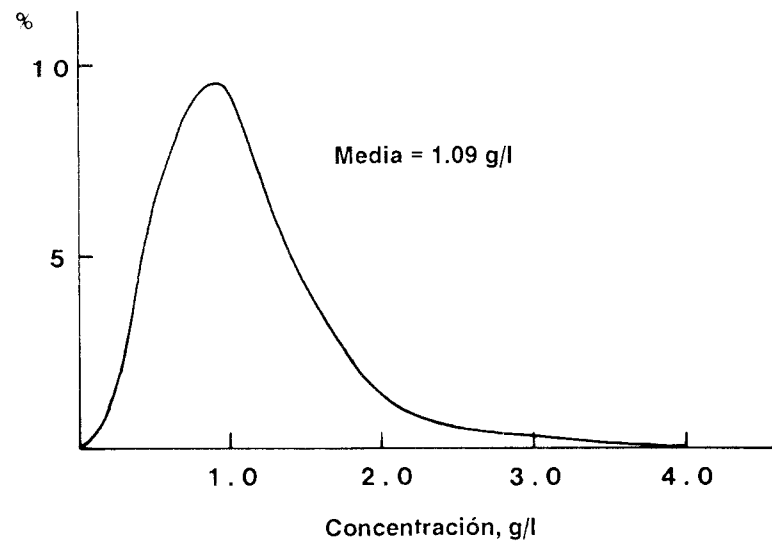


Figura 2.5 Una distribución aproximadamente log-normal: concentración de anticuerpos de inmunoglobulina M en suero de varones. Observe la asimetría de la curva.

la media de varios valores que en uno solo. Mucha gente piensa que cuantas más mediciones se tomen más confiable será nuestra estimación de μ , el valor real. Para corroborar esta idea volvamos a la determinación de ion nitrato descrita en la sección 2.2. En casos como el estudiado (concentración del ion nitrato), por lo regular es poco práctico realizar 50 mediciones repetidas. Un número más verosímil sería 5 y podemos ver cómo las mediciones de las muestras de este tamaño están distribuidas alrededor de μ , si consideramos los resultados de la tabla 2.2 como 10 muestras en las que cada una de ellas contiene 5 resultados. Si tomamos cada columna como una muestra, las medias son 0.506, 0.504, 0.502, 0.496, 0.502, 0.492, 0.506, 0.504, 0.500, 0.486. Resulta evidente que estas mediciones se encuentran más agrupadas entre sí que las mediciones originales. De la misma forma que éstas eran muestras de una población infinita de posibles mediciones, estas medias son una muestra de las posibles medias de muestras de 5 mediciones de la población global. La distribución de estas mediciones muestrales se denomina **distribución muestral de la media o distribución en el muestreo de la media**; su media es la misma que la de la población original y su desviación estándar se denomina **error estándar de la media (e.e.m.)**. Existe una relación matemática entre el e.e.m. y la desviación estándar, σ , de la distribución de mediciones individuales, la cual es independiente de la forma en que están distribuidas. Si n es el tamaño de la muestra, la relación es:

$$\text{e.e.m.} = \sigma/\sqrt{n} \quad (2.4)$$

Como es de esperar, a mayor n , menor será la dispersión de las mediciones muestrales en torno a μ . Este término utilizado universalmente, el *error estándar de la media*, podría conducir al lector a pensar que σ/\sqrt{n} mide la diferencia entre \bar{x} y μ . Esto no es así: σ/\sqrt{n} proporciona una medida de la incertidumbre que hay al estimar μ a partir de \bar{x} , como se verá en la siguiente sección.

Otra propiedad de la distribución muestral de la media es que, *aun cuando la población original no esté distribuida normalmente*, tiende a la distribución normal cuando aumenta n . Este resultado se conoce como **teorema del límite central**. Este teorema es de suma importancia, ya que muchas pruebas estadísticas se realizan sobre la media y se supone que se distribuye en forma normal. Debido a que en la práctica se puede suponer una distribución casi normal para las distribuciones de las mediciones repetidas, es razonable asumir que las medias de muestras muy pequeñas (digamos > 5) se distribuyan normalmente.

2.4 LÍMITES DE CONFIANZA DE LA MEDIA

Ahora que conocemos la forma de la distribución muestral de la media, podemos regresar al problema de utilizar una muestra para definir el intervalo dentro del cual podamos suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero. (Recuerde que al hacer esto se supone que no existen errores sistemáticos.) Este intervalo se conoce como el **intervalo de confianza** y los valores extremos de dicho intervalo se llaman **límites de confianza**. El término "confianza" implica que podemos afirmar con un grado de confianza dado, es decir, con una cierta probabilidad, que el intervalo de confianza *sí* incluye al valor verdadero. Por supuesto, el tamaño del intervalo de confianza dependerá de la certeza que queramos tener de que se incluya el valor verdadero: cuanto más grande sea la certeza, *más grande* será el intervalo requerido.

En la figura 2.6 aparece la distribución muestral de la media para muestras de tamaño n . Si suponemos a partir de ahora que la distribución es normal, entonces el 95% de las mediciones muestrales se encontrarán en el intervalo dado por:

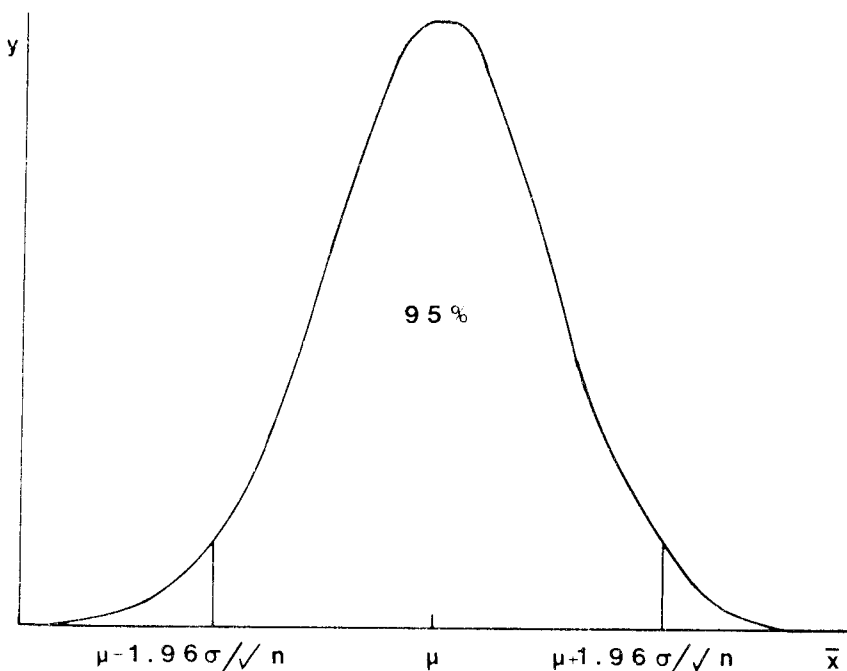


Figura 2.6 Distribución muestral de la media, en la que se muestra el intervalo dentro del cual se encuentra el 95% de las mediciones muestrales.

$$\mu - 1.96(\sigma/\sqrt{n}) < \bar{x} < \mu + 1.96(\sigma/\sqrt{n}) \quad (2.5)$$

(Se utiliza en esta ecuación el valor exacto de 1.96 en lugar del valor aproximado, 2, que se emplea frecuentemente.)

Sin embargo, en la práctica por lo regular disponemos de una muestra, de media conocida, y buscamos un intervalo para μ , el valor verdadero. Puede reordenarse la ecuación (2.5) y expresarse de la siguiente forma:

$$\bar{x} - 1.96(\sigma/\sqrt{n}) < \mu < \bar{x} + 1.96(\sigma/\sqrt{n}) \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) proporciona el **intervalo de confianza al 95%** de la media. De manera similar, el intervalo de confianza al 99.7% está dado por:

$$\bar{x} - 2.97(\sigma/\sqrt{n}) < \mu < \bar{x} + 2.97(\sigma/\sqrt{n}) \quad (2.7)$$

Otro intervalo de confianza que se utiliza con frecuencia es el intervalo de confianza al 99% que está dado por:

$$\bar{x} - 2.58(\sigma/\sqrt{n}) < \mu < \bar{x} + 2.58(\sigma/\sqrt{n}) \quad (2.8)$$

La ecuación (2.6) se puede utilizar para calcular los límites de confianza al 95% para la concentración de ion nitrato. Se tiene que $\bar{x} = 0.500$ y $n = 50$. Lo único que se desconoce en la ecuación es σ . Para muestras *grandes* como ésta, s proporciona una estimación suficientemente exacta de σ y puede sustituirse por ésta. De este modo, el intervalo de confianza al 95% para la concentración de ion nitrato es:

$$0.500 - 1.96 \times 0.0165/\sqrt{50} < \mu < 0.500 + 1.96 \times 0.0165/\sqrt{50}$$

y los límites de confianza resultantes son:

$$\mu = 0.5000 \pm 0.0046 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

A medida que el tamaño de la muestra se hace más pequeño, la incertidumbre al utilizar s para estimar σ aumenta. A fin de permitir esto, la ecuación utilizada para calcular los límites de confianza se modifica por la siguiente:

$$\mu = \bar{x} \pm t(s/\sqrt{n}) \quad (2.9)$$

El valor adecuado de t depende tanto de $(n - 1)$, que se conoce como número de **grados de libertad** (cuyo símbolo habitual es ν), como del grado de confianza requerido. [El término "grados de libertad" se refiere al número de desviaciones *independientes* ($x_i - \bar{x}$) que se utilizan al calcular s . En este caso, dicho número es $(n - 1)$, porque cuando se conocen $(n - 1)$ desviaciones, la última se puede deducir si se utiliza el resultado obvio $\sum_i (x_i - \bar{x}) = 0$]. En la tabla 2.4 se recogen los valores de t . En dicha tabla puede apreciarse que para muestras de tamaño superior a 50, los valores de t son muy próximos a los valores de 1.96 y de 2.58 utilizados en las ecuaciones (2.6) y (2.8), respectivamente. Esto confirma la validez de la

hipótesis utilizada antes al calcular los límites de confianza para la concentración de nitrato. El uso de esta tabla puede aclararse con un ejemplo.

Ejemplo. Se determinó el contenido de ion sodio de una muestra de orina utilizando un electrodo selectivo de iones, y se obtuvieron los siguientes valores: 102, 97, 99, 98, 101, 106 mM. ¿Cuáles son los límites de confianza al 95 y 99%, para la concentración de ion sodio?

La media y la desviación estándar de estos valores son 100.5 mM y 3.27 mM, respectivamente. Hay seis mediciones y por lo tanto 5 grados de libertad. El valor de t calculado usando la tabla 2.4 para determinar los límites de confianza al 95% es de

Tabla 2.4 Valores de t para intervalos de confianza

Grados de libertad	Valores de t para intervalos de confianza de	
	95%	99%
1	12.71	63.66
2	4.30	9.92
3	3.18	5.84
4	2.78	4.60
5	2.57	4.03
10	2.23	3.17
20	2.09	2.85
30	2.04	2.75
50	2.01	2.68
100	1.98	2.63

2.57 y, de la ecuación (2.9), los límites de confianza al 95% están dados por:

$$\begin{aligned}\mu &= 100.5 \pm 2.57 \times 3.27/\sqrt{6} \\ &= 100.5 \pm 3.4 \text{ mM}\end{aligned}$$

De igual manera, los límites de confianza al 99% están dados por:

$$\begin{aligned}\mu &= 100.5 \pm 4.03 \times 3.27/\sqrt{6} \\ &= 100.5 \pm 5.4 \text{ mM}\end{aligned}$$

Si la muestra procede de una población de la que se sabe que se distribuye log-normal, entonces los valores individuales de deberían transformar tomando sus logaritmos antes de calcular los límites de confianza. Puesto que los valores transformados estarán distribuidos normalmente, entonces los límites de confianza de la media se pueden calcular como se ha explicado con anterioridad. Sin embargo, observe que los valores de la media y la desviación típica de la muestra se calculan utilizando los valores originales no transformados. Como resultado de la asimetría de la distribución log-normal (véase la Fig. 2.5), el intervalo de confianza de la media, calculado como se ha descrito anteriormente, no es simétrico con respecto a la media muestral.

2.5 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Como ya lo señalamos, los resultados experimentales cuantitativos carecen de interés si no van acompañados de una estimación de los errores ocurridos en su medida. Una práctica usual en la bibliografía de química analítica es citar la media como la estimación de la cantidad medida y la desviación estándar como la estimación de la precisión. Menos frecuente es citar el error estándar de la muestra en lugar de la desviación estándar, es decir, dando el resultado en la forma de los límites de confianza al 95% de la media. Ya que no existe un convenio universal, es importante establecer la forma empleada y, *suponiendo que el valor de n está dado*, las tres formas se pueden convertir unas en otras utilizando las ecuaciones (2.4) y (2.9).

Un aspecto que se relaciona con la presentación de resultados es el redondeo de la respuesta. El principio importante en este caso es que *el número de cifras significativas dadas indica la precisión del experimento*. Por ejemplo, sería absurdo dar el resultado de un análisis volumétrico como 0.107 846M, pues ningún analista podría alcanzar la precisión implicada de 0.000 001 en una cantidad medida de 0.1, es decir, 0.001%. En la práctica, se acostumbra fijar como **cifras significativas** todos los dígitos que sean seguros, más el primero incierto. Por ejemplo, la media de los valores 10.09, 10.11, 10.09, 10.10 y 10.12, es 10.102, y su desviación estándar es 0.013 04. Por supuesto, existe incertidumbre en la segunda cifra decimal; los resultados son todos 10.1 con una cifra decimal, pero difieren en la segunda. Mediante el método sugerido, el resultado podría expresarse como:

$$\bar{x} \pm s = 10.10 \pm 0.01 \quad (n = 5)$$

Si se hubiera constatado que este resultado es un redondeo inaceptable de la desviación estándar, entonces se podría dar como:

$$\bar{x} \pm s = 10.10_2 \pm 0.01_3 \quad (n = 5)$$

donde el uso de los subíndices nos indica que el dígito sólo se proporciona para evitar la pérdida de información. El lector podría decidir si fue útil o no.

De igual manera, cuando se calculan los límites de confianza [véase la Ec. (2.9)], no es necesario dar el resultado de ts/\sqrt{n} con más de dos cifras significativas. El valor de \bar{x} debería darse, en este caso, con el correspondiente número de cifras decimales.

El número de cifras significativas citado se utiliza a menudo en lugar de una estimación específica para señalar la precisión de un resultado. Por ejemplo, se considera que en el número 0.104 6M las tres primeras cifras decimales son ciertas, pero existen dudas acerca de la cuarta. Sin embargo, puesto que existe incertidumbre en la última cifra, podría ser cualquiera desde 0.000 05 a 0.000 5; este método proporciona una estimación pobre de la precisión y no es recomendable. A veces se recalca la incertidumbre en la última cifra al utilizar los formatos 0.104(6)M, o más común 0.104₆M, pero sigue siendo preferible dar una estimación específica de la precisión tal como la desviación estándar.

Un problema que puede surgir es si un 5 debería redondearse por encima o por debajo. Por ejemplo, si 9.65 se redondea a una sola cifra decimal, ¿podría convertirse en 9.6 ó 9.7? Es evidente que los resultados tendrán sesgo si un 5 se redondea siempre hacia el valor superior; este sesgo puede evitarse redondeando el 5 al número *par* más próximo, dando, en este caso, 9.6. De la misma forma 4.75 se redondea a 4.8.

Cuando hay que utilizar varias cantidades para calcular un resultado final (véase la sección 2.7), éstas no deben redondearse demasiado porque se producirá una pérdida de precisión innecesaria. Una buena regla es dejar un dígito detrás de la última cifra significativa y dejar el posterior redondeo hasta que se llegue al resultado final. La misma regla se aplica cuando se usan la media y la desviación estándar en pruebas estadísticas tales como las pruebas F y t (véase capítulo 3): se debería utilizar en los cálculos los valores no redondeados de \bar{x} y s .

2.6 OTROS USOS DE LOS LÍMITES DE CONFIANZA

Los límites de confianza se pueden utilizar como una prueba para detectar errores sistemáticos, como se muestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo. Se comprueba la escala de absorbancia de un espectrómetro a una longitud de onda concreta usando una solución estándar con una absorbancia de 0.470. Diez mediciones de absorbancia con el espectrómetro dieron $\bar{x} = 0.461$ y $s = 0.003$. Encuentre el intervalo de confianza al 95% de la absorbancia media y decida si se encuentra presente un error sistemático.

Los límites de confianza al 95% de las absorbancias medidas por el espectrómetro son [Ec. (2.9)]:

$$\begin{aligned}\mu &= \bar{x} \pm t(s/\sqrt{n}) \\ &= 0.461 \pm 2.26 \times 0.003/\sqrt{10} \\ &= 0.461 \pm 0.002\end{aligned}$$

(El valor de t se obtuvo a partir de la tabla A.1 que se encuentra en los apéndices, la cual es una versión más completa de la tabla 2.4.)

Ya que este intervalo de confianza no incluye la absorbancia conocida de 0.470, es probable que exista un error sistemático. En el próximo capítulo se tratará otra aproximación al mismo problema.

También se pueden usar los límites de confianza cuando se realizan mediciones a cada uno de una serie de ejemplares. Por ejemplo, si se requiere el peso medio de una pastilla en un gran lote, se consumiría demasiado tiempo en pesar cada una. De igual manera, si se usa un método analítico destructivo, como la espectrometría de absorción atómica, para analizar el lote y establecer el contenido medio, sería imposible examinar cada tableta. En ambos casos, podría tomarse una muestra del lote (que en tales circunstancias forma la población) y a partir de la media y la desviación estándar de la muestra se podría encontrar un intervalo de confianza para el valor medio de la cantidad medida.

2.7 PROPAGACIÓN DE ERRORES ALEATORIOS

En el trabajo experimental, se calcula con frecuencia la cantidad que se va a determinar a partir de una combinación de cantidades observables. Ya hemos visto, por ejemplo, que incluso una operación relativamente simple como un análisis volumétrico, implica varias

etapas, y cada una de ellas se encuentra sujeta a errores (véase el capítulo 1). El cálculo final puede conllevar operaciones tales como sumas, restas, multiplicaciones o divisiones de dos o más cantidades, o elevar alguna cantidad a una potencia.

Es muy importante señalar que los procedimientos utilizados para combinar errores aleatorios y errores sistemáticos son completamente distintos. Esto se debe a que algunos errores aleatorios se compensan entre sí, mientras que cada error sistemático ocurre en un sentido definido y conocido. Por ejemplo, si el resultado final de un experimento, x , está dado por $x = a + b$; si a y b tienen un error sistemático de $+1$, es evidente que el error sistemático de x es de $+2$. Sin embargo, si a y b tienen un error aleatorio de ± 1 , el error aleatorio de x no es 2: esto se debe a que habrá ocasiones en que el error aleatorio en a será positivo mientras que en otras en b será negativo (o viceversa).

En esta sección sólo se considera la propagación de errores aleatorios (los errores sistemáticos se consideran en la sección 2.8). Si se conoce la precisión de cada observación, entonces se pueden usar reglas matemáticas sencillas para estimar la del resultado final. Estas reglas se resumen a continuación.

(i) Combinaciones lineales

En este caso el valor final, y , se calcula a partir de una combinación lineal de cantidades medidas a , b , c , etc., por:

$$y = k + k_a a + k_b b + k_c c + \dots \quad (2.10)$$

donde k , k_a , k_b , k_c , etc., son constantes. La varianza (definida como el cuadrado de desviación estándar) tiene la propiedad de que la varianza de una suma o diferencia de cantidades *independientes* es igual a la suma de sus varianzas. Se puede demostrar que si σ_a , σ_b , σ_c , etc., son las desviaciones estándar de a , b , c , etc., la desviación estándar de y , σ_y , está dada por:

$$\sigma_y = \sqrt{(k_a \sigma_a)^2 + (k_b \sigma_b)^2 + (k_c \sigma_c)^2 + \dots} \quad (2.11)$$

Ejemplo. En una titulación, la lectura inicial en una bureta es de 3.51 ml y la lectura final es de 15.67 ml, ambas con una desviación estándar de 0.02 ml. ¿Cuál es el volumen del titulante utilizando y cuál es su desviación estándar?

$$\begin{aligned}\text{Volumen utilizado} &= 15.67 - 3.51 = 12.16 \text{ ml} \\ \text{Desviación estándar} &= \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.028 \text{ ml}.\end{aligned}$$

Este ejemplo aclara el aspecto importante de que la desviación estándar del resultado final es mayor que la de las lecturas individuales de la bureta, incluso aunque el volumen utilizado se calcule a partir de una diferencia, pero es menor que la suma de las desviaciones estándar.

(ii) Expresiones multiplicativas

Si y se calcula a partir de una expresión del tipo:

$$y = kab/cd \quad (2.12)$$

(donde a , b , c y d son cantidades medidas independientemente y k es una constante) entonces existe una relación entre los cuadrados de las desviaciones estándares *relativas*:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2} \quad (2.13)$$

Ejemplo. El rendimiento cuántico de fluorescencia, ϕ , se calcula a partir de la expresión:

$$\phi = I_f / k c l I_0 \epsilon$$

donde los parámetros implicados se definen a continuación, con una estimación de sus desviaciones típicas entre paréntesis:

I_0 = intensidad de la luz incidente (0.5%)

I_f = intensidad de luz fluorescente (2%)

ϵ = absorptividad molar (1%)

c = concentración (0.2%)

l = paso óptico (0.2%)

k es una constante del instrumento.

De la ecuación (2.13), la desviación estándar relativa de ϕ está dada por:

$$\begin{aligned} \text{d.e.r.} &= \sqrt{(2^2 + 0.2^2 + 0.2^2 + 0.5^2 + 1^2)} \\ &= \sqrt{(4 + 0.04 + 0.04 + 0.25 + 1)} \\ &= \sqrt{5.33} \\ &= 2.3\% \end{aligned}$$

Puede observarse que la desviación estándar relativa del resultado final no es mucho mayor que la mayor de todas las desviaciones estándar relativas usadas para calcularlo (es decir, 2% para I_f). Esto es, fundamentalmente, una consecuencia de elevar al cuadrado las desviaciones estándar relativas y explica una cuestión de importancia general: cualquier esfuerzo por mejorar la precisión de un experimento debe dirigirse a mejorar la precisión de los valores menos precisos. Como corolario de esto, no vale la pena esforzarse por incrementar la precisión de los valores más precisos. Esto no significa que los errores pequeños no sean importantes: éstos, en muchas etapas de un experimento, tales como las del análisis volumétrico analizados con detalle en el capítulo 1, producirán un error apreciable en el resultado final.

Es importante resaltar que cuando una cantidad se eleva a una potencia, p.ej. b^3 , entonces no se calcula el error como para una multiplicación, es decir, $b \times b \times b$, debido a que las cantidades implicadas no son independientes. Si la relación es:

$$y = b^n \quad (2.14)$$

entonces las desviaciones típicas de y y b están relacionadas por:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \left| \frac{n\sigma_b}{b} \right| \quad (2.15)$$

(El símbolo del módulo $||$ significa que la magnitud de la cantidad encerrada en él se toma sin tener en cuenta el signo, por ejemplo: $|-2| = 2$.)

(iii) *Otras funciones*

Si y es una función general de x :

$$y = f(x) \quad (2.16)$$

entonces las desviaciones estándar de x y y están relacionadas por:

$$\sigma_y = \left| \sigma_x \frac{dy}{dx} \right| \quad (2.17)$$

Ejemplo: la absorbancia, A , de una solución está dada por:

$$A = -\log(T) \quad (2.18)$$

donde T es la transmitancia. Si el valor medio de T es 0.501 con una desviación estándar de 0.001, calcule A y su desviación estándar.

Tenemos:

$$A = -\log 0.501 = 0.300$$

También:

$$dA/dT = -(\log e)/T = -0.434/T$$

de manera que de la ecuación (2.17)

$$\begin{aligned} \sigma_A &= |\sigma_T (-\log e)/T| \\ &= |0.001 \times (-0.434/0.501)| = 0.00087 \end{aligned}$$

Es importante observar que para este método experimental muy utilizado se pueden encontrar las condiciones para que sea mínima la desviación estándar relativa. La desviación estándar relativa de A está dada por

$$\text{e.e.m. de } A = 100 \sigma_A / A = \frac{100 \sigma_T \log e}{T \log T} \quad (2.19)$$

La derivada de esta expresión con respecto a T muestra que el coeficiente de variación de A es mínimo cuando $T = 1/e = 0.368$.

Ejemplo: La ecuación de Nernst, aplicada en el análisis potenciométrico, es

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln c$$

donde E es el potencial de electrodo que se mide; E° es el potencial de electrodo estándar del ion que se determina; T es la temperatura absoluta; n es el número de electrones

que participan en la semicélula correspondiente; c es la concentración del ion; R es la constante de los gases, y F es la constante de Faraday. Obtenga una expresión para la desviación estándar relativa de la concentración, suponiendo que $T = 298 \text{ K}$ y que no tiene error. Calcule el valor de la desviación estándar relativa si $n = 1$ y la d.e. de E es 0.001 V .

Si se reescribe la ecuación de Nernst y se sustituyen los valores numéricos de T , R y F resulta:

$$c = \exp\{40n(E - E^\circ)\}$$

Derivando con respecto a E :

$$dc/dE = 40n \exp\{40n(E - E^\circ)\}$$

de manera que de la ecuación (2.17)

$$\begin{aligned} \sigma_c &= 40n \sigma_E \exp\{40n(E - E^\circ)\} \\ &= 40nc \sigma_E \end{aligned}$$

Así, la desviación estándar relativa de c es

$$100\sigma_c/c = 100 \times 40n\sigma_E\%$$

Cuando $n = 1$ y σ_E es 0.001 V , tenemos

$$\text{d.e.r. de } c = 100 \times 0.001 \times 40 = 4\%$$

En contraste con el ejemplo anterior, la desviación estándar relativa es constante.

2.8 PROPAGACIÓN DE ERRORES SISTEMÁTICOS

Las reglas de combinación de errores sistemáticos pueden dividirse también en tres grupos:

(i) Combinaciones lineales

Si y se calcula a partir de cantidades medidas usando la ecuación (2.10), y los errores sistemáticos de a , b , c , etc., son Δa , Δb y Δc , etc., entonces el error sistemático de y , Δy , se calcula a partir de:

$$\Delta y = k_a \Delta a + k_b \Delta b + k_c \Delta c + \dots \quad (2.20)$$

Recuerde que los errores sistemáticos son tanto positivos como negativos y que estos signos *deben* incluirse en el cálculo de Δy .

El error sistemático total puede ser a veces cero. Por ejemplo, suponga que se usa una balanza con error sistemático de -0.01 g para pesadas utilizadas en la preparación de una solución estándar. Puesto que el peso de soluto utilizado se calcula a partir de una

diferencia entre dos pesadas, se eliminan los errores sistemáticos. Procedimientos como éste, considerados en forma cuidadosa, pueden minimizar a menudo los errores sistemáticos, como se describió en el capítulo 1. Sin embargo, es preciso señalar que esto se aplica sólo a una balanza electrónica con una única pesa de referencia interna; cuando se usa una balanza "pasada de moda" con una serie de pesas individuales, éstas deben calibrarse, y hacerse las correcciones correspondientes (¡y todavía tendrán un error de calibrado aleatorio!).

(ii) Expresiones multiplicativas

Si y se calcula a partir de cantidades mediciones utilizando la ecuación (2.12), entonces se utilizan errores sistemáticos *relativos*:

$$(\Delta y/y) = (\Delta a/a) + |\Delta b/b| + (\Delta c/c) + (\Delta d/d) \quad (2.21)$$

Cuando se eleva una cantidad a alguna potencia, entonces se emplea la ecuación (2.15), se omite el símbolo del módulo y se sustituyen las desviaciones estándar por errores sistemáticos.

(iii) Otras funciones

La ecuación correspondiente es idéntica a la ecuación (2.17), pero se omite el símbolo del módulo y se sustituyen las desviaciones estándares por errores sistemáticos.

BIBLIOGRAFÍA

Davies, O. L. y Goldsmith, P. L., *Statistical Methods in Research and Production*. Londres, Longmans, 1982. Se trata con más detalle el tema de este capítulo.

Móritz, P., Capítulo 1 en *Comprehensive Analytical Chemistry Vol. XI*, Svehla, G. Ed., Amsterdam, Elsevier, 1981. En este artículo se profundiza en la aplicación de la teoría de errores a los métodos analíticos.

Skoog, D. A. y West, D. M., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 4a ed., Nueva York, Holt Saunders, 1982. Se describe el uso de la estadística en la evaluación de datos analíticos.

Topping, J., *Errors of Observation and their Treatment*, Londres, Chapman & Hall, 1962. Se trata de manera más completa la teoría de errores y se estudia la teoría de que los errores se distribuyen normalmente.

EJERCICIOS

- Para investigar la reproducibilidad de un método para la determinación de selenio en alimentos, se realizaron nueve mediciones sobre un lote de arroz tostado, con los siguientes resultados:

Muestras	Selenio, $\mu\text{g/g}$
1	0.07
2	0.07
3	0.08
4	0.07

Muestras	Selenio, $\mu\text{g/g}$
5	0.07
6	0.08
7	0.08
8	0.09
9	0.08

(Moreno Domínguez, T., García Moreno, C. y Mariné-Font, A., *Analyst*, 1983, **108**, 505).

Calcule la media, la desviación estándar y la desviación estándar relativa de estos resultados.

2. Siete mediciones de pH de una solución reguladora proporcionaron los siguientes resultados:

5.12, 5.20, 5.15, 5.17, 5.16, 5.19, 5.15.

Calcule el verdadero pH al nivel de confianza del (i) 95% y (ii) 99%. (Suponga que no existen errores sistemáticos.)

3. Diez análisis de la concentración de albúmina dieron una medida de 20.92 g/l, y una desviación estándar de 0.45 g/l. (Foote, J. W. y Delves, H. T., *Analyst*, 1983, **108**, 492.)

Calcule los límites de confianza de la medida al 95%.

4. Se midió la concentración de plomo en el fluido sanguíneo para una muestra de 50 niños de un gran colegio próximo a una calle concurrida. La medida muestral fue 10.12 ng/ml y la desviación estándar fue 0.64 ng/ml. Calcule el intervalo de confianza al 95% para la concentración media de plomo de todos los niños de la escuela.

¿Qué tamaño debería tener la muestra para reducir la longitud del intervalo de confianza a 0.2 ng/ml (es decir ± 0.1 ng/ml)?

5. En una investigación de la exactitud y precisión de un método para la determinación de arprinocida en comestibles preparados, se realizaron seis determinaciones repetidas de una formulación preparada que contiene 10.2% de arprinocida. Los resultados fueron:

10.4, 10.4, 10.6, 10.3, 10.5, 10.5%.

(Stong, J. D. y Fink, D. W., *Analyst*, 1982, **107**, 113).

Calcule la media, la desviación estándar y los límites de confianza para la media al 95% y 99%. ¿Se encuentra el valor de 10.2% dentro de los límites de confianza al nivel del (i) 95% y (ii) del 99%?

6. La medida de la concentración de haptoglobina en suero sanguíneo tomada de una muestra al azar de ocho adultos sanos dio los siguientes resultados:

1.82, 3.32, 1.07, 1.27, 0.49, 3.79, 0.15, 1.98 g/l

Calcule la media y la desviación estándar de estos resultados.

Suponiendo que la distribución de la haptoglobina es log-normal en la población como conjunto, calcule el intervalo de confianza al 95% para la concentración media de haptoglobina para el conjunto de la población.

7. Diez mediciones de la relación entre las áreas de dos picos en un experimento de cromatografía líquida dieron los siguiente valores:

0.2911, 0.2898, 0.2923, 0.3019, 0.2997, 0.2961, 0.2986, 0.2902, 0.2882.

(Jonvel, P. y Anderman, G., *Analyst*, 1983, **108**, 411).

Calcule la media, la desviación estándar y los límites de confianza de la media al 99%.

8. Se utilizó una disolución de 0.1M de ácido para valorar 10 ml de una solución de álcali de 0.1M y se registraron los siguientes volúmenes de ácido:

9.88, 10.18, 10.23, 10.39, 10.25 ml.

Calcule los límites de confianza de la media al 95% y utilícelos para decir si existe alguna evidencia de error sistemático.

9. En este problema se consideran los errores aleatorios involucrados en la preparación de una disolución estándar. Se preparó un volumen de 250 ml de una disolución 0.05M de un reactivo de peso molecular 40, por diferencia de pesada. La desviación estándar de cada pesada fue de 0.0001 g; ¿cuál fue la desviación estándar y la desviación estándar relativa del peso del reactivo utilizado? La desviación estándar del volumen del disolvente utilizado fue de 0.05 ml. Expresé esto como una desviación estándar relativa. De aquí calcule la desviación estándar relativa de molaridad de la solución.

Repita el cálculo para un reactivo de peso molecular 392.

10. El producto de solubilidad del sulfato de bario es 1.3×10^{-10} , con una desviación estándar de 0.1×10^{-10} . Calcule la desviación estándar de la solubilidad calculada del sulfato de bario en agua.