

CRITERIOS DE CALIDAD PARA ANÁLISIS QUÍMICO

Medición: Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

Metrología: Ciencia de la medición.

↳ La metrología incluye todos los aspectos teóricos y prácticos relacionados con las mediciones; cualquiera que sea su incertidumbre y en cualquier campo de la ciencia y tecnología que ocurra.



Valor convencionalmente verdadero (de una magnitud): Valor atribuido a una magnitud particular y aceptado, algunas veces por convención.



- ↪ El valor convencionalmente verdadero algunas veces llamado, valor asignado, mejor valor estimado, valor convenido o valor de referencia.

Mensurando: Magnitud particular sujeta a medición.

Nota:

↳ La especificación de un mensurando puede requerir indicaciones acerca de magnitudes tales como el tiempo, temperatura y presión.

Exactitud de medición: Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

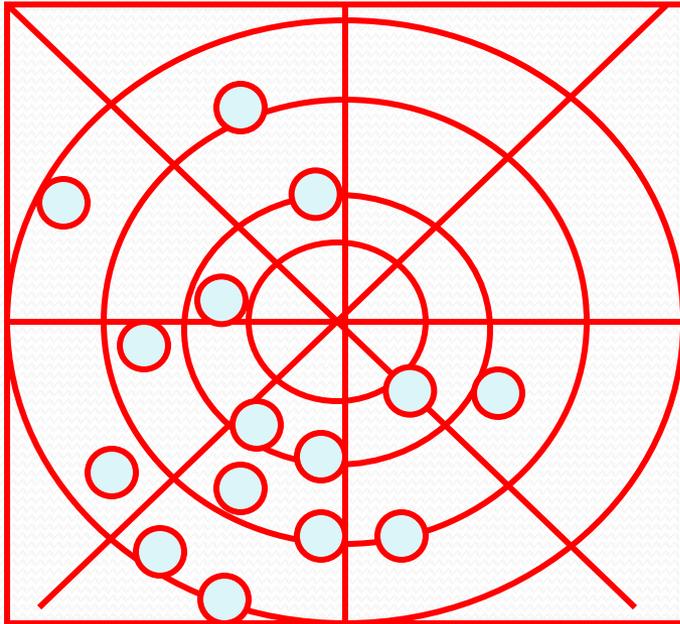
↪ **El término precisión no debe ser utilizado por exactitud.**

Repetibilidad: Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición.

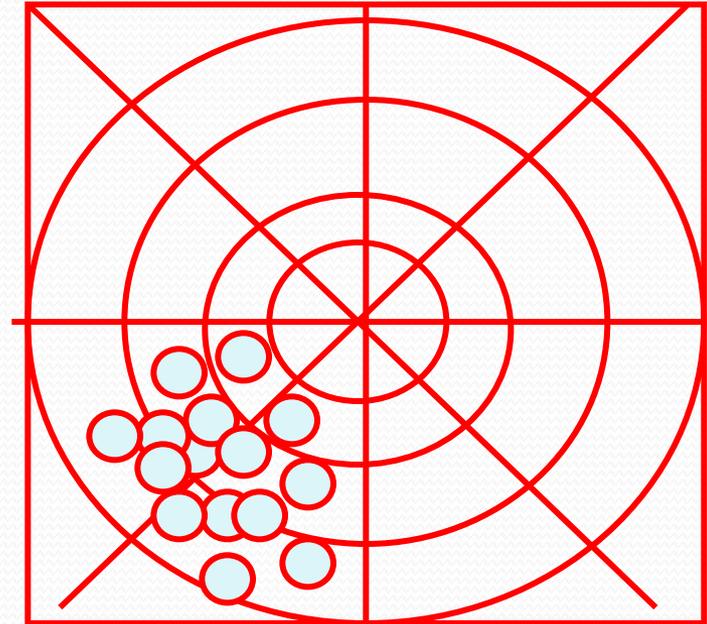
Las condiciones de repetibilidad incluyen:

- ↪ El mismo procedimiento de medición.
- ↪ El mismo observador.
- ↪ El mismo instrumento de medición utilizado bajo las mismas condiciones.
- ↪ El mismo lugar.
- ↪ Repetición en un corto período de tiempo.

Repetibilidad y exactitud

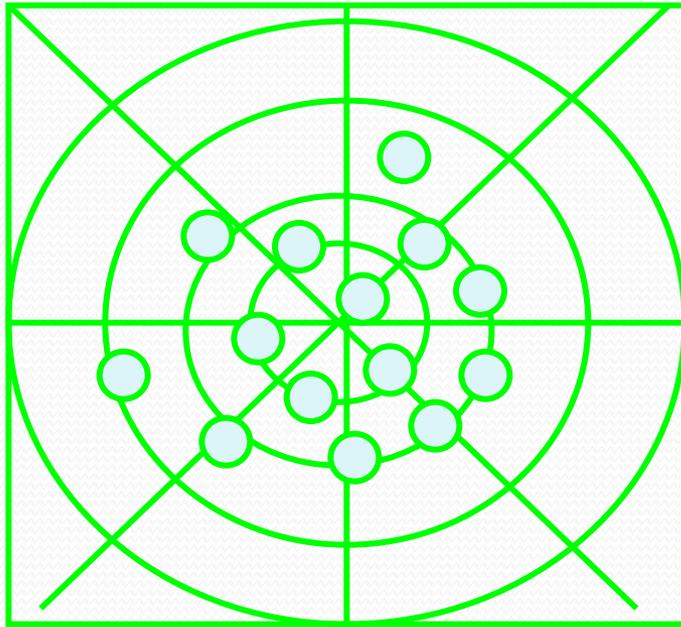


NO REPETIBLE, NO EXACTO

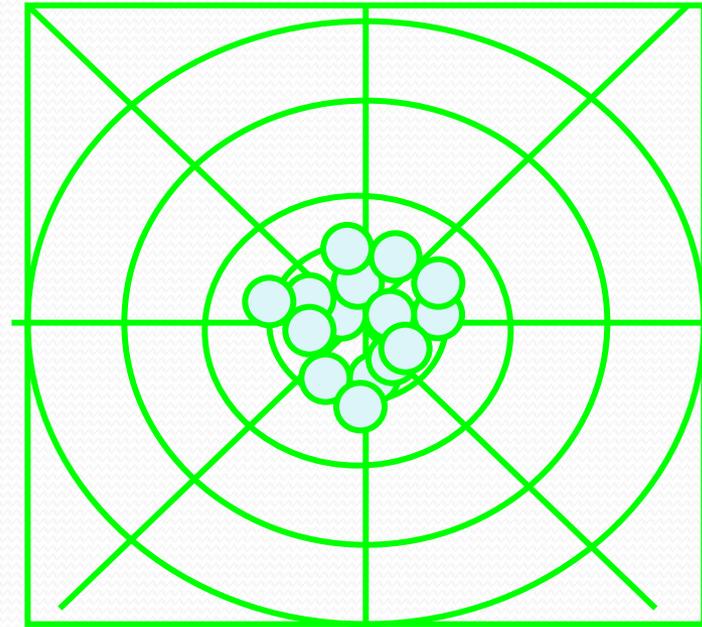


REPETIBLE, PERO NO EXACTO

Repetibilidad y exactitud



EXACTO, PERO NO REPETIBLE



REPETIBLE Y EXACTO !

Parámetros estadísticos para evaluar repetibilidad y exactitud:

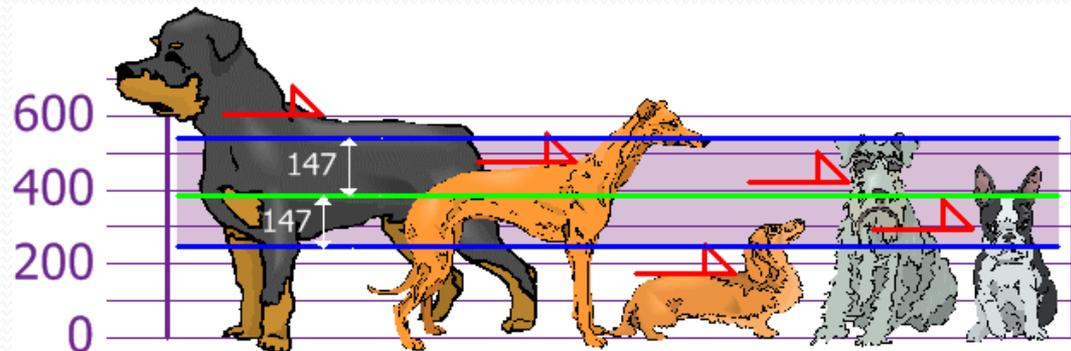
1. Desviación estándar absoluta (S):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(x_i - \bar{x} \right)^2}{N - 1}}$$

donde: x_i : cada resultado

\bar{x} : valor promedio de los resultados

N: número de datos



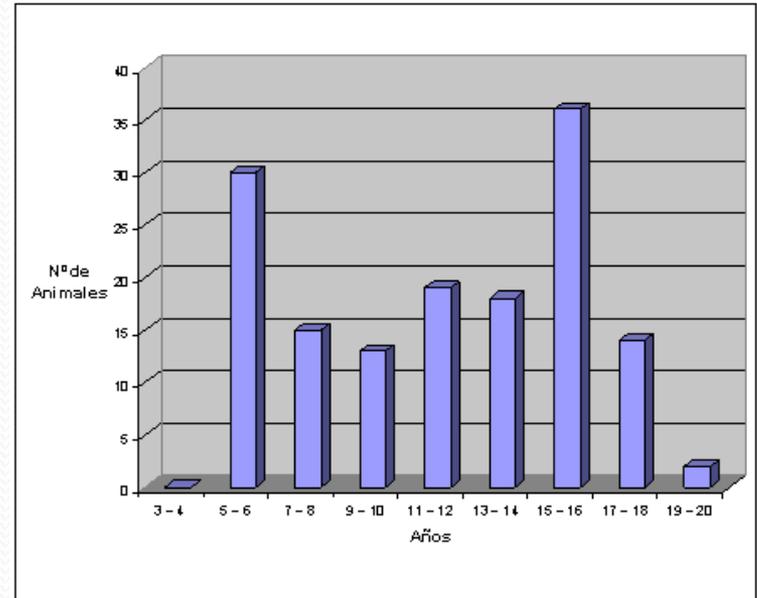
2. Desviación Estándar Relativa (RSD):

$$RDS = \frac{S}{\bar{x}}$$

3. Coeficiente de variación (CV):

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

4. Varianza: S^2



5. Error (de medición): Resultado del mensurando menos el valor verdadero del mensurando.

$$E = \text{medida} - \text{Valor C.V.}$$

6. Error relativo (%E): Error de medición dividido por un valor verdadero del mensurando.

$$\%E = \frac{E}{\text{Valor C.V.}} \times 100$$

Ejemplo: en la valoración de 25 mL de una solución problema, un grupo de 4 estudiantes obtuvieron los siguientes resultados experimentales. Basado en estos resultados evalúe la repetibilidad y exactitud de cada uno, si la solución problema es 0,1 N.

Ensayo No.	Volúmen de ácido 0,25 N [mL]			
	Estu. 1	Estu. 2	Estu. 3	Estu. 4
1	10,6	9,9	9,5	9,5
2	10,5	10,1	9,9	9,8
3	10,4	10,0	10,2	10,3
4	10,6	10,2	9,4	10,5
5	10,7	10,1	10,4	10,4
6	10,4	10,0	9,7	9,6
7	10,5	9,8	9,5	10,3
8	10,6	9,9	9,8	10,5
9	10,3	10,1	10,3	9,6
10	10,5	10,0	10,0	9,9

Reproducibilidad (de resultados de mediciones):

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición.

Las condiciones que variaron pueden incluir:

- ↪ Principio de medición.
- ↪ Método de medición.
- ↪ Observador.
- ↪ Instrumento de medición.
- ↪ Patrón de referencia.
- ↪ Lugar.
- ↪ Condiciones de uso.
- ↪ Tiempo



Tipos de errores



1. ERRORES CRASOS

Son aquellos que se reconocen fácilmente y una vez identificados se debe repetir el ensayo.

Ejemplos:

- Mal funcionamiento de un instrumento de medida.
- Errores humanos de juicio y observación.
- Pérdida de muestra al realizar una transferencia o durante un tratamiento térmico.
- Sobrepasar el aforo del material volumétrico.
- Derrame accidental de una muestra.
- Utilización de reactivos que no cumplen con las especificaciones.



2. ERRORES SISTEMATICOS O DETERMINADOS

Este tipo de errores hacen que los resultados se alejen del valor verdadero y se repiten de un análisis a otro de manera definida.



Ejemplos:

- Utilización de un instrumento de medida no calibrado.
- Errores personales: malas lecturas de escalas o en la determinación del punto final.
- Errores de método: presencia de una sustancia extraña (precipitado) en un análisis gravimétrico, pérdida de material durante un lavado.

3. ERRORES ALEATORIOS



Están fuera del alcance del analista y se aprecian por desviaciones positivas o negativas. Se producen por fluctuaciones en variables físicas que influyen sobre el ensayo tales como la presión y la temperatura, sumadas a la falta de experiencia y cansancio óptico.

La única forma de estimar su efecto es a través del análisis a una muestra patrón (cuya magnitud objeto de ensayo es conocida).

Ejemplos:

- Vibraciones que afectan la pesada en la balanza.
- Condiciones ambientales: presión, temperatura, humedad.
- Variaciones en el voltaje de alimentación de un instrumento.
- Juicio humano: lectura de un menisco, ajuste de pH.



LÍMITE DE DETECCIÓN

Es la mínima concentración o la mínima masa de analito que puede ser detectada con una técnica analítica aplicada por un analista; en la cual aquella concentración o mínima masa de analito proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal de una *muestra en blanco* o *señal de fondo*

Para cuantificarlo se pueden encontrar definiciones como las siguientes:

1) la mínima concentración o cantidad del analito que hace que la relación del cociente señal / ruido sea igual a 2.

2) Es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más dos veces la desviación estándar del blanco aunque otros organismos recomiendan que sea más tres veces la desviación estándar del blanco.

Ejemplo:

En un análisis volumétrico de hierro en agua, se realizaron titulaciones sucesivas de varios blancos, la normalidad del valorante es 0,01 N y el volumen de blanco analizado es de 25 mL. Calcular los límites de detección y cuantificación del método.

Blanco	Volumen (mL)	Blanco	Volumen(mL)
1	0,20	6	0,25
2	0,10	7	0,30
3	0,25	8	0,25
4	0,15	9	0,15
5	0,20	10	0,10

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (LOQ)

Es la concentración más baja que se puede determinar con una exactitud adecuada, para las medidas cuantitativas se toma como límite de cuantificación, la concentración que corresponde a diez veces la desviación estándar del blanco.

SELECTIVIDAD

Es la capacidad de un método de distinguir el analito aún en presencia de interferencias.

La selectividad indica el grado de ausencia de *interferencias*.

La selectividad se evalúa mediante el coeficiente de selectividad que indica una respuesta relativa del método aplicado a especies diferentes.

ROBUTEZ

Un método analítico es robusto cuando se puede aplicar a un *analito* que se encuentra en diferentes matrices sin interferencias.

Indica el grado de “insensibilidad” de un método ante la variación de las condiciones analíticas.

Porcentaje de recuperación

Medición que se obtiene al evaluar la concentración en un analito, una vez se ha evaluado las características iniciales de la matriz a examinar sumado a la cantidad de analito.

$$\%R = \frac{CF - CU}{CA} \times 100$$

Siendo:

CF = Concentración de analito medida en la muestra adicionada

CU= Concentración de analito medida en la muestra no adicionada

CA= Concentración del analito adicionada

Ejemplo:

En un análisis de calcio se utilizó EDTA 0,01 M para valorar 50 mL de muestra, obteniéndose un consumo de 10,5 mL. Con el fin de evaluar el porcentaje de recuperación del método, se midieron 25 mL de la muestra y se adicionaron 10 mL de una solución de 100 mg Ca/L, se aforó con agua destilada hasta 50 mL, se transfirió el total del volumen a un erlenmeyer y se valoró con el mismo EDTA, gastándose 7,5 mL. Calcular el porcentaje de recuperación obtenido.