

# ÍNDICE

<i>Prólogo</i> .....	11
<b>Capítulo 1. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS</b>	
<b>EXPERIMENTALES</b> .....	13
1.1. Introducción .....	15
1.2. Poblaciones y muestras .....	15
1.3. Distribuciones estadísticas. Frecuencias .....	16
1.4. Clases e intervalos de clase .....	20
1.5. Interpretación probabilística. Densidad de probabilidad .....	22
1.6. Medidas que caracterizan las distribuciones estadísticas .....	30
1.7. Distribuciones estadísticas más importantes .....	36
<b>Capítulo 2. VARIABLES ALEATORIAS BIDIMENSIONALES</b> .....	55
2.1. Introducción .....	57
2.2. Variables aleatorias bidimensionales. Valores medios y varianzas .....	59
2.3. Valores medios y varianzas .....	73
2.4. Variables independientes .....	80
2.5. Valores medios y varianzas de sumas y productos de variables aleatorias .....	81
2.6. Variables bidimensionales continuas .....	85
2.7. Variables aleatorias multidimensionales. Muestras .....	87
2.8. Correlación lineal .....	90
<b>Capítulo 3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LAS MUESTRAS</b> .....	95
3.1. Concepto de muestra .....	97
3.2. Distribuciones de las muestras .....	98
3.3. Nomenclatura .....	102
3.4. Teorema central del límite .....	102
3.5. Valor central y dispersión de las distribuciones de las muestras ..	104
3.6. Distribuciones de las características de las muestras .....	108
3.7. Ejercicio de autoevaluación .....	124

<b>Capítulo 4. INFERENCIA ESTADÍSTICA. ENSAYOS DE HIPÓTESIS</b> .....	127
4.1. Introducción .....	129
4.2. Inferencia estadística .....	129
4.3. Estimadores sesgados e insesgados .....	130
4.4. Estimación paramétrica de la media y de la desviación típica .	132
4.5. Estimación por intervalos de la media. Intervalos de confianza y niveles de confianza .....	135
4.6. Intervalos de confianza para sumas y diferencias .....	147
4.7. Amplitud de intervalo de confianza y tamaño de la muestra necesario .....	149
4.8. Ensayos de hipótesis .....	152
4.9. Prueba de la $\chi^2$ .....	159
4.10. Ejercicio de autoevaluación .....	163
 <b>Capítulo 5. CALIBRACIÓN EN ANÁLISIS INSTRUMENTAL</b> .....	 165
5.1. Introducción .....	167
5.2. El método de los mínimos cuadrados .....	170
5.3. Regresión lineal .....	172
5.4. Calibración lineal en el análisis instrumental .....	179
5.5. Cálculo de la recta de calibrado .....	185
5.6. Cálculo de las incertidumbres de los coeficientes de la recta de calibrado .....	191
5.7. Cálculo de la concentración problema y de su incertidumbre ..	194
5.8. Método de las adiciones estándar .....	197
5.9. Ejercicio de autoevaluación .....	199
 <b>Capítulo 6. ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRES</b> .....	 207
6.1. La medida. Magnitudes y cantidades .....	209
6.2. Vocabulario .....	211
6.3. El proceso de medida en el análisis químico .....	216
6.4. Incertidumbre de medida .....	218
6.5. Fuentes de incertidumbre .....	221
6.5.1 Incertidumbres debidas a los equipos de medida .....	222
6.5.2 Incertidumbres debidas al tratamiento de los productos	222
6.5.3 Incertidumbres debidas al método de medida .....	223
6.6. Estimación de las incertidumbres .....	223
6.6.1. Expresión matemática que define la magnitud a medir .	225
6.6.2. Identificación de las incertidumbres .....	225

6.6.3. Representación en un diagrama de causa-efecto .....	228
6.6.4. Simplificación del diagrama causa-efecto .....	230
6.6.5. Estimación de los valores de la incertidumbre de cada fuente .....	231
<b>Capítulo 7. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES</b> .....	241
7.1. Proceso .....	243
7.2. Propagación de incertidumbres .....	244
7.3. Cálculo de las incertidumbres de cada componente: incertidumbres típicas .....	249
7.4. Cálculo de la incertidumbre total: Incertidumbre combinada ..	251
7.5. Cálculo de la incertidumbre extendida .....	253
7.6. Ejemplos .....	254
7.6.1. Preparación de una disolución patrón de cobre .....	254
7.6.2. Normalización de una disolución de hidróxido sódico ..	262
7.6.3. Valoración ácido-base: Valoración de HCl con una disolución normalizada de NaOH .....	275
 <i>Tablas</i> .....	 289
 <i>Índice alfabético</i> .....	 297

## OBJETIVOS

1. Aprender el significado de los términos que se utilizan en el análisis de incertidumbres.
2. Aplicar el análisis de incertidumbres al proceso de medida en el análisis químico.
3. Conocer los tipos de incertidumbres que se utilizan.
4. Conocer las principales fuentes de incertidumbre que se presentan.
5. Desarrollar todo el proceso de cálculo para la estimación de las incertidumbres.

### 6.1. LA MEDIDA. MAGNITUDES Y CANTIDADES

Los autores citan de memoria pero recuerdan haber leído que lord Kelvin decía que “solo se podía conocer aquello que se podía medir”. Es, claro está, exagerada la afirmación de lord Kelvin cuando se aplica a todo el conocimiento humano, pero no lo es, en absoluto cuando se aplica a las ciencias experimentales como la física y la química. En efecto, cualquier fenómeno físico o químico o cualquier cuerpo o sustancia que pueda ser afectada por un fenómeno físico o químico se caracteriza por presentar unas propiedades particulares que le hacen distinguirse de los demás: la fuerza es la propiedad que define la acción que hace que un cuerpo pase de reposo a movimiento o que se mueva más rápidamente, o que cambie la dirección de su movimiento, la masa es la propiedad que define la cantidad de materia que posee un cuerpo, el volumen es la propiedad que define el espacio que ocupa un cuerpo y así se puede continuar hasta enumerar todas las propiedades de los cuerpos, sustancias y fenómenos conocidos.

Todas estas propiedades se conocen bajo el nombre genérico de **magnitudes**.

Medir la magnitud de un fenómeno, cuerpo o sustancia particular es obtener el valor que toma esta magnitud en este fenómeno, cuerpo o sustancia. Este valor se llama **cantidad**.

Así, medir la causa que provoca la variación del movimiento de un cuerpo es obtener la **cantidad de fuerza** que se le ha aplicado, medir la materia que posee un cuerpo es obtener la **cantidad de masa** del cuerpo o medir el peso atómico de un elemento químico es obtener la **cantidad de fuerza** que ejerce la Tierra sobre un átomo de ese elemento.

Claro que como un mismo fenómeno se presenta generalmente con diferentes intensidades o una misma propiedad de un cuerpo o una sustancia toma diferentes valores es necesario definir un valor de referencia que se considera la unidad. Los valores que se observen en los fenómenos, cuerpos o sustancias serán, en general múltiplos o submúltiplos de la unidad definida.

Medir es, pues, comparar con una unidad y obtener cuantas veces está contenida esta unidad en el fenómeno que se mide, es decir, es obtener un valor numérico referido a la unidad que se utiliza. Una cantidad es, por consiguiente, un valor numérico asociado a una unidad de medida.

Se mide utilizando instrumentos o equipos de medida con los que se compara cada cantidad con la unidad correspondiente a la magnitud que se mide.

La medida se realiza con medios materiales que no son perfectos y por personas que cometen errores. Es un proceso que siempre implica errores. No se tiene nunca la evidencia absoluta de que el valor obtenido al medir una cantidad es su valor verdadero. De hecho lo que realmente se desconoce es el valor verdadero de cualquier magnitud. Este concepto es un ideal porque no existe nada ni nadie que sea capaz de obtenerlo.

El resultado de cada medida es, en realidad, un valor aproximado del valor verdadero, y contiene, por esto, una **incertidumbre** que es una característica inherente al mismo.

Y, finalmente, la medida de cualquier cantidad es un fenómeno estadístico. La medida reiterada de cualquier cantidad no proporciona siempre el mismo número, aunque se realice utilizando un único aparato, por el mismo operador y en las mismas condiciones, Proporciona en su lugar un conjunto de números aleatorios que se distribuyen según alguna determinada función densidad de probabilidad alrededor de un valor central que constituye una estimación del valor verdadero desconocido.

Todas estas peculiaridades confieren a la medida de cualquier cantidad unas características que implican no solo que se daban conocer muy bien los equipos e instrumentos con los que se mide, sino también el que haya que dar un tratamiento estadístico específico a todas las variables que en cada proceso intervienen.

## 6.2. VOCABULARIO

El cálculo de incertidumbres tiene su origen en la medida y la medida es un proceso del que se obtiene un resultado.

Obtener un único resultado de cada medida no tendría ninguna utilidad sino se pretendiera comparar con otros resultados equivalentes.

Pero esta comparación es complicada. Principalmente porque, como se ha dicho en el apartado 6.1 el valor verdadero de cualquier cantidad es imposible conocerlo, por lo que el resultado de cualquier medida es siempre una aproximación y comparar resultados de medida se transforma en comparar aproximaciones que se pueden definir de diferentes formas.

Para poder entenderse cuando se dan resultados de medida ha sido necesario unificar las definiciones que se utilizan y, para ello, se ha creado un documento, con carácter de Norma internacional, bajo los auspicios de la organización ISO, que se denomina Vocabulario Internacional de Metrología (VIM)<sup>1</sup>, y es el documento que se utiliza como referencia de nomenclatura por los diversos organismos de normalización relacionados con las Ciencias experimentales y la Tecnología. En particular para el campo de la Química es el documento de referencia en los documentos de EURACHEM<sup>2</sup>, IUPAC<sup>3</sup>, etc.

De todas las definiciones que figuran en el citado documento, se dan a continuación las más aplicables para el cálculo de incertidumbres, incluyendo, entre paréntesis, la expresión en inglés de las que inducen a una traducción dudosa.

---

<sup>1</sup> VIM: Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology

<sup>2</sup> EURACHEM: <http://www.eurachem.ul.pt>

<sup>3</sup> IUPAC: [http://www.iupac.org/index\\_to.htm](http://www.iupac.org/index_to.htm)

- **Calibración de un sistema de medida**

Operación que establece la relación entre los valores de una magnitud obtenido de la medida de patrones y las correspondientes indicaciones de un sistema de medida, realizada en condiciones especificadas e incluyendo la evaluación de la incertidumbre de medida. (VIM 2.22).

- **Cantidad (magnitud)**

Valor de una magnitud representado por un número y una referencia. (VIM 1.10).

- **Certeza (trueness)**

Grado de aproximación entre un resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado de la característica que se mide. (IUPAC)

- **Condición de repetibilidad**

Condición de medida que establece que la medida se realice según el mismo procedimiento de medida, por el mismo operador, con el mismo sistema de medida, bajo las mismas condiciones de operación y en el mismo lugar y medidas repetidas en un corto intervalo de tiempo. (VIM 2.36).

- **Exactitud. (accuracy)**

Grado de aproximación entre el valor medido de una magnitud y su valor verdadero. (VIM A.2). Véase la figura 6.1.

Se utiliza como sinónimo de certeza.

- **Incertidumbre de medida**

Parámetro que caracteriza la dispersión de los valores de una magnitud que se atribuyen a la cantidad medida, de acuerdo con la información utilizada. (VIM 2.11).