

4.1.7.2 Precisión

La precisión indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el mismo proceso experimental repetidas veces, efectuado sobre la misma muestra bajo condiciones constantes establecidas (Sabater y Vilumara, 1988; Shah *et al.*, 1992; Alcalde *et al.*, 1997,1999). La precisión de un método analítico se conoce valorando la dispersión entre varias determinaciones de los mismos elementos efectuadas sobre las mismas muestras y se obtiene por el cociente entre la desviación de las mediciones y el valor medio de éstas expresado en porcentaje (coeficiente de variación, CV).

Para el estudio de la precisión, se ha seleccionado un sedimento del punto de muestreo que corresponde a Sant Joan Despí (apartado 2.3.2). El sedimento se digiere por duplicado en cuatro días distintos y se analiza por triplicado (n=24). Las condiciones de trabajo fueron las mismas en los diferentes días, con idénticos reactivos y los mismos elementos de análisis Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn. Las disoluciones patrón para las rectas de calibrado se preparan diariamente siguiendo el procedimiento descrito en el **apartado 4.1.4** y por el mismo analista.

Con los resultados obtenidos se calcula la media aritmética, la desviación estándar y, finalmente el coeficiente de variación (CV) experimental. Este último se calcula con la siguiente ecuación (Shah *et al.*, 1992; Alcalde *et al.*, 1997, 1999):

$$CV(\%) = \frac{S_{n-1}}{\bar{X}_{n=24}} * 100 \quad (4.3)$$

Donde:

S_{n-1} = Desviación estándar

$\bar{X}_{n=24}$ = Media de las concentraciones.

Según Horwitz (1982) en la determinación de cualquier tipo de muestra, la precisión interlaboratorio del método analítico, se considera aceptable cuando su coeficiente de

variación (CV) experimental es inferior al valor calculado con la siguiente ecuación teórica:

$$\%CV = 2^{(1-0.5 \log c)} \quad (4.4)$$

Donde c = es la concentración del elemento analizado expresada en g/ml.

Asimismo se considera como precisión intralaboratorio aceptable cuando el valor de CV experimental es inferior a $\frac{1}{2}$ CV obtenido al aplicar la ecuación anterior. Los valores calculados con la ecuación de Horwitz (1982) se consideran límites razonables de variabilidad que permiten comparar y calificar la precisión intralaboratorio de cualquier método analítico, en función de la concentración del analito determinado en una muestra.

Como puede observarse en la **figura 26**, los coeficientes de variación experimentales oscilan en torno al 2%. Estos son inferiores a los CV de Horwitz (1982) por lo que la precisión es satisfactoria, para el método analítico utilizado en este trabajo de investigación.

El elemento que presenta mayor coeficiente de variación experimental (3.31%) es el mercurio. Este valor es ligeramente elevado, respecto al resto de los elementos en estudio, debido a que éste metal es poco estable por la alta volatilidad que lo caracteriza. Por el contrario, el elemento que presenta un coeficiente de variación experimental más bajo es el zinc de 0.85% situándose muy por debajo al coeficiente de variación intralaboratorio obtenido con la ecuación teórica descrito por Horwitz (1982).

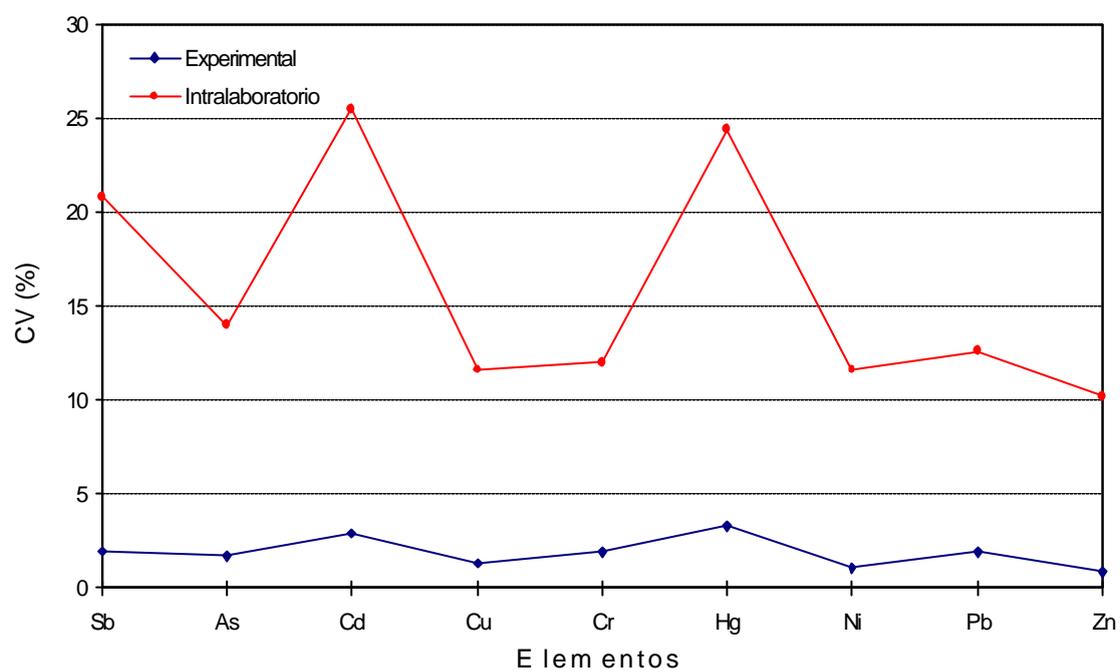


Figura 26: Estudio de la precisión experimental e intralaboratorio en