

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

# ERRORES EN EL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Cuando se realiza un procedimiento de laboratorio, ya sea la simple preparación de una solución o el análisis gravimétrico de un analito, se presentan variaciones en las cantidades medidas de volumen o de masa, incluso si la medida es realizada repetidamente por el mismo analista bajo las mismas condiciones. Estas variaciones se presentan debido a la incertidumbre de los instrumentos usados y a la variabilidad intrínseca de las acciones humanas.

Es de esperarse, por lo tanto, que todo estudio cuantitativo serio, presente sus resultados acompañados de un estimado de los errores inherentes a ellos. En la presente sección se estudiarán los errores experimentales asociados a un procedimiento de laboratorio y la manera más adecuada de presentar los resultados cuantitativos obtenidos.

Los errores experimentales pueden ser clasificados en **determinados o sistemáticos**, si las causas se pueden identificar claramente y su efecto puede corregirse; y en **errores indeterminados o aleatorios**, si sus fuentes no pueden ser determinadas ni controladas. A esta clasificación se le añaden **los errores gruesos o accidentales**, que al ser errores “fatales” conducen al descarte de las observaciones experimentales, y al reinicio de éstas en nuevas condiciones o con nuevos materiales y/o equipos.

## Errores Gruesos o Accidentales

Implican la generación de una observación completamente desviada del valor esperado para la muestra, y por tanto requieren de la eliminación de la observación del conjunto, y la nueva realización del análisis a partir de una nueva alícuota de la muestra o una muestra nueva.

Son causados por errores personales en la preparación de soluciones, contaminación de las muestras, lectura de propiedades, etc.; o errores instrumentales como los que ocurren por fallas de equipos. Por ejemplo, se habla de un error grueso si al querer preparar 100 mL de una solución 0.1 M de NaCl, se pesaron y diluyeron menos o mas de 0.585 gramos de la sal. Para corregir el error es necesario desechar la solución y preparar una nueva.

## Errores Sistemáticos

Se caracterizan por introducir desviaciones en una misma dirección para las observaciones de una serie con respecto al valor esperado para la muestra. Son positivos si registran un valor mayor al esperado, o negativos en caso contrario. Se ha asumido de manera generalizada que **estos errores afectan la exactitud**, introduciendo un **sesgo** en la medida, es decir, una diferencia respecto al valor verdadero o esperado. Son generalmente causados por calibración errónea de los instrumentos, o errores en diluciones a partir de soluciones concentradas, debido a esto, pueden reconocerse y reducirse parcial o completamente.

Por ejemplo, imagine que Ud. quiere pesar un reactivo que es altamente higroscópico como el hidróxido de sodio, por lo que para evitar el contacto con la humedad del aire, Ud. quiere usar un recipiente contenedor seco. Al iniciar la pesada, Ud. toma el recipiente seco y limpio y lo pesa, obteniendo un peso equivalente a 22 gramos. Luego tara la balanza para llevarla a la posición del cero. Posteriormente, Ud. introduce cuidadosamente una porción del reactivo en el contenedor y lo pesa de nuevo. El peso reportado es del reactivo en cuestión, puesto que se ha movido la referencia de la balanza para obviar el peso del recipiente. Si para las siguientes pesadas, el laboratorista no se cuida de tarar de nuevo, en ausencia de recipiente, tendrá pesos erróneos. Todos los pesos serán 22 gramos más pequeños que el peso

real. Por ser un error sistemático, se puede corregir sumando a todos los valores la cantidad fija de 22 gramos.

## Errores Aleatorios

Se caracterizan por introducir desviaciones sin ninguna dirección preferencial para las observaciones de una serie con respecto al valor esperado para la muestra. Pueden ser negativos y positivos con aleatoriedad. Provienen de la imposibilidad humana de efectuar dos acciones exactamente iguales, de la incertidumbre en la lectura de escalas, de la variabilidad en la respuesta de equipos electrónicos y/o eléctricos debido a fallas en el suministro de energía; de la influencia de la temperatura del laboratorio o de corrientes de aire, etc.

Por ejemplo, para las buretas graduadas de capacidad igual a 50 mL se tiene que el grosor de las líneas indicativas de la escala es equivalente a 0.02 mL, por tanto si al hacer la medida de 10 mL se cuida que la base del menisco del líquido, esté en el borde superior de la línea divisoria correspondiente, se tendrá que la lectura es de 10.02 mL y no de 10.00mL como se esperaba (Harris, 2001).

Así, si un conjunto de personas miden 10 mL en una bureta de 50 mL, al variar la posición del menisco en relación a la línea de la escala, están introduciendo una variabilidad en el volumen medido, por lo que no puede decirse con exactitud que el volumen es 10 mL, ya que podría ser cualquier valor entre 9.98 mL y 10.02 mL. Esta incertidumbre en la medida del volumen, es denominada *incertidumbre absoluta* y es considerada como una fuente de errores experimentales.

Los errores aleatorios **afectan la precisión**, y por tanto pueden cuantificarse a través de la desviación estándar de una serie de medidas de la misma variable. No pueden eliminarse, sólo reducirse mediante una práctica cuidadosa de los procedimientos.

Para diferenciar mejor los errores aleatorios y sistemáticos se estudiará a continuación una situación experimental real. Dos estudiantes A y B realizan cada uno la misma medición tres veces: la determinación de la masa de un paquete comercial de azúcar de 1 Kg. Los resultados se muestran en la tabla 1.

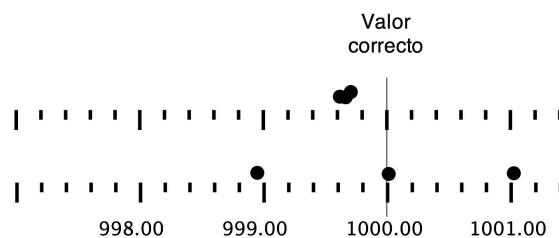
**Tabla 1. Errores aleatorios y sistemáticos**

Estudiante	Resultados (g)			Comentario
A	999.67	999.65	999.70	Preciso, sesgado
B	1001.04	1000.00	998.99	impreciso, insesgado

Los resultados obtenidos por el estudiante A presentan dos características. Primera, todos ellos son muy próximos entre sí, es decir, presentan muy poca variabilidad entre ellos. La segunda característica distintiva de los resultados es que son todos muy pequeños respecto al valor correcto. De estos resultados puede observarse que existen *errores aleatorios* que producen que los resultados individuales sean diferentes uno de otro. Para el estudiante A los errores aleatorios son pequeños (poca variabilidad), de manera que se dice que los resultados son precisos con un valor medio de 999.67 g. Sin embargo, también existen *errores sistemáticos* que provocan que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido (en este caso son todos más pequeños), introduciendo un *sesgo* en la medida.

Por otro lado, la media de los resultados del estudiante B (1000.01 g) está muy próxima al valor verdadero, de manera que no hay evidencia de sesgo. Sin embargo la variabilidad de los resultados es muy grande, lo que indica una precisión insatisfactoria, es decir, errores aleatorios sustanciales.

El diagrama de puntos que se presenta en la figura 1 permite entender mejor la diferencia entre errores aleatorios y sistemáticos, para el ejemplo de la determinación de la masa de un paquete de azúcar.

**Figura 1. Sesgo y precisión. Diagrama de puntos de los datos de la Tabla 1**

Del ejemplo anterior se puede concluir que la **precisión, sesgo y/o exactitud** con que se determina una variable se refieren a cualidades distintas de su valor. Se dice que una variable es insesgada (es práctica común emplear los términos sesgo y exactitud como sinónimos, aunque el concepto que encierra cada uno son sutilmente diferentes), si su valor dista muy poco del valor verdadero o esperado. En cambio, se dice que una variable fue determinada con precisión, si su valor es altamente

reproducible; es decir en una serie de medidas hay muy poca variación entre los valores determinados para la variable.

En resumen, la precisión describe errores aleatorios, el sesgo describe errores sistemáticos, y la exactitud, es decir, la proximidad al verdadero valor de una medida individual o un valor promedio, incorpora ambos tipos de error. (Miller, 2002)

## Presentación de Resultados

Para expresar de manera correcta los resultados de un trabajo experimental, es necesario indicar la incertidumbre asociada a cada uno de ellos, bajo el esquema general:

$$\text{Resultado} = \text{magnitud} \pm \text{error}$$

Se distinguirán tres tipos de resultados para hacer más clara la explicación sobre la determinación de su error: medidas individuales directas, conjunto de medidas repetidas, valor calculado a partir de una ecuación matemática.

**Medidas individuales directas:** *el error en la medida viene determinado por la tolerancia, o en su defecto, la apreciación del instrumento o equipo empleado.*

Los instrumentos y equipos de análisis, como el material de vidrio, suelen traer de fábrica una advertencia sobre el *error de medida* o *tolerancia*. La tolerancia describe la máxima desviación en la medida indicado por su fabricante. La Tabla 2 registra la tolerancia de una serie de instrumentos volumétricos de clase A de uso común en el laboratorio.

La clasificación de los instrumentos en clases depende del error que se consigue en la medida al emplearlos. Los instrumentos de vidrio clase A se fabrican para que cumplan las tolerancias especificadas por organismos tales como el *National Institute of Standards and Technology* de EEUU, y son aquellos que permiten medir con el menor error asociado. Los grados de tolerancia del material de vidrio de clase B suelen ser el doble del valor de los de clase A. (Harvey, 2000).

Por otro lado, cada instrumento de medición (de volumen, masa o cualquier otra propiedad físico-química) posee *una resolución o apreciación* definida; es decir una

mínima división de la escala de medición. Por ejemplo, una pipeta graduada puede tener como mínima división una cantidad equivalente a 0.1 mL, ésta es su resolución, apreciación o incertidumbre absoluta, por lo que la mínima cantidad que podemos medir con ella, con precisión, es de 0.1 mL. Esta variable también suele denominarse como *sensibilidad* del instrumento, y es aplicable también a la operación de las balanzas, puesto que representa el incremento más pequeño de masa que se puede medir. Así, si se pesa un objeto de masa 1.762 g en una balanza de apreciación  $\pm 0.1$  mg, el resultado debería reportarse como  $1.7620 \pm 0.0001$  g.

**Tabla 2. Tolerancia en  $\pm$ mL de instrumentos volumétricos de vidrio para laboratorios Clase A según Normas ASTM<sup>1</sup> (Harris, 2001)**

Capacidad (mL)	Pipetas de transferencia (E969) <sup>2</sup>	Matraces y tubos para centrifugadoras volumétricos (E237) <sup>2</sup>	Pipetas de medida (E1293) <sup>2</sup>	Matraces volumétricos	Buretas (E287) <sup>2</sup>	Cilindros graduados (E1272) <sup>2</sup>
0.5	0.006					
1	0.006	0.01	0.01	0.02		
2	0.006	0.015	0.01	0.02		
3	0.01	0.015				
4	0.01	0.02				
5	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05
6	0.01					
7	0.01					
8	0.02					
9	0.02					
10	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.1
15	0.03					
20	0.03					
25	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.17
30	0.03					
40	0.05					
50	0.05			0.05	0.05	0.25
100	0.08			0.08	0.1	0.5
200				0.1		
250				0.12		1
500				0.2		2
1000				0.30		
2000				0.5		6

<sup>1</sup> American Society for Testing and Materials

<sup>2</sup> El número asociado a cada instrumento indica la norma ASTM que regula sus características

**Conjunto de medidas repetidas:** la magnitud así como el error de la medida se calculan haciendo uso de conceptos fundamentales de estadística. *La magnitud se calcula a través de la media aritmética y el error corresponde a la desviación estándar de la serie de datos*, según ecuaciones 1-4.

La media aritmética de  $n$  medidas viene dada por 
$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n} \quad (1)$$

La desviación estándar de  $n$  medidas es

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (2)$$

Siendo la desviación estándar relativa

$$s_R = \frac{s}{\bar{x}} \quad (3)$$

Y la desviación estándar relativa porcentual

$$s_R = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (4)$$

Por lo que el resultado tendría la forma general de  $R = \bar{x} \pm s$  (5)

### Valor calculado a partir de una ecuación matemática. Propagación de errores aleatorios.

Los resultados finales de un análisis químico usualmente se obtienen luego de convertir la propiedad medida experimentalmente en la magnitud buscada (por lo general la concentración del analito) a través de una relación matemática. Cada término de la ecuación representa un valor experimental que debe estar acompañado de su error. El error del resultado calculado se determina haciendo uso de las leyes de propagación de errores aleatorios.

Las ecuaciones 6-9 describen algunas de las leyes de propagación de errores aleatorios más usadas durante el trabajo de laboratorio. Son aplicables UNICAMENTE a aquellas variables  $R$  (resultado) que se calculan en base a los valores experimentalmente determinados de otras, como  $A$ ,  $B$  y  $C$ ; donde  $a$ ,  $b$ , y  $c$  se refieren a constantes, que no tienen una incertidumbre asociada.

$$R = aA + bB - cC + \dots \quad s_R = \sqrt{(a \cdot s_A)^2 + (b \cdot s_B)^2 + (c \cdot s_C)^2 + \dots} \quad (6)$$

$$R = \frac{aA}{bB \cdot C} \quad s_R = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2} \quad (7)$$

$$R = a \cdot \log_{10}(A) \quad s_R = 0.434 \cdot a \frac{s_A}{A} \quad (8)$$

$$A = 10^R \quad \frac{s_R}{R} = 2.303 \cdot s_A \quad (9)$$

Note que el error de una adición o sustracción se calcula a partir de las desviaciones estándar absolutas, por otro lado, cuando se tienen operaciones de multiplicación y división se emplean las desviaciones estándar relativas.

Por ejemplo, si se desea calcular la densidad del agua a partir de mediciones experimentales del volumen ocupado por una determinada masa de agua se tendría:

masa de muestra de agua =  $(1.0 \pm 0.1) \text{ g}$

volumen medido =  $(1.00 \pm 0.01) \text{ ml}$

$$\text{ecuación matemática: } D = \frac{M}{V}$$

sustituyendo

$$D = \frac{(1.0 \pm 0.1) \text{ g}}{(1.00 \pm 0.01) \text{ ml}} = \frac{1.0}{1.00} = 1.0 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

$$\frac{s_D}{D} = \sqrt{\left(\frac{s_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,00}\right)^2} = 0.100499 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

$$s_D = 0.100499 \cdot D = 0.100499 \cdot 1.0 = 0.100499 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

El resultado se expresa correctamente como

$$D = 1.0 \pm 0.1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

## Comparación del resultado calculado con un valor de referencia

Es práctica común al realizar un experimento de laboratorio contar con algún dato de referencia o un valor teórico esperado que permita concluir sobre la calidad y rendimiento del procedimiento realizado. Esta comparación se expresa bajo la forma de una diferencia, en sus versiones absolutas o relativas, y da cuenta de la exactitud de los resultados finales obtenidos.

$$\text{Error} = \text{observado} - \text{teórico}$$

$$\text{Error absoluto} \quad E = (\text{valor experimental}) - (\text{valor teórico}) \quad (10)$$

$$\text{Error relativo} \quad E_R = \frac{(\text{valor experimental}) - (\text{valor teórico})}{(\text{valor teórico})} \quad (11)$$

Error relativo porcentual      
$$E_R = \frac{(valor\ experimental) - (valor\ teórico)}{(valor\ teórico)} \cdot 100 \quad (12)$$

## Cifras significativas

La presentación de resultados de manera correcta encierra un último punto por estudiar en este capítulo, y se trata del número de dígitos con los que debe escribirse, incluyendo las posiciones decimales.

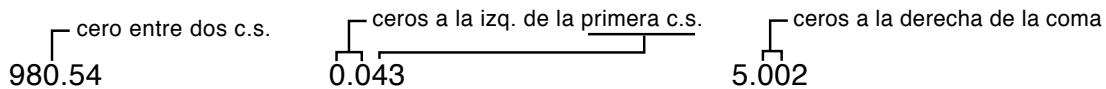
El número de cifras significativas nos indican el grado de precisión con que se ha efectuado la medida. Por ejemplo, considere la operación de pesar un objeto en una balanza capaz de medir masas con una aproximación de  $\pm 0.1$  mg, pero se registra una masa de 1.762 g en lugar de 1.7620 g. La ausencia del último cero, que es una cifra significativa, sugiere al que lo ve que la masa se midió utilizando una balanza de menor precisión, con una aproximación de sólo  $\pm 1$  mg.

En este sentido, las cifras significativas dan cuenta del grado de certeza de un resultado, ya que, este último nunca puede ser más cierto que la última medición cierta incluida en el experimento. Entendiéndose de esta manera, *las cifras significativas son todos aquellos dígitos que son seguros, más el primero incierto.*

Existen ciertas normas sencillas que facilitan la determinación de las cifras significativas en un número:

- Son significativos todos los dígitos distintos de cero
- Los ceros situados entre dos cifras significativas son significativos
- Los ceros a la izquierda de la primera cifra significativa no son significativos
- Para los números mayores a 1, los ceros situados a la derecha de la coma son significativos.

Observe los siguientes ejemplos:



el número de cifras significativas es 5, 2 y 5 respectivamente.

- Para números sin coma decimal, los ceros posteriores a la última cifra distinta de cero pueden o no considerarse significativos. Sin embargo, se recomienda emplear la notación científica.

Por ejemplo, si el volumen de un vaso se expresa como 2.0 L, la presencia del cero indica que el volumen se conoce hasta unas décimas de litro, ambos dígitos son significativos. Si se quisiera expresar este volumen en mililitros, se deben añadir dos ceros a la derecha que no son significativos, 2000 ml. En este caso, para mantener el número con sólo 2 cifras significativas, la presentación correcta sería en notación científica:  $2.0 \cdot 10^3$  ml.

### **Medidas individuales directas o media aritmética de un conjunto de medidas repetidas.**

En este caso, la última cifra significativa es aquella ubicada en el lugar decimal correspondiente a la tolerancia o apreciación del instrumento o equipo empleado en la medición, ya sea de la medida individual o del conjunto de medidas caracterizadas por su media aritmética.

En el ejemplo de la determinación de la masa de un paquete de azúcar comercial (Tabla 1) la balanza utilizada tiene una apreciación de  $\pm 0.01$  g, por lo que la última cifra significativa de cualquier valor de masa obtenido de esta balanza deberá ser la posición de las centésimas.

### **Valor calculado a partir de una ecuación matemática.**

Si el valor es el resultado de una operación matemática, se tendrán los siguientes casos:

- Adiciones y sustracciones: se retiene el menor número de posiciones decimales

$$21.2 + 3.035 + 0.2 = 24.355 \rightarrow \text{escrito correctamente sería} \rightarrow 24.4$$

- Multiplicación y división: se conserva el menor número de cifras significativas

$$31.1 \cdot 0.063 \cdot 98.9 = 193.77477 \rightarrow \text{escrito correctamente sería} \rightarrow 1.9 \cdot 10^2$$

- Logaritmos: se emplean tantos sitios decimales en la mantisa como cifras significativas tenga el número.

$$\log(12.35) = 1.091666958 \rightarrow \text{escrito correctamente sería} \rightarrow 1.0916$$

Al aplicar estas reglas sobre cifras significativas se cometen con frecuencia errores de redondeo, sobre todo en las operaciones de multiplicación y división, donde puede ocurrir que se obtenga un resultado más cierto que el término más cierto incluido en la operación, lo que es totalmente incorrecto. Igual de incorrecto sería un resultado con una incertidumbre inmensamente alta respecto al orden de magnitud de las incertidumbres de los términos de la operación.

Para evitar cometer este error se suele igualar la incertidumbre relativa del resultado a la incertidumbre relativa del término que la tenga más alta. Es importante recordar que en el caso de operaciones de multiplicación y división, la incertidumbre es un término relativo (ver Ecuación 7) de la forma  $\frac{s_R}{R}$ . Por ejemplo, considérese el cálculo

$$\frac{24 \cdot 4.52}{100.0} = 1.0848$$

De acuerdo a la regla, la respuesta correcta sería → 1.1 (con 2 cifras significativas)

Sin embargo, al asumir que hay una unidad de incertidumbre en el último dígito de cada número, las incertidumbres relativas asociadas con cada uno de ellos serían las que se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3. Cálculo de las incertidumbres relativas**

Número (N)	Posición del último dígito	$s_N$	$s_N/N$
24	unidad	1	$\frac{1}{24} = 0.0417$
4.52	centésima	0.01	$\frac{0.01}{4.52} = 0.0022$
100.0	décima	0.1	$\frac{0.1}{100.0} = 0.001$

Debido a que la primera incertidumbre relativa es mucho mayor que las otras dos, la incertidumbre relativa en el resultado también será de 1/24, por lo que la incertidumbre absoluta es

$$1.0848 \cdot \frac{1}{24} = 0.045 = 0.04$$

En la desviación estándar raras veces se justifica mantener más de una cifra significativa, de allí que el valor 0.045 se trunca en las centésimas y no se retienen las milésimas, por otro lado, el redondeo será explicado más adelante.

Este valor de incertidumbre absoluta indica que la última cifra significativa es la centésima, por lo que el resultado correcto en el cálculo debe ser → 1.08 (con 3 cifras significativas en lugar de 2).

## Redondeo de datos

Cuando se adecuan los dígitos al número de cifras significativas correctas es necesario, en la mayoría de los casos, truncar el número y redondear. Existen normas prácticas que rigen el procedimiento de redondeo:

- Se retiene la última cifra significativa si el dígito que la sigue es inferior a 5. Si 12.434 debe ser escrito con 3 cifras significativas, la última cifra significativa sería el 4 de las décimas, como le sigue 3 y éste es menor a 5, el 4 de las décimas se mantiene igual → 12.4.
- Se aumenta la última cifra significativa en 1 si el dígito que la sigue es mayor a 5.
- Si el dígito que sigue a la última cifra significativa es igual a 5, ésta última se redondea al número par más próximo.

9,65 → 9,6 Es el mismo caso del redondeo de la desviación estándar en el ejemplo anterior

4,75 → 4,8

Cuando se trata de cálculos con datos cuya precisión se indica sólo por el convenio de cifras significativas es particularmente importante *no hacer el redondeo sino hasta no haber terminado el cálculo*. Es práctica común, para evitar errores por redondeos (que terminan siendo errores sistemáticos), agregar al menos un dígito más, además de los dígitos significativos, a todos los cálculos. De esta manera sólo se redondeará el resultado final.

## Bibliografía

- Miller, J.N y Miller J. C. (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ta Edición. Pearson Education. Prentice-Hall. Madrid. p.p. 1-42
- Harris, D. C. (2001) *Análisis Químico Cuantitativo*. Segunda Edición. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España. p.p. 28-66
- Harvey, D. (2002) *Química Analítica Moderna*. 1ra. Edición. Mc-GrawHill. Madrid. p.p. 10-11; 41-51
- Rubinson, J. y Rubinson, K. (2000) *Química Analítica Contemporánea*. 1ra Edición. Pearson Education. México. p.p. 28-60
- Skoog, West, Holler y Crouch. (2001) *Química Analítica*. 7ma Edición. McGraw Hill. México. p.p. 148-152
- <http://www.educapplus.org/formularios/cifrassignificativas.html> (consultado en Marzo 2011)