LOS ERRORES EN QUÍMICA ANALÍTICA

MONOGRAFÍA PARA ALUMNOS DE 2º DE LA LICENCIATURA EN QUÍMICA

Edificio de Investigación. C/Irunlarrea,1. 31080 Pamplona. España
Tel. +34 948 425 600 extn 806393 · Fax +34 948 425 740 · jmfdez@unav.es ·
www.unav.es/departamento/quimicayedafologia/fernandezalvarez

LOS ERRORES EN QUÍMICA ANALÍTICA

Cada medida física está sujeta a un grado de incertidumbre que, en el mejor de los casos, puede ser solo reducido a un nivel aceptable. Determinar la magnitud de esta incertidumbre es ,a veces, difícil y requiere un esfuerzo adicional, ingenio y un buen criterio por parte del observador. Sin embargo, la evaluación de la incertidumbre en los datos analíticos es una tarea que no puede desestimarse porque una **medida** cuya exactitud sea totalmente desconocida es **inútil**.

PROPAGACIÓN DEL ERROR

Una vez finalizado un análisis es necesario estimar el error del resaltado que se ha obtenido, por cálculo a partir de dos o más datos, cada uno de los cuales tiene su propio error. La forma en que se acumulan los errores individuales depende de las relaciones aritméticas entre los términos que contienen el error y la cantidad que se ha de calcular. Así, la forma de acumularse los errores en una suma o diferencia es distinta de la del producto o cociente.

PROPAGACIÓN DEL ERROR EN UNA SUMA O DIFERENCIA

Ej.: +0,50 (± 0,02) + 4,20 (± 0,03) - 1,97 (± 0,05) = 2,63 (± **¿?**)

Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas (s_i). La incertidumbre asociada con la solución podría ser 0,10 si coincidieran los signos de las tres desviaciones (+ó-), o podría ser cero si se combinaran adecuadamente. Ninguna de estas posibilidades es tan probable como la de una combinación que origine una incertidumbre intermedia entre estos dos extremos.

La teoría estadística demuestra que el valor más probable para la desviación típica absoluta s_y de la suma o diferencia viene dado por la raíz cuadrada de la suma de las varianzas absolutas individuales:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + \ldots}$$

donde s_a, s_b, s_c, son las desviaciones típicas absolutas de los números que constituyen la suma o diferencia. Así en el ejemplo que nos ocupa:

$$s_y = \sqrt{(\pm 0{,}02)^2 + (\pm 0{,}03)^2 + (\pm 0{,}05)^2} = \pm 0{,}06$$

luego el resultado será: **2,63 ± 0,06**

PROPAGACIÓN DEL ERROR EN PRODUCTOS Y COCIENTES

Se hace de forma análoga al caso anterior pero utilizando las desviaciones típicas relativas de los números individuales (s_i/i). Así, para obtener la desviación típica relativa para **y** en la relación $y = \frac{a \cdot b}{c}$, se calcula:

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$

, y para obtener la desviación típica absoluta del resultado:

$s_y = y \cdot (s_y)_r$

Ej.: $$y = \frac{13{,}25(\pm 0{,}04) \cdot 2{,}56(\pm 0{,}03)}{5{,}31(\pm 0{,}02)} = 6{,}39(\pm ¿?)$$

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0{,}04}{13{,}25}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}03}{2{,}56}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}02}{5{,}31}\right)^2} = 0{,}013 \Rightarrow s_y = 0{,}013 \cdot 6{,}39 = 0{,}08$$

Luego: **y = 6,39 ± 0,08**

Ej.: $$y = \frac{4{,}10 \cdot (\pm 0{,}02) \cdot 0{,}0050(\pm 0{,}0001)}{1{,}97(\pm 0{,}04)} = 0{,}0104(\pm ¿?)$$

En este caso, las desviaciones estándar de dos de los factores son incluso superiores al resultado. Procediendo como en el ejemplo precedente:

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0{,}02}{4{,}10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}001}{0{,}005}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}04}{1{,}97}\right)^2} = 0{,}0289 \Rightarrow s_y = 0{,}0104 \cdot 0{,}0289 = 0{,}0003$$

Luego: **y = 0,0104 ± 0,0003**

PROPAGACIÓN DEL ERROR EN UNA POTENCIA

Para la situación $y = a^x$, en donde x está libre de incertidumbre, se demuestra que:

$$\frac{s_y}{y} = x \cdot \frac{s_a}{a}$$

Ej.: Cálculo de la solubilidad en el equilibrio $AgX \rightarrow Ag^+ + X^-$, sabiendo que $Ps_{AgX} = 4{,}0\ (\pm 0{,}4)10^{-8}$

$s = (Ps)^{½} = (4{,}0 \cdot 10^{-8})^{½} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$

$y = \qquad (a)^{½}$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2}\frac{s_a}{a} = \frac{1}{2}\frac{0{,}4 \cdot 10^{-8}}{4{,}0 \cdot 10^{-8}} = 0{,}05$$

$s_y = (2{,}0 \cdot 10^{-4}) \cdot (0{,}05) = 0{,}1 \cdot 10^{-4}$

Finalmente, la solubilidad es: **$s = 2{,}0\ (\pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}$ M**

CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Un informe de resultados analíticos siempre debería contener, no sólo lo que el químico cree que es el mejor valor para la cantidad medida (la media o la mediana), sino también una estimación de la incertidumbre debida a los errores indeterminados que, generalmente , se expresa por la desviación estándar. Además, al proporcionar una estimación de la precisión del informe, es una práctica común redondear los datos de manera que contengan sólo dígitos conocidos con certeza, más el primer dígito dudoso.

Para ilustrar cómo se redondean los datos hasta incluir únicamente cifras significativas, vamos a considerar los siguientes resultados repetidos:

41,60; 41,46; 41,55; 41,61; $\overline{X} = 41{,}555; s = \pm 0{,}069$

La última cifra (de los cuatro valores) indica que el dígito situado en el lugar correspondiente al segundo decimal es dudoso y que, por tanto, la media debe redondearse.

¿Cómo redondear?

- Si la última cifra es <5, el número queda igual
- Si la última cifra es >5, el número se incrementa en una unidad.

Por consiguiente, en el ejemplo anterior redondearemos el resultado a **41,56 ± 0,07**.

Al emplear el convenio de cifras significativas, es importante tener en cuenta que el **cero** no solo actúa como un número, sino que **también** sirve para localizar la coma decimal. El dígito **0** puede o no ser una cifra significativa, dependiendo de su función dentro del número.

Ej.: en la lectura de una bureta, 10,06 mL, los dos ceros son cifras significativas, es decir, el número contiene 4 cifras significativas. Supongamos que el volumen anterior se expresase en litros, esto es, 0,01006 L. Seguiremos teniendo 4 cifras significativas: la función del cero anterior al 1 es situar el punto decimal. El cero inicial tampoco es significativo.

Los **ceros terminales** sí son significativos. Por ejemplo un peso de 10,2050 g tiene 6 cifras significativas. Cuando es necesario utilizar ceros terminales para situar el punto decimal, se pueden emplear potencias de 10 para evitar confusión con respecto al número de cifras significativas. Por ejemplo, un peso de 24,0 mg (con 3 cifras significativas) expresado en microgramos (μg) no debe escribirse como 24.000 μg, puesto que los dos últimos ceros no son significativos. Por esta razón es mejor expresarlo como $24{,}0 \cdot 10^3$ μg ó $2{,}40 \cdot 10^4$ μg.

Se necesita especial cuidado en la determinación del número de cifras significativas que lleva el resultado de una combinación aritmética de 2 ó más números. Para la suma y resta, se ve rápidamente. Por ejemplo, en: 3,4 + 0,02 + 1,31 = **4,7**, lógicamente, la segunda cifra decimal no puede ser significativa, ya que el 3,4 introduce la incertidumbre en la primera cifra decimal.

Cuando se trata de una multiplicación o división, se suele aceptar que el número de cifras significativas en el resultado coincide con las del número que tiene menos cifras significativas. Por ejemplo en: 24 · 0,452 / 100,0 = 0,108 = **0,11,** sólo podrá haber 2 cifras significativas, como marca el 24.

Bibliografía:

Fundamentos de Química Analítica. Skoog, West
Química Analítica Cuantitativa. Day, Underwood
Análisis Químico. Laitinen, Harris