ERRORES EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

Los errores en los análisis químicos ejercen efectos a no gratos en distintos aspectos de la vida. Entre otras aplicaciones, los resultados analíticos a menudo se usan en el diagnóstico de enfermedades, en la evaluación de desechos tóxicos y contaminación, en el esclarecimiento de crímenes importantes y en el control de la calidad de productos industriales. Los errores en estos resultados pueden tener efectos graves en el ámbito personal y en el de la sociedad.

El término error tiene dos significados ligeramente distintos. El primero se refiere a la diferencia que existe entre un valor medido y el valor "real" o "conocido"; el segundo se refiere a la incertidumbre estimada en una medición o experimento.

Las mediciones siempre van acompañadas de errores e incertidumbre. Solo algunos de estos errores se deben a equivocaciones por parte del analista. Es mucho más común que dichos errores sean provocados por fallas durante la calibración y estandarización, o por variaciones e incertidumbres aleatorias en los resultados. Las incertidumbres y los errores, salvo los aleatorios, se pueden disminuir llevando a cabo calibraciones, estandarizaciones y análisis frecuentes de muestras conocidas. Sin embargo, los errores de medición son una parte inherente del mundo cuantificable en el que vivimos. Debido a lo anterior, es imposible llevar a cabo un análisis químico libre de errores e incertidumbres. Lo único que se puede hacer es minimizar los errores y estimar su tamaño con una eficiencia aceptable. Exploraremos en este tema la naturaleza de los errores experimentales y el efecto que tienen sobre el análisis químico.

El efecto de los errores en los datos analíticos se ilustra en la figura 1, en la que se muestran los resultados para la determinación cuantitativa del hierro.

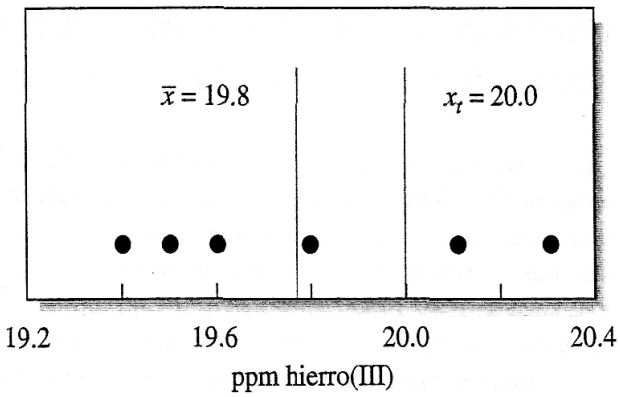

Figura 1 Resultados de seis determinaciones repetidas de hierro en muestras acuosas provenientes de una disolución estándar que contenía 20.00 ppm de Fe (III). El valor de la media de 19,78 se redondeó a 19,8 ppm

Seis porciones iguales de una disolución acuosa con una concentración "conocida" de 20,00 ppm de hierro (III) se analizaron exactamente de la misma manera. Es importante notar que los resultados se encuentran en un intervalo definido por un valor bajo de 19,4 ppm y un valor alto de 20,3 ppm de hierro. El porcentaje, o **media,** $\bar{x}$, de los datos es de 19,78 ppm, el cual se redondea a 19,8 ppm.

Toda medición está bajo la influencia de un gran número de incertidumbres, las cuales se combinan para producir una dispersión en los resultados, como se muestra en la figura 1.

Dado que es imposible eliminar por completo las incertidumbres de una medición, los *datos de dicha medición únicamente nos pueden dar un estimado del valor "real" o "verdadero"*. Sin embargo, con frecuencia se puede evaluar la magnitud probable del errar en una medición. Así, es posible definir los límites entre los que se encuentra el valor real de una magnitud medida con un determinado nivel de probabilidad.

Es de suma importancia estimar la confiabilidad de los datos experimentales cada vez que se obtienen resultados en el laboratorio, ya que los datos de calidad desconocida carecen de valor. Por otro lado, algunos resultados que parecen poco precisos pueden resultar muy valiosos si se conocen los límites de incertidumbre.

CLASIFICACIÓN DE LOS ERRORES

El **error** se define, tal como habíamos dicho, como la diferencia entre el valor verdadero y el obtenido experimentalmente. Los errores no siguen una ley determinada y su origen está en múltiples causas.

Atendiendo a las causas que lo producen, los errores se pueden clasificar en dos grandes grupos: errores **sistemáticos** y errores **accidentales (o aleatorios)**.

Se denomina error **sistemático** a aquel que es constante a lo largo de todo el proceso de medida y, por tanto, afecta a todas las medidas de un modo definido y es el mismo para todas ellas. Estos errores tienen siempre un signo determinado y las causas probables pueden ser:

- **Errores instrumentales (de aparatos):** por ejemplo, el error de calibrado de los instrumentos.
- **Error personal**: Este es, en general, difícil de determinar y es debido a las limitaciones de carácter personal. Como, por ejemplo, los errores de paralaje, o los problemas de tipo visual.
- **Errores de método de medida:** que corresponden a una elección inadecuada del método de medida; lo que incluye tres posibilidades distintas: la inadecuación del aparato de medida, del observador o del método de medida propiamente dicho.

Se denominan errores **accidentales** a aquellos que se deben a las pequeñas variaciones que aparecen entre observaciones sucesivas realizadas por el mismo observador y bajo las mismas condiciones. Las variaciones no son reproducibles de una medición a otra y se supone que sus valores están sometidos tan sólo a las leyes del azar y que sus causas son completamente incontrolables para un observador.

Los errores accidentales poseen, en su mayoría, un valor absoluto muy pequeño y si se realiza un número suficiente de medidas se obtienen tantas desviaciones positivas como negativas. Y, aunque con los errores accidentales no se pueden hacer correcciones para obtener valores más concordantes con los reales, si pueden emplearse métodos estadísticos, mediante los cuales se pueden llegar a algunas conclusiones relativas al valor más probable en un conjunto de mediciones.

EXACTITUD, PRESICIÓN Y SENSIBILIDAD

En lo que se refiere a los aparatos de medida, hay tres conceptos muy importantes que vamos a definir: **exactitud**, **precisión** y **sensibilidad**.

La **exactitud** se define como el grado de concordancia entre el valor "verdadero" y el experimental. De manera que un aparato es exacto si las medidas realizadas con él son todas muy próximas al valor "verdadero" de la magnitud medida.

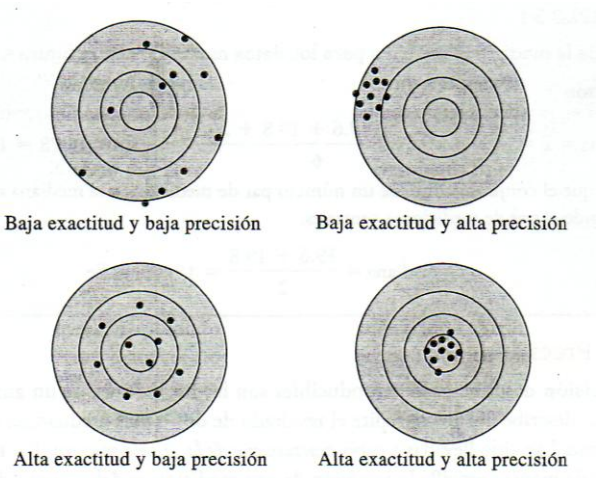

Figura 2 Representación gráfica de la exactitud y precisión que usa como ejemplo el patrón que forma un conjunto de dardos en una diana. Note que es posible tener resultados muy precisos (arriba a la derecha) con una media que no es exacta y una media exacta (abajo a la izquierda) con resultados poco precisos.

La **precisión** hace referencia a la concordancia entre las medidas de una misma magnitud realizadas en condiciones sensiblemente iguales. De modo que, un aparato será preciso cuando la diferencia entre diferentes mediciones de una misma magnitud sean muy pequeñas.

La exactitud implica, normalmente, precisión, pero la afirmación inversa no es cierta, ya que pueden existir aparatos muy precisos que posean poca exactitud, debido a errores sistemáticos, como el "error de cero", etc. En general, se puede decir que es más fácil conocer la precisión de un aparato que su exactitud (básicamente, debido a la introducción del término "verdadero").

En la figura 2 se ejemplifica la diferencia entre exactitud y precisión. Note cómo la exactitud mide la concordancia que existe entre el resultado de una medición y su valor aceptado. La *precisión*, por otro lado, describe la concordancia que existe entre los resultados de varias mediciones hechas de la misma manera. Se puede determinar la precisión simplemente haciendo mediciones de las muestras réplica. La exactitud puede resultar más difícil de determinar dado que, generalmente, el valor esperado es desconocido. En lugar del valor esperado, se sugiere emplear un valor aceptado. La exactitud se mide ya sea en términos del error absoluto o del error relativo.

La **sensibilidad** de un aparato está relacionada con el valor mínimo de la magnitud que es capaz de medir. Por ejemplo, decir que la sensibilidad de una balanza es de 5 mg significa que, para masas inferiores a la citada, la balanza no acusa ninguna desviación. Normalmente, se admite que la sensibilidad de un aparato viene indicada por el valor de la división más pequeña de la escala de medida. En muchas ocasiones, de un modo erróneo, se toman como idénticos los conceptos de precisión y sensibilidad, aunque ya hemos visto que se trata de conceptos diferentes.

Lo que estamos hablando (y hablaremos todavía un tiempo) de valores "verdaderos", habrá que entenderlos como los que más tarde definiremos (básicamente, valores medios).

ERRORES ABSOLUTO Y RELATIVO

Error absoluto: *E* en la medición de una magnitud *x* está dado por la ecuación:

$$E = x_i - x_t$$

donde x_t es el valor real o el valor aceptado para dicha magnitud.

Regresando a los datos mostrados en la figura 1, el error absoluto del resultado que se encuentra a la izquierda del valor real de 20 ppm es – 0,2 ppm de Fe; el resultado de 20,1 ppm presenta un error de +0,1 ppm de Fe. Observe cómo siempre se conserva el signo cuando se representan los resultados del error. El signo negativo en el primer ejemplo muestra que los resultados experimentales son más pequeños que el valor aceptado, y el signo positivo en el segundo ejemplo muestra que los resultados experimentales son mayores que el valor aceptado.

Error relativo: es una cantidad mucho más útil que el error absoluto. El error relativo se expresa en porcentaje y se calcula con la siguiente ecuación

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\%$$

El error relativo también se expresa en partes por mil (*ppt, parts per thousand*).

DETERMINACIÓN DE ERRORES EN MEDIDAS DIRECTAS

Cuando realicemos la medida de cualquier magnitud, deberemos indicar siempre una estimación del error asociado a la misma. Dado que no conocemos el valor "verdadero" de la magnitud que deseamos medir, habrá que seguir ciertos procedimientos para hacer una estimación, tanto del valor "verdadero", como de una cota de error, que nos indiquen la incertidumbre de la medición realizada.

Distinguiremos dos casos bien diferenciados:

a) Si sólo se puede realizar una sola medida, x, de la magnitud.

En este caso consideraremos que el error absoluto coincide con el valor absoluto de la sensibilidad (S) del aparato utilizado para realizar la medida. De este modo, el resultado de la medida lo expresaremos así:

$$x \pm S$$

Caso en el que se realizan varias medidas de una misma magnitud.

Con el fin de alcanzar cierta validez estadística en los resultados de las medidas, es muy conveniente repetir varias veces la determinación del valor de la magnitud problema y estimar un valor representativo de las mismas. Esto lo haremos a través de tres valores: la **media**, la **mediana** y la **moda**.

Puedes observar el siguiente link para entender cómo se calcula cada una:
https://www.youtube.com/watch?v=KXwXtQswbrg

La media, la mediana y la moda

La medida más utilizada para definir un valor central es la **media**, $\bar{x}$,. La media, también llamada **media aritmética o promedio**, se obtiene dividiendo la suma de las mediciones de las réplicas entre el número total de mediciones en el conjunto:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

donde x_i representa los valores individuales que componen el conjunto de *n* mediciones de las réplicas.

Cuando los datos se acomodan en orden creciente o decreciente, el resultado central corresponde a la **mediana**. Siempre hay un número igual de resultados mayores y menores que la mediana. Para un conjunto compuesto por un número impar de mediciones, se determina la mediana localizando el valor central después de ordenar los resultados. Para un conjunto compuesto por un número par de mediciones, la mediana se calcula promediando el par de resultados centrales.

La moda es el valor más frecuente, es decir,

En casos ideales, estas tres medidas deben ser idénticas. Sin embargo, cuando el número de mediciones en un conjunto es pequeño, estos valores tienden a ser diferentes.

Actividades;

1. Explique la diferencia entre:
   a) Errores accidentales o aleatorios y sistemáticos.
   b) Errores personales, instrumentales y del método.
   c) Errores absoluto y relativo.
   d) Media, mediana y moda.
2. Elabora un cuadro sinóptico de la clasificación de los errores.
3. Un método de análisis arrojó que los resultados para las masas de oro eran 0,4 mg menores. Calcule el porcentaje de error relativo causado por este resultado cuando la masa de oro en la muestra es de:
   a) 500 mg b) 250 mg c) 150mg d) 70 mg
4. El cambio de color de un indicador químico requiere que se utilice 0,03 mL de exceso para la valoración. Calcule el porcentaje de error relativo si el volumen total de titulante utilizado es:
   a) 50.00 ml b) 10.0 ml c) 25.0 mL d) 30.0 mL
5. Una pérdida de 0.4 mg de Zn ocurre durante el curso de un análisis para dicho elemento. Calcule el porcentaje de error relativo si la masa de Zn en la muestra es:
   a) 30 mg b) 150 mg c) 300 mg d) 500 mg
6. Encuentre la media, la mediana y la moda para el siguiente conjunto de datos.
   a) 0.0110 0.0104 0.0105 0.0104
   b) 24.53 24.68 24.77 24.81 24.53
   c) 188 190 184 197 190
   d) 4.52×10^{-3} 4.58×10^{-3} $4,47 \times 10^{-3}$ 4.58×10^{-3} 4.58×10^{-3}
   e) 39.83 39.61 39.25 39.68
   f) 850 862 849 869 865
7. Analicemos un caso: lee la noticia publicada en el siguiente link: http://www.unidiversidad.com.ar/el-derrame-de-la-barrick-enveneno-el-agua-de-jachal

   Con los datos registrados en este informe realiza las siguientes actividades:

   a) Investiga por qué en el agua no se encontró cianuro libre y sí metales pesados.
   b) Calcula la media y la mediana para los valores de las 5 muestras tomadas en el Río La Palca y en el pueblo de Mogna para cada analito.
   c) Utilizando la media averigua la concentración de cada analito en mg/l.
   d) Compara los valores obtenidos con los máximos aceptados para agua de riego o de consumo humano en cada caso.
   e) Al comienzo del artículo se comenta que uno de los metales pesados se encontró en un 1400% del valor aceptado. ¿A qué analito hace referencia?