

II.3. Clasificarea erorilor

1. Erorile sistematice

- Sunt permanente.
- Afectează **exactitatea**.
- Sunt unidirecționate (sistematic pozitive sau sistematic negative).
- Cauzele lor pot fi determinate.
- Mărimea lor se poate evalua.
- Pot fi corectate.

2. Erori întâmplătoare:

- Sunt accidentale.
- Afectează **precizia**.
- Nu sunt unidirecționate (reprezintă fluctuații mici, pozitive sau negative față de valoarea adevărată).
- Cauzele nu pot fi controlate.
- Aceste erori nu pot fi corectate.
- Se studiază cu ajutorul teoriei probabilității și se evaluează statistic.

3. Greșelile:

- Se mai numesc erori grosolane.
- Sunt abateri mari, pozitive sau negative de la valoarea de referință.
- Cauza este reprezentată de executarea necorespunzătoare a analizei.
- Se corectează prin reefectuarea analizei.

II.3.1. Clasificarea erorilor sistematice în funcție de cauză

- A. Erori ale metodelor
- B. Erori instrumentale
- C. Erori operaționale și personale

II.3.1.A. Erori ale metodelor

- **Cauze:** comportarea neideală a sistemelor analitice.
- Mărimea lor **relativă** este cu atât mai mare cu cât cantitatea de analit din probă este mai redusă.
- Sunt cel mai greu de corectat și de identificat.

Erorile sistematice ale metodelor **se pot corecta** prin:

- analiza cu un standard;
- efectuarea analizei prin altă metodă;
- folosirea unei probe martor (blank);
- metoda adaosurilor standard, adaosurilor succesive, adaosurilor standard cu aducere la același volum;
- metoda standardului intern.

În cazul metodelor titrimetrice, principala eroare sistematică de metodă este **eroarea de titrare** (diferența dintre volumul punctului final și volumul punctului de echivalență):

Volumul punctului de echivalență reprezintă volumul de soluție standard adăugat peste soluția probei până în momentul în care reacția dintre analit și reactivul din soluția standard **este completă** (volumul teoretic corespunzător momentului în care, în paharul de titrare, nu mai există nicio moleculă de analit rămasă, și, în același timp, nici o moleculă de reactiv în exces).

În realitate însă, punctul de echivalență este dificil de sesizat și, de regulă, în funcție de indicatorul de culoare utilizat, analistul sesizează momentul imediat înainte sau imediat după punctul de echivalență și anume, punctul final.

Punctul final este estimarea experimentală a punctului de echivalență și corespunde momentului în care analistul sesizează sfârșitul reacției, prin modificarea unei proprietăți a sistemului (de

exemplu modificarea culorii indicatorului) corelată cu realizarea echivalenței. Așadar volumul real obținut este volumul punctului final. În funcție de indicator, acuitatea ochiului analistului și interpretarea personală, sesizarea modificării proprietății soluției poate fi mai mult sau mai puțin precisă, la un moment mai apropiat sau mai îndepărtat de punctul de echivalență.

Deci punctul de echivalență nu coincide cu punctul final. Diferența dintre volumul punctului final și volumul punctului de echivalență reprezintă eroarea de titrare (care este o eroare sistematică, adică apare de fiecare dată). Pentru eliminarea erorii de titrare se recomandă utilizarea unei titrări în alb - titrări blank (titrarea unei soluții care conține toți reactivii din soluția probei, mai puțin analitul).

II.3.1.B.Erori ale instrumentelor

Cauze:

- defecte ale instrumentelor (calibrare incorectă) – se corectează prin calibrarea (etalonarea) periodică;

- influența factorilor de mediu la utilizarea lor, de exemplu:

- măsurarea volumelor la temperaturi diferite de cele la care s-a făcut calibrarea: se corectează prin măsurarea volumelor la temperatura la care s-a făcut calibrarea.

- cântărirea la balanța analitică a unor obiecte la alte temperaturi decât cea la care s-a făcut calibrarea (de exemplu, în cazul cântării creuzetelor în analiza gravimetrică): corect, pentru eliminarea acestei cauze de eroare obiectul trebuie lăsat în repaos să atingă aceeași temperatură cu temperatura la care s-a făcut calibrarea balanței analitice (temperatura camerei) și apoi cântărit;

- decalibrarea ustensilelor de măsurare a volumelor datorită încălzirii sau răcirii excesive. Ustensilele de măsurare a volumelor, mai ales cele de clasă de precizie înaltă (de exemplu, balonul cotat), nu se încălzesc peste temperatura de calibrare și nu se păstrează la o temperatură mai mică decât cea la care s-a făcut calibrarea lor, deoarece pereții acestora se pot distorsiona.

- eroarea intrinsecă a instrumentului: fiecare instrument este caracterizat de o anumită limită de măsurare, reprezentată de

sensibilitatea acestuia, adică limita preciziei acestuia, respectiv de cea mai mică fracțiune perceptibilă pe scara sa de diviziuni.

II.3.1.C.Erori operaționale și personale

Erorile operaționale se datorează:

- lipsei de instruire, vocație sau gândire a analistului;
- neatenției analistului.

Erorile personale se datorează:

-interpretării eronate a analistului referitoare la măsurătorile care necesită o apreciere subiectivă: de exemplu, virajul de culoare în titrimetrie.

Corectarea erorilor operaționale și personale se face prin:

- instruirea corectă și periodică referitoare la analizele efectuate;
- însușirea practicilor analitice corecte;
- respectarea unei discipline riguroase;
- utilizarea caietului de laborator.

II.3.2.Clasificarea erorilor sistematice în funcție de cum sunt influențate sau nu de mărimea probei

A.Erori constante

B.Erori proporționale

II.3.2.A.Erorile constante

-Exemple-

Valoarea erorii **absolute** este independentă de cantitatea de probă luată în lucru.

Mai jos sunt prezentate câteva exemple de erori constante.

II.3.2.A.1.Eroarea instrumentală de măsurare a volumului cu o biuretă

$$E_r = \frac{\text{Toleranța volumetrică a biuretei}}{\text{volumul măsurat}} \cdot 100$$

Toleranța volumetrică a biuretei de 50 mL de clasă A, reprezintă, practic, eroarea absolută la citirea volumului și este constantă (egală cu ± 0.05 mL indiferent de volumul măsurat). Dar eroarea relativă este cu atât mai mică cu cât volumul măsurat este mai mare, de exemplu:

$$E_r = \frac{\pm 0.05 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot 100 = \pm 0.20\% ,$$

pentru măsurarea unui volum de 25 mL.

$$E_r = \frac{\pm 0.05 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 100 = \pm 0.10\% ,$$

pentru măsurarea unui volum de 50 mL.

Concluzie: cu cât volumul măsurat este mai mare, cu atât eroarea relativă la citirea acestuia este mai mică!

II.3.2.A.2.Eroarea instrumentală de cântărire la balanța analitică

$$E_r = \frac{\text{Precizia balantei}}{\text{masa cântărită}} \cdot 100$$

Precizia balanței analitice cu 4 zecimale reprezintă, de fapt, eroarea absolută și este constantă (egală cu ± 0.0001 g (± 0.1 mg) indiferent de cantitatea cântărită). Dar eroarea relativă este cu atât mai mică cu cât cantitatea de probă cântărită este mai mare, de exemplu:

$$E_r = \frac{\pm 0.1 \text{ mg}}{50 \text{ mg}} \cdot 100 = \pm 0.2\% , \text{ pentru cântărirea a } 50 \text{ mg probă.}$$

$$E_r = \frac{\pm 0.1 \text{ mg}}{100 \text{ mg}} \cdot 100 = \pm 0.1\% , \text{ pentru cântărirea a } 100 \text{ mg probă.}$$

Precizia balanței analitice cu 5 zecimale este egală cu ± 0.00001 g (± 0.01 mg) indiferent de cantitatea cântărită. Dar eroarea relativă este cu atât mai mică cu cât cantitatea de probă cântărită este mai mare, de exemplu:

$$E_r = \frac{\pm 0.01 \text{ mg}}{50 \text{ mg}} \cdot 100 = \pm 0.02\% , \text{ pentru cântărirea a } 50 \text{ mg probă.}$$

$$E_r = \frac{\pm 0.01 \text{ mg}}{100 \text{ mg}} \cdot 100 = \pm 0.01\% , \text{ pentru cântărirea a } 100 \text{ mg probă.}$$

Concluzii:

-Cu cât masa cântărită este mai mare, cu atât eroarea relativă la cântărirea acesteia este mai mică.

-Cu cât precizia balanței analitice este mai mare (adică cu cât balanța are mai multe zecimale), cu atât eroarea relativă la cântărire este mai mică.