

ESERCIZI – TRATTAMENTO DEI DATI ANALITICI

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Qual è la differenza fra **varianza** e **deviazione standard**? Qual è la loro utilità pratica ai fini analitici?

.....
.....
.....

2. Stabilire quante cifre significative contengono i seguenti numeri: 0,0007; 10,00; 2,405; 0,3270.

.....
.....
.....

3. Stabilire la differenza tra i termini **precisione**, **incertezza standard**, **ripetibilità** e **riproducibilità**.

.....
.....
.....

4. Stabilire la differenza tra i termini **accuratezza** e **esattezza**.

.....
.....
.....

5. Che cosa significa l'espressione «pesare accuratamente circa», che di solito accompagna le istruzioni per preparare standard primari o concentrati?

.....
.....
.....

6. Che cosa si intende per **limite di rivelabilità** e **limite di quantificazione**?

.....
.....
.....

7. Spiegare perché è importante stabilire l'intervallo di linearità di un procedimento analitico che si basa:

- a) sul metodo della retta di taratura
- b) sul metodo dell'aggiunta

.....
.....
.....

8. Nelle analisi gascromatografiche le rette di taratura tracciate usando il metodo dello standard interno prevedono un intervallo di linearità?

.....
.....
.....



9. Agli studenti (circa 75) di tre classi è stato dato il compito di effettuare la stessa analisi chimica quantitativa su uno stesso campione. L'insieme dei dati ottenuti dalle tre classi costituisce una **popolazione** o un **campione**? Il valore medio ottenuto può essere considerato come il valore vero del parametro analizzato?

.....
.....
.....

10. Chiarire la differenza fra il termine **campione** considerato in termini **statistici** e in termini **chimico-analitici**.

.....
.....
.....

11. Che cosa si intende per **gradi di libertà**? Esiste qualche differenza fra il significato che questo termine assume in **statistica** e quello che assume in **chimica-fisica**?

.....
.....
.....

12. Illustrare un procedimento per determinare:

- a) la precisione di uno strumento
- b) la precisione di un operatore

.....
.....
.....

13. Prendere in considerazione una qualsiasi metodica analitica e analizzare le possibili fonti di errori casuali e sistematici.

.....
.....
.....

14. Prendere in considerazione una qualsiasi metodica analitica e analizzare le possibili fonti di incertezza.

.....
.....
.....

15. Che cosa si intende per **sensibilità**? Ci può essere una sostanziale differenza fra la sensibilità legata allo strumento di misura e la sensibilità della procedura?

.....
.....
.....

16. Se si usa una cuvetta di 2 cm invece che di 1 cm in una procedura spettrofotometrica, la sensibilità cambia? Motivare la risposta.

.....
.....
.....

17. Si consideri di procedere alla determinazione di un parametro in un campione a scelta, usando un metodo che preveda la preparazione di una retta di taratura e un numero di almeno 5 repliche, sia per gli standard che per i campioni. Determinare l'intervallo di fiducia del risultato in base:

- a) alla sola deviazione standard delle repliche della misura del campione
- b) al modello della regressione



I due risultati sono confrontabili?

.....
.....
.....

18. La domanda a scelta multipla 7 propone un **test a due code** o **a una coda**? Spiegare la differenza.

.....
.....
.....

19. Per verificare se due procedure danno la stessa riproducibilità, si usa il test F o t?

.....
.....
.....

20. Per controllare se il risultato di una serie di determinazioni su un materiale con valore di riferimento certificato è accettabile si usa il test F o t?

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

1. In una titolazione di EDTA con CaCO_3 si sono usate le seguenti apparecchiature presenti nel vostro laboratorio e le seguenti quantità:

CaCO_3 pesato con bilancia analitica: 1,1125 g

Contenitore della soluzione standard di CaCO_3 : matraccio tarato da 1 L, classe A

Dispositivo per il prelievo della soluzione standard: pipetta a due tacche da 10 mL, classe A

Dispositivo per dispensare la soluzione di EDTA: buretta da 25 mL, div 1/20

Il volume equivalente, relativo a tre titolazioni, è risultato di: 10,25-10,35 e 10,35 mL. Calcolare la molarità della soluzione di EDTA con il corretto numero di cifre significative. [MM(CaCO_3) = 100,091]

.....
.....
.....
.....

2. Determinare l'equazione delle seguenti rette di taratura usando il metodo dei minimi quadrati.

Conc. (mg/L)	Segnale 1	Segnale 2	Segnale 3
1	0,100	0,099	0,090
2	0,150	0,151	0,160
3	0,200	0,199	0,190
4	0,250	0,251	0,260
5	0,300	0,299	0,290
6	0,350	0,351	0,360

Per ogni retta calcolare R^2 , intervallo di fiducia dei coefficiente angolare e del termine noto. Calcolare infine la concentrazione e l'intervallo di fiducia di un campione che ha fornito, in tutti e tre i casi, un segnale di 0,178.



Ripetere i calcoli supponendo di avere effettuato 5 repliche nelle misure di assorbanza degli standard e dei campione. Ripetere tutti i calcoli usando le formule che forzano la retta a passare per l'origine. Si ottengono risultati diversi?

.....

3. Tre analisti, lavorando sullo stesso campione, ottengono la seguente serie di dati:

A	101,7	53,1	87,2	109,4	130,6	$\bar{x} = 80,0$
B	76,2	78,3	80,2	82,0	83,3	$\bar{x} = 80,0$
C	79,3	79,8	80,1	80,3	80,5	$\bar{x} = 80,0$

Quale analista ha conseguito la precisione migliore? I risultati degli analisti B e C sono statisticamente equivalenti?

.....

4. Nella determinazione di Cr(VI) mediante spettrofotometria nel visibile con difenilcarbazide, un campione di acqua, opportunamente trattato, ha fornito le seguenti misure di assorbanza:
 0,024 0,022 0,023 0,024

mentre una soluzione standard di Cr(VI) di 7 mg/L ha fornito le seguenti assorbanze:
 0,022 0,022 0,021 0,021

Calcolare la concentrazione di Cr(VI) nella soluzione campione con il metodo del confronto con un singolo standard. Calcolare inoltre l'intervallo di fiducia della misura per $p = 0,95$. Fornire infine indicazioni utili per ridurre tale intervallo.

.....

5. Considerando una indecisione di ± 1 sull'ultima cifra significativa di tutti i numeri, qual è il risultato delle seguenti operazioni?

$$\frac{(12 - 7) \cdot 3}{4}$$

.....

6. Per effettuare l'analisi voltammetrica di un generico analita, a 10 mL di elettrolita di supporto sono stati aggiunti 1 mL di campione e, in seguito, 1 mL di soluzione standard (1 mg/L) per 3 volte. Nella tabella seguente sono riportate le altezze dei picchi ottenuti in tre ipotetiche analisi.

Soluzione	h_1	h_2	h_3
camp. + el. supporto	20	19,9	19
agg. 1	40	40,1	41
agg. 2	60	59,9	59
agg. 3	80	80,1	81



Per ogni retta calcolare R^2 , la concentrazione del campione e il relativo intervallo di fiducia (per $\alpha = 0,05$). Commentare i risultati.

.....

7. Si è determinato il rame in un campione di vino mediante DPASV, con il metodo dell'aggiunta multipla:

- volume di campione 10 mL
- volume di elettrolita di supporto 1 mL
- volume di soluzione standard aggiunta (conc. 10 mg/L) 100 μ L
- numero di repliche per ogni voltammogramma 3

Si sono ottenuti i seguenti risultati:

Soluzione	Altezza dei picco (μ A)
camp. + el. supporto	0,351
agg. 1	0,933
agg. 2	1,498
agg. 3	2,105

Calcolare la concentrazione del campione e il relativo intervallo di fiducia per $\alpha = 0,05$.

.....

8. Dovendo analizzare una notevole quantità di campioni di vino provenienti da una stessa zona di produzione, l'analista che ha effettuato la prova del problema precedente decide di usare quei dati per elaborare una retta di taratura e di ricavare in base a questa la concentrazione di tutti i campioni analizzati in seguito. Determinare l'equazione della retta di regressione con i relativi parametri statistici. Il procedimento può essere ritenuto corretto?

.....

9. La determinazione dei maltosio in un campione di birra è stata effettuata mediante una titolazione con reattivo di Fehling. Due gruppi di analisti hanno analizzato uno stesso campione a una settimana di distanza l'uno dall'altro. Inoltre il primo gruppo ha analizzato il campione aperto di fresco, mentre il secondo ha analizzato il campione stappato e conservato in frigorifero. Si sono ottenuti i seguenti risultati (% m/V):

1° gruppo

0,871 0,876 0,871 0,867 0,867 0,863 0,756
 0,871 0,862 0,806 0,840 0,867

2° gruppo

0,836 0,849 0,799 0,866 0,799 0,815 0,807
 0,784 0,832 0,810 0,819 0,814 0,813



Scartare gli eventuali dati aberranti e stabilire se vi sono sostanziali differenze fra i risultati ottenuti dai due gruppi.

.....
.....
.....
.....

