

27/ 09/ 21

Pw slides EXO21\_22

Esame scritto domande aperte, media con qualitativa

**Campione** porzione prelevata dal materiale da analizzare

**Analiti** componenti del campione da analizzare

**Matrice** tutto ciò che si trova nel composto che non sia un analita, quindi ciò che si trova nel composto ma che non ho interesse ad analizzare

2 tecniche di analisi

- **analisi qualitative:** tecniche che determinano l'identità degli analiti del campione

- **analisi quantitative:** tecniche per determinare la quantità degli analiti nel secondo caso posso analizzare massa o volume (misure dirette) o proprietà chimiche fisiche dell'analita che siano proporzionale alla quantità di questo

### **Tecniche analitiche**

- metodi classici

. Analisi gravimetriche (massa analita)

. Titolazioni/Analisi volumetrica (volume della soluzione che reagisce con l'analita)

- metodi strumentali

. Tecniche separative

. Tecniche spettroscopiche

. Tecniche elettrochimiche

. Altre tecniche

Tappe di un processo analitico

- identificare il problema 'cosa devo determinare'

- selezionare il campione 'che materiale devo prelevare'

- preparare il campione 'come devo prepararlo'

- eseguire l'analisi 'come posso ottenere i dati'

- analizzare i dati 'quali sono i miei risultati'

Più in dettaglio devo: scegliere il metodo di analisi, effettuare il campionamento, preparare il campione, definire i campioni replicati, preparare la soluzione dei campioni (dissoluzione), purificare (eliminare interferenze), calibrare e misurare le proprietà dell'analita, calcolare i risultati con i dati ottenuti, valutare i risultati e stimare l'attendibilità

### 1) SCELTA DEL METODO DI ANALISI

Dipende da diversi fattori

- livello di accuratezza che viene richiesto
- tempo necessario
- economia del metodo
- numero di campioni da analizzare
- complessità del campione da analizzare

Posso ricercare un metodo in letteratura o crearne uno nuovo

### 2) CAMPIONAMENTO

Il campione deve essere costituito dallo stesso materiale del prelevato (Materiale spesso eterogenei, difficile, es terreno)

Rappresenta una delle fasi più complicate e che portano al maggiore numero di errori

### 3) PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Devo trattare il campione per renderlo più omogeneo e analizzabile in laboratorio

Nel caso di campione solido posso macinarlo e mescolarlo per renderlo omogeneo ma, siccome può succedere che nella fase di mescolamento assorba umidità dall'aria, che può modificarne le caratteristiche, devo prima passare dall'essiccamento oppure devo determinare la componente acquosa

## CAMPIONAMENTO

MERCI SFUSE  
IMBALLATE

Consegna

3 prelievi, campioni grossolani

Mescolo, campione composito

Campione secondario (prelevato da composito)

Campione di laboratorio

MERCI

3 prelievi  
unisco

3 prelievi  
unisco

campione di  
laboratorio

-> analisi <-

Campionamento primario

Il campione primario viene

- Macinato
- Disposto a cono mediante tramoggia
- Inquartato

Si procede con micronizzazioni, il composto analitico dovrà avere lo stesso numero di particelle di quello iniziale (devono diminuire sono le dimensioni)

#### 4) DEFINIRE CAMPIONI REPLICATI

Il numero dipende dall'accuratezza che voglio raggiungere, di solito se ne usa 4, devono avere la stessa grandezza e si deve effettuare gli stessi processi nello stesso tempo, dopo averli analizzati si trova la deviazione standard e si stabilisce l'attendibilità

#### 5) PREPARAZIONE SOLUZIONI CAMPIONI

È necessario riuscire a sciogliere l'intero campione, questo in condizioni tali da non degradarlo, se l'analista o il campione non sono solubili si effettua una trasformazione in solubile tramite varie tecniche:

- riscaldamento in soluzione acquosa con acidi/basi forti, ossidanti/riducenti, combinazioni
- Ignizione con ossigeno molecolare in presenza di combustibili
- Fusione del campione ad alta temperatura

#### 6) ELIMINAZIONE DELLE INTERFERENZE

**Interferenze:** effetti legati alla presenza di altre specie che influenzano la misura dell'analista (effetto matrice)

Specie interferenti: specie contenute nella matrice che provocano errori nell'analisi quantitativa

Per eliminare applico tecniche separative: estrazione con solventi, distillazione, centrifugazione, elettroforesi, filtrazione, cromatografia

---

28/09/2021

#### 7) CALIBRAZIONE E MISURA

I risultati analitici dipendono dalla misura finale  $X$  di una proprietà chimica o fisica di un analita

$$X = KC_a$$

La calibrazione è un processo che conduce alla determinazione della costante di proporzionalità  $K$

(Es. legge di Lambert-Beer, afferma che l'assorbimento di un campione di materiale è direttamente proporzionale al suo spessore  $A = \epsilon bC$ )

Devo costruire una retta di calibrazione per controllare le misurazioni che ho effettuato, lo faccio usando composti standard con analita in considerazione puro nei quali la  $C_a$  è nota.

8) CALCOLO DEI RISULTATI: una volta determinata  $k$ , si ricava la concentrazione dell'analita dalla misura di  $X$

## 9) VALUTAZIONE DEI RISULTATI E STIMA DELLA LORO ATTENDIBILITÀ, senza la stima della loro attendibilità i risultati analitici sono incompleti

Es analisi qualitativa

Quanta caffeina e teobromina sono contenute int 100 g di cioccolata fondente?

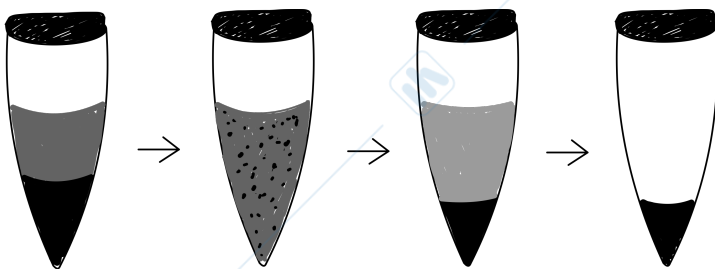
Devo campionare e macinare il cioccolato a freddo (il cioccolato se riscaldato si degrada, soprattutto la sua parte grassa) , macino con mortaio e pestello

Quali sono i miei analiti ? Caffeina e Teobromina

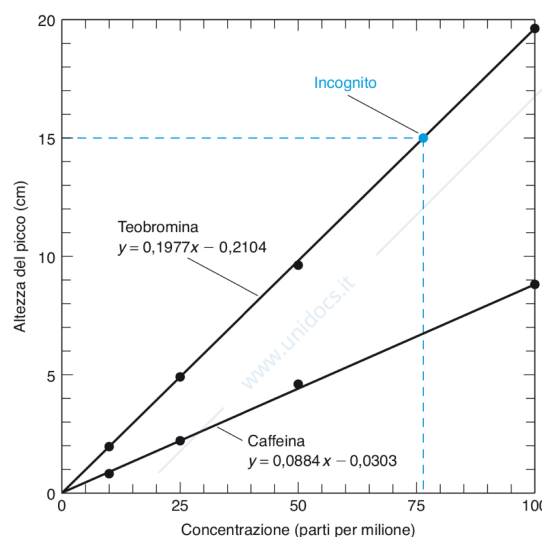
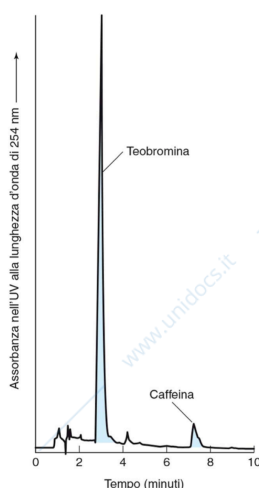
Preparo il campione per analizzarlo poi con HPLC

Estraggo acqua e purifico (eliminazione interferenze)

Metto in provetta da centrifuga il mio campione di cioccolato finemente macinato e un solvente organico apolare (etere di petrolio), agito bene la provetta in modo da mescolare le particelle di cioccolato tritata con il solvente e in seguito metto in centrifuga, alla fine della centrifugazione avrò sul fondo il residuo del campione che pero avrà perso la parte grassa che si scioglie nel solvente apolare, quindi decanto la parte liquida e rimango con il mio campione



Poi la parte rimanente viene trasferita in una beuta con l'acqua e riscaldata (la parte che voglio andare ad analizzare è solubile in acqua e vi rimane in sospensione), trasferisco in una provetta una parte di soluzione, centrifugo, prelevo il liquido surnatante (la parte che mi interessa vi si trova disciolta) tramite una siringa con filtro (poro) che impedisce che delle particelle della parte insolubile vadano in HPLC e la danneggino, a questo punto la inserisco nel cromatografo



Nel cromatogramma si misura l'area sottintesa ai picchi che mi indica la quantità di radiazioni assorbita dall'analita

La retta di calibrazione si ottiene preparando più soluzioni di analiti puri in HPLC

Risultati e conducibilità

G di Analita per 100g di cioccolata

Analita

Teobromina 0,392 +/- 0,002

Caffeina 0,050 +/- 0,003

+/- : deviazione standard di più iniezioni replicate

### Errori nelle misure analitiche

Ogni misura ha fattori che ne influenzano il risultato

- sistema
- Strumento
- Fattore umano

Ciascuno può essere causa di errore

Dati numerici e risultati sperimentali sono *Sempre* soggetti a errore che può essere sistematico, casuale o grossolano

#### 1. **Errore sistematico**

Possono essere previsti e corretti, si riconoscono per il fatto che si ripetono sempre più o meno nella stessa maniera, ne posso determinare l'entità, sono risolvibili e riproducibili

Possono essere corretti con:

Taratura

Calibratura periodica della strumentazione

Cambio del metodo sperimentale utilizzato

Gli errori sistematici influenzano l'*accuratezza* del risultato

**Accuratezza** vicinanza dei risultati al valore reale

**Precisione** vicinanza dei risultati tra loro

#### 2. **Errore accidentale / casuale**

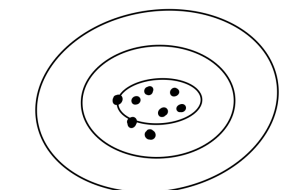
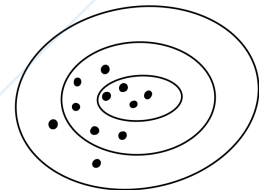
Non sono mai del tutto evitabili, influenzano la

*precisione* del risultato, sono derivati da pesate ripetute, filtrazioni, perdita con ebollizione, prelievi ecc...

#### 3. **Errore grossolano**

Si presentano occasionalmente, spesso sono di grande entità per questo individuabili, spesso dipendono da errori umani, sono responsabili dei dati outsiders (quelli che si distaccano molto dagli altri)

ALTA ACCURATEZZA  
BASSA PRECISIONE



ALTA ACCURATEZZA  
ALTA PRECISIONE

01/10/2021

Valutazione dei risultati sperimentali e stima della loro attendibilità

### *Analisi dei dati ottenuti da campioni replicati*

Il vero valore di una grandezza misurata non è mai noto con estrema esattezza, si può però valutare l'entità dell'errore, qui di si va a definire dei limiti probabilistici, nei quali può trovarsi il vero valore della misura

### **Media e mediana**

Media ( $\bar{x}$ ) media aritmetica di due o più misure replicate, si ottiene dividendo la somma delle misure replicate per il numero delle stesse

Mediana valore centrale di un insieme di dati quando i dati replicati sono stati ordinati secondo un ordine crescente o decrescente. Media fra i due valori centrali se pari o il valore centrale se dispari, usata quando un set di dati contiene un dato che si discosta dagli altri (outlier).

Gli outlier influiscono nettamente sulla media ma non sulla mediana

Più replicati ho più la media e la mediana si avvicinano

L' accuratezza non si può realmente calcolare ma si esprime in termini di errore assoluto o relativo

Errore assoluto ( $E$ ) è la differenza tra il valore misurato e il vero valore della grandezza, non si può conoscere senza conoscere il vero valore della misura

L' errore relativo ( $E_r$ ) è dato dall'errore assoluto diviso il valore reale e si esprime in percentuale

$$E_r = \frac{E}{X_v} 100 \% \quad \rightarrow \quad E_r = \frac{X - X_v}{X_v} 100 \%$$

La precisione riguarda aka riproducibilità delle misure fra replicati

Si indica con la deviazione standard, la varianza o il coefficiente di variazione, sono tutti funzione della deviazione di ciascun dato dalla media  $d_i = |x_i - \bar{x}|$

Ogni misura sperimentale è sempre affetta da errori casuali, quindi si dice che il risultato della misura è una variabile casuale, con una distribuzione caratteristica intorno al vero valore della grandezza in questione

Le variazioni delle misure replicate derivano da piccoli errori variabili che come risultato danno la deviazione dei valori attorno alla media

### **Trattamento statistico dell'errore casuale**

Campione statistico:

Numero finito di dati sperimentali che fanno parte di una infinita popolazione di dati sperimentali. La popolazione rappresenta l'insieme di tutte le misure d'interesse per lo sperimentatore. Il campione statistico è il sottoinsieme della popolazione selezionato per l'analisi.

Le leggi statistiche sono estendibili alla popolazione.

Distribuzione  
frequenza dati  
(rettangoli rossi fig.  
non continuo)

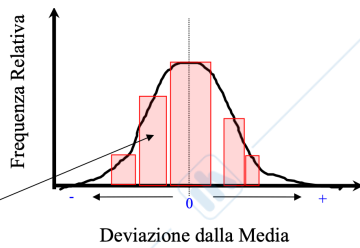


Fig. Distribuzione di frequenza di dati sperimentali

### Distribuzione della frequenza dei dati sperimentali

Riportando in un grafico i dati ottenuti per i replicati in funzione della frequenza, per un basso numero di dati si ha un grafico a barre, istogramma

Se il numero di dati diviene notevole si arriva a una distribuzione dei dati

replicati come curva gaussiana o curva normale dell'errore

È una curva che mostra una distribuzione dei dati attorno alla media della popolazione, mostra come varia la frequenza di una misura al variare della deviazione della media

### Media del campione $\bar{X}$

Media relativa a un numero limitato di dati  $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot x_i}{N}$$

### Media della popolazione $\mu$

$N \rightarrow \infty$  il numero di misure replicate in questo caso tende a infinito, rappresenta il numero totale della popolazione

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot x_i}{N}$$

In assenza di valori sistematici  $\mu$  coincide con il valore vero della quantità misurata

La differenza tra la media del campione e della popolazione diminuisce all'aumentare del numero di misure, se  $N > 30$ , posso trascurare la differenza tra queste due medie

### Deviazione standard della popolazione (DSP) $\sigma$

È la misura della precisione di una popolazione di dati replicati

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

Tanto più piccola è  $\sigma$  tanto più i dati tendono a raggrupparsi intorno alla media e maggiore è la precisione.

Una curva gaussiana puoi essere descritta dall'equazione

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)/(2\cdot\sigma^2)}}{\sigma}$$

Le curve normali degli errori (gaussiane) hanno molte proprietà generali

- la media si trova nel punto centrale
- Ce una distribuzione simmetrica delle deviazioni positive\negative introno al massimo
- La frequenza decresce esponenzialmente all'aumentare dell'entità delle deviazioni (gli errori più piccoli sono i più frequenti)

La probabilità di avere un valore di  $z = \frac{x - \mu}{\sigma}$  compreso in un certo intervallo equivale all'area sottesa alla curva compresa in quell'intervallo.

Deviazione standard su campioni piccoli di dati, l'equazione diviene

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N N \cdot (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

La varianza è il quadrato della deviazione standard del campione

La deviazione standard relativa

$$R.S.D. = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 1000$$

Il coefficiente di variazione

$$c.v. = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Trattamento e valutazione dei dati sperimentali

Il vero valore di una grandezza misurata non si può determinare perché richiederebbe un numero di misure tendente all'infinito

Con la statistica possiamo però stabilire un intervallo intorno alla media sperimentale all'interno del quale si prevede che si trovi la media della popolazione (valore vero) con una data probabilità

Questo intervallo viene detto *intervallo di fiducia* e gli estremi limiti di fiducia

### Limiti fiduciari

Si hanno due possibilità per il calcolo dell'intervallo di fiducia

- $\sigma$  è noto e  $s$  è una sua buona approssimazione, l'intervallo di fiducia sarà piccolo :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

- $\sigma$  non si conosce e la stima di  $s$  è basata su pochi dati replicati :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

### Outliner

I dati outliner possono essere il risultato di errori grossolani ma come decidere se scartarli o meno? La validità di questi può essere effettuata con il Q test o test di Dixon

$$Q_{sper} = \frac{d}{w}$$

$d$  = differenza del dato anomalo dal dato più vicino

$w$  = range delle misure

Se il valore di  $Q_{sper} < Q$  il valore non è scartabile

Se il valore  $Q_{sper} > Q$  il valore è scartabile

Test di Grubbs, è un test raccomandato dall'organizzazione interazione per la standardizzazione, è stato scelto per sostituire il più vecchio Q test

Serve a decidere se il valore che si ritiene outlier può essere usato o scartato.

$$G_{calcolato} = \frac{|\text{valore dubbio} - \bar{x}|}{s}$$

Se  $G_{calcolato} > G_{tabulato}$  il valore deve essere scartato

N dati	G (livello di confidenza al 95%)
4	1,463
5	1,672
6	1,822
7	1,938
8	2,032
9	2,110
10	2,176
11	2,234
12	2,285
15	2,409
20	2,557

04/10/2021

Esempi esercizi di compito

In una serie di pesate di un campione con una bilancia analitica sono stato ottenuti i seguenti risultati: 1.31 mg, 1.11 mg, 1.48 mg, 2.99 mg, 1.03 mg, 1.12 mg, 1.02 mg, 1.87 mg. Considerando che  $t$  per un grado di confidenza del 95% per  $N=7$  è 2.45 e per  $N=8$  è 2.36 calcolare il valore del campione e la sua deviazione standard

$$Q_{sper} = \frac{d}{w}$$

$$d = 2.99 - 1.87 = 1.12$$

$$w = 2.99 - 1.02 = 1.97$$

$$Q_s = \frac{1.12}{1.797} = 0.568$$

$$Q_{tab} = 0.54 \text{ (per } N = 8)$$

$Q_{sper} > Q$  il valore 2.99 è scartabile

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = 0.309273341$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{8.94}{7} = 1,277$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} = 1,28 \pm 0.29 \text{ mg}$$

In alternativa al test Dixon farei test di grubbbs per i valori di campione riportati sopra: considera  $G$  per un grado di confidenza del 95% per  $N=8$  è 2.032.

$$G_{calcolato} = \frac{|\text{valore dubbio} - \bar{x}|}{s} = \frac{2.99 - 1.49}{0.669829402} = 2.239$$

Nb. Qui la media e  $s$  sono da calcolare con le 8 misure, non 7, ancora non so se posso scartare il valore dubbio

$G_{calcolato} > G_{tabulato}$ , trascuro il valore dubbio

Come riportare i dati calcolati

Un risultato numerico senza la sua accuratezza è inutile !

Per indicare l'affidabilità si fornisce un intervallo di fiducia con probabilità del 95% o si riporta la deviazione standard o il coefficiente di variazione del campione oppure ancora arrotondare il dato (solo alla fine del calcolo) alle cifre significative ( = *tutte le cifre certe più la prima incerta, dipende dalla precisione dello strumento usato*)

Ogni misura diretta è composta da un certo numero di misure significative

Es 1.7543, ha 5 cifre significative, le prime 4 sicure, l'ultima incerta

Più sensibile è lo strumento maggiore è l'incertezza

10.04 ha 4 cifre significative (gli 0 in mezzo)

0.045 ha 2 cifre significative (0 a sinistra)

1.450 , pesato con una bilancia precisa al mg ha 4 cifre significative

1.450000, pesato con la stessa bilancia ha sempre 4 cifre significative, le ultime tre non hanno senso

I risultati matematici possono avere più cifre decimali di quelle derivanti dalla misura diretta

Es sono pesate 7 compresse con una bilancia sensibile al mg ottenendo

12.155 g, calcola il peso medio della compressa  $12.155/7 = 1.7364286$  g, arrotondo a 4 cifre significative 1.736g è il risultato

La somma di più numeri a cifre decimali non può avere un numero di decimali superiori all'addendo che ne ha meno

Es  $11.5382 + 9.34 + 75.527 = 96.4052$ , da arrotondare a 96.41

Arrotondamento, se la cifra successiva è maggiore o uguale di 5 arrotondo alla cifra immediatamente maggiore, se minore di 5 l'arrotondamento non modifica la cifra

---

05/10/2021

### **Fasi dell'analisi quantitativa**

- scelta del metodo analitico
- Campionamento
- Preparazione del campione
- Definizione dei campioni replicati
- Preparazione delle soluzioni dei campioni
- Eliminazione delle interferenze
- *Calibrazione e misura*
- Calcolo dei risultati
- Valutazione dei risultati e stima della loro attendibilità

La calibrazione determina la relazione tra la risposta analitica strumentale e la concentrazione dell'analita. Di solito questa relazione viene calcolata usando standard chimici esterni al campione

### Calibrazione con standard esterno

Si preparano standard a titolo noto (almeno 6)

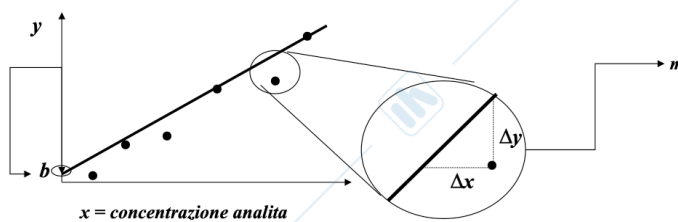
Si riporta in grafico la risposta strumentale in funzione delle concentrazioni per ottenere una curva di calibrazione che dovrebbe risultare una retta

Per ricavare l'equazione che descrive la funzione di calibrazione si usa metodo dei minimi quadrati, da questa si calcola poi la concentrazione incognita dell'analita

### metodo dei minimi quadrati

Per utilizzarlo è necessario assumere che esista una reazione lineare tra la risposta misurata ( $y$ ) e la concentrazione dell'analita nelle soluzioni standard ( $x$ ), se è così la retta sarà rappresentata da  $y = mx + b$ , con  $b$  intercetta su

$y$  quando  $x=0$ , e  $m$  la pendenza della retta che si ricava con  $m = \frac{\Delta y}{\Delta x}$



Come costruisco la retta di calibrazione a partire dai dati sperimentali?

Devo determinare  $m$  e  $b$ , posso anche ottenerne la deviazione standard

La retta costruita con il metodo dei minimi quadrati è quella che minimizza la somma dei quadrati degli scarti fra  $y_i$  (*scarti residuali* : errore di  $y_i$  (misurato) rispetto alla retta al valore  $x_i$ ,  $\Delta y = y_i - y$ ) ed  $y$  corrispondenti a tutti i punti della retta. È la retta migliore che interpola la porzione lineare dei dati sperimentali. Si effettua una regressione lineare.

**Residuo** =  $y_i - (mx_i + b)$  è la deviazione verticale di ciascun punto  $y_i$  misurato rispetto al corrispondente  $y$  che si trova sulla retta. Alcune deviazioni saranno positive e altre negative (punti sperimentali che stanno sopra o sotto la retta)

- *somma dei quadrati delle deviazioni della media dei singoli valori di  $x$*

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

- somma dei quadrati delle deviazioni della media dei singoli valori di  $y$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

- somma del prodotto delle deviazioni della media dei valori di  $x$  e  $y$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

Dove  $N = n^\circ$  coppie di dati  $x, y$

Dai valori  $S_{xx}$   $S_{yy}$   $S_{xy}$  calcolabili sperimentalmente possiamo ricavare:

- la pendenza della retta  $m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$
- L'intercalare  $b$  sull'asse  $y$   $b = \bar{y} - m\bar{x}$

Così posso ricavare l'equazione che soddisfa la retta dei minimi quadrati

$$y = mx + b$$

Usando questa equazione posso calcolare il valore di  $x_i$  incognito, quindi la concentrazione dell'analita, a partire dal parametro misurato sperimentalmente  $y_i$  corrispondente

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{m}$$

### Coefficiente di correlazione $r$

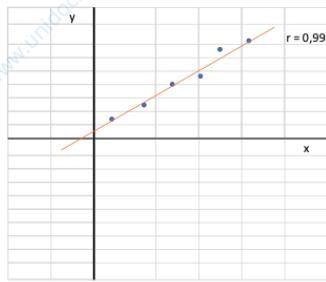
Indica il livello di correlazione tra le variabili, quella indipendente  $x$  e quella dipendente  $y$ . È un valore dimensionale per valutare se tra le due variabili osservate esista o meno una relazione di dipendenza.

$$r = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

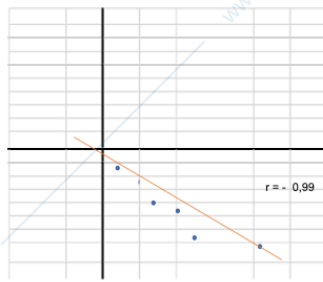
Con  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  valori medi di  $x$  e  $y$

Se c'è correlazione lineare  $r$  sarà :  $-1 \leq r \leq +1$

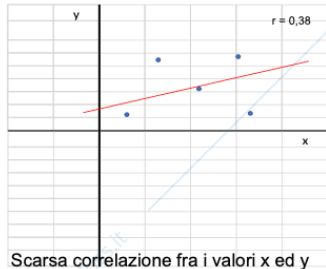
in genere si trova una  $r$ :  $0.9 \leq r \leq 0.99$



Ottima correlazione positiva



Ottima correlazione negativa



Scarsa correlazione fra i valori x ed y

Concludendo:

- Con  $r > 0$  le variabili x ed y sono **direttamente correlate o correlate positivamente**
- Con  $r < 0$  le variabili x ed y sono **inversamente correlate o correlate negativamente**
- Con  $r = 0$  le variabili x ed y **non sono correlate od incorrelate**

Per chiarire:

- $0 < r < 0,3$  | **correlazione debole**
- $0,3 < r < 0,7$  | **correlazione moderata**
- $r > 0,7$  | **forte correlazione**

## 1. Analisi di correlazione

- Se  $0.9 \leq r \leq 0.99$   
( correlazione lineare)

2. Calcolo la curva

3. Costruisco il grafico

- Se  $r \leq \pm 0.3$ 

non calcolo la curva

8

## Buone pratiche da seguire:

- mettere sempre in grafico i dati ottenuti corsi da individuare e rigettare eventuali anomali e osservare se la retta è la giusta funzione di interpolazione dei dati
- Costruire curve di calibrazione con almeno sei punti e replicare almeno due volte le misurazioni sul campione incognito
- Le procedure più rigorose richiedono di preparare soluzioni standard partendo da materiali di riferimento certificati e evitare diluizioni da una singola soluzione madre (per evitare di propagare errori sistematici)

Posso anche calcolare una serie di deviazioni standard:

- deviazione standard della regressione  $s_r$ 

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

Utile per il calcolo della D.S dei risultati dalla curva di calibrazione  $s_c$ 

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$

M = n° misure replicate del campione incognito

m = pendenza della retta

N = n° dati usati nella preparazione della curva di calibrazione

 $\bar{y}$  = media dei valori y per N n° dati usati $\bar{y}_c$  = media dei valori di y per M analisi di y replicati

Utile anche per il calcolo della pendenza della curva di calibrazione  $s_m$

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}}$$

$s_r$  = deviazione standard della regressione

Ed anche per la D.S dell'intercetta  $s_b$

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{1}{N - \frac{(\sum xi)^2}{\sum xi^2}}}$$

### Esempio di esercizio su Curva di Taratura

Serie di dati sperimentali ottenuti con letture strumentali  
su soluzioni a concentrazioni crescenti *mM*  
**Costruzione di una curva di taratura**

Concentrazione delle soluzioni $x$	0.1	0.2	0.3	0.4
Dati letti sullo strumento $y$	0.25	0.42	0.78	0.90

Stima dell'esistenza della correlazione lineare  $y = mx + b$

Coefficiente di correlazione  $r$ , indica il livello di correlazione tra le due variabili, quella indipendente  $x$  e quella dipendente  $y$ . Il coefficiente  $r$  è un valore dimensionale per valutare se tra le due variabili osservate esista o meno una relazione di dipendenza

$$r = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}}, \text{ se c'è correlazione lineare } r \text{ sarà: } -1 \leq r \leq +1, \text{ in}$$

genere si trova un coefficiente di correlazione  $0.9 \leq r \leq 0.99$ ,

Con  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  valori medi di  $x$  e  $y$

$$r = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} = \frac{0.1155}{\sqrt{0.05 \cdot 0.276675}} = \frac{0.1155}{0.117616963} = 0.98$$

## Curva di taratura

Somme dei quadrati delle deviazioni dalle medie per i valori di x e y

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{xx} = [(0.1)^2 + (0.2)^2 + (0.3)^2 + (0.4)^2] - \left[ \frac{(0.1 + 0.2 + 0.3 + 0.4)^2}{4} \right] = 0.05$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = [(0.25)^2 + (0.42)^2 + (0.78)^2 + (0.9)^2] - \left[ \frac{(0.25 + 0.42 + 0.78 + 0.9)^2}{4} \right] = 0.276675$$

Somma del prodotto delle deviazioni della media per i valori di x e y

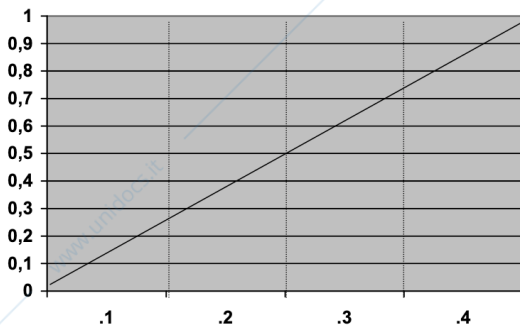
$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

$$S_{xy} = [(0.1 \cdot 0.25) + (0.2 \cdot 0.42) + (0.3 \cdot 0.78) + (0.4 \cdot 0.9)] - \left[ \frac{(0.1 + 0.2 + 0.3 + 0.4) \cdot (0.25 + 0.42 + 0.78 + 0.9)}{4} \right] = 0.1155$$

$$\text{Pendenza della retta : } m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{0.1155}{0.05} = 2.31$$

Intercetta b sull'asse y:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = [(0.25 + 0.42 + 0.78 + 0.9)/4] - 2.31 \cdot \frac{1}{4} = 0.01$$

L'equazione della retta sarà quindi  $y = 2.31x + 0.01$ 

$$y = 2.31x + 0.01$$

La retta è quella ma il nostro valore misurato del campione è  $y=0.48$ 

$$\text{Pertanto } x \text{ sarà: } x = \frac{y - 0.01}{2.31} = \frac{0.48 - 0.01}{2.31} = 0.203463203$$

Per  $y = 0.48$  dalla retta  $x = 0.20$  mM

Il risultato deve avere lo stesso numero di cifre decimali della misura diretta (in questo caso 2) e la giusta unità di misura

08/10/2021

**SOLUZIONI ACQUOSE****Stabilizzazione e dissociazione elettrolitica**

Una soluzione è una miscela omogenea di due o più sostanze. La specie presente in quantità minore è il soluto, la presenza in maggior quantità è il solvente.

La soluzione in acqua può avvenire senza o con dissociazione in ioni delle molecole del soluto

Non elettroliti : le molecole si dissolvono disperdendosi senza dissociarsi  
Non influenzano la conducibilità elettrica

Elettroliti : le molecole si dissolvono nel solvente dissociandosi in cationi e anioni. Gli ioni in soluzione influenzano la conducibilità elettrica

Possono essere:

- Elettroliti forti, completamente dissociati in ioni
  - . Acidi forti  $HClO_4$   $HCl$   $H_2SO_4$   $HNO_3$   $HI$   $HBr$
  - . Basi forti  $NaOH$   $KOH$   $Ca(OH)_2$   $Ba(OH)_2$   $LiOH$   $Mg(OH)_2$
  - . Sali solubili *es*  $NaCl$   $KCl$   $BaCl_2$ ...
- Elettroliti deboli
  - . Acidi deboli  $CH_3COOH$   $H_3PO_4$   $H_2CO_3$   $H_2S$ ....
  - . Basi deboli  $NH_4OH$   $Al(OH)_3$  ....
  - . Sali poco solubili  $AgCl$   $PbS$   $BaSO_4$ ...
  - . Ioni complessi  $[Ag(NH_3)_2]^+$   $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

**Soluzioni e concentrazioni**

- Mole: quantità di sostanza che contiene un numero fisso di particelle della sostanza pari a  $6.022 \times 10^{23}$  (numero di Avogadro). Le particelle possono essere atomi o molecole o ioni.

- Massa molare, PM: indica la massa di una mole

*millimole* =  $10^{-3}mol$  = *mmol*

*micromole* =  $10^{-6}mol$  =  $\mu mol$

*nanomole* =  $10^{-9}mol$  = *nmol*

*picomole* =  $10^{-12}mol$  = *pmol*

**Molarità**

$$\frac{mol}{V(inl)}$$

**Percentuale peso su peso**

$$\frac{peso\ soluto}{peso\ soluzione} \cdot 100$$

**Percentuale volume su volume**

$$\frac{\text{volume soluto}}{\text{volume soluzione}} \cdot 100$$

**Percentuale peso su volume**

$$\frac{\text{peso soluto in g}}{\text{volume soluzione in ml}} \cdot 100$$

**Parti per milione**

$$\frac{\text{peso soluto}}{\text{peso soluzione}} \cdot 10^6$$

**Parti per miliardo**

$$\frac{\text{peso soluto}}{\text{peso soluzione}} \cdot 10^9$$

**Normalità**

$$N = \frac{\text{numero equivalenti di soluto}}{1 \text{ l soluzione}}$$

Il peso equivalente di un acido dipende dal numero di protoni scambiati nella reazione che prendo in considerazione, il p.e. di una base dipende dal numero di ossidrilici scambiati nella reazione considerata, il p.e. di un ossidante o un riducente dipende dal numero di elettroni scambiati nella reazione

$$n \cdot \text{equivalenti} = \frac{g}{\text{peso equivalente}}$$
**Acidi e basi**

Per la teoria di Bronsted-Lowry un acido è un donatore di protoni e una base un accettore di protoni. Quando un acido perde un protone si forma una base coniugata e viceversa per una base che lo acquista. Più l'acido è forte più la base coniugata è debole e viceversa.

L'acqua è un solvente anfiprotico può reggere sia da acido che da base a seconda del soluto

Le reazioni di dissociazione di un acido/ base deboli sono *reazioni di equilibrio* non vanno a completezza ma procedono fino a un punto dove la velocità della formazione di prodotti e della formazione dei reagenti sono identiche

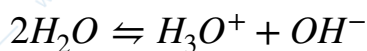
Costante di equilibrio acida  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Per gli elettroliti forti, la concentrazione analitica e la molarità all'equilibrio si eguagliano

Per gli elettroliti deboli l'entità della dissociazione dipende dalla costante di equilibrio

### Autoprotolisi dell'acqua



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$PH = -\log[H_3O^+]$$

$$pK_w = PH + POH = 14$$

$$POH = -\log[OH^-]$$

Costanti di dissociazione per le coppie coniugate acido/base  $k_a k_b = k_w$