Analisi quantitativa

Fornisce un'informazione numerica sull'ammontare di una sostanza (ANALITA) contenuta in una quantità misurata di materiale (campione)

Metodi nell'analisi quantitativa

Tutti i metodi dell'analisi quantitativa mettono in relazione una proprietà fisica con la CONCENTRAZIONE (informazione numerica)

Proprietà	Metodi
Peso	gravimetrici
Volume	volumetrici
Potenziale	elettroanalitici
Conducibilità	elettroanalitici
Assorbimento/emissione radiazioni	spettroscopici

Analisi quantitativa

Requisiti dei metodi analitici

- Devono consentire di non avere perdite durante la lavorazione
- La reazione su cui si basano deve andare a completezza portando ad un unico prodotto (K eq molto grande e assenza di reazioni collaterali)

Criteri per la scelta del metodo

- Composizione del campione
- Presenza di interferenze
- Quantità di campione
- Precisione
- Esattezza
- Rapidità
- Convenienza
- Numero di analisi
- Strumentazione disponibile

Analisi quantitativa

SCELTA DEL METODO

↓

INFORMAZIONE NUMERICA

↓

ANALISI DEI DATI

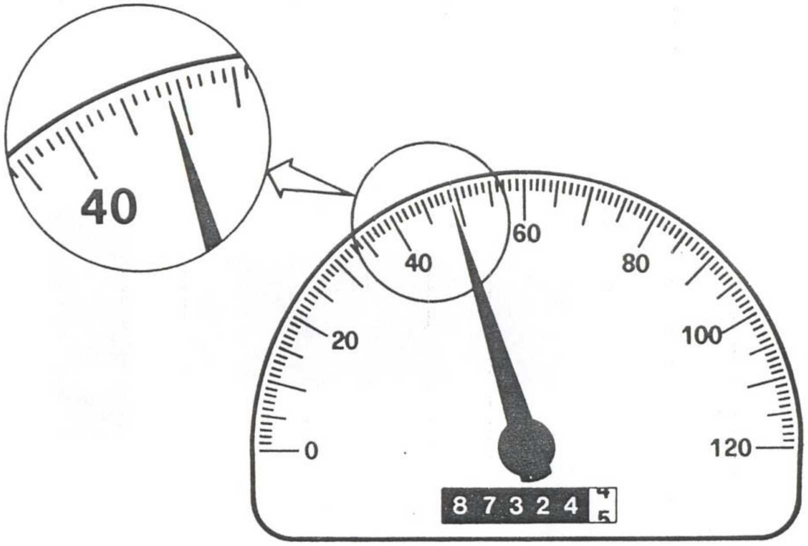
- Cifre significative
- Arrotondamento risultato finale
- Precisione
- Esattezza
- Elaborazione grafica
- Applicazione di metodi numerici

Cifre significative

Il concetto di cifre significative è stato sviluppato per definire l'attendibilità di un valore numerico.

Il numero di cifre significative è dato dal numero di cifre certe più un'ulteriore cifra stimata. SOLO l'ultima cifra alla destra del numero può essere incerta e le sue oscillazioni sono ± 1.

Cosa significa questo?



Osservando il tachimetro possiamo dire con certezza che la velocità è compresa tra 48 e 49 Km/h. Volendo però una stima che arrivi alla prima cifra decimale, qualcuno potrebbe leggere 48,7 e qualcun altro 48,8 Km/h.

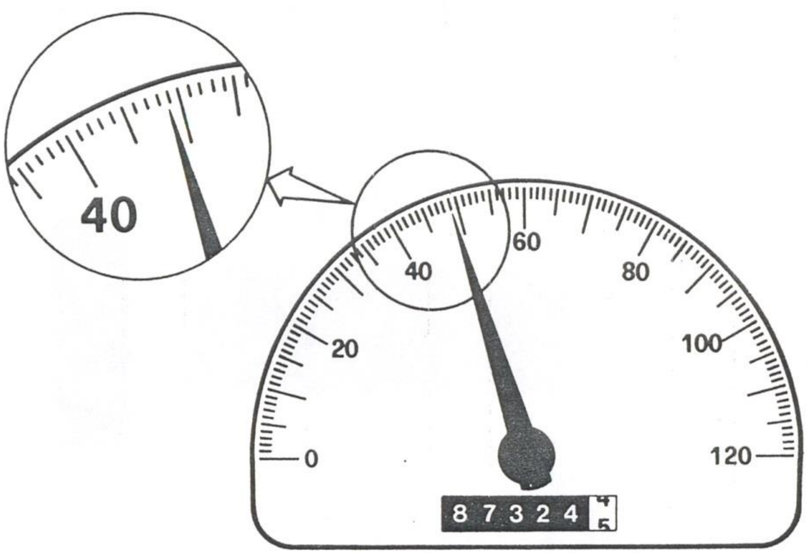
Pertanto, a causa dei **LIMITI di QUESTO strumento**, le prime due cifre sono attendibili (certe) e la terza risulta stimata (incerta). In questo esempio, il numero corretto di cifre significative è tre.

Cifre significative

Il concetto di cifre significative è stato sviluppato per definire l'attendibilità di un valore numerico.

Il numero di cifre significative è dato dal numero di cifre certe più un'ulteriore cifra stimata. SOLO l'ultima cifra alla destra del numero può essere incerta e le sue oscillazioni sono ± 1.

Cosa significa questo?



4	8	7

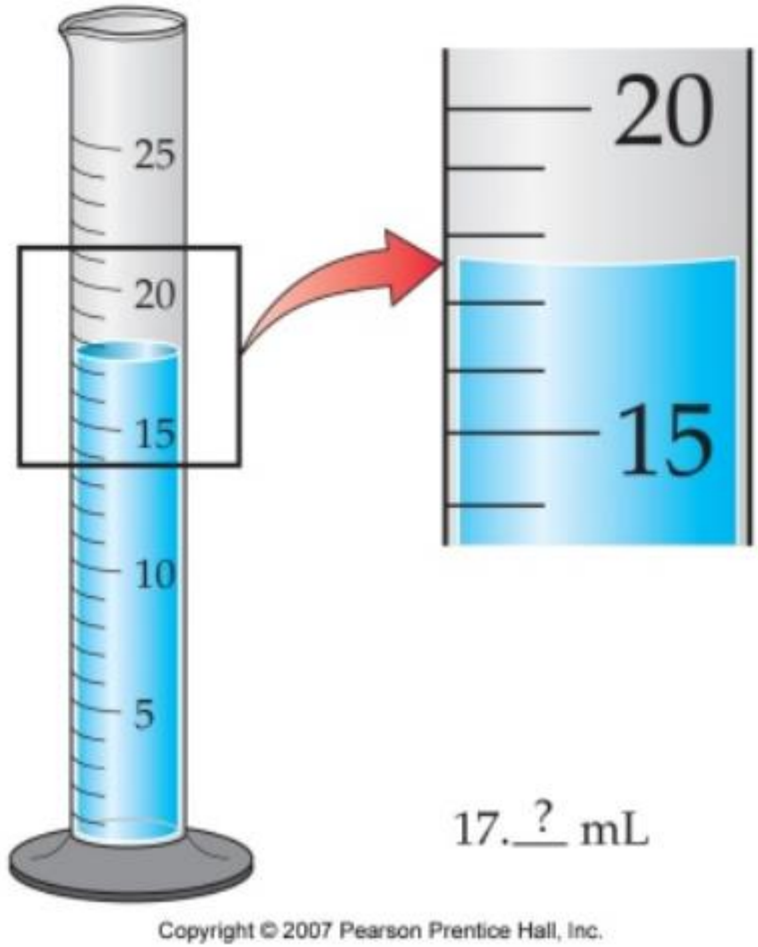
Cifre certe = 2

Cifra incerta = 1 ed una sola

Cifre significative = 3

Infatti, non avrebbe nessun senso affermare che la velocità è di 48,7654… Km/h.

Cifre significative



- Decina certa
- Unità certa
- Decimale incerto

17,5 mL

Cifre certe = 2 **Cifra incerta = 1**

Cifre significative

Regole per determinare il numero di cifre significative

· **Tutti i numeri diversi da zero sono significativi.**
5,4789 Tutte le cifre sono diverse da zero, tutte le cifre sono significative→ 5 cifre significative.

· **Gli zeri tra cifre diverse da zero sono significativi.**
2,00008 Tutti gli zeri in questo numero sono significativi→ 6 cifre significative.

· **Gli zeri alla fine di un numero sono significativi se il numero contiene un decimale.**
45,00 Gli zeri in questo numero sono significativi →4 cifre significative.

· **Gli zeri alla fine di un numero sono significativi se al suo posto è presente un punto decimale.**
12000, Gli zeri in questo numero sono significativi →5 cifre significative.

Cifre significative

Regole per determinare il numero di cifre significative

· Gli zeri alla fine di un numero sono insignificanti se il numero non contiene un punto decimale.
3400 Gli zeri alla fine del numero non sono significativi: il numero non contiene un punto decimale → 2 cifre significative.

· Gli zeri a sinistra della prima cifra diversa da zero dopo un punto decimale non sono significativi.
0,000076 Gli zeri in questo numero non sono significativi → 2 cifre significative.

· Gli zeri dopo la prima cifra diversa da zero dopo un punto decimale sono significativi.
0,0005600 I primi 3 zeri non sono significativi, gli ultimi 2 zeri lo sono → 4 cifre significative.

Cifre significative nei calcoli numerici

Lo stesso criterio va applicato quando si perviene ad un NUMERO in seguito ad operazioni aritmetiche.

I termini costanti (**numeri esatti**) non concorrono nella determinazione delle cifre significative.

Per esempio, poiché la massa molare del ^{12}C è esattamente 12,0107 g/mol, il risultato dell'operazione:

82,54 g/12,0107 g/mol = 6,872 mol

deve contenere **4 cifre significative**.

Cifre significative nei calcoli numerici

Lo stesso criterio va applicato quando si perviene ad un NUMERO in seguito ad operazioni aritmetiche.

SOMME e SOTTRAZIONI

In generale, il numero di cifre significative del risultato corrisponde al numero di cifre significative dell'addendo con minor cifre significative.

3	,	4			+			2 c.s.
2	,	0	0	1	+			4 c.s.
1	,	1	1		=			3 c.s.
6	,	5	1	1		→	6 , 5	2 c.s.

In questo esempio infatti, il primo addendo comporta incertezza a livello della prima cifra decimale. Non essendo lecito introdurre più di UNA cifra incerta, il risultato finale viene arrotondato comprendendo solo la prima cifra incerta.

Cifre significative nei calcoli numerici

SOMME e SOTTRAZIONI (continua)

Più correttamente, se gli operandi sono noti con precisione diversa, l'arrotondamento va eseguito in modo che nel risultato compaia SOLO la prima cifra incerta a prescindere dal numero di cifre significative di addendi e risultato.

9,1 +		2 c.s.
100,035 =		6 c.s.
109,135	→ 109,1 ?	4 c.s.

In pratica, il risultato di una somma o sottrazione avrà alla destra della virgola tante cifre quante se ne trovano nel termine che ne ha meno.

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI

In generale, si opera come nel caso di somme e sottrazioni. Quindi il risultato verrà arrotondato al più piccolo numero di cifre significative dei fattori.

$$\underbrace{24}_{\text{2 c.s.}} * \underbrace{0,402}_{\text{3 c.s.}} = 9,648 \quad \rightarrow \quad \underbrace{9,6}_{\text{2 c.s.}} \quad \text{(corretto)}$$

Anche in questo caso, più correttamente, bisogna valutare le incertezze RELATIVE di ciascun termine ed attribuire al risultato una incertezza relativa NON superiore a quella del fattore meno preciso. Infatti, nel seguente esempio, l'applicazione della regola generale enunciata prima porterebbe ad un risultato errato.

$$\underbrace{24}_{\text{2 c.s.}} * \underbrace{0,452}_{\text{3 c.s.}} = 10,848 \quad \rightarrow \quad \underbrace{11}_{\text{2 c.s.}} \quad \text{(errato)}$$

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

$$\underbrace{24}_{2\ c.s.} * \underbrace{0{,}452}_{3\ c.s.} = 10{,}848 \quad \rightarrow \quad \underbrace{11}_{2\ c.s.} \quad \textbf{(errato)}$$

Valutiamo le incertezze relative di tutti i termini (oscillazione di 1 unità dell'ultima cifra):

1 unità su **24** = 1/24 = 0,0417

1 unità su **452** = 1/452 = 0,00221

fattori

1 unità su **11** = 1/11 = 0,0909 **risultato errato**

0,0417 < 0,0909

Arrotondando il prodotto allo stesso numero di cifre significative del fattore che ne ha meno, al risultato viene attribuita un'incertezza relativa (0,0909) **superiore** a quella del fattore meno preciso (0,0417).

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

Il risultato dovrà quindi avere una cifra significativa in più a cui corrisponde un'incertezza relativa (0,00926) inferiore a quella del fattore meno preciso:

$$\underbrace{24}_{\text{2 c.s.}} * \underbrace{0,452}_{\text{3 c.s.}} = 10,848 \quad \rightarrow \quad \underbrace{10,8}_{\text{3 c.s.}} \quad \textbf{(corretto)}$$

1 unità su **24** = 1/24 = 0,0417
1 unità su **452** = 1/452 = 0,00221 } **fattori**

1 unità su **108** = 1/108 = 0,00926 **risultato corretto**

0,0417 > 0,00926

NON è possibile introdurre (aumentare) l'incertezza in un risultato in seguito ad operazioni matematiche, ma questa deriva SEMPRE e SOLO da limiti strumentali.

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

Rivediamo il primo esempio

$$\underbrace{24}_{\text{2 c.s.}} * \underbrace{0{,}402}_{\text{3 c.s.}} = 9{,}648 \quad \rightarrow \quad \underbrace{9{,}6}_{\text{2 c.s.}} \quad \textbf{(corretto)}$$

1 unità su **24** = 1/24 = 0,0417

1 unità su **402** = 1/402 = 0,00249

fattori

1 unità su **96** = 1/96 = 0,0104 **risultato corretto**

0,0417 > 0,0104

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

In PRATICA senza dover valutare le incertezze relative di tutti i termini, si procede nel seguente modo:

1 si eseguono tutte le operazioni

2 si arrotonda il risultato finale al numero di cifre significative del fattore che ne ha meno

3 si confronta il valore del risultato con quello del fattore che ha meno cifre significative (SENZA tener conto della virgola)

4 se questo valore è più GRANDE il risultato è corretto, se è più PICCOLO si aggiunge una cifra significativa.

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

In PRATICA senza dover valutare le incertezze relative di tutti i termini, si procede nel seguente modo:

1 si eseguono tutte le operazioni: **24 * 4,02 / 100,0 = 0,9648 (calcolo)**

2 c.s. 3 c.s. 4 c.s.

2 si arrotonda il risultato finale al numero di cifre significative del fattore che ne ha meno: **0,9648 → 0,96 (arrotondamento)**

3 si confronta il valore del risultato con quello del fattore che ha meno cifre significative (SENZA tener conto della virgola):

96 > 24 (confronto)

4 se questo valore è più GRANDE il risultato è corretto, se è più PICCOLO si aggiunge una cifra significativa:

Risultato CORRETTO

Cifre significative nei calcoli numerici

MOLTIPLICAZIONI E DIVISIONI (continua)

In PRATICA senza dover valutare le incertezze relative di tutti i termini, si procede nel seguente modo:

1 si eseguono tutte le operazioni: **24 * 4,52 / 100,0 = 1,0848 (calcolo)**

2 c.s. 3 c.s. 4 c.s.

2 si arrotonda il risultato finale al numero di cifre significative del fattore che ne ha meno: **1,0848 → 1,1 (arrotondamento)**

3 si confronta il valore del risultato con quello del fattore che ha meno cifre significative (SENZA tener conto della virgola):

11 < 24 (confronto)

4 se questo valore è più GRANDE il risultato è corretto, se è più PICCOLO si aggiunge una cifra significativa:

Risultato ERRATO, si aggiunge una cifra **1,08 → 108 > 24 Ris. CORRETTO**

Cifre significative nei calcoli numerici

LOGARITMI e ANTILOGARITMI

Il logaritmo ha tante **cifre decimali** significative quante sono le cifre significative dell'argomento (l'informazione è contenuta esclusivamente nella mantissa che avrà quindi il numero di cifre significative del numero originale). Prendere tante cifre a destra del punto decimale quante sono le cifre significative del numero originale.

y = log x

x = 4,38

y = 0,**641** (3 cifre decimali quante sono le cifre significative di x = **4,38**)

x = 43800

y = 4,**641** (3 cifre decimali quante sono le cifre significative di x =**43800**)

x = 0,438

y = -0,**358** (3 cifre decimali quante sono le cifre significative di x = **0,438**)

x = 0,000438

y = -3,**358** (3 cifre decimali quante sono le cifre significative di x = **0,000438**)

Cifre significative nei calcoli numerici

ARROTONDAMENTO

L’**arrotondamento** non è un troncamento! Consiste nel conservare le cifre significative scartando le cifre non significative.

L’arrotondamento NON sempre è un troncamento!

L’ultima cifra conservata:

- va aumentata di 1 unità se la prima cifra scartata è > 5;
- rimane invariata se la prima cifra scartata è < 5;
- viene arrotondata al più vicino **numero pari** se la prima cifra scartata è = 5.

Cifre significative nei calcoli numerici

ARROTONDAMENTO

Esempi (in **verde** le cifre significative, in **blu** la cifre "extra", in **rosso** le cifre da ignorare)

- Arrotondare **12,5364** a 3 cifre significative

12,5364

Il risultato dell'arrotondamento: **12,5**

- Arrotondare **12,5776** a 3 cifre significative

12,5776

Il risultato dell'arrotondamento: **12,6**

- Arrotondare **1,5556** a 3 cifre significative

1,5556

Il risultato dell'arrotondamento:**1,56**

- Arrotondare **1,25001** a 2 cifre significative

1,25001

Il risultato dell'arrotondamento:**1,2**

Precisione ed Esattezza

PRECISIONE

La PRECISIONE è riferibile

1) al numero di cifre significative con le quali è rappresentata una data quantità o
2) alla DISPERSIONE dei valori di una data grandezza (ottenuti nelle medesime condizioni).

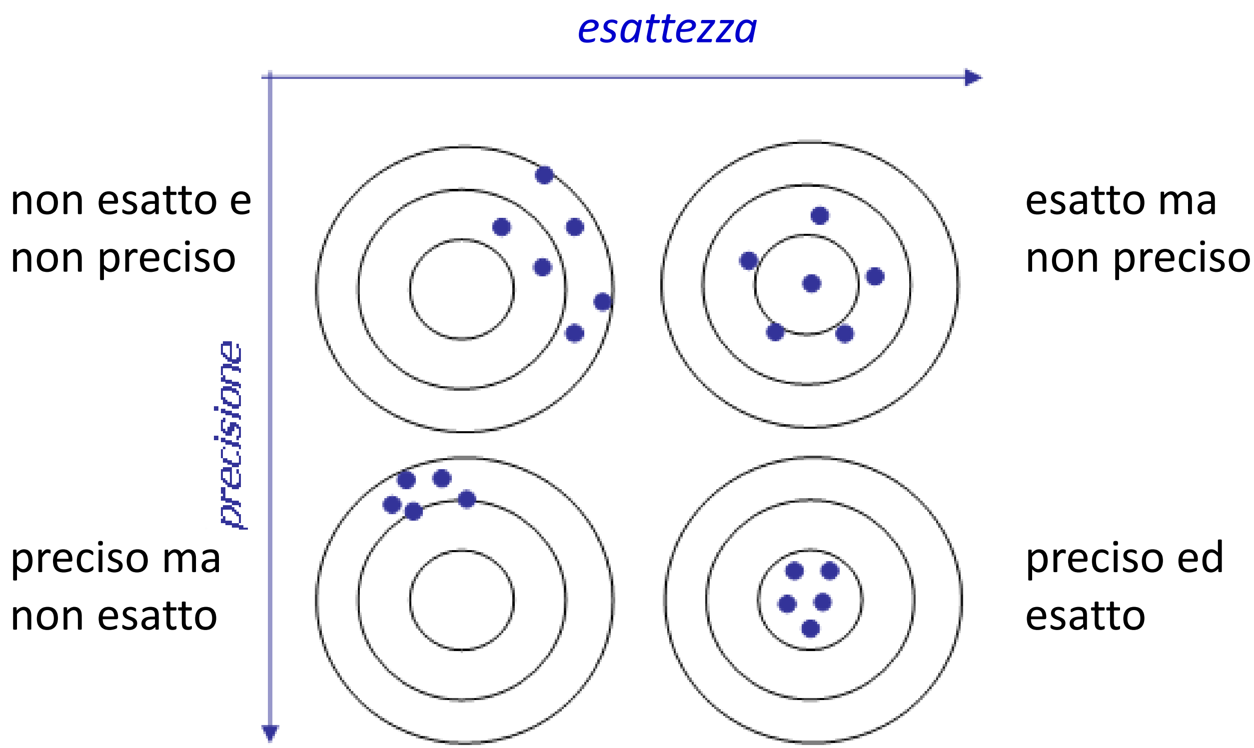
Dal punto di vista statistico è il secondo significato ad assumere particolare rilievo ed in questo senso PRECISIONE è sinonimo di RIPETIBILITÀ, RIPRODUCIBILITÀ. Rappresenta quindi una valutazione dell'accordo tra risultati ottenuti nelle stesse condizioni.

ESATTEZZA

L'ESATTEZZA si riferisce alla vicinanza di un insieme di misure (espresse in termini di media) al valore vero, noto o presunto che sia.

Precisione ed Esattezza

I metodi analitici devono essere sufficientemente accurati per dare una risposta corretta ed essere sufficientemente precisi da permettere una predizione adeguata.



Precisione ed Esattezza

La **precisione** di un set di dati può essere determinata con una semplice ripetizione della misura sperimentale (sempre nelle stesse condizioni).

L'**esattezza** è la bontà dell'accordo tra il risultato, x_i, o il valore medio dei risultati di un'analisi, ed il valore vero o accettato come vero.

La precisione di una serie di dati replicati può venir espressa in termini di:

- deviazione dalla media
- deviazione standard
- varianza
- coefficiente di variazione

Precisione

Deviazione dalla media

La deviazione dalla media è lo scarto, in valore assoluto, di ogni singola misura dalla media. È un criterio relativo e soggettivo di precisione.

Media $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$ Scarto $d_i = |x_i - \bar{x}|$

	X_i	scarto
1	2.20	**0.00**
2	2.10	**0.10**
3	2.00	**0.20**
4	2.30	**0.10**
5	2.40	**0.20**
media	**2.20**	

Le misure 2 e 4 sono più precise delle misure 3 e 5 (criterio relativo). Non appare inoltre nessun criterio oggettivo per determinare se una misura è precisa: tutte le misure sono precise? è precisa solo la misura 1? sono precise le misure 1, 2 e 4 ed imprecise le misure 3 e 5?

Precisione

Deviazione standard

La deviazione standard è una misura della dispersione dei dati: tanto più piccolo è il valore della deviazione standard tanto più raggruppati saranno i dati e viceversa.

La deviazione standard del campione è definita come:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

	X_i	scarto
1	2.20	0.00
2	2.10	0.10
3	2.00	0.20
4	2.30	0.10
5	2.40	0.20
media	2.20	
s	**0.16**	

La deviazione standard è più significativa della deviazione dalla media: vengono considerate precise le misure comprese nell'intervallo media ± deviazione standard (criterio oggettivo).

$$\bar{x} - s < x_i < \bar{x} + s$$

Quindi nell'esempio precedente sono precise solo le misure 1, 2 e 4.

Precisione

[Deviazione standard (continua)]

Varianza

La varianza è il quadrato della deviazione standard

Coefficiente di variazione

Il coefficiente di variazione è definito come rapporto percentuale tra la deviazione standard e la media.

$$\boxed{CV = s / \bar{x} * 100}$$

È riconducibile all'errore relativo percentuale in quanto è il rapporto tra una misura dello scarto (**errore**, s) ed una stima del valore esatto (**media**).

Poiché tiene conto dell'entità della misura, è più significativo rispetto le grandezza precedenti nel descrivere la dispersione dei dati relativi ad una misura.

	X_i
1	2.20
2	2.10
3	2.00
4	2.30
5	2.40
media	2.20
s	0.16
CV	7.3%

	X_i
1	1.20
2	1.10
3	1.00
4	1.30
5	1.40
media	1.20
s	0.16
CV	13.3%

Errori

ERRORE ASSOLUTO ed **ERRORE RELATIVO**

L'**ERRORE ASSOLUTO** è la differenza tra il valore osservato (sperimentale) ed il valore vero (accettato).

$$E_{assoluto} = x_{osservato} - x_{vero}$$

L'**ERRORE RELATIVO** è il rapporto percentuale tra l'errore assoluto ed il valore vero.

$$E_{relativo\%} = E_{assoluto} / x_{vero\%} = \left(x_{osservato} - x_{vero}\right) / x_{vero\%}$$

L'errore relativo una quantità più utile rispetto l'errore assoluto:

X_{oss}	X_{vero}	E_{ass}	$E_{\%}$
99.99 m	100 m	**1 cm**	**0,01 %**
9 cm	10 cm	**1 cm**	**10 %**

ERRORI nei dati sperimentali

Ogni misura sperimentale è affetta da errore!

L'errore indica LA DIFFERENZA TRA IL VALORE "VERO" ED IL RISULTATO SPERIMENTALE.

La precisione di un set di dati viene facilmente determinata replicando le misure nelle stesse condizioni sperimentali.

Per determinare l’esattezza, bisogna conoscere il valore vero che di solito rappresenta proprio l’incognita del problema analitico.

errore **CASUALE o ACCIDENTALE:** influenza la precisione

errore **SISTEMATICO:** influenza l’esattezza

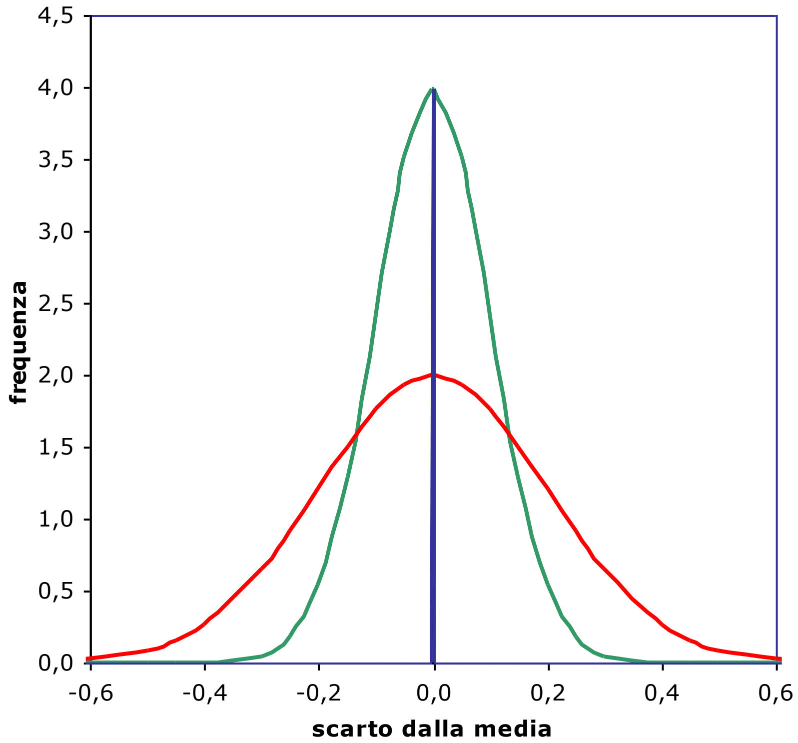
ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali

Gli ERRORI CASUALI, sempre presenti, provocano una fluttuazione “casuale” dei dati intorno al valore medio della serie (in assenza di errore sistematico ed assumendo che il valore vero coincida con la media).

Rappresentano quindi una misura di dispersione del dato che ne riflette la PRECISIONE.

La frequenza con cui si ottengono dati affetti da un determinato errore accidentale (espresso come deviazione dalla media) è rappresentabile da un grafico noto come “curva Gaussiana” o curva normale di distribuzione.



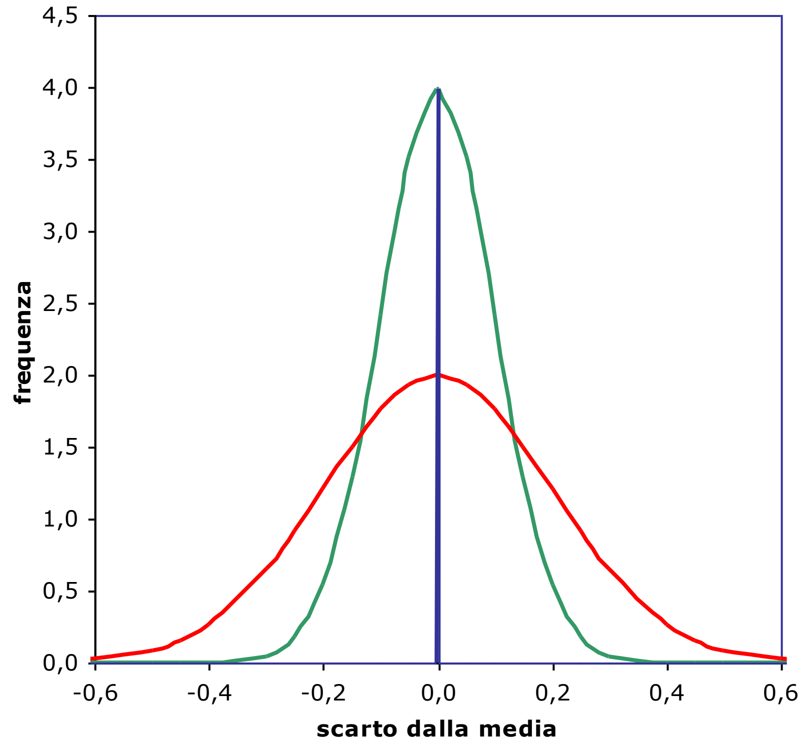
ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali (continua)

L'equazione matematica che descrive la curva è una funzione della media (μ) e della deviazione standard (σ) della popolazione:

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad y_{\max} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

L'altezza della curva – e quindi la forma più o meno "affilata" – è inversamente proporzionale alla deviazione standard.

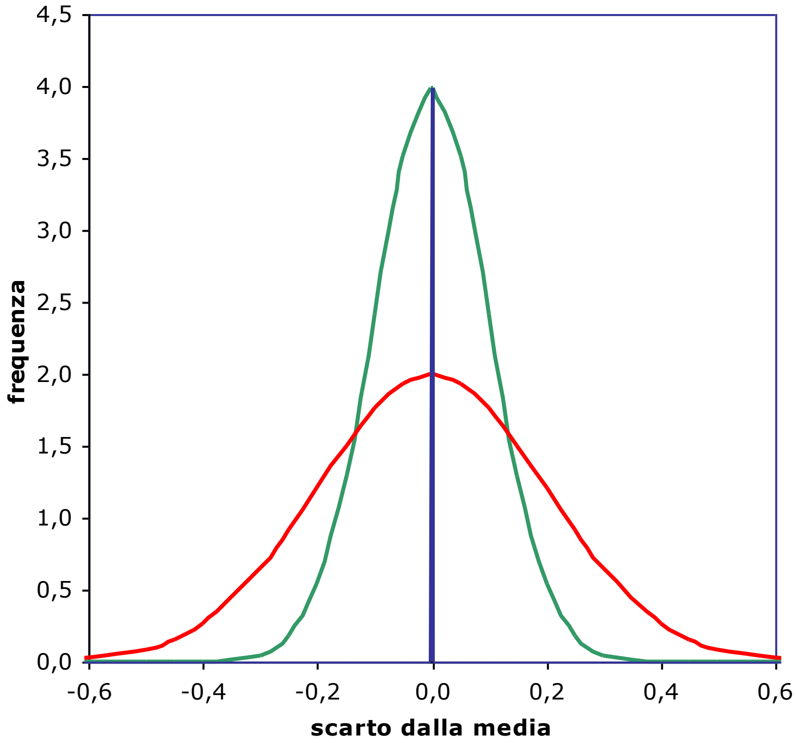


ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali (continua)

La curva ha le seguenti proprietà:

- la media si trova nel punto centrale: l'errore = 0 è il più frequente,
- è simmetrica: errori positivi sono ugualmente probabili di errori negativi,
- si verifica una decrescita esponenziale all'aumentare dello scarto: errori piccoli sono più probabili di errori grandi.

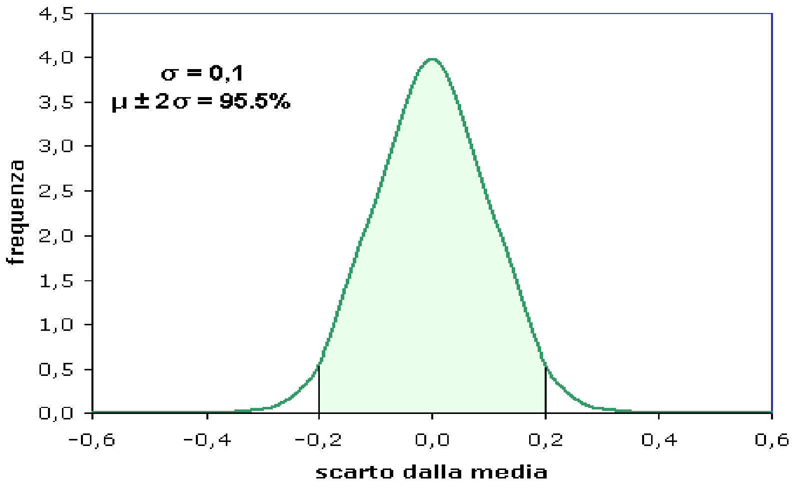


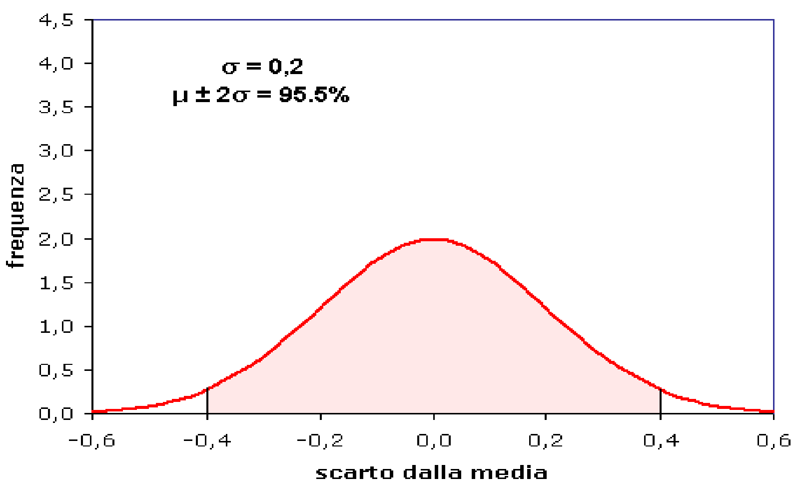
ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali (continua)

La probabilità di ottenere un dato tra -∞ e + ∞ vale la certezza (integrale normalizzato a 1).
Inoltre, la probabilità di ottenere misure in un intervallo:

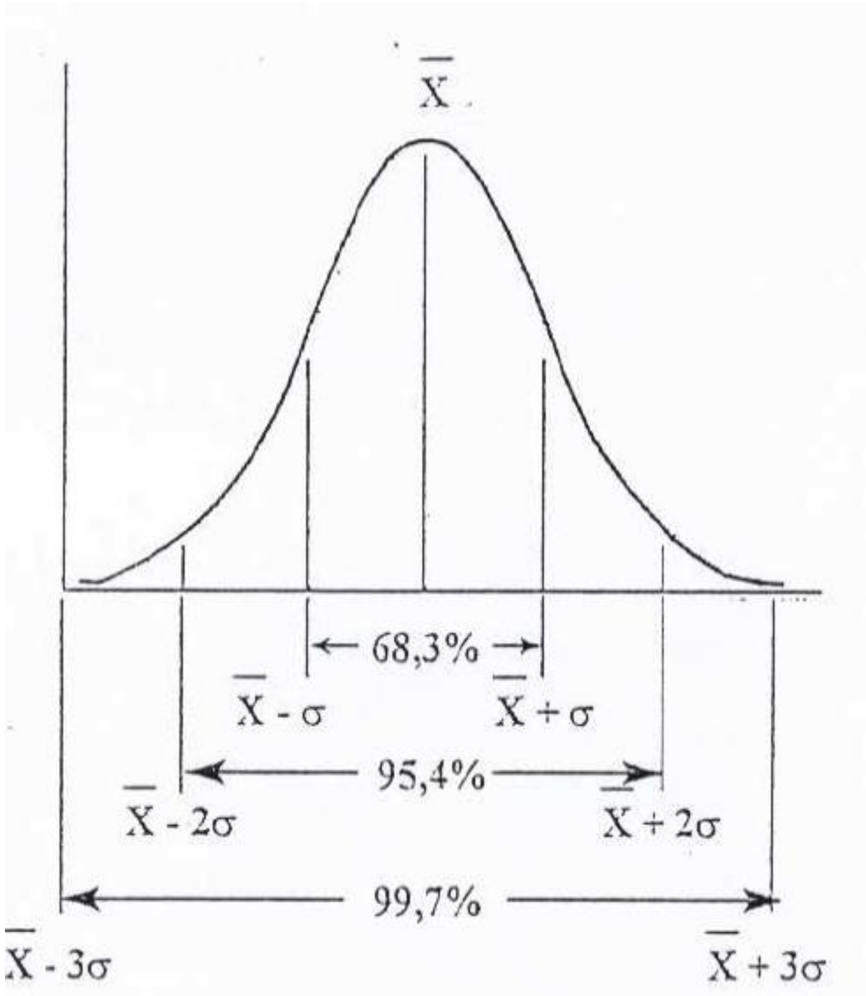
$\mu \pm 1\,\sigma$	è del	68.3%;
$\mu \pm 2\,\sigma$	è del	95.5%;
$\mu \pm 3\,\sigma$	è del	99.7%.

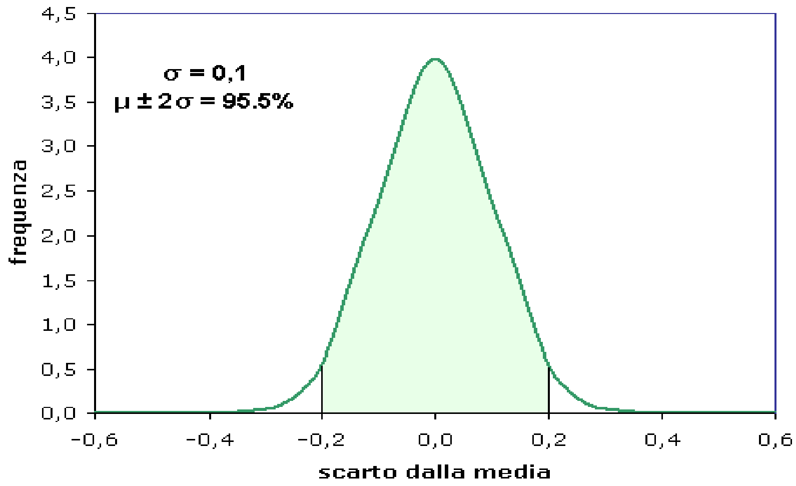


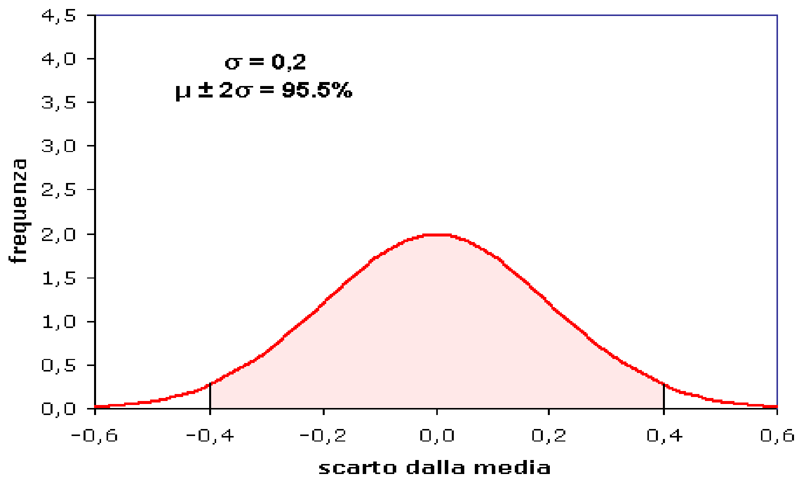


ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali (continua)



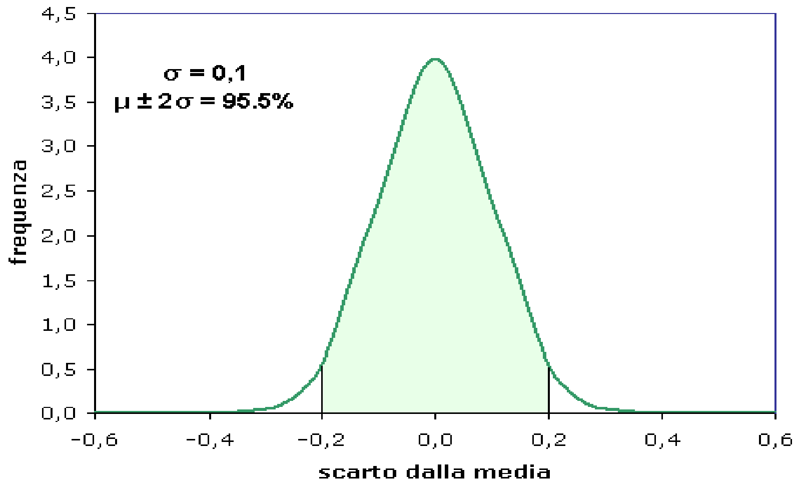


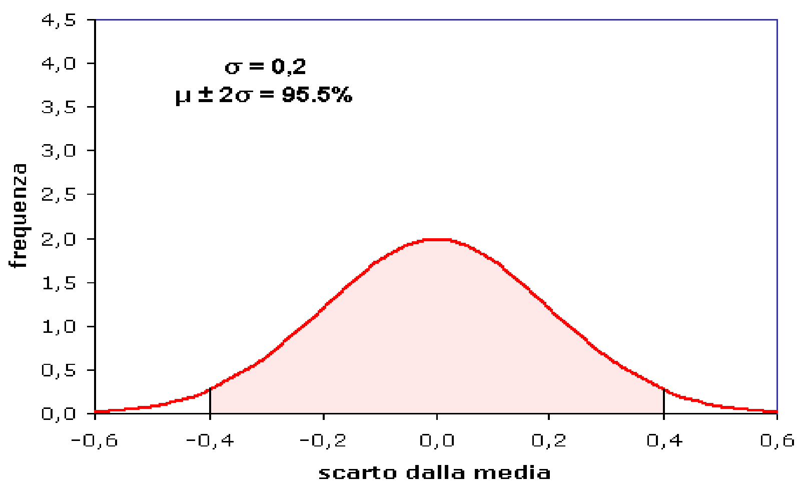


ERRORI nei dati sperimentali

Errori casuali (continua)

Si può quindi concludere che sono da preferire i metodi caratterizzati da maggior precisione (minor deviazione standard) che danno origine a un set di misure per le quali è maggiore la probabilità di avere errori accidentali PICCOLI (raggruppamento vicino alla media).





ERRORI nei dati sperimentali

Errori sistematici

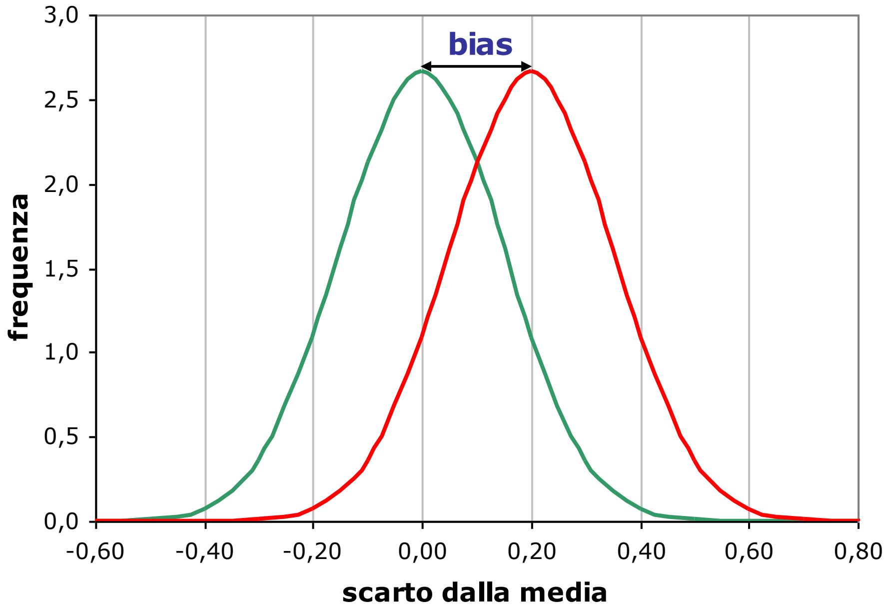
Gli ERRORI SISTEMATICI sono sempre dello stesso segno e provocano un errore positivo (o negativo): la media di un set di misure replicate sarà maggiore (o minore) rispetto al valore vero.

In questo esempio, a parità di deviazione standard, la curva rossa è affetta da un errore sistematico (bias) positivo (+ 0,2 rispetto il valor vero).

Gli errori sistematici hanno quindi un valore definito, una causa determinabile e, per misure eseguite nello stesso modo, sono dello stesso ordine di grandezza.

Sono dovuti essenzialmente a:

- errori strumentali
- errori di metodo
- errori personali



ERRORI nei dati sperimentali

Errori sistematici (continua)

Assumono importanza diversa se sono:

- errori proporzionali: dipendono dall'entità della grandezza presa in esame (determinano diversi valori di errore assoluto, ma lo stesso valore di errore relativo);

- errori costanti: hanno sempre lo stesso valore (stesso errore assoluto) ma diventano più rilevanti per misure più piccole (diverso errore relativo).

ERRORI nei dati sperimentali

Errori sistematici (continua)

Esempi

Errori proporzionali: determinazione della quantità di un componente per pesata di un campione cha ha il 10% di impurezze.

Pesata campione ($X_{oss.}$)	Q.tà componente (X_{vero})	Errore ass	Errore rel %
1 g	0,9 g	0,1 g	**10 %**
10 g	9 g	1 g	**10 %**
100 g	90 g	10 g	**10 %**
1000 g	900 g	100 g	**10 %**

Errori costanti: determinazione della quantità di un componente per pesata con una bilancia starata (dove lo 0 corrisponde a + 10 g).

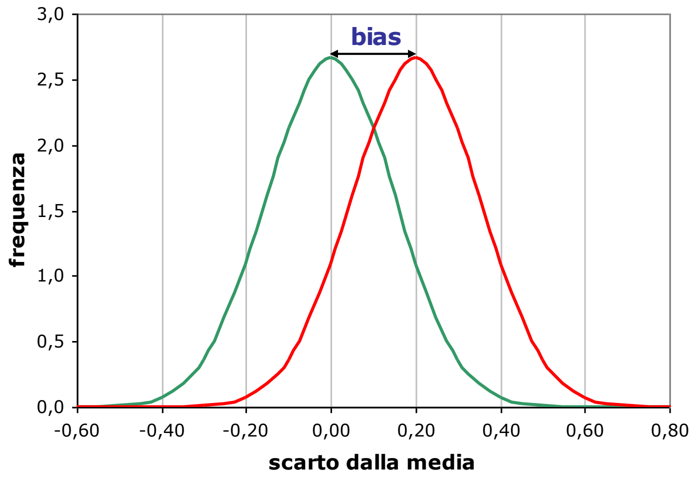
Pesata campione ($X_{oss.}$)	Q.tà componente (X_{vero})	Errore ass	Errore rel %
20 g	10 g	10 g	**100 %**
110 g	100 g	10 g	**10 %**
510 g	500 g	10 g	**5 %**
1010 g	1000 g	10 g	**1 %**

ERRORI nei dati sperimentali

Errori sistematici ed accidentali

In conclusione:

Gli **errori sistematici** influiscono sull'**esattezza** della misura portando ad una errata stima del valore vero



Gli **errori accidentali** influiscono sulla **precisione** del metodo e possono essere eliminati aumentando il numero di misure