

# CHIMICA ANALITICA

## II LEZIONE – STATISTICA

AA 2021-2022

Prof. Manuel Sergi ([msergi@unite.it](mailto:msergi@unite.it))

# Precisione e Accuratezza

I termini *precisione* e *accuratezza* sono messi in relazione con gli errori casuali e sistematici.

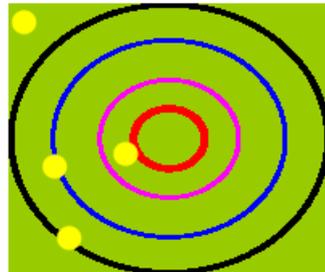
- Una misura è tanto più *precisa* quanto più i singoli valori misurati in condizioni di *ripetibilità* si concentrano intorno alla media della serie di misure effettuate.
  - La variabilità dei risultati viene quantificata nella deviazione standard.
  - Si preferisce quantificare la precisione con il coefficiente di variazione, in genere espresso in percentuale.
- L'*accuratezza* esprime invece l'assenza di errori sistematici nella misura:
  - una misura è tanto più accurata quanto più la media delle misure si approssima al valore vero della grandezza.
  - Anche l'accuratezza è spesso espressa come rapporto fra l'errore sistematico e il valore della grandezza.

**Precisione:** bontà dell'accordo tra i risultati di misurazioni successive.

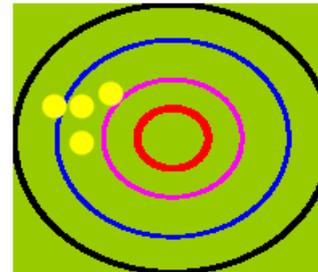
**Esattezza\*:** bontà dell'accordo tra il risultato,  $x_i$ , o il valore medio dei risultati di un'analisi, ed il valore vero o supposto tale,  $x_t$ .

Gli errori possono essere **errori casuali** o **errori sistematici**. Quelli casuali influenzano la precisione, quelli sistematici l'esattezza. Gli errori casuali influenzano la precisione, quelli sistematici l'esattezza.

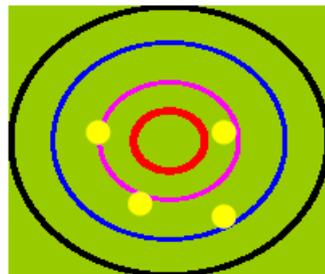
Né esatto  
né  
preciso



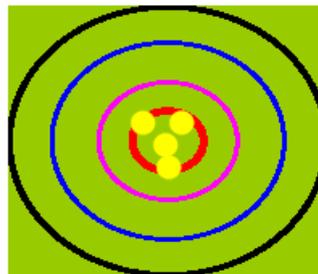
Non  
esatto  
ma  
preciso



Esatto ma  
non  
preciso



Esatto e  
preciso



influiscono sulla



Errori che portano ad una sovrastima  
(o sottostima) del valore vero:  
errori **sistematici**

**accuratezza** della misura:  
capacità di dare una risposta vicina al  
valore vero.

influiscono sulla



Errori che portano a stime in  
parte superiori in parte inferiori  
al valore vero:  
errori **casuali**

**precisione** della misura:  
**ripetibilità**  
(nello stesso esperimento)  
**riproducibilità**  
(in esperimenti diversi)

Gli errori sistematici e casuali possono verificarsi indipendentemente, ed essere associati a diversi stadi dell'esperimento.

**Gli errori sistematici dipendono da cause che agiscono secondo leggi definite.**

- Errori metodologici  
(effetti di umidità e temperatura sulla pesata, effetti di svuotamento dello strumento di analisi volumetrica, errori di indicatore,.....)
- Errori legati all'accuratezza dello strumento (tolleranza ammessa nella calibrazione degli strumenti)
- Errori umani sistematici (astigmatismo, daltonismo,.....)

## ERRORI SISTEMATICI

Gli errori *sistematici*, o *bias*, sono errori che possono essere individuati e quindi devono essere corretti.

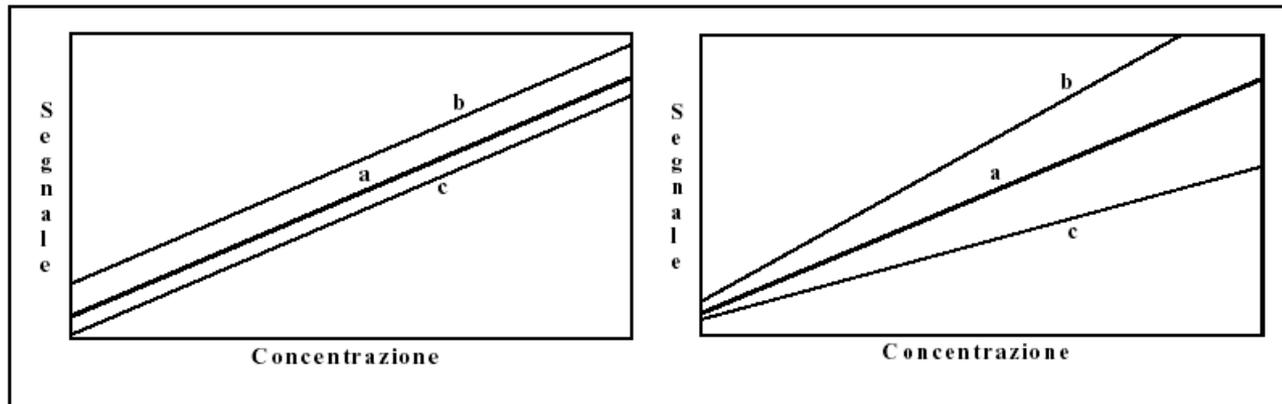
Gli errori *sistematici strumentali* sono dovuti a inesatta calibrazione o utilizzazione impropria della vetreria e degli strumenti di misura, all'uso di strumenti non idonei, ecc.

Gli errori *sistematici di metodo* sono dovuti a un comportamento non ideale di reattivi e reazioni, o all'uso di condizioni sperimentali non idonee (formazione di composti più o meno solubili del previsto, tempi di calcinazione inadeguati, ecc).

Gli errori *sistematici personali* sono dovuti a distrazione o ignoranza della corretta procedura (bolle d'aria nel beccuccio della buretta, errori di parallasse ecc.). Gli errori sistematici personali sono talvolta connessi a difetti fisici o a veri e propri pregiudizi inconsci (tendenza a terminare la titolazione dopo aver aggiunto un volume il più possibile confrontabile con quello ottenuto in titolazioni precedenti, oppure calcolato teoricamente, ecc.).

$$\text{bias} = \mu - x_t$$

Gli errori *sistematici* possono essere *costanti* o *proporzionali*.



### Effetto di errori sistematici costanti e proporzionali (positivi e negativi) sulla curva di calibrazione

Errori sistematici costanti: bias negativo dovuto a perdite per solubilità in gravimetria, bias positivo dovuto ad assorbimenti estranei in spettrofotometria, ecc.

Errori sistematici proporzionali: bias negativo dovuto a perdite di analita in seguito a estrazioni non efficienti, ecc.

## Gli errori sistematici possono essere identificati ed annullati mediante

- analisi di campioni standard, se disponibili;
- analisi del campione mediante un metodo indipendente, ovvero che prevede l'utilizzo di strumentazione di provata affidabilità o di riferimento;
- analisi del *bianco*, cioè di una soluzione contenente tutti i componenti presenti nel campione in esame eccetto l'analita di interesse; il bianco ideale è costituito dalla stessa matrice in cui è contenuto l'analita di interesse; l'analisi del bianco nelle titolazioni volumetriche consente, per esempio, di correggere l'errore connesso al volume di titolante necessario per far virare l'indicatore colorimetrico stesso;
- analisi di campioni contenenti un diverso ammontare della variabile misurata (per es. si pensi alla perdita connessa alla solubilità durante il lavaggio con volumi diversi di acque di lavaggio).

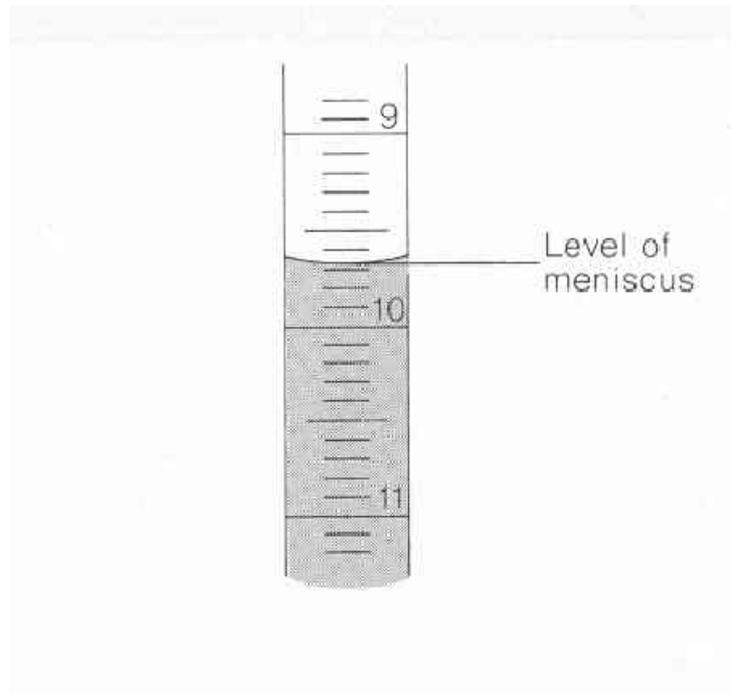
Gli errori **casuali** dipendono da numerose cause, legate al modo col quale viene effettuata la misura, che agiscono di volta in volta in modo diverso.

Es.: lettura di una misura da una scala graduata

buretta  
con sensibilità = 0.1 ml

Lettura: 9.68 ml.

La stima a livello di 0.01 ml (1/10 della sensibilità dello strumento) e' soggetta ad errore.



**Non possono venire eliminati. E' possibile minimizzarli, mediante un utilizzo accurato della tecnica di misura, misurarli e valutare il loro significato mediante analisi statistica su misure ripetute.**

## ERRORI CASUALI

Gli *errori casuali* (detti anche *indeterminati* o "random" in lingua inglese), causano una dispersione più o meno simmetrica dei dati intorno al valore medio.

Essi sono legati a fluttuazioni indefinite di una miriade di parametri sperimentali, quali temperatura, pH, pressione, umidità, punto d'arresto di una titolazione, forza ionica, ecc. oltre che alle tolleranze dei pesi delle bilance e della vetreria utilizzata per la misurazione di volumi e alle incertezze dei valori desunti dagli strumenti di misura.

Queste fluttuazioni avvengono anche cercando di lavorare con la massima cura.

Gli errori casuali non possono essere eliminati, anche se possono essere ridotti operando con cura.

### Si definiscono:

**campione** = l'insieme delle misure in esame

**popolazione** = l'insieme di tutte le possibili misure

$\bar{X}$  = la media del campione

$\mu$  = la media della popolazione

$s$  = la deviazione standard del campione

$\sigma$  = la deviazione standard della popolazione

La distribuzione del campione è rappresentabile in modo discreto (istogramma).

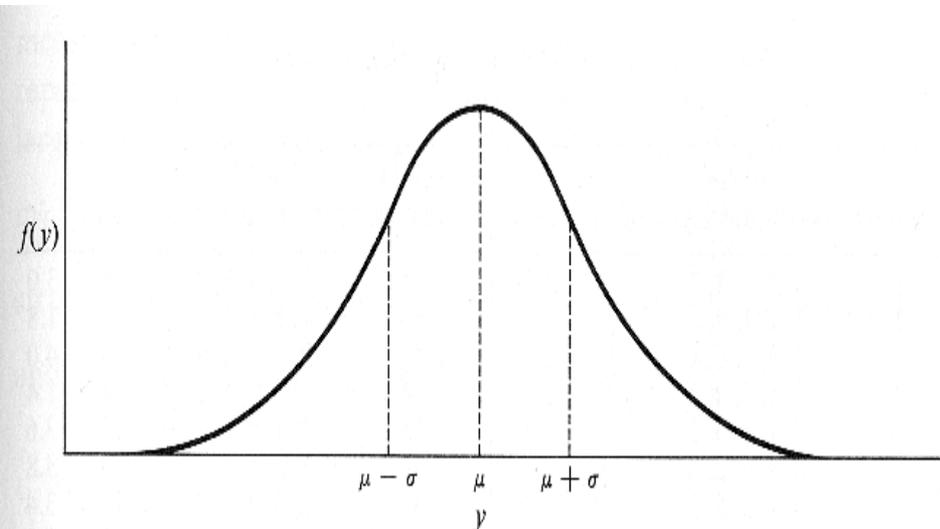
La distribuzione della popolazione è rappresentabile con una curva continua (curva normale o Gaussiana).

# La Funzione Gaussiana

- **Una funzione gaussiana** è una funzione della seguente forma:

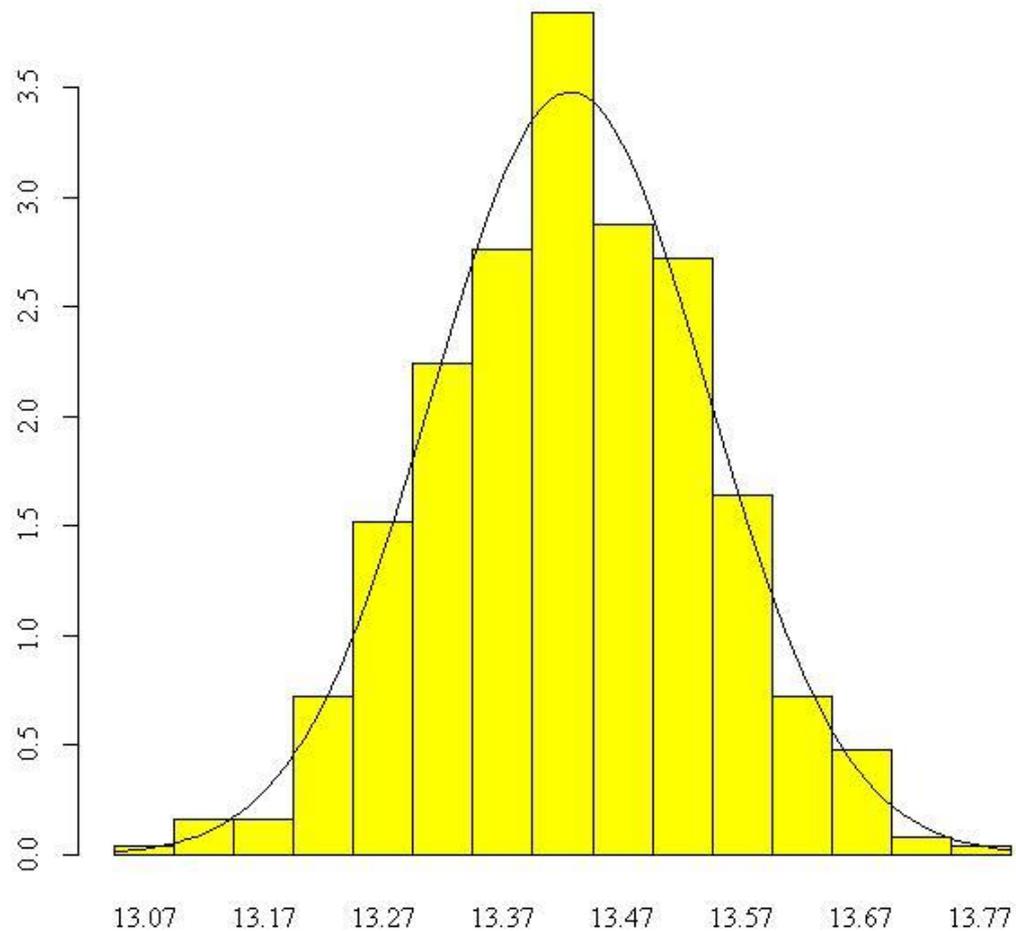
$$f(x) = ae^{-(x-b)^2/c^2}$$

$$f(y) = \frac{e^{-\frac{(y-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (-\infty < y < \infty),$$



dove  $\mu$  e  $\sigma$  rappresentano la popolazione media e lo scarto quadratico medio (o deviazione standard). L'equazione della funzione di densità è costruita in modo tale che l'area sottesa alla curva rappresenti la probabilità. Perciò, l'area totale è uguale a 1.

# La distribuzione normale



# La deviazione standard

La **deviazione standard** o **scarto quadratico medio** è una misura della variabilità di una variabile casuale ed ha la stessa unità di misura dei valori osservati.

In pratica misura la dispersione dei dati intorno al valore atteso.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

dove  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$  è la media aritmetica.

# *La deviazione standard*

- Se si conosce solo un campione della popolazione, si sostituisce il fattore  $1 / n$  con  $1 / (n - 1)$ , ottenendo come nuova definizione:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

A partire dalla deviazione standard si definisce anche la **deviazione standard relativa** come il rapporto tra  $\sigma_x$  e la media aritmetica dei valori:

$$\text{RSD} = \sigma_r = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}$$

## Fonti di incertezza

- Incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (Contributo di Categoria A)
- Incertezza di taratura strumentale (Contr. Cat B)
- Incertezza di pesata (Contr. Cat B)
- Incertezza del volume finale (Contr. Cat B)
- Incertezza di preparazione standard interno (Contr. Cat B)
- Incertezza della soluzione di taratura (Contr. Cat B)