

Aspetti particolari dell'applicazione della statistica all'elaborazione dei dati delle esercitazioni di laboratorio

Considerazioni di carattere generale sulle calibrazioni (esercitazioni 1a, 3, 5 e 7)

Ogni volta che si effettua una **calibrazione** è obbligatorio procedere nel modo seguente:

- 1) riportare in tabella tutti i dati acquisiti, **senza mediare i replicati ottenuti ad una certa concentrazione**
- 2) determinare e riportare l'**equazione della retta di calibrazione**
- 3) calcolare e riportare gli intervalli di fiducia per l'intercetta e la pendenza della retta e il valore della deviazione standard sui residui ($s_{y/x}$)
- 4) calcolare i **valori del LOD** con le due equazioni mostrate a lezione
- 5) estrapolare le **concentrazioni del campione incognito o del campione reale**
- 6) valutare se le concentrazioni estrapolate siano superiori ad entrambi i valori del LOD e soltanto in tal caso procedere al calcolo del loro intervallo di fiducia.

1b. Titolazione spettrofotometrica del rame

L'equazione del volume aggiunto al punto equivalente è:

$$V_{pe} = \frac{a' - a''}{b'' - b'}$$

dove a' e a'' sono le intercette, mentre b' e b'' sono le pendenze delle rette di interpolazione dei due tratti lineari delle curve di titolazione.

Ciascuno di tali parametri sarà caratterizzato da una deviazione standard, fornita dal metodo dei minimi quadrati.

La deviazione standard sul volume al punto equivalente sarà ottenuta applicando la legge della propagazione dell'errore (assumendo che le covarianze siano sempre trascurabili):

$$\begin{aligned} s_{V_{pe}} &= \sqrt{s_{a'}^2 \left(\frac{\partial V_{pe}}{\partial a'} \right)^2 + s_{b'}^2 \left(\frac{\partial V_{pe}}{\partial b'} \right)^2 + s_{a''}^2 \left(\frac{\partial V_{pe}}{\partial a''} \right)^2 + s_{b''}^2 \left(\frac{\partial V_{pe}}{\partial b''} \right)^2} = \\ &= \sqrt{s_{a'}^2 \left(\frac{1}{b'' - b'} \right)^2 + s_{b'}^2 \left(\frac{(a' - a'')}{(b'' - b')^2} \right)^2 + s_{a''}^2 \left(\frac{-1}{b'' - b'} \right)^2 + s_{b''}^2 \left(-\frac{(a' - a'')}{(b'' - b')^2} \right)^2} \end{aligned}$$

Nota: è possibile che le deviazioni standard dei parametri di regressione del tratto finale, a'' e b'' , siano estremamente piccole. In tal caso è possibile trascurare i termini che contengono quelle deviazioni standard nella formula della deviazione standard sul volume equivalente.

Detti:

c_s la concentrazione di Cu(II) da determinare;

V_s il volume di soluzione di Cu(II) da titolare (poi diluito a V_0 con H_2O e con soluzione tampone a pH 10);

c_{EDTA} la concentrazione di EDTA usata per la titolazione, risulterà:

$$c_s = \frac{c_{EDTA} \times V_{pe}}{V_s}$$

Si potrà calcolare la deviazione standard su c_s , s_{c_s} , applicando la legge della propagazione degli errori e considerando che sia la concentrazione di EDTA sia il volume di soluzione da titolare siano noti con incertezza trascurabile, quindi:

$$s_{c_s} = (c_{\text{EDTA}} / V_s) \times s_{V_{\text{pe}}}$$

L'intervallo di fiducia su c_s al 95% si può calcolare considerando la relazione (s_{c_s} , derivando da $s_{V_{\text{pe}}}$, tiene già conto dei gradi di libertà associati alla combinazione delle due regressioni lineari effettuate):

$$c_s \pm t_{n, 0.975} \times s_{c_s}$$

dove $n = n_1 + n_2 - 4$

con:

n_1 = numero di punti del primo tratto della curva di titolazione

n_2 = numero di punti del secondo tratto della curva di titolazione

Il termine - 4 nell'espressione di n tiene conto del fatto che siano coinvolte due rette di regressione e quindi 4 parametri in tutto.

4. Concentrazione di sodio e potassio in acque potabili (commerciali o di acquedotto) mediante spettroscopia atomica di emissione in fiamma: esercizio di applicazione del test di Kolmogorov-Smirnov

I calcoli verranno effettuati sui dati di sodio e potassio suddivisi in tre gruppi:

Gruppo di dati 1

Gruppo di dati 2

Gruppo di dati 3 = unificazione dei gruppi 1 e 2

Elaborazioni da eseguire sia per il sodio che per il potassio:

- ✓ calcolo della media e della deviazione standard campionaria per i dati del gruppo 1, del gruppo 2 e del gruppo 3 relativi a ciascun analita
- ✓ verifica della presenza di eventuali dati aberranti mediante il Q-test
- ✓ trasformazione dei dati dei tre gruppi in valori della variabile random standard z e verifica della presenza di una distribuzione normale mediante il test di Kolmogorov a due code per ciascuno dei gruppi di dati

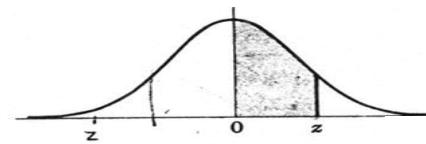
- ✓ applicazione dell'F-test per confrontare le varianze campionarie dei dati dei Gruppi 1 e 2

ATTENZIONE: l'F-test potrà, a rigore, essere applicato SOLO SE entrambe le popolazioni a cui si fa riferimento siano distribuite normalmente. Tuttavia, si potrà scegliere di procedere comunque con il test, ipotizzando che esso possa fornire un esito affidabile grazie alla robustezza dei test che si basano sulla normalità. Tale precisazione DEVE essere riportata nella relazione PRIMA di procedere all'applicazione del test.

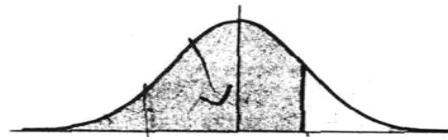
- ✓ in base al risultato dell'F-test sulle varianze, applicazione di uno dei metodi per il confronto delle medie basato sull'intervallo di fiducia (caso 3 o caso 4, a seconda dell'esito dell'F-test) per stabilire se i valori medi delle concentrazioni di sodio e potassio nei Gruppi 1 e 2 differiscano significativamente fra di loro.

Tabelle statistiche

**AREE
sotto la
CURVA NORMALE
STANDARDIZZATA
da 0 a z**

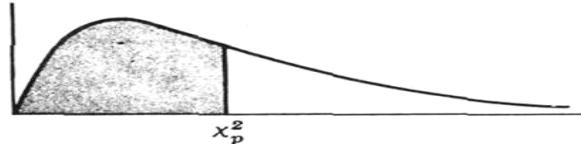


VALORI DEI PERCENTILI (t_p)
 per la
DISTRIBUZIONE DELLA VARIABILE
CASUALE t DI STUDENT
 con ν gradi di libertà
 (area ombreggiata = p)



ν	$t_{0,995}$	$t_{0,99}$	$t_{0,975}$	$t_{0,95}$	$t_{0,90}$	$t_{0,80}$	$t_{0,75}$	$t_{0,70}$	$t_{0,60}$	$t_{0,55}$
1	63,66	31,82	12,71	6,31	3,08	1,376	1,000	0,727	0,325	0,158
2	9,92	6,96	4,30	2,92	1,89	1,061	0,816	0,617	0,289	0,142
3	5,84	4,54	3,18	2,35	1,64	0,978	0,765	0,584	0,277	0,137
4	4,60	3,75	2,78	2,13	1,53	0,941	0,741	0,569	0,271	0,134
5	4,03	3,36	2,57	2,02	1,48	0,920	0,727	0,559	0,267	0,132
6	3,71	3,14	2,45	1,94	1,44	0,906	0,718	0,553	0,265	0,131
7	3,50	3,00	2,36	1,90	1,42	0,896	0,711	0,549	0,263	0,130
8	3,36	2,90	2,31	1,86	1,40	0,889	0,706	0,546	0,262	0,130
9	3,25	2,82	2,26	1,83	1,38	0,883	0,703	0,543	0,261	0,129
10	3,17	2,76	2,23	1,81	1,37	0,879	0,700	0,542	0,260	0,129
11	3,11	2,72	2,20	1,80	1,36	0,876	0,697	0,540	0,260	0,129
12	3,06	2,68	2,18	1,78	1,36	0,873	0,695	0,539	0,259	0,128
13	3,01	2,65	2,16	1,77	1,35	0,870	0,694	0,538	0,259	0,128
14	2,98	2,62	2,14	1,76	1,34	0,868	0,692	0,537	0,258	0,128
15	2,95	2,60	2,13	1,75	1,34	0,866	0,691	0,536	0,258	0,128
16	2,92	2,58	2,12	1,75	1,34	0,865	0,690	0,535	0,258	0,128
17	2,90	2,57	2,11	1,74	1,33	0,863	0,689	0,534	0,257	0,128
18	2,88	2,55	2,10	1,73	1,33	0,862	0,688	0,534	0,257	0,127
19	2,86	2,54	2,09	1,73	1,33	0,861	0,688	0,533	0,257	0,127
20	2,84	2,53	2,09	1,72	1,32	0,860	0,687	0,533	0,257	0,127
21	2,83	2,52	2,08	1,72	1,32	0,859	0,686	0,532	0,257	0,127
22	2,82	2,51	2,07	1,72	1,32	0,858	0,686	0,532	0,256	0,127
23	2,81	2,50	2,07	1,71	1,32	0,858	0,685	0,532	0,256	0,127
24	2,80	2,49	2,06	1,71	1,32	0,857	0,685	0,531	0,256	0,127
25	2,79	2,48	2,06	1,71	1,32	0,856	0,684	0,531	0,256	0,127
26	2,78	2,48	2,06	1,71	1,32	0,856	0,684	0,531	0,256	0,127
27	2,77	2,47	2,05	1,70	1,31	0,855	0,684	0,531	0,256	0,127
28	2,76	2,47	2,05	1,70	1,31	0,855	0,683	0,530	0,256	0,127
29	2,76	2,46	2,04	1,70	1,31	0,854	0,683	0,530	0,256	0,127
30	2,75	2,46	2,04	1,70	1,31	0,854	0,683	0,530	0,256	0,127
40	2,70	2,42	2,02	1,68	1,30	0,851	0,681	0,529	0,255	0,126
60	2,66	2,39	2,00	1,67	1,30	0,848	0,679	0,527	0,254	0,126
120	2,62	2,36	1,98	1,66	1,29	0,845	0,677	0,526	0,254	0,126
∞	2,58	2,33	1,96	1,645	1,28	0,842	0,674	0,524	0,253	0,126

VALORI DEI PERCENTILI
 per la
DISTRIBUZIONE DELLA VARIABILE
CASUALE CHI-QUADRATO
 con ν gradi di libertà
 (area ombreggiata = p)



ν	$\chi^2_{0.995}$	$\chi^2_{0.99}$	$\chi^2_{0.975}$	$\chi^2_{0.95}$	$\chi^2_{0.90}$	$\chi^2_{0.75}$	$\chi^2_{0.50}$	$\chi^2_{0.25}$	$\chi^2_{0.10}$	$\chi^2_{0.05}$	$\chi^2_{0.025}$	$\chi^2_{0.01}$	$\chi^2_{0.005}$
1	7,88	6,63	5,02	3,84	2,71	1,32	0,455	0,102	0,0158	0,0039	0,0010	0,0002	0,0000
2	10,6	9,21	7,38	5,99	4,61	2,77	1,39	0,575	0,211	0,103	0,0506	0,0201	0,0100
3	12,8	11,3	9,35	7,81	6,25	4,11	2,37	1,21	0,584	0,352	0,216	0,115	0,072
4	14,9	13,3	11,1	9,49	7,78	5,39	3,36	1,92	1,06	0,711	0,484	0,297	0,207
5	16,7	15,1	12,8	11,1	9,24	6,63	4,35	2,67	1,61	1,15	0,831	0,554	0,412
6	18,5	16,8	14,4	12,6	10,6	7,34	5,35	3,45	2,20	1,64	1,24	0,872	0,676
7	20,3	18,5	16,0	14,1	12,0	9,04	6,35	4,25	2,83	2,17	1,69	1,24	0,989
8	22,0	20,1	17,5	15,5	13,4	10,2	7,34	5,07	3,49	2,73	2,18	1,65	1,34
9	23,6	21,7	19,0	16,9	14,7	11,4	8,34	5,90	4,17	3,33	2,70	2,09	1,73
10	25,2	23,2	20,5	18,3	16,0	12,5	9,34	6,74	4,87	3,94	3,25	2,56	2,16
11	26,8	24,7	21,9	19,7	17,3	13,7	10,3	7,58	5,58	4,57	3,82	3,05	2,60
12	28,3	26,2	23,3	21,0	18,5	14,8	11,3	8,44	6,30	5,23	4,40	3,57	3,07
13	29,8	27,7	24,7	22,4	19,8	16,0	12,3	9,30	7,04	5,89	5,01	4,11	3,57
14	31,3	29,1	26,1	23,7	21,1	17,1	13,3	10,2	7,79	6,57	5,63	4,66	4,07
15	32,8	30,6	27,5	25,0	22,3	18,2	14,3	11,0	8,55	7,26	6,26	5,23	4,60
16	34,3	32,0	28,8	26,3	23,5	19,4	15,3	11,9	9,31	7,96	6,91	5,81	5,14
17	35,7	33,4	30,2	27,6	24,8	20,5	16,3	12,8	10,1	8,67	7,56	6,41	5,70
18	37,2	34,8	31,5	28,9	26,0	21,6	17,3	13,7	10,9	9,39	8,23	7,01	6,26
19	38,6	36,2	32,9	30,1	27,2	22,7	18,3	14,6	11,7	10,1	8,91	7,63	6,84
20	40,0	37,6	34,2	31,4	28,4	23,8	19,3	15,5	12,4	10,9	9,59	8,26	7,43
21	41,4	38,9	35,5	32,7	29,6	24,9	20,3	16,3	13,2	11,6	10,3	8,90	8,03
22	42,8	40,3	36,8	33,9	30,8	26,0	21,3	17,2	14,0	12,3	11,0	9,54	8,64
23	44,2	41,6	38,1	35,2	32,0	27,1	22,3	18,1	14,8	13,1	11,7	10,2	9,26
24	45,6	43,0	39,4	36,4	33,2	28,2	23,3	19,0	15,7	13,8	12,4	10,9	9,89
25	46,9	44,3	40,6	37,7	34,4	29,3	24,3	19,9	16,5	14,6	13,1	11,5	10,5
26	48,3	45,6	41,9	38,9	35,6	30,4	25,3	20,8	17,3	15,4	13,8	12,2	11,2
27	49,6	47,0	43,2	40,1	36,7	31,5	26,3	21,7	18,1	16,2	14,6	12,9	11,8
28	51,0	48,3	44,5	41,3	37,9	32,6	27,3	22,7	18,9	16,9	15,3	13,6	12,5
29	52,3	49,6	45,7	42,6	39,1	33,7	28,3	33,6	19,8	17,7	16,0	14,3	13,1
30	53,7	50,9	47,0	43,8	40,3	34,8	29,3	24,5	20,6	18,5	16,8	15,0	13,8
40	66,8	63,7	59,3	55,8	51,8	45,6	39,3	33,7	29,1	26,5	24,4	22,2	20,7
50	79,5	76,2	71,4	67,5	63,2	56,3	49,3	42,9	37,7	34,8	32,4	29,7	28,0
60	92,0	88,4	83,3	79,1	74,4	67,0	59,3	52,3	46,5	43,2	40,5	37,5	35,5
70	104,2	100,4	95,0	90,5	85,5	77,6	69,3	61,7	55,3	51,7	48,8	45,4	43,3
80	116,3	112,3	106,6	101,9	96,6	88,1	79,3	71,1	64,3	60,4	57,2	53,5	51,2
90	128,3	124,1	118,1	113,1	107,6	98,6	89,3	80,6	73,3	69,1	65,6	61,8	59,2
100	140,2	135,8	129,6	124,3	118,5	109,1	99,3	90,1	82,4	77,9	74,2	70,1	67,3

Table A.2 – Critical values of F for a one-tailed test ($P = 0.05$)

ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ν_2													
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	3.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

ν_1 = number of degrees of freedom of the numerator and ν_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

Table A.3 – Critical values of F for a two-tailed test ($P = 0.05$)

ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ν_2													
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	2.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

ν_1 = number of degrees of freedom of the numerator and ν_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

Table A.16 – The Kolmogorov test for normality

Critical values for one-tailed and two-tailed tests at $P = 0.05$. The appropriate value is compared with the maximum difference between the experimental and theoretical cumulative frequency curves, as described in the text.

n	One-tailed test	Two-tailed test
3	0.367	0.376
4	0.345	0.375
5	0.319	0.343
6	0.297	0.323
7	0.280	0.304
8	0.265	0.288
9	0.252	0.274
10	0.241	0.262
11	0.231	0.251
12	0.222	0.242
13	0.215	0.234
14	0.208	0.226
15	0.201	0.219
16	0.195	0.213
17	0.190	0.207
18	0.185	0.202
19	0.181	0.197
20	0.176	0.192