

1. Parametrii care caracterizează exactitatea unei metode sunt:

- a) deviația standard;
- b) eroarea absolută;
- c) abaterea standard relativă;
- d) varianța;
- e) intervalul de încredere;
- f) eroarea relativă.

Calculați acești parametri pentru setul de rezultate obținut la dozarea iodometrică a Na_2SO_3 : 97,88%, 98,01%, 98,91%, 98,98%. Valoarea adevărată este 98,95%.

2. Alegeți afirmațiile corecte referitor la exactitate:

- a) este măsura concordanței rezultatelor obținute într-un set de determinări efectuate de același analist, pe aceeași probă, în aceeași zi și aceleași condiții experimentale;
- b) reprezintă apropierea valorii obținute experimental de valoarea adevărată;
- c) reprezintă măsura apropierii valorii obținute experimental de media setului de determinări;
- d) se exprimă prin eroare absolută și eroare relativă;
- e) valoarea ei este în relație de inversă proporționalitate cu eroarea;
- f) nu implică întotdeauna precizie.

3. Alegeți afirmația corectă referitor la eroare:

- a) este diferența dintre rezultatul determinării și valoarea adevărată;
- b) se află în relație de directă proporționalitate cu exactitatea;
- c) este concordanța rezultatelor unui set de determinări experimentale;
- d) se află în relație de inversă proporționalitate cu exactitatea.

4. Parametrii prin care se apreciază precizia unei metode sunt:

- a) deviația față de medie;
- b) eroarea absolută;
- c) deviația medie pătratică;
- d) coeficientul de variație;
- e) intervalul de încredere;
- f) robustețea.

5. Reproducibilitatea este:

- a) o măsură a exactității rezultatelor dintr-un set de determinări experimentale;
- b) concordanța rezultatelor obținute experimental aplicând metode diferite, în condiții de lucru identice (același analist, aceeași zi, același laborator);
- c) concordanța rezultatelor unui set de determinări efectuate pe aceeași probă, de către același analist, în aceeași zi, în același laborator, utilizând aceeași metodă și aceleași aparate și reactivi;
- d) concordanța rezultatelor unui set de determinări efectuate pe probe diferite, de către analiști diferiți, în zile diferite, în laboratoare diferite, aplicând aceeași metodă.

6. Repetabilitatea este:

- a) concordanța rezultatelor unui set de determinări efectuate pe probe diferite, de către analiști diferiți, în zile diferite, în laboratoare diferite, aplicând aceeași metodă;
- b) o măsură a exactității rezultatelor dintr-un set de determinări experimentale;
- c) concordanța rezultatelor obținute experimental aplicând metode diferite, în condiții de lucru identice (același analist, aceeași zi, același laborator);

d) concordața rezultatelor unui set de determinări efectuate pe aceeași probă, de către același analist, în aceeași zi, în același laborator, utilizând aceleași aparate și reactivi.

7. Alegeți afirmațiile adevărate referitor la erorile sistematice:

- a) sunt unidirecționate;
- b) nu pot fi controlate sau corectate;
- c) afectează exactitatea determinărilor;
- d) afectează precizia metodelor;
- e) sunt fenomene întâmplătoare care se evaluează statistic.

8. Erorile datorate metodelor se corectează prin:

- a) calibrarea periodică a instrumentelor de măsură;
- b) respectarea cu strictețe a procedurii de lucru;
- c) efectuarea determinărilor în paralel cu o probă mator;
- d) efectuarea determinării printr-o altă metodă;
- e) metoda adaosurilor standard.

9. Proba martor este o probă cu compoziție identică/diferită de a probei de analizat, care conține/nu conține analit.

10. Mediana unui set de determinări este:

- a) valoarea din mijlocul unui set impar de rezultate ordonate crescător sau descrescător;
- b) diferența numerică între valoarea obținută experimental și media setului de determinări;
- c) media valorilor perechii centrale a unui set par de determinări ordonate crescător sau descrescător;

d) diferența numerică dintre valoarea cea mai mare și cea mai mică a unui set de valori experimentale.

- 11.** La determinarea protometrică a fenobarbitalului sodic s-au obținut următoarele rezultate: 98,21%, 98,19%, 98,25%, 98,23%. Enumerați și calculați parametrii care caracterizează precizia metodei. Definiți domeniul de încredere și calculați limitele acestuia pentru o probabilitate de 95%.

- 12.** Doi analiști au dozat CH_3COOH prin titrare cu o soluție standard de $\text{NaOH } 10^{-1}\text{M}$. Analistul 1 a obținut următoarele rezultate: 32,11%, 32,15%, 32,14%, 32,10%, 31,97%, iar analistul 2 a obținut rezultatele: 32,25%, 32,21%, 32,23%, 32,22%, 32,41%. Eliminați valorile nesigure aplicând testul Q pentru o probabilitate de 90% și apreciați care analist a avut o exactitate mai mare știind că valoarea adevărată este 32,20%.

- 13.** La dozarea protometrică în mediu anhidru a unei probe de barbitol sodic doi analiști au obținut rezultatele: analistul 1 – 98,36%, 98,41%, 98,42%, 98,38% și analistul 2 – 98,30%, 98,43%, 98,49%, 98,38%. Care dintre cei doi analiști are o precizie mai bună a determinărilor?

- 14.** La dozarea protometrică a NH_3 s-au obținut rezultatele: 17,28%, 17,32%, 17,35%, 17,26%.
Definiți domeniul de încredere și calculați limitele acestuia pentru un nivel de probabilitate de 95%.

- 15.** La dozarea argentometrică a NaCl s-au obținut următoarele rezultate: 78,51%, 78,52%, 78,61%, 78,48%, 78,53%. Eliminați valorile nesigure aplicând testul Q pentru o probabilitate de 95% și calculați domeniul de încredere pentru aceeași probabilitate.

- 16.** Caracterizați erorile determinate ale metodelor. Clasificarea erorilor determinate. Precizați sursele acestor erori în titrimetrie.

- 17.** La dozarea argentometrică a KBr s-au obținut următoarele rezultate: 100,02%; 99,85%; 99,78%; 100,11%; 100,23%. Pentru un nivel de încredere de 95%, aplicați testul Q; calculați media aritmetică a rezultatelor, s , s_x , RSD%. Definiți și calculați intervalul de încredere.
- 18.** Pentru următorul set de rezultate: 51,13%; 51,07%; 51,83%; 51,25%; 51,18%, obținut la dozarea complexometrică a Ca^{II} , să se calculeze parametrii care caracterizează precizia. Aplicați testul Q pentru un nivel de încredere de 95%. Să se definească și să se calculeze intervalul de încredere.
- 19.** La dozarea complexometrică a unei probe de Na_2HPO_4 s-au obținut rezultatele: 82,35%; 82,48%; 82,40%; 82,96; 83,21%. Pentru un nivel de încredere de 95% aplicați testul Q și arătați dacă valorile 82,35% și 83,21% se păstrează la calcularea mediei. Calculați media aritmetică a rezultatelor obținute, s , s_x , RSD%. Definiți și calculați intervalul de încredere pentru o probabilitate de 95%.
- 20.** Definiți și caracterizați erorile instrumentale. Principalele modalități de compensare a acestui tip de erori.
- 21.** Definiți exactitatea și precizia. La dozarea acido-bazică a CH_3COOH s-au obținut rezultatele: 25,15%; 25,29%; 25,40%; 24,87%; 25,32%. Valoarea adevărată este 25,35%. Calculați media aritmetică, E_a și E_r , și intervalul de încredere (pentru un nivel de probabilitate de 95%).
- 22.** Diferența între repetabilitate și reproductibilitate. La dozarea complexometrică a unei probe de MgSO_4 s-au obținut rezultatele: 76,28%; 76,03%; 76,59%; 77,00%; 77,05%. Pentru un nivel de încredere de 90% să se aplice testul Q, să se calculeze media aritmetică, s , s_x . Definiți și calculați intervalul de încredere pentru un nivel de probabilitate de 95%.
- 23.** La determinarea $F_{0,01M}$ al unei soluții de complexonă III s-au obținut rezultatele: 1,0049; 1,0051; 1,0056; 1,0062; 1,0095. Pentru un nivel de încredere de 90% să se aplice testul Q, să se calculeze $F_{0,01M}$ mediu, s , s_x , RSD%. Definiți și calculați intervalul de încredere.

- 24.** Ce se înțelege prin repetabilitate și reproductibilitate? La dozarea unei probe de aspirină, un analist a obținut următoarele rezultate: 98,75%, 99,50%, 99,85%, 99,90%. Enumerați, definiți și calculați parametrii prin care poate fi apreciată precizia acestui set de rezultate.
- 25.** Enumerați modalitățile de compensare a erorilor determinate.
- 26.** Ce se înțelege prin eroare? Cum se clasifică erorile în determinările analitice?
- 27.** Ce reprezintă s și σ ? La dozarea acidului acetilsalicilic din comprimate s-au obținut următoarele valori experimentale: 50,21; 51,64; 52,95; 50,87; 52,03; 51,50; 51,83. Să se aplice testul Q (pentru o probabilitate de 90%) pentru eliminarea valorilor nesigure și să se calculeze s . Care este semnificația valorii s calculate?
- 28.** Definiți exactitatea și precizia. La dozarea protometrică în mediu anhidru a barbitalului acid s-au obținut rezultatele: 99,15%; 99,29%; 99,40%; 98,87%; 99,32%. Valoarea adevărată este 99,35%. Calculați media aritmetică a rezultatelor obținute, E_a , E_r , s și intervalul de încredere (pentru un nivel de probabilitate 95%).

REZULTATE

1. $E_a = -0,505\%$, $E_r = -0,510\%$; **11.** $X_{\text{mediu}} = 98,22\%$, $s = 0,0258$, $s_x = 0,0129$, $w = 0,06$, $CV = 0,026\%$, $\mu = 98,22\% \pm 0,04$: 98,18% – 98,26%; **12.** Se elimină valoarea 31,97%, din setul 1 și valoarea 32,41% din setul 2; analistul 2 a avut exactitate mai mare: $E_a = +0,03$; **13.** Analistul 1: $CV = 0,028\%$; **14.** $\mu = 17,30\% \pm 0,06$ (17,24% – 17,36%); **15.** toate valorile se păstrează, $\mu = 78,53\% \pm 0,06$; **17.** $\mu = 98,998\% \pm 0,23$, $RSD\% = 0,1845$; **18.** Valoarea 51,83 se elimină, $\mu = 51,15\% \pm 0,12$; **19.** Valorile 83,21 și 82,35 se păstrează, $X_{\text{mediu}} = 82,68\%$, $s = 0,3829$, $s_x = 0,1712$, $w = 0,86$, $RSD\% = 0,4631$, $\mu = 82,68\% \pm 0,47$; **21.** $X_{\text{mediu}} = 25,20\%$, $E_a = -0,15\%$, $E_r = -0,59\%$, $s = 0,2085$, $\mu = 25,20\% \pm 0,26$; **22.** $X_{\text{mediu}} = 76,59\%$, $s = 0,4442$, $s_x = 0,1986$, $\mu = 76,59\% \pm 0,55$;

23. Valoarea 1,0095 se elimină, $F_{\text{mediu}} = 1,00545$, $s = 5,802 \cdot 10^{-4}$, $s_x = 2,901 \cdot 10^{-4}$, $RSD\% = 0,057$, $\mu = 1,00545\% \pm 0,00068$; **24.** $X_{\text{mediu}} = 99,50\%$, mediana = 99,675%, $w = 1,15\%$, $s = 0,5307$, $s_x = 0,2653$, $RSD\% = 0,533$, $s^2 = 0,2816$; **27.** Toate valorile se păstrează, $s = 0,8691$; **28.** $X_{\text{mediu}} = 99,20\%$, $E_a = -0,15\%$, $E_r = -0,1509\%$, $s = 0,208$, $\mu = 99,20\% \pm 0,26$;