

QFL-1212 - Química Analítica II – 2017

Exercícios sobre tratamento de dados e aferição de materiais volumétricos

- 1) Determinações repetidas de certo constituinte numa mesma amostra homogênea por um método analítico A forneceram os seguintes resultados: 14,12; 14,11; 14,19; 14,18; 14,15; 14,18 g L⁻¹. Pergunta-se:
- Qual o desvio padrão absoluto e o relativo destas determinações?
 - Se um método B fornece um resultado médio de 13,96 g L⁻¹, com um desvio padrão relativo de 0,10%, o que se pode concluir sobre a precisão e a exatidão dos métodos A e B, sabendo-se que o valor verdadeiro é 14,00 g L⁻¹.

- 2) Uma amostra contendo espécie química em concentração real de 30,00 g L⁻¹ foi analisada por três métodos diferentes, cada um deles aplicado em quintuplicata. Os resultados obtidos foram:
- A: 29,1; 28,9; 29,3; 29,5; 28,6 g L⁻¹
B: 29,7; 30,2; 30,3; 29,8; 30,1 g L⁻¹
C: 30,5; 28,9; 27,5; 32,1; 31,1 g L⁻¹
- Extrair o máximo de informações destes dados, calculando a média, desvio padrão absoluto e relativo. Ordene os métodos em ordem decrescente de preferência.

- 3) A rejeição de dados experimentais deve ser feita por critérios estatísticos. Um dos procedimentos usualmente empregados é o teste Q, parâmetro calculado pela seguinte equação:

$$Q_{\text{calc}} = \frac{|\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{(\text{maior valor} - \text{menor valor})}$$

O valor de Q_{calc} é comparado com aquele obtido em tabelas, definido em função do grau de confiança exigido e do número de dados constituintes do grupo. Assim, se $Q_{\text{calc}} > Q_{\text{tab}}$, o valor suspeito deve ser rejeitado.

Considere o seguinte conjunto de dados referentes à determinação de chumbo em sedimentos de rio: 4,4; 4,3; 4,1; 4,0; 3,8; 3,2 $\mu\text{g g}^{-1}$. Com base na tabela de valores de Q abaixo apresentada, há dados a serem rejeitados?

Número de medidas	Rejeitar com 90% de confiança	Rejeitar com 99% de confiança
3	0,94	0,99
4	0,77	0,93
5	0,64	0,82
6	0,56	0,74
7	0,51	0,68
8	0,47	0,63
9	0,44	0,60
10	0,41	0,57

- 4) Erros aleatórios (ou indeterminados) seguem uma curva normal de distribuição. A análise estatística revela que 68% das medidas estarão no intervalo $\mu \pm 1\delta$, onde μ é a média e δ é o desvio padrão. Todavia, se quisermos maior garantia de que a medida esteja inserida num certo intervalo, este deve ser ampliado. Assim, para 95% de confiança o intervalo estende-se de -2δ a $+2\delta$ (ou $\mu \pm 2\delta$) e para 99% de confiança, o intervalo é ainda mais largo, $\mu \pm 3\delta$. Quando se trabalha com um número relativamente pequeno de medidas, a seguinte expressão é empregada para estimar os limites de confiança (LC):

$$LC = \text{Média} \pm (ts/\sqrt{N})$$

onde t é o fator de Student (veja tabela a seguir), s é o desvio padrão e N é o número de medidas. Considere que a média de 5 determinações de cloreto em amostra de água potável seja 31 ppm e que o desvio padrão das determinações seja 4 ppm. Determine o intervalo de concentrações em relação à média para um nível de 95% de confiança.

Número de medidas	Valor de t para 90% de confiança	Valor de t para 95% de confiança
3	2,92	4,30
4	2,24	3,18
5	2,13	2,78
6	2,02	2,57
7	1,94	2,45
8	1,89	2,37
9	1,86	2,31
10	1,83	2,26

- 5) Comente os procedimentos abaixo descritos. No caso daqueles em que forem constatados erros experimentais, indique se eles conduzirão a resultados mais altos ou mais baixos do que os teoricamente esperados.
- Pesagem de NaOH em balança sem precisão analítica na preparação de solução da base.
 - Uso de hidrogenoftalato de potássio não seco previamente em estufa para padronização de solução de NaOH.
 - Adição de água destilada ao erlenmeyer contendo alíquota de H₂SO₄ antes da titulação com solução de NaOH padronizada.
 - Assoprar a solução restante de H₂SO₄ contida na pipeta antes de realizar a titulação com solução de NaOH.
 - Utilizar bureta em que o escoamento da solução de NaOH não é completo.
 - Durante a pesagem de carbonato de cálcio para padronização da solução de EDTA, cristais do sólido permaneceram no prato da balança.
 - Uso de vermelho de metila para visualização do ponto final na titulação de amostras de HAc e H₂SO₄.
 - O carbonato de cálcio usado na padronização da solução de EDTA não estava isento de água.
 - A pipeta empregada em uma titulação de amostra de Cu(II) continha gotas de água.
 - Na titulação de amostra de Cu(II) com solução padronizada de tiosulfato, o frasco contendo o analito, iodeto de potássio e ácido não foi colocado em banho de gelo.
- 6) Uma alíquota de solução de Mg(II) foi pipetada a 28°C. No dia seguinte, quando a temperatura era bem mais baixa (18°C), foi retirada nova alíquota. Considerando que a dilatação do vidro é desprezível e que a densidade da solução de ácido é igual à da água, haverá diferença significativa entre os volumes de solução de EDTA gastos nas duas titulações?? Para a formulação da resposta, é importante definir o que significa “diferença significativa”!! Densidade da água = 0,99860 g mL⁻¹ (18°C) e 0,99623 g mL⁻¹ (28°C).
- 7) Considere uma bureta aferida de acordo com a tabela abaixo:

Faixa	Volume aferido / mL
0 -10	9,96
10 -20	9,94
20 -30	10,03
30 -40	9,96
40 -50	10,00

Na determinação da concentração de H₂SO₄, foram gastos 21,25 e 21,20 mL de solução de NaOH para massas idênticas de hidrogenoftalato de potássio, e 21,35 e 21,40 mL da mesma solução de hidróxido de sódio para a titulação da amostra (volumes lidos na bureta). Caso não seja feita a correção do volume da bureta de acordo com os dados da tabela,

- a concentração da solução de hidróxido de sódio será diferente da real?
- calcule a porcentagem de erro na concentração de H₂SO₄.