

QUALITA' DEL DATO ANALITICO

L'affidabilità caratterizza complessivamente un risultato analitico e dipende da diversi fattori tra cui:

- 1) PRECISIONE
- 2) ESATTEZZA
- 3) SENSIBILITÀ
- 4) LIMITE DI RILEVABILITÀ
- 5) SPECIFICITÀ
- 6) TARATURA
- 7) CALIBRAZIONE

DEFINIZIONI

VALORE VERO: μ , risultato ottenuto da un analista esperto che compia un numero ipoteticamente infinito di prove, usando metodi appropriati e strumenti efficienti

In pratica si usano i "Materiali di Riferimento Certificati" (Certified Reference Material o CRM) garantiti da organismi di preparazione e controllo.

I CRM sono campioni reali, in cui la concentrazione di ogni componente di interesse analitico o interferente è riportata in un relativo certificato di analisi.

DEFINIZIONI

ERRORE ASSOLUTO

L'errore assoluto, E , esprime la differenza tra il valore sperimentale ottenuto M (da singola misura) e quello vero, μ :

.L'errore può essere minimizzato, ma non eliminato. La relazione tra M e μ è la seguente:

$$M = \mu + D + d + G + f(j)$$

dove:

- D è l'errore sistematico o "Bias";
- d è l'errore casuale (o "random" che può essere descritto dalle leggi della probabilità);
- G è l'errore grossolano;
- $f(j)$ rappresenta gli errori imprevedibili, cioè associabili a mancanza di controllo del sistema analitico dipendente da qualche parametro esterno j .

DEFINIZIONI

ESATTEZZA ('TRUENESS')

L'esattezza esprime la vicinanza del risultato al valore vero o accettato come tale.

L'esattezza indica perciò l'accordo fra i risultati delle misure ed il valore ammesso come vero.

Il modo più comune per valutarla è l'impiego di campioni standard a concentrazioni note di analiti (i CRM).

Se non è disponibile un CRM occorre preparare un bianco che riproduca la matrice in esame, a cui viene aggiunta una quantità nota di analita (campione "spiked").

CRM

Soils

Substance	CRM 141R Calcareous loam soil (mg/kg)	CRM 142R Light sandy soil (mg/kg)	CRM 143R Sewage sludge amended soil (mg/kg)
Cd	14.6 ± 0.5	0.34 ± 0.04	71.8 ± 1.2
Co	10.5 ± 0.4	12.1 ± 0.7	12.3 ± 0.3
Cr	195 ± 7	(113)	(577)
Cu	46.4 ± 1.8	69.7 ± 1.3	130.6 ± 1.4
Hg	0.25 ± 0.02	0.067 ± 0.011	1.10 ± 0.07
Mn	683 ± 16	970 ± 16	904 ± 13
Ni	103 ± 3	64.5 ± 2.5	299 ± 5
Pb	57.2 ± 1.2	40.2 ± 1.9	179.7 ± 2.1
Se			(0.6)
Zn	283 ± 5	(101)	1055 ± 14
Aqua regia soluble ¹⁾			
Cd	14.0 ± 0.4	0.25 ± 0.01	72.0 ± 1.8
Co	9.2 ± 0.5	(10.2)	(11.8)
Cr	138 ± 5	(86.2)	426 ± 12
Cu	46.9 ± 1.8	(69.8)	(128)
Hg	0.24 ± 0.03		(1.1)
Mn	653 ± 16	(802)	858 ± 11
Ni	94 ± 5	61.1 ± 1.5	296 ± 4
Pb	51.3 ± 2.0	25.7 ± 1.6	174 ± 5
Zn	270 ± 8	93.3 ± 2.7	1063 ± 16

Values in brackets are not certified.

Availability: Glass bottles containing about 40 g of powdered material.

1) Details of the analytical procedure to obtain the aqua regia soluble content of the elements are given in the certification report.

PRECISIONE ('PRECISION')

La precisione descrive l'accordo tra due o più misure replicate, in altre parole la vicinanza reciproca delle misure all'interno di un set di misurazioni ed è correlata agli errori casuali.

Il generico termine di precisione può essere sostituito più specificatamente con ripetibilità (stesso lab) e riproducibilità (diversi lab. e tempi più lunghi) del metodo.

In realtà la precisione dipende dal fatto che le misure siano replicate all'interno dello stesso laboratorio o in laboratori diversi ed è anche dipendente dall'intervallo di tempo in cui le misure sono compiute e dall'operatore.

LIMITE DI RILEVABILITÀ (' LIMIT OF DETECTION': LOD)

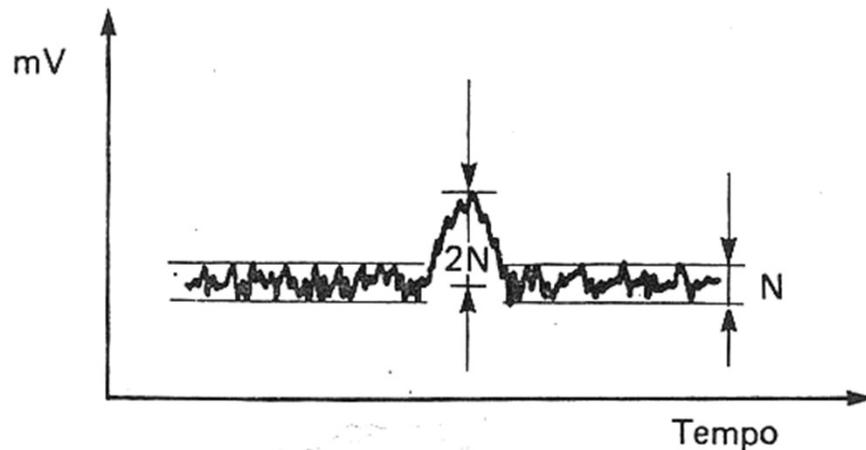
Il limite di rivelabilità (Limit Of Detection: LOD) è la concentrazione di analita corrispondente al minimo segnale significativo, cioè al segnale vicino a quello del bianco (soluzione in cui l'analita è virtualmente assente), ma da esso significativamente diverso e quindi assegnabile all'analita sulla base di un criterio specifico.

Questo parametro è strettamente correlato al rumore, ovvero alla variabilità della misura

LIMITE DI RILEVABILITÀ

Il modo di calcolare LOD e LOQ è il seguente:

LOD (Limit Of Detection) viene espresso come $h+3s$, dove h rappresenta il rumore medio (media delle misure del bianco) ed s la deviazione standard dedotta da un adeguato (almeno >20) numero di misure del bianco;



Un altro modo per definire il limite di rilevabilità, utilizzato comunemente dai produttori di strumentazione scientifica è il “Minimum Detection Limit” (MDL). Esso viene espresso generalmente come rapporto segnale/rumore = 2:1

CURVE DI CALIBRAZIONE

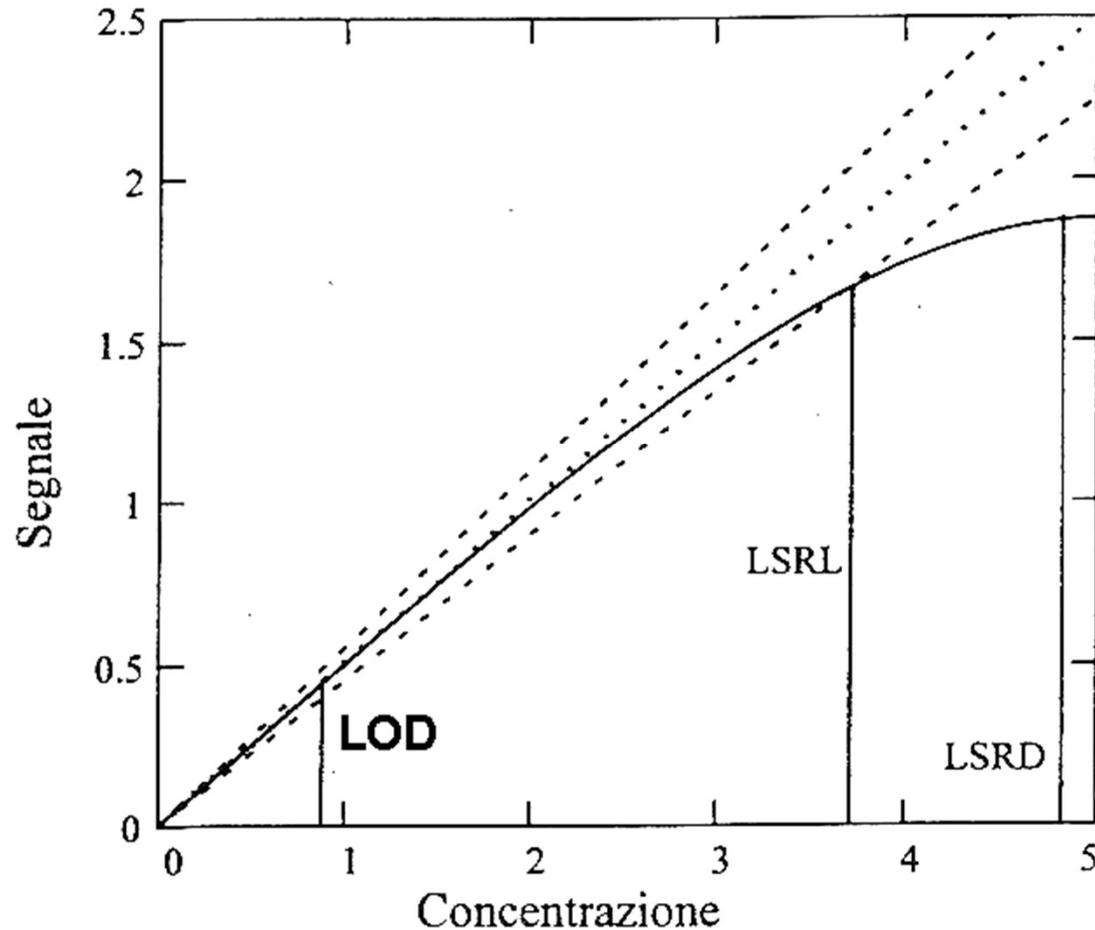


Diagramma di calibrazione concentrazione vs. segnale: **LOD** è il limite di rilevabilità; **LSRL** il limite superiore del range lineare; **LSRD** il limite superiore del range dinamico. 9

PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

- Nessun risultato sperimentale è significativo a meno che ad esso non sia associata la stima dell'errore sperimentale e questo implica necessariamente l'esecuzione di un certo numero di repliche.
- Il risultato di una singola analisi può cadere in qualunque punto della curva normale dell'errore e quindi, preso come tale, non contiene in sé alcuna informazione circa la sua affidabilità.
- Per poter valutare la precisione di un risultato devono essere sempre specificati il numero delle misure replicate e la deviazione standard.