LA PROCEDURA ANALITICA

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

DEFINIZIONE DEL PROBLEMA ANALITICO

- Quantità di campione disponibile
- Stima di un intervallo di concentrazioni in cui si pensa di trovare l'analita
- Numero di campioni da analizzare
- Presenza di possibili elementi d'interferenza nella matrice
- Proprietà chimico-fisiche della matrice
- Accuratezza e precisione richieste dall'analisi
- Sulla base delle informazioni citate, identificazione del più opportuno metodo di analisi. I metodi si dividono in CLASSICI (gravimetria, volumetria) e STRUMENTALI (elettrochimica, spettrometria, ...)

TRATTAMENTO DEI CAMPIONI

- Studio statistico per la determinazione dei luoghi di campionamento
- Scelta di un metodo di campionamento che fornisca campioni RAPPRESENTATIVI, ovvero contenenti tutte le informazioni e le caratteristiche dell'analita originale.
- Quantificazione dei campioni (massa, volume, superficie)
- Preparazione del campione: adattamento al tipo di analisi scelto
- Scelta di un metodo di rimozione delle eventuali interferenze

MISURA (con una tecnica strumentale)

- Calibrazione dello strumento
- Verifica della relazione tra segnale dello strumento e concentrazione dell'analita. Tipicamente, tale relazione è lineare:

$$(\text{segnale}) = A[\text{analita}] + B$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

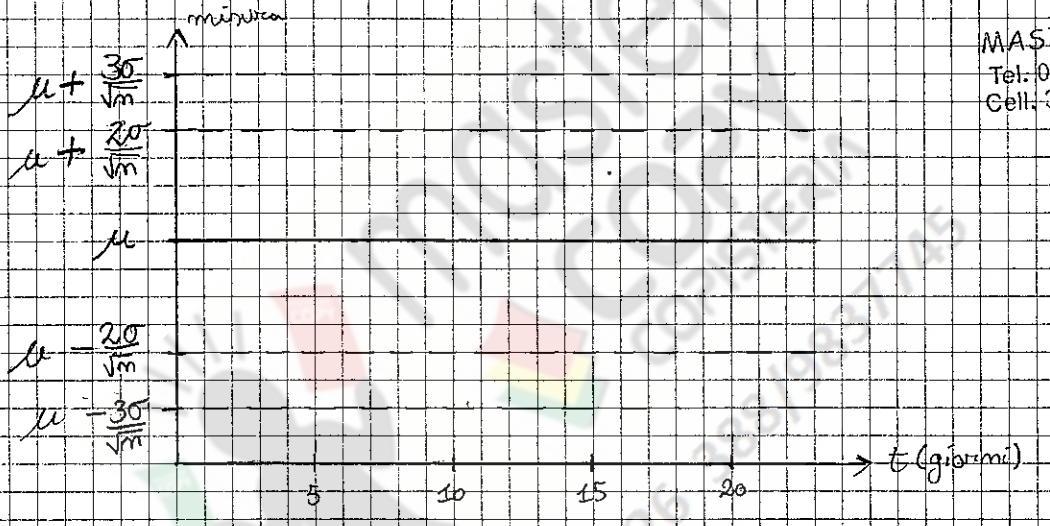
- Valutazione dei limiti di sensibilità dello strumento
- ANALISI DEL CAMPIONE E OTTENIMENTO DEL DATO VOLUTO

TRATTAMENTO DEI DATI RACCOLTI

- Valutazione precisione ed accuratezza delle misure effettuate
- Valutazione della presenza di errori sistematici

PRECAUZIONI CONTRO GLI ERRORI SISTEMATICI

- Calibrazioni frequenti dello strumento
- Descrizione accurata della procedura per OGNI campione analizzato
- Valutazione del bianco
- Impiego, quando possibile, di materiali certificati
- Utilizzo di una procedura indipendente
- Partecipazione a CALIBRAZIONI INTERLABORATORIO
- Utilizzo di CARTE DI CONTROLLO. Queste tabelle mostrano la risposta di uno strumento nei confronti di una stessa misura con il passare del tempo, in modo da valutarne la qualità. Una tipica carta di controllo ha la forma seguente:



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

μ indica il valore medio ottenuto alla prima misurazione, σ indica la deviazione standard, ed n il numero di misure. Il grafico è compilato inserendo i valori di μ trovati nei giorni successivi. Finchè questi ricadono all'interno della zona $\mu \pm 2\sigma/\sqrt{n}$ (LIMITE DI ATTENZIONE), il metodo può ancora essere ritenuto affidabile. Se si esce dall'intervallo $\mu \pm 3\sigma/\sqrt{n}$ (LIMITE DI INTERVENTO), il metodo comincerà a dare un apprezzabile errore sistematico, e si dovrà procedere ad una nuova calibrazione o a una simile modifica.

TRATTAMENTO STATISTICO DEI DATI

Alla fine di una analisi, si ha un insieme di risposte dello strumento, a cui corrisponde un insieme delle concentrazioni di analita ottenute dalla relazione nota tra segnale e quantità. Poniamo di avere N valori della concentrazione $(x_1, x_2, \dots, x_N)$; il primo passo consiste nel calcolo del valore medio $\bar{x}$ e della sua deviazione standard s:

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \qquad s = \sqrt{\frac{1}{a}\sum_{i=1}^{N}(\bar{x} - x_i)^2}$$

$a = N$ se $N \geq 30$

$a = N - 1$ se $N < 30$

A questo punto si deve decidere un INTERVALLO DI FIDUCIA, ovvero una regione attorno a $\bar{x}$ che si pensa contenere il valore REALE della concentrazione di analita. La probabilità che tale valore sia effettivamente contenuto è detta LIVELLO DI FIDUCIA o DI CONFIDENZA e indicata con $1-\alpha$ (α è il numero che si specifica quando si stabilisce il livello di fiducia; ad esempio, se $\alpha = 0{,}05$, la probabilità che l'intervallo di fiducia contenga il valore effettivo di concentrazione dell'analita è $1 - 0{,}05 = 0{,}95$, ovvero il 95%). Consideriamo il caso $N < 30$ (che è più comune nel campo delle analisi chimiche); in tale caso, l'intervallo di fiducia è una regione attorno a $\bar{x}$ (simmetrica) e ampia $2st/\sqrt{N}$, e dunque si è soliti scrivere

$$x = \bar{x} \pm t\frac{s}{\sqrt{N}}$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

ovvero $x \in \left[\bar{x} - t\frac{s}{\sqrt{N}} \; ; \; \bar{x} + t\frac{s}{\sqrt{N}}\right]$

Il termine t prende il nome di FUNZIONE T DI STUDENT; è appunto una funzione, che assegna il valore di un integrale ad una data coppia di variabili α ed $N-1$

$$t = f(\alpha, N-1)$$

NOTA: Il valore $N-1$ è detto "numero di GRADI DI LIBERTA'" dell'insieme statistico, e si indica anche con χ

Tavole di valori di t elencati per α e χ sono facilmente reperibili, e dunque noti i gradi di libertà e stabilito il livello di confidenza, diviene facile calcolare l'intervallo di fiducia.

La funzione t può anche essere usata per rivelare la presenza di un errore sistematico, usando il Test seguente:

TEST DI SIGNIFICATIVITÀ

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Dato che si suppone che il valore vero μ di concentrazione dell'analita sia incluso nell'intervallo di fiducia, scriviamo

$$\mu = \bar{x} \pm t\frac{s}{\sqrt{N}} \quad \Rightarrow \quad |\mu - \bar{x}| = t\frac{s}{\sqrt{N}} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{\sqrt{N}}{s}|\mu - \bar{x}|$$

Se μ è noto, possiamo calcolare una t sperimentale con questa formula; dopodiché, si confronta questo valore con il valore effettivo di t per le χ ed α stabilite. Se il t sperimentale è MAGGIORE del t tabulato, siamo in presenza di un errore sistematico.

Può anche accadere di dover confrontare tra loro due medie, invece di una media. In questo caso, possiamo di avere $\bar{x}_1$, s_1, ed N_1 per il primo insieme di dati, ed $\bar{x}_2$, s_2, N_2 per il secondo. Il primo passo consiste nel calcolare il valore s_p (pooled standard deviation)

$$s_p = \sqrt{\frac{s_1^2\chi_1 + s_2^2\chi_2}{\chi_1 + \chi_2}} \qquad \begin{aligned} \chi_1 &= N_1 - 1 \\ \chi_2 &= N_2 - 1 \end{aligned}$$

dopodiché si calcola un valore di t sperimentale in modo analogo a quanto fatto nel caso precedente

$$t = \frac{\sqrt{N_p}}{s_p}|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \quad \text{dove} \quad N_p = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$$

Se il t sperimentale risulta MINORE del t tabulato (ricavato ad un numero di gradi di libertà pari a $\chi_1 + \chi_2$), allora le due medie sono confrontabili (e dunque lo sono i due set di dati).

TEST F – CONFRONTO DEVIAZIONI STANDARD

Generalmente, prima di effettuare il Test di significatività tra due set di dati, si esegue il TEST F, che mette a confronto le due stime delle deviazioni standard S_1 ed S_2. Se $S_1 > S_2$, si calcola il valore F con

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad (F \geq 1)$$

Tale valore è confrontato con il valore F Tabulato per α e χ stabiliti. Se la F ottenuta è maggiore di quella Tabulata, le due deviazioni standard non sono confrontabili, e dunque l'espressione di Sp non è più valida e non si può eseguire il Test di significatività.

TEST Q – ELIMINAZIONE DEGLI OUTLIERS

Un outlier è un valore che, all'interno di un insieme di dati, risulta rispettivamente lontano dagli altri (Troppo alto o Troppo basso). Il Test Q può essere usato per verificare se Tale valore è effettivamente buono o deve essere scartato. Si calcola il valore Q nel modo seguente:

$$Q = \frac{|X_o - X_m|}{X_M - X_m}$$

X_o = sospetto outlier X_m = valore più vicino a X_o

X_M = valore massimo dell'insieme X_m = valore minimo dell'insieme

NOTA: X_M ed X_m vengono valutati INCLUDENDO X_o nell'insieme

Il Q ottenuto è confrontato con il Q Tabulato per α e χ stabiliti. Se il Q ottenuto è maggiore, X_o è effettivamente un outlier, e deve essere scartato.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745