



## ANALISI CONTROLLO QUALITA'

### STATISTICA

Prof. Manuel Sergi

### Precisione e Accuratezza

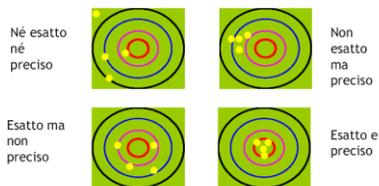
I termini *precisione* e *accuratezza* sono messi in relazione con gli errori casuali e sistematici.

- Una misura è tanto più *precisa* quanto più i singoli valori misurati in condizioni di *ripetibilità* si concentrano intorno alla media della serie di misure effettuate.
  - La variabilità dei risultati viene quantificata nella deviazione standard.
  - Si preferisce quantificare la precisione con il coefficiente di variazione, in genere espresso in percentuale.
- L'*accuratezza* esprime invece l'assenza di errori sistematici nella misura:
  - una misura è tanto più accurata quanto più la media delle misure si approssima al valore vero della grandezza.
  - Anche l'accuratezza è spesso espressa come rapporto fra l'errore sistematico e il valore della grandezza.

**Precisione:** bontà dell'accordo tra i risultati di misurazioni successive.

**Esattezza\***: bontà dell'accordo tra il risultato,  $x_i$ , o il valore medio dei risultati di un'analisi, ed il valore vero o supposto tale,  $x_i$ .

Gli errori possono essere **errori casuali** o **errori sistematici**. Quelli casuali influenzano la precisione, quelli sistematici l'esattezza. Gli errori casuali influenzano la precisione, quelli sistematici l'esattezza.



Influiscono sulla



**Errori che portano ad una sovrastima (o sottostima) del valore vero: errori sistematici**
**accuratezza** della misura: capacità di dare una risposta vicina al valore vero.

Influiscono sulla



**Errori che portano a stime in parte superiori in parte inferiori al valore vero: errori casuali**
**precisione** della misura: ripetibilità (nello stesso esperimento) riproducibilità (in esperimenti diversi)

Gli errori sistematici e casuali possono verificarsi indipendentemente, ed essere associati a diversi stadi dell'esperimento.

**Gli errori sistematici dipendono da cause che agiscono secondo leggi definite.**

- Errori metodologici (effetti di umidità e temperatura sulla pesata, effetti di svuotamento dello strumento di analisi volumetrica, errori di indicatore,.....)
- Errori legati all'accuratezza dello strumento (tolleranza ammessa nella calibrazione degli strumenti)
- Errori umani sistematici (astigmatismo, daltonismo,.....)

### ERRORI SISTEMATICI

Gli errori **sistematici**, o **bias**, sono errori che possono essere individuati e quindi devono essere corretti.

Gli errori **sistematici strumentali** sono dovuti a inesatta calibrazione o utilizzazione impropria della vetreria e degli strumenti di misura, all'uso di strumenti non idonei, ecc.

Gli errori **sistematici di metodo** sono dovuti a un comportamento non ideale di reattivi e reazioni, o all'uso di condizioni sperimentali non idonee (formazione di composti più o meno solubili del previsto, tempi di calcinazione inadeguati, ecc).

Gli errori **sistematici personali** sono dovuti a distrazione o ignoranza della corretta procedura (bolle d'aria nel beccuccio della buretta, errori di parallasse ecc.). Gli errori sistematici personali sono talvolta connessi a difetti fisici o a veri e propri pregiudizi inconsci (tendenza a terminare la titolazione dopo aver aggiunto un volume il più possibile confrontabile con quello ottenuto in titolazioni precedenti, oppure calcolato teoricamente, ecc.).



## ERRORI CASUALI

Gli **errori casuali** (detti anche **indeterminati** o "random" in lingua inglese), causano una dispersione più o meno simmetrica dei dati intorno al valore medio.

Essi sono legati a fluttuazioni indefinite di una miriade di parametri sperimentali, quali temperatura, pH, pressione, umidità, punto d'arresto di una titolazione, forza ionica, ecc. oltre che alle tolleranze dei pesi delle bilance e della vetreria utilizzata per la misurazione di volumi e alle incertezze dei valori desunti dagli strumenti di misura.

Queste fluttuazioni avvengono anche cercando di lavorare con la massima cura.

Gli errori casuali non possono essere eliminati, anche se possono essere ridotti operando con cura.

### Si definiscono:

**campione** = l'insieme delle misure in esame

**popolazione** = l'insieme di tutte le possibili misure

$\bar{x}$  = la media del campione

$\mu$  = la media della popolazione

$s$  = la deviazione standard del campione

$\sigma$  = la deviazione standard della popolazione

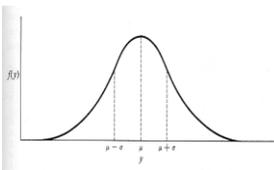
La distribuzione del campione è rappresentabile in modo discreto (istogramma).

La distribuzione della popolazione è rappresentabile con una curva continua (curva normale o Gaussiana).

## La Funzione Gaussiana

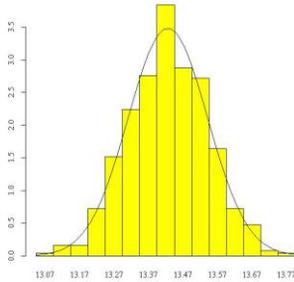
- Una **funzione gaussiana** è una **funzione** della seguente forma:

$$f(x) = ae^{-(x-b)^2/c^2} \quad f(y) = \frac{e^{-\frac{(y-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (-\infty < y < \infty),$$



dove  $\mu$  e  $\sigma$  rappresentano la popolazione media e lo scarto quadratico medio (o deviazione standard). L'equazione della funzione di densità è costruita in modo tale che l'area sottesa alla curva rappresenti la probabilità. Perciò, l'area totale è uguale a 1.

## La distribuzione normale




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## La deviazione standard

La **deviazione standard** o **scarto quadratico medio** è una misura della variabilità di una [variabile casuale](#) ed ha la stessa unità di misura dei valori osservati.

In pratica misura la dispersione dei dati intorno al valore atteso.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

dove  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$  è la [media aritmetica](#).

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## La deviazione standard

- Se si conosce solo un campione della popolazione, si sostituisce il fattore  $1/n$  con  $1/(n-1)$ , ottenendo come nuova definizione:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

A partire dalla deviazione standard si definisce anche la **deviazione standard relativa** come il rapporto tra  $\sigma_x$  e la media aritmetica dei valori:

$$\text{RSD} = \sigma_r = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Fonti di incertezza

- Incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (Contributo di Categoria A)
- Incertezza di taratura strumentale (Contr. Cat B)
- Incertezza di pesata (Contr. Cat B)
- Incertezza del volume finale (Contr. Cat B)
- Incertezza di preparazione standard interno (Contr. Cat B)
- Incertezza della soluzione di taratura (Contr. Cat B)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Intervallo di Fiducia

Il limite fiduciale ( o intervallo fiduciale) è molto utile per avere un'idea della vera caratteristica della popolazione che stimiamo attraverso lo studio di un campione. Per campioni ragionevolmente ampi (almeno 50-60 osservazioni), valgono le seguenti relazioni fondamentali:

indica che questo intervallo include con probabilità 95% la VERA caratteristica della popolazione

**Intervallo fiduciale 95% = valore statistico ± 2 errore standard**

**Intervallo fiduciale 99% = valore statistico ± 3 errore standard**

indica che questo intervallo include con probabilità 99% la VERA caratteristica della popolazione

---

---

---

---

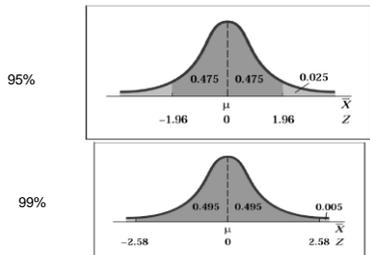
---

---

---

---

### Intervallo di Fiducia




---

---

---

---

---

---

---

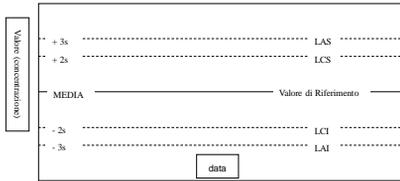
---



## Carte di controllo

Media +3s = Limite di allarme superiore (LAS)  
 Media +2s = Limite di controllo superiore (LCS)  
 Media -2s = Limite di controllo inferiore (LCI)  
 Media -3s = Limite di allarme inferiore (LAI)

disposizione delle linee di riferimento in una carta di controllo




---

---

---

---

---

---

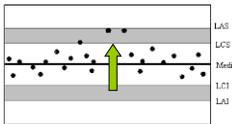
---

---

---

---

## Carte di controllo (possibili criteri interpretativi)



Due (2) risultati consecutivi al di fuori dei limiti di controllo (dallo stesso lato) ma compresi nei limiti di allarme

---

---

---

---

---

---

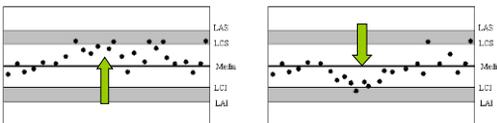
---

---

---

---

## Carte di controllo (possibili criteri interpretativi)



Sette (7) risultati consecutivi superiori o inferiori al valore medio

---

---

---

---

---

---

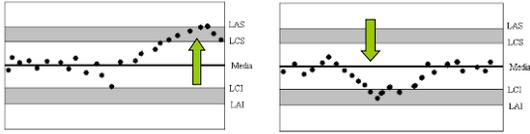
---

---

---

---

## Carte di controllo (possibili criteri interpretativi)



Sette (7) risultati consecutivi in tendenza crescente o decrescente

---

---

---

---

---

---

---

---

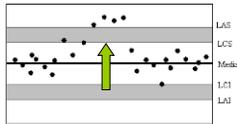
---

---

---

---

## Carte di controllo (possibili criteri interpretativi)



Risultati al di fuori dei limiti di controllo

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Materiali di riferimento

- **Materiale di riferimento**
  - Materiale di cui i valori di una o più proprietà sono sufficientemente omogenei e confermati con un metodo validato, così da poter essere usato per calibrare uno strumento, per verificare un metodo di misura o per assegnare un valore al materiale [ISO Guide 30:1992]
- **Materiale di riferimento certificato**
  - Materiale di riferimento a cui è stato assegnato il contenuto di uno specifico analita, preferibilmente come risultato di uno studio cooperativo

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Materiali di riferimento certificati

- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
  - CRM
  - <http://www.irmm.jrc.be/mrm.htm>
- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
  - SRM
  - <http://www.nist.gov>
- RIVM
  - [http://www.rivm.nl/crl/residues/ref\\_standard/list/htm](http://www.rivm.nl/crl/residues/ref_standard/list/htm)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Alcune definizioni...

• **TECNICA** insieme di principi teorici ed accorgimenti sperimentali che permettono di utilizzare un principio fondamentale per ottenere informazioni sulla natura di un campione

• **METODO (ANALITICO)** applicazione di una tecnica ad un problema specifico. Ve ne sono di standard (ASTM, NIST, IUPAC, NBS, UNICHIM...)

• **PROCEDURA** insieme di istruzioni di base necessarie per utilizzare il metodo

• **PROTOCOLLO** insieme di istruzioni dettagliate da seguire rigidamente perché il risultato possa essere accettato

• **MISURA** informazione data da NUMERO+INCERTEZZA+UNITÀ DI MISURA

• **MISURAZIONE** insieme di operazioni materiali e di calcolo per assegnare la misura al sistema misurato

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Nuove definizioni di parametri di qualità secondo la Decisione 2002/657/EC; metodi di conferma e metodi di analisi quantitativa

- Accuratezza
- Range dinamico e lineare
- Selettività/specificità
- Limite di rivelazione
- Limite di quantificazione
- Robustezza
- Recupero

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

