NOTA TECNICA: NTP10032 Data Pub: 22 maggio 2020

Versione: 1.1

Le parole della misura

ESATTEZZA, PRECISIONE, ACCURATEZZA, RISOLUZIONE, SENSIBILITÀ, LIMITE DI RILEVABILITÀ, RIPRODUCIBILITÀ, RIPETIBILITÀ, DERIVA E PRONTEZZA (Too)

INTRODUZIONE

Quando si valuta un analizzatore o uno strumento per l'analisi in linea come analizzatori di pH, cloro, ozono, torbidità, conducibilità etc., spesso viene posta la seguente domanda: "Qual è la precisione dello strumento?". Gli addetti ai lavori sono ben consapevoli che questa domanda, sebbene naturale e spontanea, non è necessariamente la migliore e sicuramente non l'unica da porre.

Per poter scegliere il miglior analizzatore per una determinata applicazione e comprendere ciò che realmente dicono le schede tecniche, è importante considerare **vari concetti** e, solo dopo averli assimilati, sarà possibile decidere quale analizzatore scegliere. In questa nota tecnica si utilizzeranno esclusivamente le definizioni italiane che possono divergere da quelle in altre lingue dove termini simili indicano concetti diversi.

ESATTEZZA, PRECISIONE ED ACCURATEZZA

Il modo più intuitivo per comprendere la differenza tra questi termini è osservando questa immagine.



Descrizione grafica dei due elementi dell'accuratezza: esattezza e precisione (Dr. Jan-Frederik Güth, Università di Monaco)

<u>L'esattezza</u>: rappresenta la bontà dell'accordo **tra il risultato di una misura ed il valore ritenuto vero**. Si può parlare di esattezza sia facendo riferimento ad un singolo valore che al valore medio dei risultati di un'analisi. Le Figure 1 e 3 rappresentano entrambe misure esatte.

NOTA TECNICA: NTP10032 Data Pub: 22 maggio 2020

Versione: 1.1

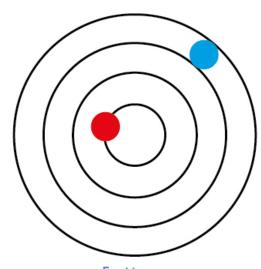
<u>La precisione</u>: rappresenta la bontà dell'accordo **tra misurazioni successive**. Come vediamo una misura può essere molto precisa ma meno esatta come in Figura 2, oppure poco precisa ma più esatta come in Figura 3.

<u>L'accuratezza</u>: rappresenta la **presenza di esattezza** e **precisione contemporaneamente** (Figura 1). Una misura non è accurata quando viene meno almeno una delle due condizioni di precisione o esattezza. Le Figure 2, 3 e 4 rappresentano misure non accurate.

ESATTEZZA NEGLI ANALIZZATORI IN LINEA

Nella figura seguente è possibile osservare due misure: quella in rosso è più vicina al valore vero (il centro) mentre quella celeste è più lontana. In questo caso diciamo che la misura rossa è più esatta di quella celeste.

L'esattezza di uno strumento per l'analisi in linea dell'acqua dipende dall'esattezza della calibrazione.



Esattezza

Per rinforzare questo concetto si procederà con un esempio.

I sensori di cloro forniti dalla *Leafy Technologies* sono sensori amperometrici che generano una **corrente proporzionale** alla quantità di cloro presente nell'acqua. Questa corrente viene letta dall'analizzatore e convertita in una lettura in mg/l di cloro. Una volta installato, il sensore deve essere calibrato e per far ciò si utilizza un fotometro portatile per determinare

la quantità di cloro presente nell'acqua in un determinato momento e calibrare lo strumento. Quando si utilizza il valore del fotometro per calibrare il sensore, quello che si sta effettivamente facendo è associare il valore fornito dal fotometro alla corrente generata dalle reazioni chimiche all'interno del sensore in un determinato momento.

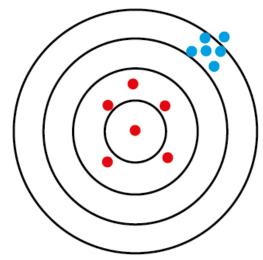
Per questo motivo si afferma che l'esattezza di un analizzatore in linea dipende dall'esattezza della calibrazione: se si effettua la calibrazione utilizzando un fotometro che fornisce un valore poco esatto, la lettura che l'analizzatore fornirà sarà poco esatta; se si commettono degli errori nella misurazione con il metodo indipendente utilizzato per calibrare uno strumento in linea, questi errori verranno traslati sullo strumento.

PRECISIONE NEGLI ANALIZZATORI IN LINEA

In questa immagine è possibile osservare un confronto tra due set di misure: quelle il celeste sono molto precise, mentre quelle in rosso sono poco precise.

Ritornando all'esempio degli analizzatori: un analizzatore che, effettuando la stessa misurazione, dà risultati in accordo tra di loro (es. 0.05, 0.07, 0.03) è più preciso di un analizzatore fornisce risultati più distanti tra di loro (0.39, 0.01, 0.45). Si comprende quindi come la precisione si riferisca al grado di accordo tra misure successive dello stesso valore ma non ci dice nulla sull'esattezza.

La precisione di uno strumento è una caratteristica



Precisione

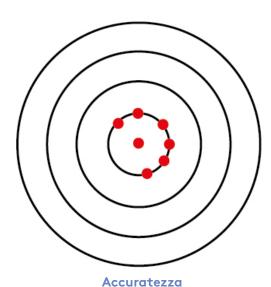
NOTA TECNICA: NTP10032 Data Pub: 22 maggio 2020

Versione: 1.1

intrinseca dello strumento e non dipende dalla calibrazione.

ACCURATEZZA NEGLI ANALIZZATORI IN LINEA

In un analizzatore in linea, quindi, le prime due caratteristiche importanti sono: una buona precisione dello strumento ed una calibrazione effettuata in maniera esatta con una metodologia che offra un alto grado di esattezza. Solo in questo modo è possibile ottenere delle **misure accurate** che possono essere utilizzate per ottimizzare e gestire al meglio i processi di trattamento.



RISOLUZIONE, SENSIBILITÀ E LIMITE DI RILEVABILITÀ

Risoluzione

La risoluzione di uno strumento può riferirsi a due concetti differenti:

- 1.il **numero di cifre** mostrate sullo schermo dello strumento o,
- 2.la **minima variazione apprezzabile** della misura nell'intero intervallo di misura.

Dal punto di vista della misurazione, la risoluzione si riferisce al più piccolo cambiamento che un sensore può rilevare nella quantità che si sta misurando sull'intero intervallo di misura.

La risoluzione di uno strumento in linea può essere influenzata dal sensore, dalla modalità di digitalizzazione e dalla capacità dello schermo. In passato la risoluzione era limitata dallo schermo che, di solito, era un piccolo indicatore analogico. Al tempo le risoluzioni venivano spesso riportate come capacità di leggere un contatore.

Con lo sviluppo di schermi digitali, la visualizzazione non è più il fattore limitante, ma spesso viene ancora utilizzata per definire la risoluzione. Citare una risoluzione migliore della precisione è fuorviante: affermare che un pH-metro in linea ha una risoluzione di 0.001 è **fuorviante** se la precisione del sensore è di 0.01.



Schermo dell'analizzatore multiparametrico avanzato

Sensibilità

La sensibilità di uno strumento è definita come la grandezza più piccola apprezzabile rispetto all'**inizio** della scala dello strumento. La differenza principale tra sensibilità e risoluzione è nella loro definizione:

- la sensibilità si riferisce all'**inizio** dell'intervallo di misurazione,
- la risoluzione si riferisce all'**intero** intervallo di misurazione.

Ad esempio, uno strumento potrebbe avere una sensibilità di 0.03, ma una risoluzione di 0.05.

Detto questo, quando la scala dello strumento parte da zero ed è lineare, la risoluzione dello strumento è numericamente uguale alla sensibilità.

LeafyTECHNOLOGIES

NOTA TECNICA: NTP10032 Data Pub: 22 maggio 2020

Versione: 1.1

Limite di rilevabilità

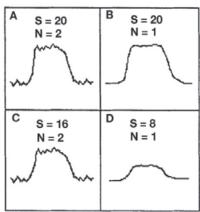
Anche in questo caso la differenza è nella definizione: il limite di rilevabilità è definito come la grandezza più piccola apprezzabile rispetto all'inizio della scala dello strumento ad una specifica precisione.

Quindi l'elemento determinante per definire la differenza tra limite di rilevabilità e sensibilità sta nella precisione: definire un limite di rilevabilità senza definire la precisione dello strumento non è scientificamente corretto.

Sensibilità e limite di rilevabilità: un confronto¹

I segnali A e B rappresentano la stessa concentrazione e producono segnali (S) simili, quindi hanno la stessa sensibilità. Tuttavia, è facile osservare che il rumore (N, noise) è maggiore in A che in B quindi, il segnale B offrirà un segnale migliore e, di conseguenza, un migliore limite di rilevabilità rispetto ad A. Questo poiché ha un miglior rapporto segnale/rumore.

Una magaiore sensibilità da sola non fornirà migliori



Rapporto segnale/rumore

limiti di rilevabilità, come illustrato dai segnali C e D, che si riferiscono alla stessa concentrazione. Infatti, il segnale C ha generato due volte il segnale o la sensibilità di quello che ha prodotto il segnale D ma ha anche generato il doppio del rumore.

I rapporti segnale/rumore per i due segnali sono quindi gli stessi (segnale/rumore = 8). Di conseguenza, anche le prestazioni dovrebbero essere le stesse per i due sistemi. La sensibilità da sola non può essere correlata alle prestazioni del sistema, poiché è solo un'indicazione della potenza del segnale.

I limiti di rilevabilità sono invece indicatori diretti delle prestazioni del sistema, poiché sia i limiti di rilevabilità che le prestazioni del sistema dipendono del rapporto segnale/rumore.

RIPRODUCIBILITÀ E RIPETIBILITÀ

Riproducibilità

La riproducibilità è definita come la bontà dell'accordo tra una serie di misure di uno stesso misurando, quando una o più condizioni cambiano tra una misura e l'altra: il metodo di misurazione, l'operatore, il sensore, il luogo o altre condizioni. Questo è un termine più facilmente applicabile ad indagini scientifiche piuttosto che a strumenti che effettuano un'analisi in continuo.

Un'eccezione è rappresentata dal **campionamento estemporaneo** ossia quando lo strumento effettua la misura del campione non in continuo. In questo caso si può parlare di riproducibilità dato che le condizioni esterne o del campione possono cambiare.

Ripetibilità

La ripetibilità è definita come la bontà dell'accordo tra una serie di misure di uno stesso misurando, quando le singole misurazioni sono effettuate lasciando **immutate** le condizioni. Questo è un termine più utile per gli strumenti in linea: se si installassero due strumenti identici, calibrati nello stesso modo e che analizzano lo stesso campione allo stesso momento si potrebbe porre la domanda: "Qual è la concordanza tra i due strumenti? Ossia qual è la ripetibilità degli strumenti?".

DERIVA E PRONTEZZA (T_{oo})

<u>Deriva</u>

La deriva è probabilmente il termine più importante e trascurato negli strumenti per la misurazione in linea. Con il termine deriva ci si riferisce al cambiamento di un segnale in un dato intervallo di tempo (ad esempio, +1% al mese) spesso continuo e monodirezionale. In genere le percentuali associate alla deriva sono riportate riferendosi al fondo scala.

Questo parametro è estremamente importante poiché determina la **frequenza di calibrazione** neces-

¹ www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-127540AASensitivityvsDetectionLimitTechNote.pdf

LeafyTECHNOLOGIES

NOTA TECNICA: NTP10032 Data Pub: 22 maggio 2020

Versione: 1.1

saria per mantenere un grado di confidenza elevato nelle misure fornite dallo strumento in un determinato periodo. Una deriva elevata comporta una calibrazione più frequente o una minore accuratezza/ esattezza delle misure col passare del tempo.

La deriva è una delle variabili da valutare per definire la **stabilità** di uno strumento.

PRONTEZZA (T₉₀)

Infine, la prontezza è una caratteristica dello strumento che descrive il tempo necessario per rispondere ad un cambiamento del misurando. Molto spesso si fa riferimento al T_{90} ossia il tempo necessario affinché si arrivi ad una lettura equivalente al 90% del valore ritenuto vero.

CONCLUSIONI

Esistono vari termini che spesso vengono utilizzati in maniera imprecisa dai vari fornitori di strumentazione, clienti, ingegneri, addetti ai lavori ed anche dalla stessa Leafy Technologies. Il mondo della misura è molto più complicato di quanto possa apparire a prima vista ed in continua evoluzione, per questo è spesso importante lasciarsi guidare dall'esperienza sul campo, piuttosto che da schede tecniche che possono essere più o meno accurate.

In genere, quando si consulta una scheda tecnica di uno strumento in linea è importante soffermarsi questi parametri quando riportati:

- prontezza,
- deriva,
- precisione ed accuratezza ed infine
- il limite di rilevabilità.

Per maggiori informazioni visitare il sito www.leafytechnologies.it e "Buona misurazione a tutti"!