

Quiz di chimica analitica

1. Individuare l'affermazione corretta. La norma ISO/IEC 17025:

- equivale alle ISO 9001 e 9002
- sostituisce l'ISO/IEC 25 e l'EN 45001
- è accettata solo a livello europeo
- è in vigore dal 1 Gennaio 2002

2. Un metodo precedentemente validato deve essere usato in una matrice differente. È:

- necessario eseguire una nuova validazione completa
- necessario verificare solo la robustezza
- necessario verificare almeno precisione, esattezza e limite di rivelabilità
- possibile applicare il metodo senza alcuna variazione

3. La procedura operativa standard di validazione:

- deve essere seguita rigorosamente durante il lavoro di routine
- deve essere seguita solo durante le prove di validazione del metodo
- può essere aggiustata giornalmente dall'operatore in funzione di problemi contingenti
- è inalterabile nel tempo

4. Nel caso di un metodo di analisi qualitativo, la validazione implica la valutazione dei seguenti parametri:

- accuratezza, selettività e limite di rivelabilità
- accuratezza, selettività e robustezza
- range, limite di rivelabilità e robustezza
- selettività, limite di rivelabilità e robustezza

5. Individuare il gruppo di materiali più utili nelle procedure di validazione:

- CRM, bianco
- bianco, campioni reali
- bianco, materiali fortificati
- campioni reali, materiali contenenti l'analita nativo

6. L'analisi dei risultati di un test di selettività eseguito mediante fortificazione di campioni reali richiede l'esecuzione:

- di un test di confronto di una media sperimentale con un valore noto
- di un test di confronto di due medie sperimentali
- del solo test di confronto delle precisioni
- di un test di Bartlett

7. Nel corso della validazione di un metodo FAAS per la determinazione del nichel in un fango di

placcatura, un campione di fango viene analizzato tal quale e dopo fortificazione con 400 mg/kg di cromo allo scopo di verificare eventuali interferenze. Sulla base dei risultati ottenuti

Concentrazione del nichel (mg/kg) nelle aliquote analizzate	
tal quale	fortificato
152	165
148	165
147	198
147	169
151	-

l'analista trae la seguente conclusione ($P = 0,95$):

- precisione significamene differente, medie non significativamente differenti
- precisione significamene differente, medie significativamente differenti
- precisione e medie non significativamente differenti
- precisione non significamene differente, medie significativamente differenti

8. Nell'esame dei risultati delle prove descritte al N. 7, l'analista:

- ha identificato un outlier (Dixon)
- non ha identificato outliers (Dixon)
- conclude che la presenza di un outlier non è influente (Dixon)
- conclude che la presenza di un outlier è influente (Dixon)

9. Il limite di rivelabilità può essere definito come:

- $l_{dr} = \frac{3 \cdot b}{\sigma_B}$
- $l_{dr} = \frac{3,3 \cdot b}{\sigma_B}$
- $l_{dr} = \frac{3,3 \cdot s_{y/x}}{b}$
- $l_{dr} = \frac{3 \cdot \text{rumore}}{\text{segnale}}$

10. La probabilità di commettere un errore falso positivo:

- dipende dal limite di decisione prescelto
- non dipende dal limite di decisione prescelto
- deve essere sempre uguale a quella di commettere un errore falso negativo
- è quantificata dal valore di β

11. Un limite di rivelabilità definito come $l_{dr} = \frac{3,92 \cdot \sigma_B}{b}$ indica la scelta di:

- $\alpha = \beta = 0,025$
- $\alpha = \beta = 5 \%$
- $\alpha = 0,05$ e $\beta = 0,025$
- $\alpha = 2 \%$ e $\beta = 2,5 \%$

12. Il I_{dr} ($= 3,3 \cdot \sigma_B/b$) ed il I_{dq} ($= 10 \cdot \sigma_B/b$) stimati nel corso delle procedure di validazione di un metodo analitico sono rispettivamente $8,4 \mu\text{g/L}$ e $25 \mu\text{g/L}$. Quattro repliche indipendenti dell'analisi di un campione danno il seguente risultato (media \pm incertezza espansa, $P = 95\%$) $C = 5,12 \pm 0,94 \mu\text{g/L}$. Il risultato potrebbe essere riportato come segue:

- assente
- minore del I_{dr}
- $C = (5,12 \pm 0,94)_k = 2 \mu\text{g/L}$
- presente

13. Si deve validare una nuova tecnica analitica per la determinazione del parathion in estratti di frutta. L'analisi di 12 campioni standard ha permesso di ottenere la relazione funzionale riportata in Tabella.

Retta di regressione S (u.a.) = $b \cdot C(\text{ng/g}) + a$	$b = 0,2542$ ($\sigma_b = 0,03773$ u.a. g/ng) $a = -0,1524$ u.a. ($\sigma_a = 0,01711$ u.a.)
Segnale medio del bianco ($n = 15$)	$\mu_B = 0,11$ u.a. ($\sigma_B = 0,08581$ u.a.)

Nella stessa Tabella sono riportati i risultati delle analisi indipendenti del bianco. Calcolare il limite di rivelabilità teoricamente più corretto ($\alpha = \beta = 0,05$):

- 1,11 ng/g
- 1,13 ng/g
- 1,17 ng/g
- 1,24 ng/g

14. La sensibilità analitica:

- esprime il rapporto tra le sensibilità dell'analita e quella di un interferente
- è la pendenza della retta di calibrazione
- è costante per sistemi omoschedastici
- varia con la concentrazione in sistemi omoschedastici

15. Il test di Cochran serve:

- a verificare l'eteroschedasticità del sistema analitico
- all'identificazione di punti leverage
- a verificare il range lineare
- a verificare il range dinamico

16. Il metodo delle aggiunte standard:

- permette di compensare gli errori sistematici costanti
- minimizza gli effetti di matrice
- migliora il recupero
- è esente da problemi di linearità

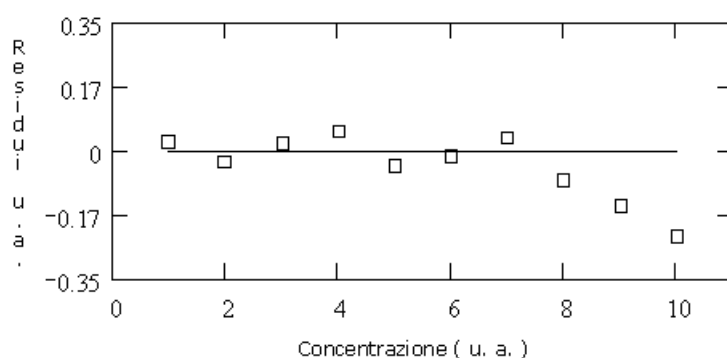
17. Qualora la calibrazione suggerisca la non linearità, è:

- necessario usare metodi di regressione pesata
- impossibile verificare la presenza di outliers
- necessario ricorrere al metodo dello standard interno
- possibile eseguire più calibrazioni su intervalli ridotti di concentrazione

18. Un set di dati è definito eteroschedastico quando:

- la sensibilità analitica è costante
- la sensibilità analitica varia nel tempo
- la sensibilità non è costante
- la precisione varia con la concentrazione

19. I residui di una calibrazione sono riportati in figura:



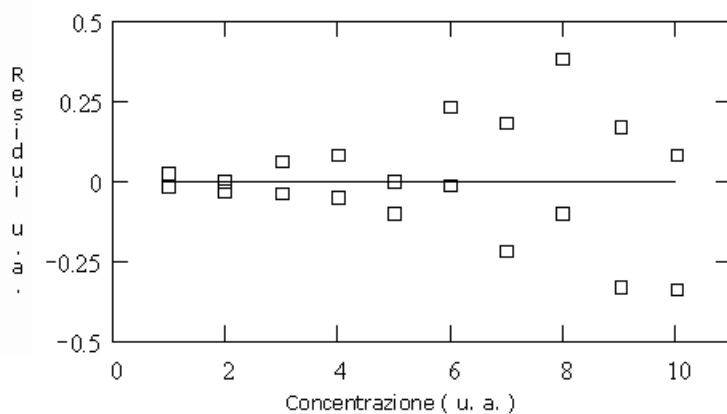
La loro struttura:

- appare regolare
- indica eteroschedasticità
- indica problemi di speciazione
- indica una deviazione dalla linearità

20. Una calibrazione viene eseguita riportando in grafico i risultati medi ($n = 3$) dell'analisi del bianco e di cinque soluzioni standard. Il calcolo dell'intervallo di fiducia ($P = 99\%$) della pendenza e dell'intercetta richiede l'uso del seguente valore della t di Student:

- 2,78
- 4,60
- 2,57
- 3,71

21. I residui di una calibrazione sono riportati in figura:



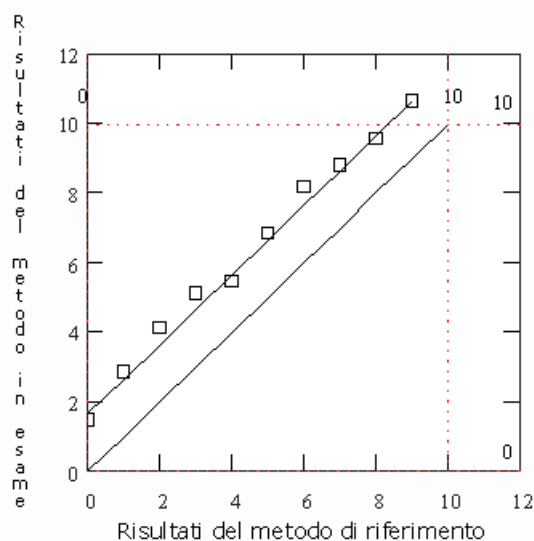
La loro struttura:

- appare regolare
- indica eteroschedasticità
- suggerisce un errore sistematico
- indica una deviazione dalla linearità

22. Quattro analisi indipendenti del cadmio in un CRM (LGC6016 Estuarine water – Metals) hanno permesso di ottenere i seguenti risultati ($\mu\text{g}/\text{Kg}$): 109,2; 103,4; 107,3; 105,6. Sapendo che concentrazione certificata del cadmio è $101 \mu\text{g}/\text{Kg}$, si può dedurre che:

- l'analisi è ragionevolmente corretta ($\alpha = 0,05$)
- è presente un errore sistematico positivo ($\alpha = 0,05$)
- è presente un errore sistematico positivo ($\alpha = 0,01$)
- è presente un errore sistematico negativo ($\alpha = 0,05$)

23. Nel corso della validazione di un metodo di analisi del piombo nel sangue bovino, un analista analizza una serie di soluzioni standard preparate dal materiale di riferimento certificato SRM955b (Bovine blood – lead) con il metodo in esame e con un metodo di riferimento. Riportando in grafico i risultati, egli deduce la presenza:



- di un errore sistematico costante positivo
- di un errore sistematico costante negativo
- di un errore sistematico proporzionale positivo
- di un errore sistematico proporzionale negativo

24. La verifica dell'esattezza mediante confronto dei risultati ottenuti analizzando la stessa serie di campioni con due metodi analitici indipendenti richiede:

- l'analisi di regressione ordinaria ai minimi quadrati
- l'analisi di regressione pesata ai minimi quadrati
- l'analisi di regressione per relazioni funzionali FII
- l'esecuzione di un test F

25. Un operatore esegue due serie di misurazioni di aliquote di un certo campione utilizzando il gascromatografo A ed il gascromatografo B. Per verificare se il gascromatografo A è più preciso, l'operatore:

- confronta i due risultati medi
- esegue un test F a 2 code
- esegue un test F ad una coda
- confronta le due deviazioni standard tal quali

26. Un analista esegue un'analisi duplicata dell'acido citrico in una bevanda gassata in condizioni di ripetibilità. Avendo constatato che la differenza tra i due risultati è minore del limite di ripetibilità riportato dalla SOP di validazione conclude che la precisione del metodo:

- è migliorata
- è peggiorata
- è quella attesa
- varia nel tempo

27. In un laboratorio, l'analisi di una serie di aliquote omogenee di uno stesso campione viene ripetuta con lo stesso metodo analitico in giorni diversi e da diversi analisti. I risultati possono essere usati per valutare:

- la ripetibilità
- la precisione intermedia
- la riproducibilità
- l'esattezza

28. Il limite di ripetibilità

- non dipende dal grado di addestramento dell'operatore
- non varia con la concentrazione di analita
- non cambia al variare della matrice
- può variare con la concentrazione di analita

29. Un analista analizza quattro aliquote di un campione con il metodo di analisi A ottenendo la deviazione standard $s_A = 2,4$ u.a. Quindi analizza altre cinque aliquote dello stesso campione con il

metodo indipendente B, ottenendo $s_B = 9,1$ u.a. Analizzando il risultato deduce che:

- s_B è maggiore di s_A
- s_B è significativamente differente da s_A ($P = 0,95$)
- s_B è significativamente maggiore di s_A ($P = 0,99$)
- s_B è significativamente maggiore di s_A ($P = 0,95$)

30. La RSD calcolata per mezzo dell'equazione di Horwitz:

- può evidenziare una sottostima dell'incertezza di misurazione
- non cambia lavorando in condizioni di ripetibilità o di riproducibilità
- può essere usata per associare l'incertezza al risultato delle analisi eseguite
- cresce esponenzialmente all'aumento della concentrazione di analita

31. Il risultato di un'analisi:

- deve essere riportato con almeno tre o quattro cifre significative
- deve essere arrotondato alla seconda cifra significativa
- deve essere arrotondato alla seconda cifra significativa dell'incertezza di misurazione
- deve essere arrotondato alla seconda cifra significativa del valore medio

32. Considerato l'attuale stato tecnologico della strumentazione analitica, l'incertezza attesa per una serie di misurazioni del fosforo assimilabile nel suolo (contenuto medio 10 mg/kg sul secco) eseguita in condizioni di ripetibilità è dell'ordine del:

- 11%
- 7 %
- 22 %
- 1%

33. Il risultato calcolato dell'analisi di un campione è $C = 23,734014$ %. Sapendo che l'incertezza combinata stimata allo stesso livello di concentrazione è $u = 0,97004413$ %, indicare il formato più corretto del risultato:

- $C = (23,73 \pm 0,97)\%$
- $C = (23,7 \pm 1,9)\%$ ($k = 2$)
- $C = (23,734 \pm 1,940)\%$ ($k = 2$)
- $C = (23,7340 \pm 0,9700)\%$ ($k = 2$)

34. Il modello NMKL:

- richiede l'eliminazione o la compensazione di eventuali errori sistematici
- richiede la partecipazione a prove di confronto interlaboratori
- non può essere applicato se non si dispone di campioni stabili nel tempo
- fornisce stime dell'incertezza indipendenti dalla concentrazione di analita

35. Il valore di Horrat:

- è un indice di confronto dell'accuratezza di studi collaborativi

- è un indice di confronto della precisione di studi collaborativi
- permette di assegnare un valore di RSD% alla concentrazione di analita
- è un indice di confronto di ripetibilità

36. I risultati dei test di robustezza sono usati:

- per quantificare la selettività del metodo
- per verificare la stabilità temporale del sistema analitico
- nel controllo statistico
- per specificare l'intervallo di accettabilità dei parametri operativi

37. Nel corso di uno studio di validazione, sono stati identificati sei fattori di influenza. Il disegno fattoriale di Youden:

- non può essere utilizzato
- può essere usato definendo un settimo fattore fittizio
- viene sostituito da un disegno fattoriale completo
- richiede un esperimento in meno

38. Negli studi di robustezza, i livelli di fattore da esplorare dovrebbero essere scelti:

- casualmente
- considerando le più probabili fluttuazioni dei fattori nel lavoro di routine
- in base a convinzioni personali (esperienza)
- in funzione del disegno sperimentale utilizzato

39. Nello sviluppo di un metodo HPLC-UV per l'identificazione e quantificazione di un principio attivo in una formulazione farmaceutica sono individuati otto fattori d'influenza (flusso di fase mobile, pH e concentrazione del tampone, temperatura di colonna, marca della colonna, percentuali del sovente organico all'inizio ed alla fine dell'eluizione a gradiente, lunghezza d'onda del rivelatore). Conviene:

- cercare di eliminare un fattore ed applicare il disegno di Youden
- eseguire un disegno fattoriale completo
- eseguire un disegno fattoriale frazionale per 11 fattori con tre fattori fittizi
- eseguire il disegno di Youden integrato da altri 2-3 esperimenti definiti appositamente

40. Negli studi di robustezza, la significatività dell'effetto prodotto dalle variazioni di livello dei fattori è decisa:

- mediante un opportuno test t
- in base all'entità delle variazioni dei livelli
- mediante un test di Grubbs
- mediante confronto delle incertezze associate ai risultati

41. Scegliere l'affermazione corretta:

- Ad un livello di fiducia del 95%, il recupero deve essere compreso tra 95% e 105%
- Un recupero vicino al 100% indica necessariamente un risultato corretto
- L'entità del recupero può dipendere dal livello di concentrazione dell'analita

- In generale il recupero non dipende dalla composizione della matrice in esame

42. Nel corso della validazione di un nuovo metodo analitico si procede alla valutazione del recupero analizzando più aliquote prelevate da un campione massivo (contenente una certa concentrazione di analita) dopo averlo fortificato adeguatamente. Il recupero deve essere stimato come:

- $R_m = \frac{\bar{C}_{\text{metodo}}}{C_{\text{std}}}$

- $R_m = \frac{\bar{C}_{\text{oss}} - \bar{C}_{\text{nativo}}}{C_{\text{spk}}}$

- $R_m = \frac{\bar{m}_{\text{oss}}}{m_{\text{spk}}}$

- $R_m = \frac{\bar{C}_{\text{oss}}}{C_{\text{spk}}}$

43. L'incertezza composta di un risultato corretto per il recupero medio può essere scritta come:

- $u(C)_{\text{corr}} = C_{\text{corr}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right) + \left(\frac{u(R_m)}{R_m}\right)}$

- $u(C)_{\text{corr}} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(R_m)}{R_m}\right)^2}$

- $u(C)_{\text{corr}} = C_{\text{corr}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C)^2}{C}\right) + \left(\frac{u(R_m)^2}{R_m}\right)}$

- $u(C)_{\text{corr}} = C_{\text{corr}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(R_m)}{R_m}\right)^2}$

44. Un sistema analitico mantenuto sotto controllo statistico:

- è esente da fluttuazioni casuali
- è soggetto a fluttuazioni solo casuali e costanti nel tempo
- può essere soggetto a fluttuazioni variabili nel tempo
- può essere soggetto a fluttuazioni sistematiche

45. I campioni di controllo devono essere analizzati:

- giornalmente
- ogni volta che si osserva una qualche fluttuazione del sistema analitico
- all'interno di ogni corsa
- settimanalmente

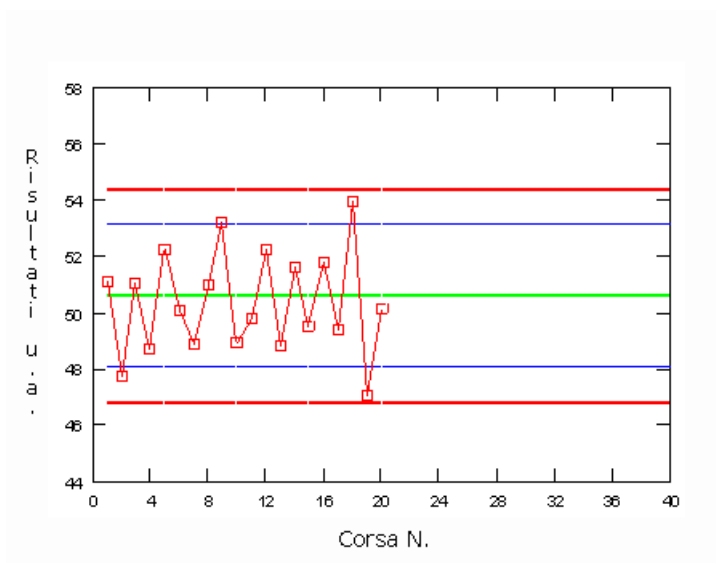
46. La carta R permette di monitorare:

- l'esattezza delle misurazioni
- la stabilità della precisione del sistema analitico
- l'incertezza di misurazione
- eventuali contaminazioni

47. Per interpretare la carta di controllo di Shewhart conviene adottare:

- sempre e soltanto la regola 1_{3s}
- sempre e soltanto la regola 1_{2s} e quella 1_{3s}
- tante più regole quanto minore è la stabilità reale del sistema analitico
- la regola 1_{3s} e quella $10X_m$

48. Dalla carta di Shewhart riportata in figura si deduce che il sistema:



- è sotto controllo statistico
- non mostra variazioni di precisione
- è fuori controllo perché ha violato una regola di Westgard
- ha subito una deriva sistematica

49. Nel corso di una procedura di validazione sono analizzate 8 soluzioni standard al fine di valutare la relazione funzionale segnale/concentrazione ($P = 95\%$). I risultati sono i seguenti

Segnale (u.a.)	24,3	35,0	45,0	55,3	65,9	75,0	84,2
Concentrazione (mg/L)	0,0	5,0	9,8	15,5	25,0	31,3	40,0

Tra i risultati, l'analista riporta quanto segue:

- "..si deduce la linearità della relazione funzionale"
- "..non si evince una non-linearità della relazione funzionale"
- "..la relazione funzionale risulta non lineare"
- "..non esistono evidenze di eteroschedasticità "

50. Un bianco è stato analizzato 10 volte per valutare il limite di rivelabilità come $1_{dr} = \frac{3,3 \cdot \sigma_B}{b}$. I segnali

(u.a.) misurati sono i seguenti:

0,62	0,57	0,47	0,47	0,55	0,58	0,46	0,62	0,49	0,82
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Si può concludere che:

- $3,3 \cdot \sigma_B = 0,355$
- $3,3 \cdot \sigma_B = 0,337$
- $t \cdot \sigma_B = 0,1973$ (P = 95%; $\nu = 9$)
- il limite di rivelabilità non può essere calcolato

Valuta

Pulisci