



GUÍA DOCENTE 2009-2010

Quimiometría y Experimentación en Química Analítica

1. Denominación de la asignatura:

Quimiometría y Experimentación en Química Analítica

2. Materia o módulo a la que pertenece la asignatura:

Química Analítica

3. Departamento(s) responsable(s) de la asignatura:

Química

4. Profesor(es) que imparte(n) la docencia:

M. Cruz Ortiz Fernández, Ana Herrero Gutiérrez y Silvia Sanllorente Méndez

5. Créditos ECTS de la asignatura:

6

6. Curso y semestre en el que se imparte la asignatura:

Tercer curso, 6º semestre

7. Carácter de la asignatura:

Obligatoria



8. Objetivos

- O1. Comprender la importancia económica y social de los sistemas de garantía de calidad y buenas prácticas de laboratorio.
- O2. Conocer, interpretar y aplicar las normas internacionales que definen la calidad y adecuación de los procedimientos de análisis químico.
- O3. Saber poner a punto, optimizando mediante el diseño de experimentos, métodos, técnicas y procedimientos de medida.
- O4. Saber asignar la incertidumbre asociada a las distintas etapas de un procedimiento analítico.
- O5. Establecer estrategias óptimas para determinar analitos en matrices complejas.
- O6. Elegir y aplicar el método estadístico adecuado a cada problema en el ámbito del análisis químico.
- O7. Realizar protocolos normalizados de trabajo y expresar correctamente los resultados de un análisis.
- O8. Diseñar ensayos interlaboratorio y de capacitación e interpretar sus resultados.
- O9. Conocer la metodología para asegurar la fiabilidad de medidas y procesos químicos.
- O10. Manejar métodos multivariantes para la identificación y cuantificación de analitos.

9. Programa de la asignatura

Programa Teórico de la Asignatura

Tema 1. Validación de las medidas Químicas.

Quimiometría e información en Química Analítica.

Validación de un procedimiento analítico.

Parámetros de calidad en contextos regulados: Exactitud, veracidad, precisión, repetibilidad, reproducibilidad, sensibilidad, rango lineal, límite de detección, fiabilidad y robustez.

Análisis comparativo de algunas definiciones usuales (ISO, IUPAC).

Tema 2. Comparación de dos procedimientos analíticos.

Modelo para los errores aleatorios y sistemáticos.

Materiales de referencia y/o certificados para evaluar el sesgo.

Comparación de la veracidad y la precisión de dos procedimientos y/o métodos de análisis mediante contraste de hipótesis.

Test para la igualdad de dos medias con varianzas conocidas y/o desconocidas.

Test para la varianza de una o dos muestras.

Test de hipótesis de medidas emparejadas.

Cálculo de tamaños muestrales para obtener la precisión y veracidad deseada.



Tema 3. Comparaciones múltiples.

Fuentes de variabilidad de un resultado analítico.

Análisis de la varianza de un factor.

ANOVA de niveles fijos y aleatorios.

Repetibilidad y reproducibilidad según normativa ISO 5725.

Cálculo de tamaños muestrales en un ANOVA.

Finalidad de los ensayos de aptitud y de los ensayos interlaboratorio.

Homogeneidad de varianzas entre niveles: Test de Cochran y Bartlett.

Detección de datos anómalos en un ensayo interlaboratorio: Test de Grubbs.

Test para comparar múltiples medias: Tests de Newman-Keuls y Tuckey.

ANOVA de dos o más factores: estudio de distintos efectos y sus interacciones.

ANOVA anidado: asignación de varianzas a las distintas etapas de un procedimiento y/o proceso químico.

Tema 4. Calibración lineal.

Selección y validación del modelo.

Estimación de los parámetros del modelo y de sus intervalos de confianza.

Región de confianza conjunta.

Distribución de los patrones de calibrado en calibrados lineales para obtener una precisión óptima.

Rango lineal.

Sensibilidad analítica.

Método de adición estándar.

Intervalo de confianza para la concentración de un problema.

Cálculo de la incertidumbre mediante propagación de errores en una adición estándar.

Datos anómalos, efecto sobre los parámetros del calibrado y sobre el rango lineal.

Detección de datos anómalos mediante regresión robusta.

Tema 5. Capacidad de detección de un método de análisis.

Definiciones del límite de detección (ISO 11843, IUPAC, Decisión 2002/657/CE).

Métodos de estimación del límite de detección basados en un calibrado.

Evaluación de las probabilidades de falso positivo y falso negativo.

Límite de decisión.

Capacidad de detección.

Curvas operativas.

Capacidad de detección en los métodos cualitativos de análisis: método frecuentométrico.

Tema 6. Cálculo de la incertidumbre de un procedimiento analítico.

Incertidumbre. Incertidumbre compuesta.

Propagación de errores en el cálculo de la incertidumbre.

Transmisión del error: i) en funciones lineales; ii) en funciones no lineales de una o más variables; iii) en ausencia de relación funcional.



Algunas aplicaciones analíticas en procedimientos complejos de cálculo de incertidumbres.

Tema 7. Fiabilidad y robustez de procedimientos analíticos.

Control “a priori” del procedimiento: Diseños Plackett-Burman para evaluar la robustez.

Control “a posteriori” del procedimiento: Cartas de control.

Cartas de control para la media, para la varianza y para el rango.

Covarianza de parámetros. Cartas de control multivariantes.

Tema 8. Introducción al análisis multivariante.

Distintos niveles del reconocimiento de pautas.

Concepto de variable latente y su utilidad en la Química Analítica.

Análisis en componentes principales.

Criterios para determinar el número de componentes

Calibración multivariante basada en regresión sobre componentes principales.

Programa Práctico de la Asignatura

Prácticas de Laboratorio

1. Optimización, mediante la metodología de diseño de experimentos, de una extracción líquido-líquido. Extracción de hierro con metil isobutilcetona.
2. Optimización de parámetros instrumentales en espectrofotometría de absorción atómica. Determinación de cobre en hígado de bovino.
3. Determinación del límite de decisión y de la capacidad de detección de un procedimiento de análisis. Determinación de etanol mediante cromatografía de gases y espectrofotometría de absorción molecular UV/Visible.
4. Evaluación del límite de decisión y de la capacidad de detección con electrodos selectivos. Electrodo selectivo de cloruros.
5. Control a lo largo del tiempo de varios parámetros (pH, concentración de cloruros y conductividad eléctrica) en el agua de la red de abastecimiento. Utilización de un toma muestras automático.
6. Comparación del poder blanqueante de varios productos de limpieza en polvo.
7. Análisis del efecto de varios interferentes en la determinación de cinc mediante espectrofotometría de absorción atómica y un diseño Plackett-Burman. Determinación de cinc en aceite de motor.
8. Estudio del efecto de las etapas de muestreo, dilución y medida en la determinación de un analito. Evaluación de la variabilidad atribuible a cada etapa. Cálculo de la incertidumbre individual y compuesta de acuerdo a la norma ISO 5725.
9. Determinación de tartrazina en un colorante alimentario mediante el método de las adiciones estándar.
10. Determinación de la recuperación de un procedimiento de extracción en fase



sólida. Determinación de sulfamidas en leche.

11. Análisis “interlaboratorio” (intergrupo) con datos obtenidos en las prácticas. Determinación de repetibilidad y reproducibilidad intermedia. Detección de datos anómalos por niveles. Estudio de la homogeneidad de medidas entre grupos.

12. Estudio del efecto de dos factores (analista y muestra) así como de su interacción sobre los resultados obtenidos al calcular el poder blanqueante de un producto de limpieza en polvo por los distintos estudiantes

10. Fuentes de información

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Smeyers-Verbeke. , (1997) Handbook of Chemometrics and Qualimetrics; Part A and Part B in Data Handling in Science and Technology, Elsevier, Amsterdam,

L. Sachs., (1982) Applied Statistics, Springer-Verlag, New York,

M. C. Ortiz, L. A. Sarabia, M. S. Sánchez, and A. Herrero., (2009) "Quality of Analytical Measurements: Statistical Methods for Internal Validation", Elsevier, Amsterdam, Comprehensive Chemometrics, , (1) 17-76

M. C. Ortiz, M. S. Sánchez, and L. A. Sarabia., (2009) “Quality of Analytical Measurements: Univariate Regression”, Elsevier, Amsterdam, Comprehensive Chemometrics, , (1) 127-169

Meier, Z, (2000) Statistical Methods in Analytical Chemistry, 2ª, John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-29363-6,

R. Cela, (1994) Avances en Quimiometría Práctica, Servicio de publicaciones e Intercambio científico de la Universidade de Santiago de Compostela, 8481210935,

R. Kellner, J.M.Mermet, M. Otto and H.M. Widmer., (1998) Analytical Chemistry: The approved text to the FECS curriculum analytical chemistry., Wiley-VCH, 3527288813,



11. Competencias que debe adquirir el alumno/a al cursar la asignatura

En prácticas:

E1, E18

G2, G4, G5, G6, G8, G9, G11, G12, G14, G16, G17, G18

T1, T2, T3, T4, T5, T6, T8, T9, T11, T12

En teoría:

E1, E6, E15, E18

G4, G5, G6, G8, G9, G12, G14, G16, G17

T1, T2, T6, T8, T9, T11

Trabajo en grupo:

T4, T8, T10, T18, T20

Exposición:

T8, T21, T20

Evaluación escrita:

T1, T2, T8

12. Sistemas de evaluación

Procedimiento	Peso en la calificación final
Evaluación individual (entregas, prueba de conocimientos mínimos, prueba práctica, debate individual)	60 %
Exposiciones orales e informes escritos	30 %
Trabajo en grupo, debate	10 %
Total	100 %



13. Actividades formativas (con su contenido en ECTS), su metodología de enseñanza y aprendizaje y su relación con las competencias que debe adquirir el estudiante:

Metodología	Competencia relacionada	Objetivos	Horas presenciales	Horas de trabajo	Horas totales
Clases Teóricas	E1, E6, E15, E18, G4, G5, G6, G8, G9, G12, G14, G16, G17, T1, T2, T6, T8, T9, T11		24	41	65
Clases Prácticas	E1, E18, G2, G4, G5, G6, G8, G9, G11, G12, G14, G16, G17, G18, T1, T2, T3, T4, T5, T6, T8, T9, T11, T12		18	24	42
Seminarios Teórico/prácticos	T17		9	9	18
Realización de trabajos e informes	T1, T2, T6, T8		0	6	6
Realización de trabajo en grupo	T4, T8, T10, T18, T20		0	10	10
Exposiciones y debates	T8, T21, T20		1	6	7
Evaluación escrita	T1, T2, T8		2	0	2
Total			54	96	150