

QUÍMICA ANALÍTICA I

Teoría N° 1

- Introducción

- Etapa posterior a la medición:

Expresión de los resultados analíticos

Cátedra de Química Analítica I

Entorno virtual: clave “analitica1”

Docencia

Asignaturas:

- Química analítica I
- Elementos de quimiometría (electivo para alumnos de Lic. Biot.)

Cursos:

- Tópicos de Quimiometría (Doctorado)
- Operador de cromatografía líquida de alto rendimiento (Extensión)

Investigación

- Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ)- CONICET
www.fbc.unl.edu.ar/laboratorios/ladaq/
- Laboratorio de Sensores y Biosensores (LSB)



Química Analítica I

- **Clase Nivel I o Teoría:** 2 horas semanales, viernes de 8 a 10 hs. en Aula 2.1. **PUNTUALIDAD.**
- **Clase Nivel II o Resolución de Problemas:** 2.30 horas semanales (aulas en transparente).
- **Clase Nivel III o Trabajos Prácticos:** 4 horas semanales en Laboratorio de Química Analítica II, planta baja (frente a fotocopidora).
- **Clases de Consulta:** horarios en transparente. Usar este horario para consultas de TP, problemas, teoría y cualquier otro trámite.

NO ACUDIR EN CUALQUIER HORARIO

Cátedra de Química Analítica I

Laboratorio de
investigación

‘Dr. Víctor Mantovani’

Segundo piso

Laboratorio de docencia
en la planta baja
(Química Analítica II)



CRONOGRAMA DE CLASES TEÓRICAS Y PARCIALES

FECHA	TEMA	DOCENTE
Agosto 23	Introducción - Tratamiento de datos	Julia Culzoni
Agosto 30	Ácido-Base 1	Silvia Hernández
Septiembre 9	Ácido-Base 2	Silvia Hernández
Septiembre 13	Sin actividades por examen	
Septiembre 20	Ácido-Base 3	Silvia Hernández
Septiembre 27	Complejometría	Héctor Goicoechea
Octubre 4	Redox	Héctor Goicoechea
Octubre 11	Electro análisis 1	Silvia Hernández
Octubre 18	Electro análisis 2	Silvia Hernández
Octubre 18	Primer parcial	
Noviembre 1	Equilibrio heterogéneo	Héctor Goicoechea
Noviembre 8	Separaciones analíticas	Julia Culzoni y Carla Teglia
Noviembre 15	Cualitativa	Silvia Hernández
Noviembre 22	El problema analítico	Quela Alcaráz
Noviembre 29	Segundo parcial	

Química Analítica I

Química Analítica I

OBSERVACIONES

1) PARA REGULARIZAR

- Es necesario tener el 80 % de asistencia a las clases desarrolladas.
- Es necesario tener el 60 % del puntaje asignado al trabajo de laboratorio (> 12 puntos) que consiste en obtener un mínimo de 4 puntos (60%) del total de los evaluatorios de TP y un mínimo de 8 puntos (60%) del evaluatorio final de laboratorio (Ver Planilla de evaluación de TP adjunta).
- Los alumnos que no hayan alcanzado la regularidad en la semana XIV se realiza la instancia de Recuperación.
- NO es necesario para REGULARIZAR, realizar los PARCIALES I Y II.

2) PARA PROMOCIONAR

- Se suman los PUNTOS obtenidos en el PARCIAL I, II y LABORATORIO.

Parcial 1: 40 puntos, Parcial 2: 40 puntos y Laboratorio: 20 puntos (TOTAL 100)

- Se puede optar por:

a) PROMOCION DIRECTA

Para promocionar una asignatura mediante exámenes parciales el/la alumno/a deberá alcanzar como mínimo el 60% del puntaje total otorgado en cada una de las instancias de evaluación.

b) EXAMEN FINAL de acuerdo al calendario académico.

En las asignaturas que cuentan con un régimen de promoción, los/las alumnos/as que hayan alcanzado la regularidad pero que NO reúnan las condiciones requeridas para la promoción deberán rendir la totalidad de los contenidos en un examen final.

Viernes 25 de octubre
Viernes 29 de noviembre
7 horas!!!

De donde se obtiene el material para cursar?

a) Entorno virtual: Química Analítica I,

Clave: “analítica1”

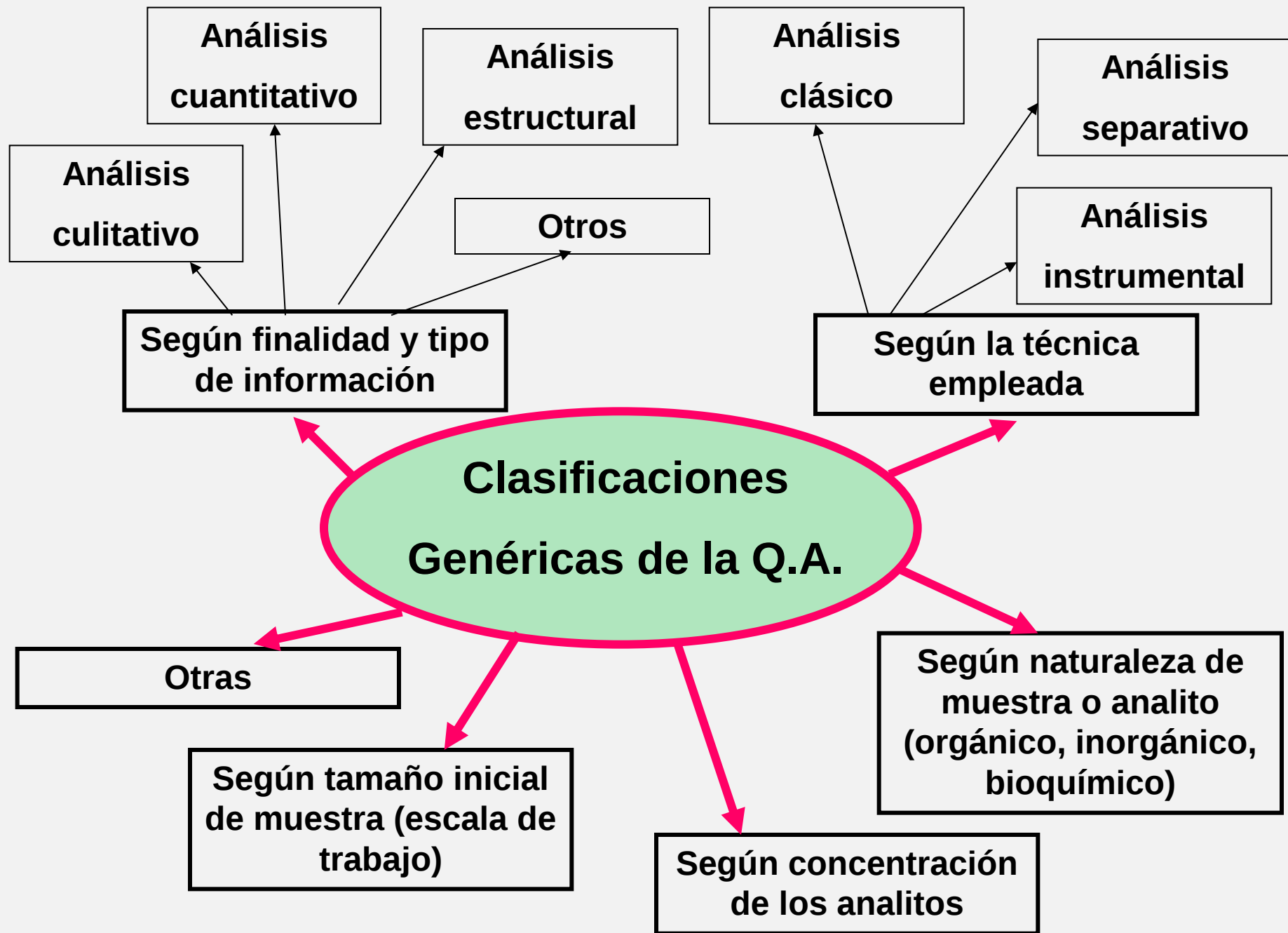
b) Fotocopiadora

Química Analítica

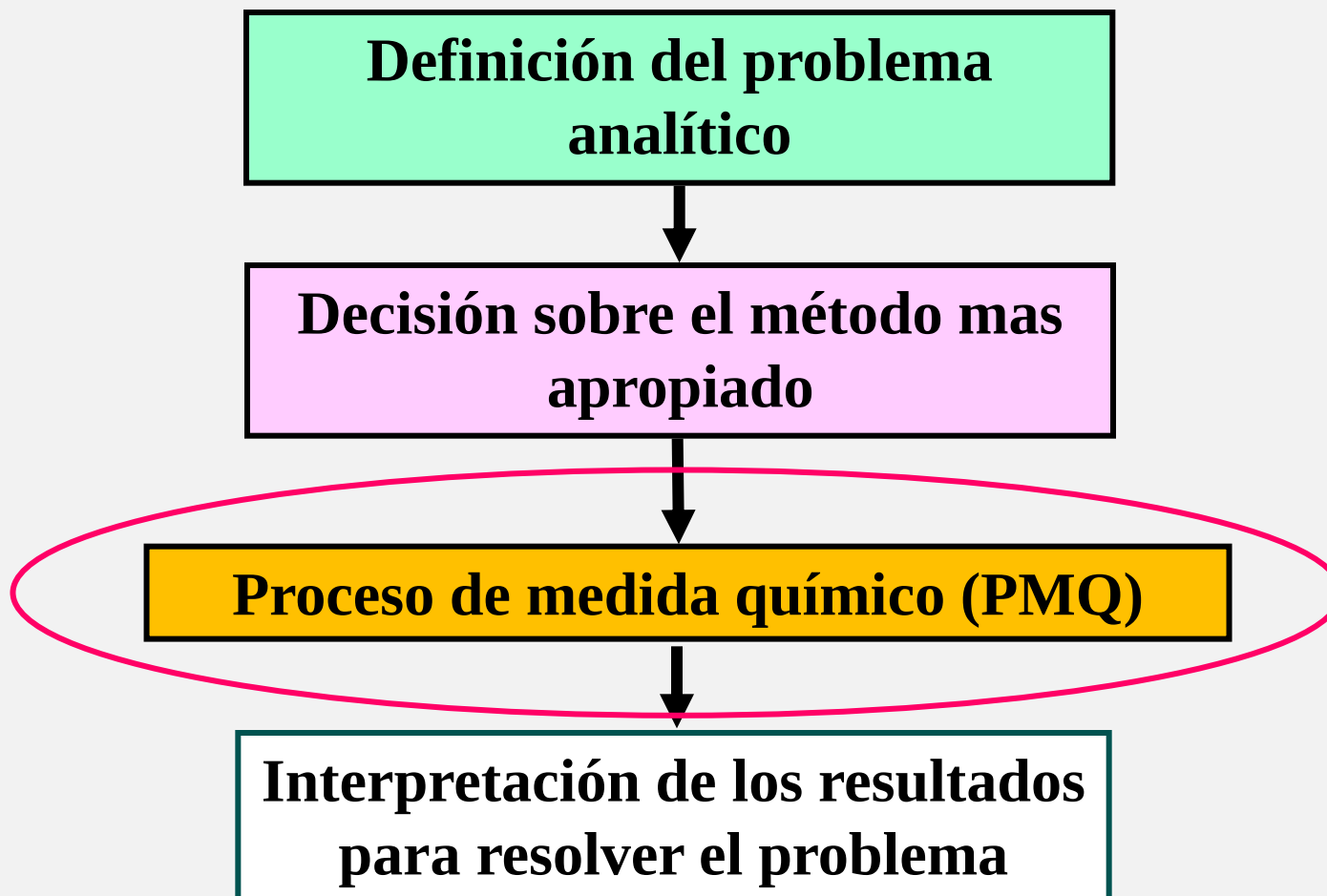
“Ciencia metrológica que desarrolla, optimiza y aplica herramientas de amplia naturaleza, que se concretan en procesos de medida química (PMQ) encaminados a obtener información de calidad”.

(M. Valcárcel, 1999, Principios de Química Analítica, Ed. Springer)



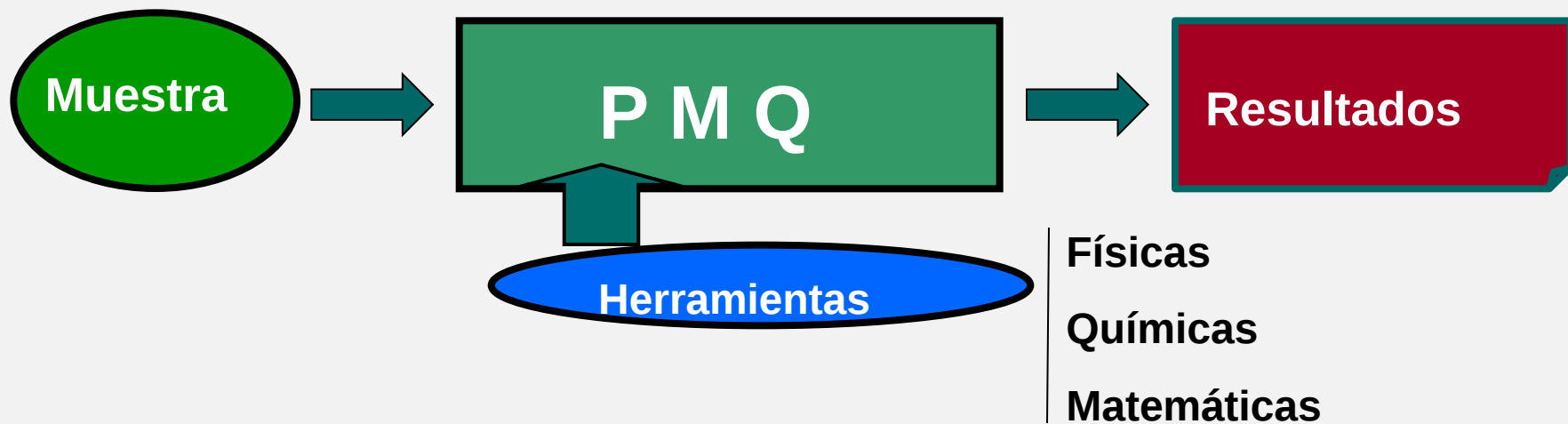


Proceso Analítico Total



Proceso de medida química (PMQ) o Proceso Analítico (PA)

“Conjunto de operaciones que separa a la muestra sin tomar, sin medir, sin tratar de los resultados generados y expresados según los requerimientos del problema analítico planteado”

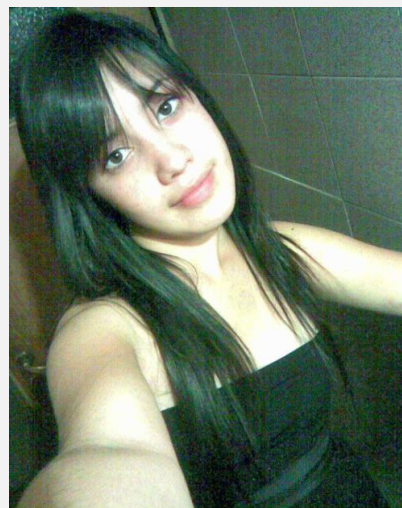


PAT

Diabética?

Determinación
de glucosa en
sangre

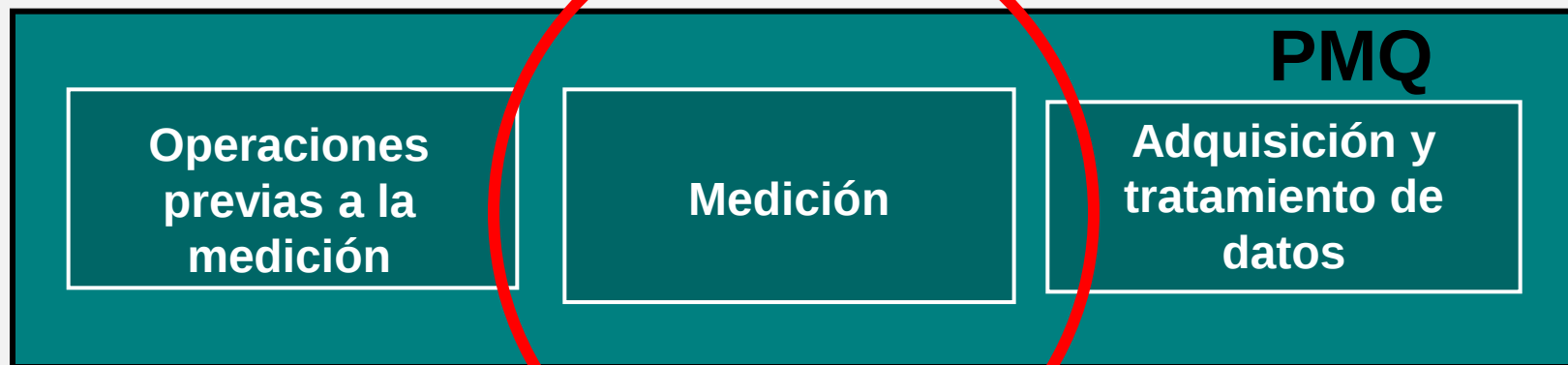
PMQ



Glucosa
 0.91 ± 0.5
g/L

Etapas generales de un PMQ

Muestra



Resultados

Medición y transducción de la señal

Cuantitativa

Cualitativa

**Métodos
determinativos**

Físicoquímicos

Biológicos

Químicos

Instrumentales

Volumétricos

Gravimétricos

Otros

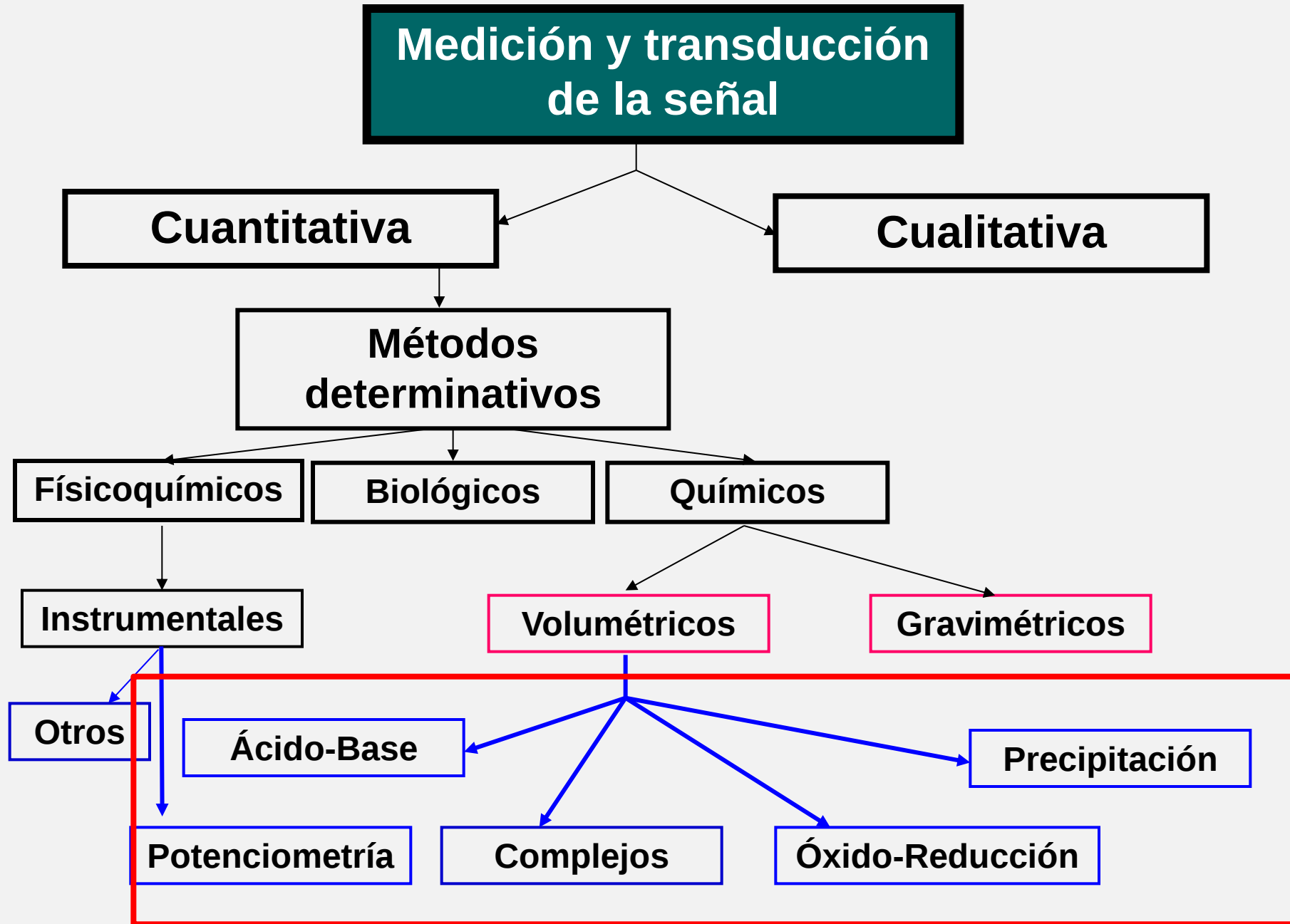
Ácido-Base

Precipitación

Potenciometría

Complejos

Óxido-Reducción



Métodos determinativos

Físicoquímicos

Biológicos

Químicos

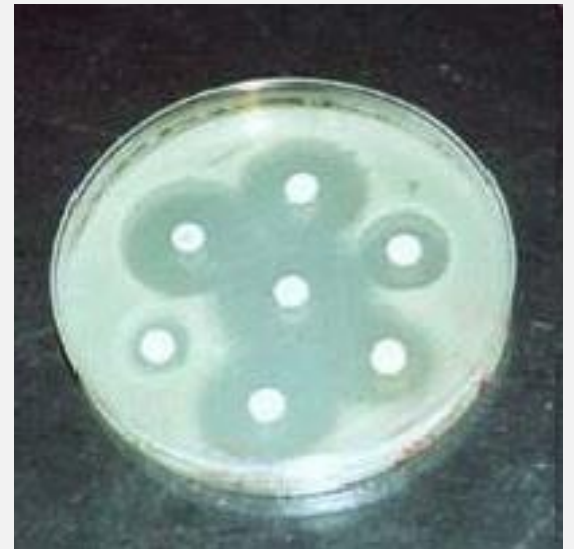


Métodos determinativos

Físicoquímicos

Biológicos

Químicos



Métodos determinativos

Físicoquímicos

Biológicos

Químicos



PMQ

Operaciones
previas a la
medición

Medición

Adquisición y
tratamiento de
datos



Químicos



Volumétricos

Gravimétricos

Ácido-Base

Complejos

Óxido-Reducción

Precipitación

PMQ

Operaciones
previas a la
medición

Medición

Adquisición y
tratamiento de
datos

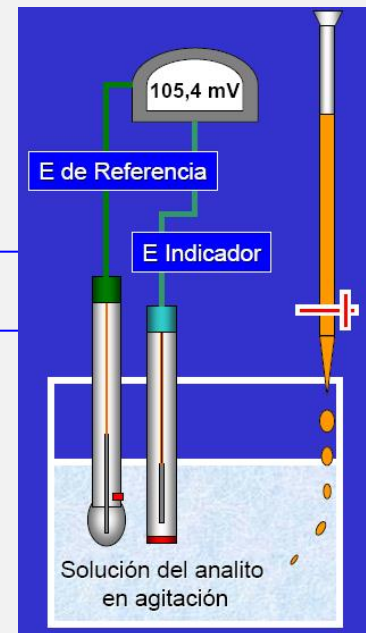


Fisicoquímicos

Potenciometría

Directa

Indirecta



Métodos químicos:

Escala de trabajo

Según tamaño inicial de muestra

Ultra-micro análisis

Micro análisis

Semi-micro análisis

Macro análisis

←→ 0.001 g ←→ 0.01 g ←→ 0.1 g ←→

Según la concentración de los analitos se diferencian tres tipos de determinaciones

Trazas

Micro componentes

Macro componentes

0.01 %

1 %



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



F. Adams*

*Department of Chemistry, University of Antwerp,
B-2610 Wilrijk, Belgium*

From nano to yocto, and beyond?

My first scientific paper appeared in this journal in 1962 – midway through the experimental work of my PhD thesis – and was concerned with the determination of antimony in lead by instrumental neutron activation analysis [1]. At that time neutron activation analysis was the most sensitive elemental analytical tool for a range of elements with detection limits down to the nanogram per gram ($1 \text{ ng g}^{-1} = 10^{-9} \text{ g g}^{-1} = 1 \text{ ppb}$, part per billion).

improvement of lower limits of detection by three orders of magnitude; this amounts to an impressive 15 orders of magnitude over a time span of 50 years.

By now, the units femtogram and attogram and their use in chemical analysis is commonplace, the zeptogram is used less regularly. The unit yoctogram appeared first in the literature in 2010 [4] in a theoretical study of the intrinsic quality factor of the funda-

¹ The term yocto- (Greek, from octo-, “eight”; a decimal prefix used in the international metric system for measurements) needs some word of explanation. It was adopted by the Conference Générale des Poids et Mesures (CGPM) in 1991. The name yocto is derived from octo, suggesting the number eight (the eighth power of 10^3 or 10^{24}). The letter ‘y’ is added to avoid the use of the letter ‘o’ as a symbol which would lead to confusion with the number zero.

From nano to yocto, and beyond?

Table 1

The introduction of ultimate limits of detection and sensitivity.

Time of introduction	Name	Metric unit (g)	
1960–1970	Nanogram (ng)	10^{-9}	ppb
1970–1979	Picogram (pg)	10^{-12}	ppt
1980–1989	Femtogram (fg)	10^{-15}	ppq
1990–1999	Attogram (ag)	10^{-18}	
2000–2009	Zeptogram (zg)	10^{-21}	1000 Da molecule
2010–2019	Yoctogram (yg)	10^{-24}	1 Da, 1.7 H-atom

Chronological evolution

Let me come now to a conclusion. Analytical chemistry has played a major role in the success of chemistry as a central discipline; it contributes fully together with other aspects of chemistry to the well-being of humankind. It matured at a pace concomitant with the needs for science and society and will continue to do so. It fully participates in the nanotechnology and nanoscience revolution that presently changes our world and our society.

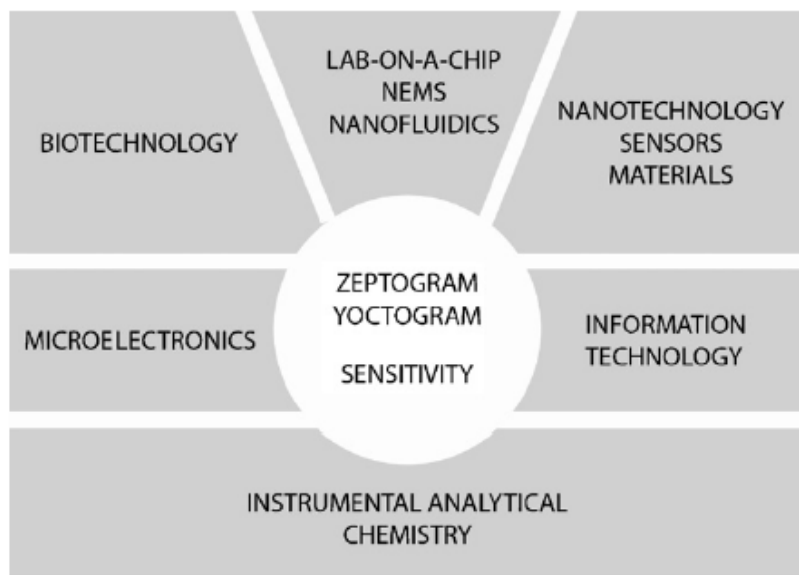


Fig. 1. Contributing factors to the evolution of analytical sensitivity over the last 50 years.

- **La QA ha jugado un rol preponderante en el éxito de la Química.**
- **Contribuyendo al bienestar de la humanidad.**
- **Maduró a un ritmo concomitante con las necesidades de la ciencia y la sociedad.**
- **Participa en los cambios revolucionarios del mundo y la sociedad.**



Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators A: Physical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sna



Zeptogram scale mass sensing using single walled carbon nanotube based biosensors

Anand Y. Joshi *, Satish C. Sharma, S.P. Harsha

Vibration & Noise Control Laboratory, Mechanical & Industrial Engineering Department, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee, Uttarakhand, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 February 2011

Received in revised form 6 April 2011

Accepted 13 April 2011

Available online 30 April 2011

Keywords:

Carbon nanotube

Biosensor

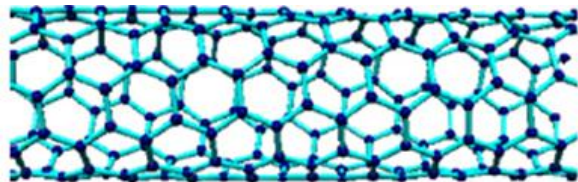
Molecular structural mechanics

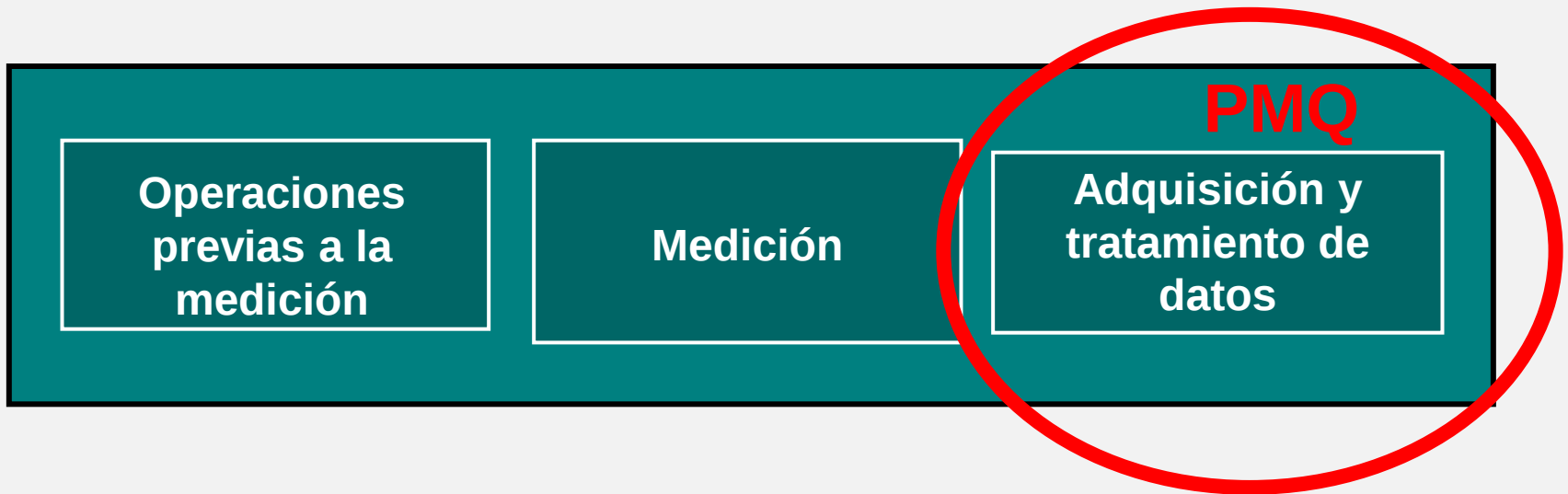
Zeptogram level mass

ABSTRACT

During recent years carbon nanotubes are being increasingly used for mass sensing. This study investigates single walled carbon nanotubes as the sensing devices for biological objects. An expression has been formulated to detect the mass of biological objects from the shift of frequency. The application of a carbon nanotube for zeptogram-level mass detection has been explored. Molecular structural mechanics approach has been used for investigating the dynamic responses of chiral single walled carbon nanotube based nano biosensors. The nanotube is considered as a space frame structure. The beam element properties are calculated by considering mechanical characteristics of covalent bonds between the carbon atoms in the hexagonal lattice. The mass of each beam element is assumed as point masses at nodes coinciding with carbon atoms. The results suggest that a single walled carbon nanotube is a promising candidate for a bio-molecular nano sensor with the sensitivity reaching to an order of 0.12 Zg/GHz.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.





Adquisición y Tratamiento de Datos

Propiedades analíticas

**Propiedades
analíticas
supremas**



Exactitud
Representatividad

Calidad del resultado

**Propiedades
analíticas
básicas**



Precisión
Sensibilidad
Selectividad

Calidad del proceso

**Propiedades
complementarias**



Rapidez
Costos
Seguridad

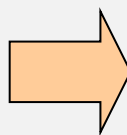
Propiedades Supremas

Exactitud

Grado de concordancia entre el resultado de

- a) una determinación o
- b) la media de “ n ” resultados

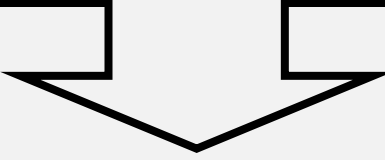
y el valor verdadero del analito en la muestra.



**“Valor universalmente
aceptado como
verdadero”**

Propiedades Supremas

Representatividad



Muestreo adecuado

Propiedades Básicas

Precisión

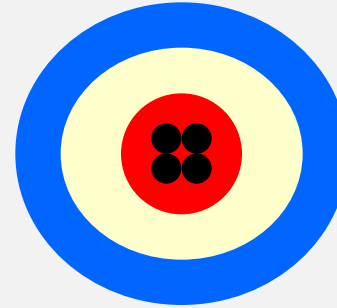


Indica dispersión de resultados entre sí y con respecto a su media.

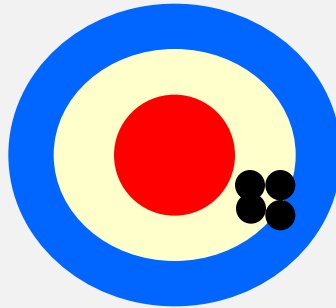
Exactitud y precisión



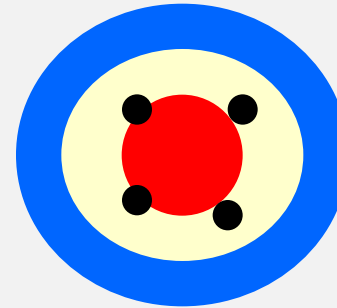
Inexacto e
impreciso



Exacto y
preciso



Inexacto y
preciso



Exacto e
impreciso



**"El límite de mi mundo
es el límite de mi
lenguaje."**

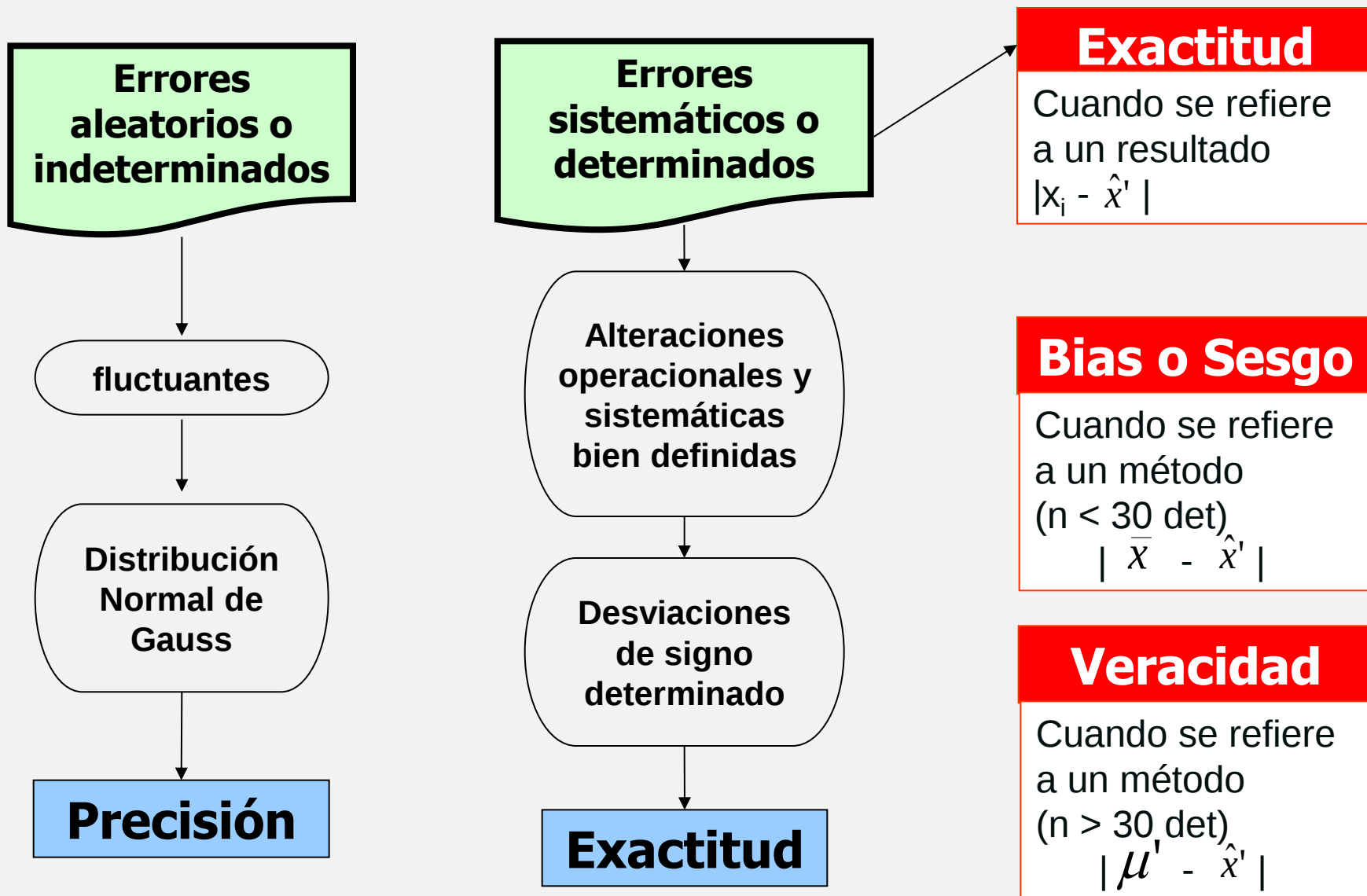
**Ludwig Wittgenstein
(Viena, Austria, 1889-1951)**

Exactitud y precisión: uso correcto de los términos





Errores en Química Analítica



Problema típico de laboratorio

EDTA 0.0534 (± 0.0004) M

$V_g = 8.36 \text{ mL} - 8.38 \text{ mL} - 8.38 \text{ mL} - 8.42 \text{ mL} - 8.98 \text{ mL}$

($\pm$ Incertidumbre lectura con bureta?)

Cálculo:

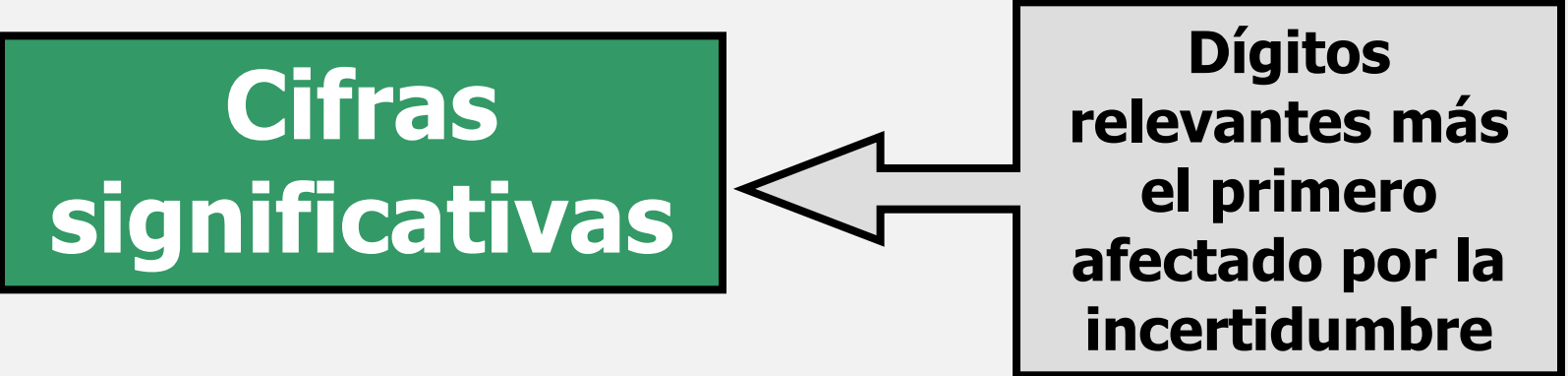
$$\text{CaCO}_3 [\text{g/L}] = \frac{V_{\text{EDTA}} (\text{mL}) \times M_{\text{EDTA}} (\text{mmol/L})}{V_{\text{muestra}} (\text{mL})} \times PF_{\text{CaCO}_3} (\text{mg/mmol})$$

¿CaCO₃ g/L ? $\pm$ Intervalo de confianza ?

10.00 (± 0.02) mL solución de muestra

**Cifras
significativas**

**Dígitos
relevantes más
el primero
afectado por la
incertidumbre**



**Operaciones entre datos con diferentes
cifras significativas:**

- El resultado final no puede tener mas cifras significativas que el dato inicial con el menor número de las mismas.

Cuántas cifras significativas tiene el número 105?

105

0.105

105.0

0.000105

105.003

Sistema Internacional de Unidades (S.I.)

- Uso correcto de los prefijos para expresar los llamados valores numéricos convenientes (entre 0.1 y 999):

Prefijo	Símbolo	Factor
giga	G	10^9
mega	M	10^6
kilo	k	10^3
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}

Ejemplo:

0.000 000 105 L debería expresarse como

$$105 \times 10^{-6} \text{ L} = 105 \mu\text{L}$$

Incertidumbre absoluta y relativa

- **Incertidumbre absoluta (I_a)**

Margen de incertidumbre asociado a una medida. Por ejemplo $I_a = 0.02$ mL cuando se lee un volumen en una pipeta volumétrica de 10.00 mL

- **Incertidumbre relativa (I_r)**

Valor de I_a dividido por la medida. Por ejemplo, si se dispensan los 10.0 mL de la pipeta, entonces $I_r = 0.02/10.00$ (se tendrá una $I_r = 2/1000 = 1/500$ o 0.2 %, 2 por mil, o como uno lo quiera expresar)

Incertidumbres absolutas de material de laboratorio

- Matraces:
50.00 mL ($la = \pm 0.05$ mL)
100.00 mL ($la = \pm 0.08$ mL)
- Pipetas volumétricas:
25.00 mL ($la = \pm 0.03$ mL)
- Bureta:
 $la = \pm 0.02$ mL por lectura
- Balanza analítica:
 $la = \pm 0.1$ mg por lectura



Propagación de la incertidumbre

- En la mayoría de los experimentos se deben hacer cálculos con varios números, cada uno de los cuales presenta una **incertidumbre**
- Reglas:
 - Suma y resta: usar la *I_a*
 - Multiplicación y división: usar la *I_r*
 - Operaciones combinadas: resolver primero suma/resta y luego multiplicación/división

Propagación de incertidumbre.

Ejemplos

- **Sumas y restas:**

$$1.760 (\pm 0.003) + 1.89 (\pm 0.02) - 0.5900 (\pm 0.0002)$$

$$(Ia_{\text{res}})^2 = (Ia_1)^2 + (Ia_2)^2 + (Ia_3)^2 = 0.003^2 + 0.02^2 + 0.0002^2$$

$$(Ia_{\text{res}})^2 = 0.00040904 = 0.0004_1$$

$$Ia_{\text{res}} = 0.02$$

$$\text{Resultado: } 3.06 (\pm Ia_{\text{res}}) = 3.06 \pm 0.02$$

- **Multiplicación y división:**

Primero se deben calcular las Incertidumbres relativas

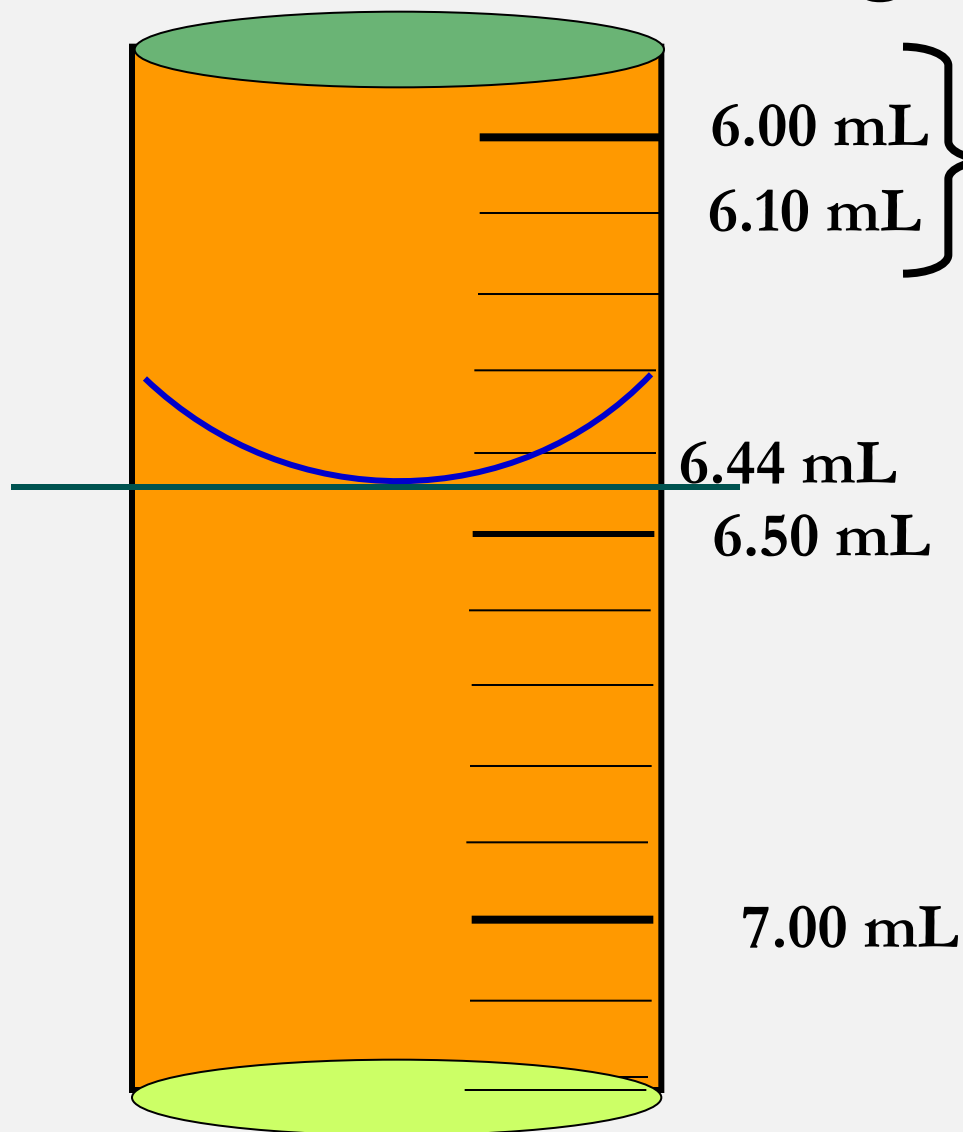
$$(Ir_{\text{res}})^2 = (Ir_1)^2 + \dots + (Ir_n)^2$$

¿Qué pasa con la bureta y la balanza?

¿Cómo se expresa un resultado?

¿Cuánto vale la Ir ?

Bureta: cifras significativas



Mínima división: 0.10 mL

Apreciación: 0.02 mL
(1a por lectura)

Incertidumbre absoluta:

$$(I_a)^2 = (I_{a_1})^2 + (I_{a_2})^2$$

$$(I_a)^2 = (0.02)^2 + (0.02)^2$$

$$I_a = 0.02_8 = 0.03$$

¿Que masa mínima podemos pesar para una $I_r \leq 0.5\%$?

¿Que masa mínima podemos pesar para una

$$\mathbf{Ir \leq 0.5\% \text{ ?}}$$

$$Ir = Ia/M_{\text{mínima}} = 0.5 \%$$

$$0.5 = (0.14/M_{\text{mínima}}) \times 100$$

¿Por qué 0.14 de Ia?

$$(Ia)^2 = (Ia_1)^2 + (Ia_2)^2 = (0.1)^2 + (0.1)^2 \rightarrow Ia = 0.14$$

$$M_{\text{mínima}} = (Ia/Ir) \times 100$$

$$\mathbf{M_{\text{mínima}} = (0.14/0.5) \times 100 = 28 \text{ mg}}$$

**Se debe prestar atención a este valor al hacer los cálculos
para preparar soluciones patrones**

Propagación de incertidumbre.

Ejemplos

- **Combinadas**

Primero se deben resolver las sumas y restas

- Titulación de 10.00 mL de sol. de Ca(II) con EDTA 0.0534 (± 0.0004) M gastándose:
8.36 – 8.38 – 8.38 – 8.52 y 8.98 mL

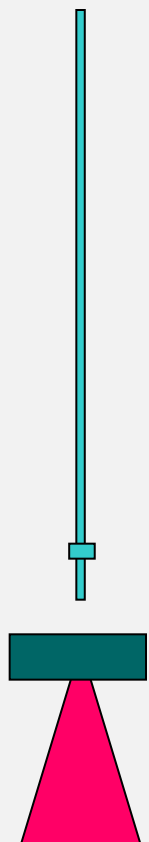
Datos: $PA_{Ca} = 40.078 (\pm 0.004)$

$PA_C = 12.011 (\pm 0.001)$

$PA_O = 15.9994 (\pm 0.0003)$

$Ia(\text{pipeta}) = \pm 0.02 \text{ mL}$

Ajuste de cifras significativas de un resultado individual



$$CaCO_3[g / L] = \frac{V_{EDTA}(mL) \times M_{EDTA}(mmol/mL)}{V_{muestra}(mL)} \times PF_{CaCO_3}(mg / mmol)$$

1 - $Ia_{PF} = [(0.004)^2 + (0.001)^2 + (0.0003)^2]^{1/2} = 0.004$

2 - $Ir_{vol} = \frac{0.03}{8.36} = \frac{1}{287}$

$$Ir_M = \frac{0.0004}{0.0534} = \frac{1}{134}$$

$$Ir_{vol.muestra} = \frac{0.02}{10.00} = \frac{1}{500}$$

$$Ir_{PF} = \frac{0.004}{100.07} = \frac{1}{25.000}$$

3 - $Ir_{result} = [(\frac{1}{287})^2 + (\frac{1}{134})^2 + (\frac{1}{500})^2 + (\frac{1}{25000})^2]^{1/2}$

$$Ir_{result} = 0.008$$

4 - $Ia_{result} = 0.008 \times 4.467 = 0.04(g / L)$

Si usáramos sólo 1/134, el resultado es 0.0075...la cadena se rompe por el eslabón más débil

Ajuste de cifras significativas de un resultado individual

- Esto lleva a la necesidad de aplicar correctamente las sugerencias del S.I.
- La concentración medida es de 4.467 g/L (± 0.04 g/L)
 - 1) Redondeo: 4.47 mol/L (± 0.04 mol/L)
 - 2) **Uso correcto del S.I.**

¿Como inferimos sobre la exactitud y la precisión?

Parámetros estadísticos que estiman el valor central

Media aritmética

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + \dots + X_n) / n$$
$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Mediana

Se ordenan los datos según su magnitud y se elige/n el/los central/es (semisuma).

Parámetros estadísticos que estiman dispersión

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

$n < 30$

Desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \mu)^2}{n - 1}}$$

$n > 30$

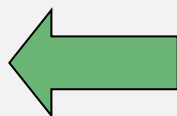
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}}$$

Desviación
estándar relativa

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 = RSD\%$$

Coeficiente de
variación

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

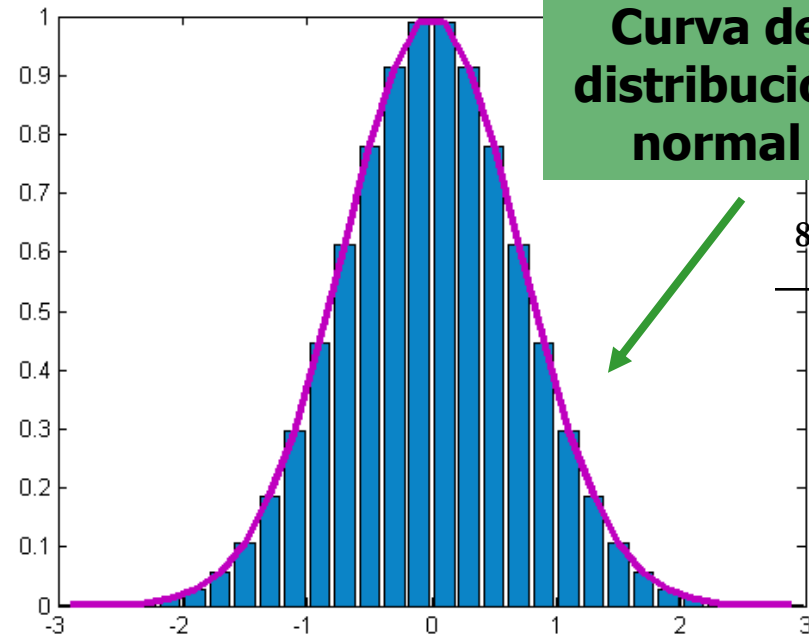


**Varianza: su propiedad
mas importante es la
aditividad**

Distribución Normal

**Herramientas para graficar
mediciones repetitivas**

Histogramas



**Curva de
distribución
normal**

77.38	77.38	77.38	77.38	77.38	77.38	77.38	77.38
53.48	53.48	53.48	53.48	53.48	53.48	53.48	53.48
78.61	78.61	78.61	78.61	78.61	78.61	78.61	78.61
94.94	94.94	94.94	94.94	94.94	94.94	94.94	94.94
66.15	66.15	66.15	66.15	66.15	66.15	66.15	66.15
54.16	54.16	54.16	54.16	54.16	54.16	54.16	54.16
69.74	69.74	69.74	69.74	69.74	69.74	69.74	69.74
80.38	80.38	80.38	80.38	80.38	80.38	80.38	80.38

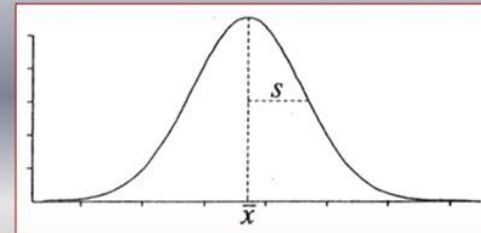
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$$

Distribución Normal

La ecuación de la curva viene dada por la expresión:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[- (x - \mu)^2 / 2\sigma^2 \right]$$

$$x \approx N(\mu, \sigma^2)$$



Una de las distribuciones mas importantes en estadística

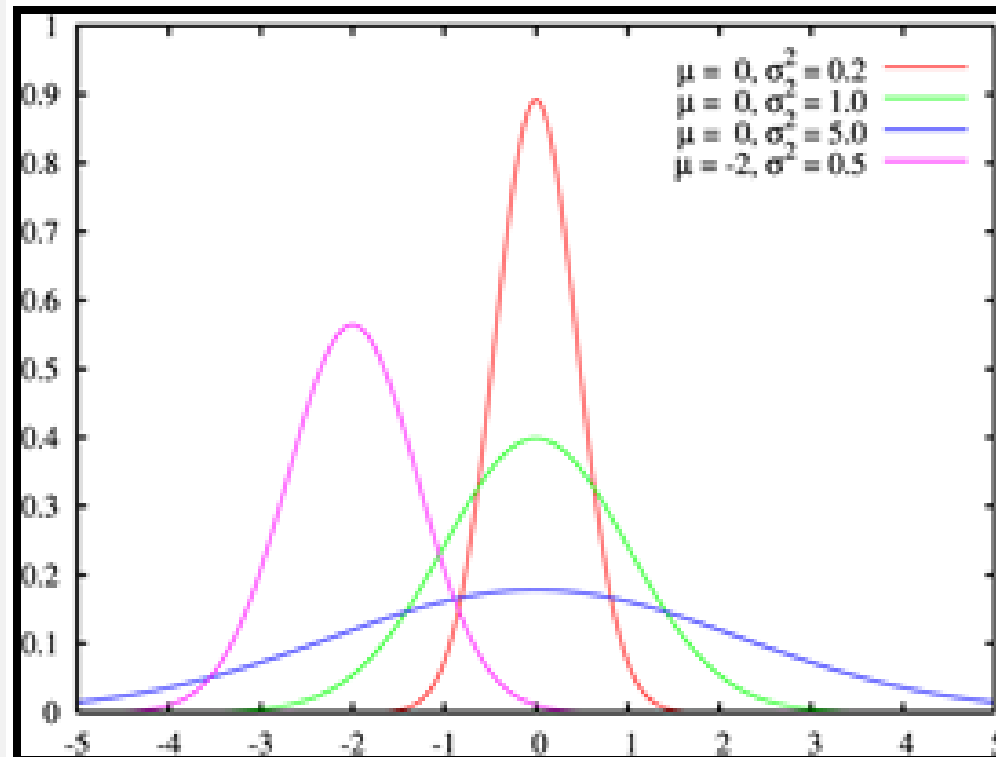
Distribución simétrica alrededor del valor medio

Rigurosamente solo es válida si el número de muestras es infinito

El valor medio es la mejor estimación del valor central

La desviación estándar (σ) mide la distancia desde la media (μ) hasta el punto de inflexión de la curva.

Cambiando los parámetros μ y σ se obtienen infinitas curvas cuya forma es indicadora de la distribución de los errores



Cambio de variables:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

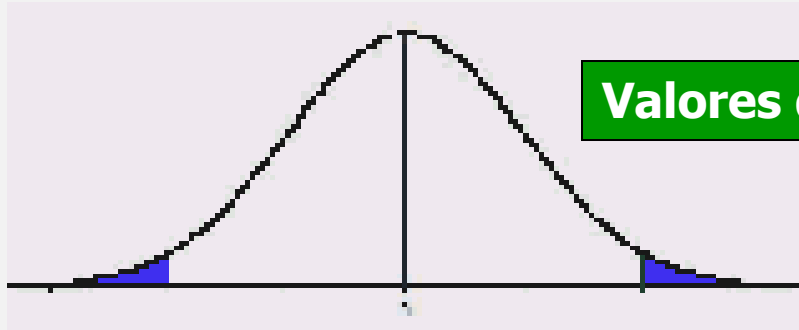
$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Estandarización
de variables

$$f(z) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{z^2}{2} \right]$$

tablas

Valores de z y de probabilidad para dos colas



Second decimal in p

p	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0					2.054	1.960	1.881	1.812	1.750	1.695
0.1					1.476	1.439	1.405	1.372	1.340	1.311
0.2					1.175	1.150	1.126	1.103	1.080	1.058
0.3					0.954	0.935	0.915	0.896	0.878	0.860
0.4					0.772	0.755	0.739	0.722	0.706	0.690
0.5					0.613	0.598	0.583	0.568	0.553	0.539
0.6					0.468	0.454	0.440	0.426	0.412	0.399
0.7					0.332	0.319	0.305	0.292	0.279	0.266
0.8					0.202	0.189	0.176	0.164	0.151	0.138
0.9					0.075	0.063	0.050	0.038	0.025	0.013
p	0				0.0000	0.00001	0.000001		0.0000001	
z	3				4.417	4.891	5.326		5.730	

$$p = 0.05$$

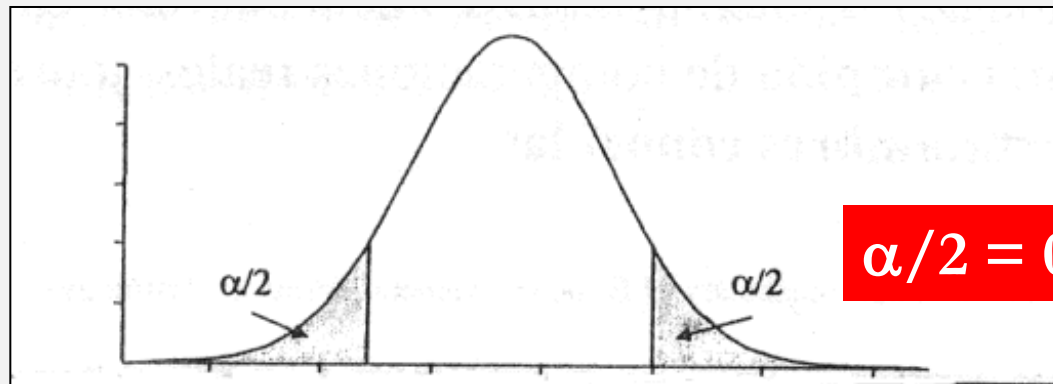
$$z = 1.96$$

Intervalos de confianza

$\bar{x} \pm s$ Contiene aproximadamente el 68 % de las observaciones ($\alpha = 0.32$)

$\bar{x} \pm 2s$ Contiene aproximadamente el 95 % de las observaciones ($\alpha = 0.05$)

$\bar{x} \pm 3s$ Contiene aproximadamente el 99.7 % de las observaciones ($\alpha = 0.003$)

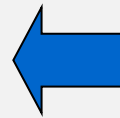


$$\alpha/2 = 0.025$$

Distribución de las medias

- Si se utilizan promedios de replicados, la función de probabilidad obtenida sigue el modelo de distribución Gaussiana o normal (Teorema del Límite Central).
- “Aún cuando la población original no esté distribuida normalmente, tiende a la distribución normal cuando aumenta n ”

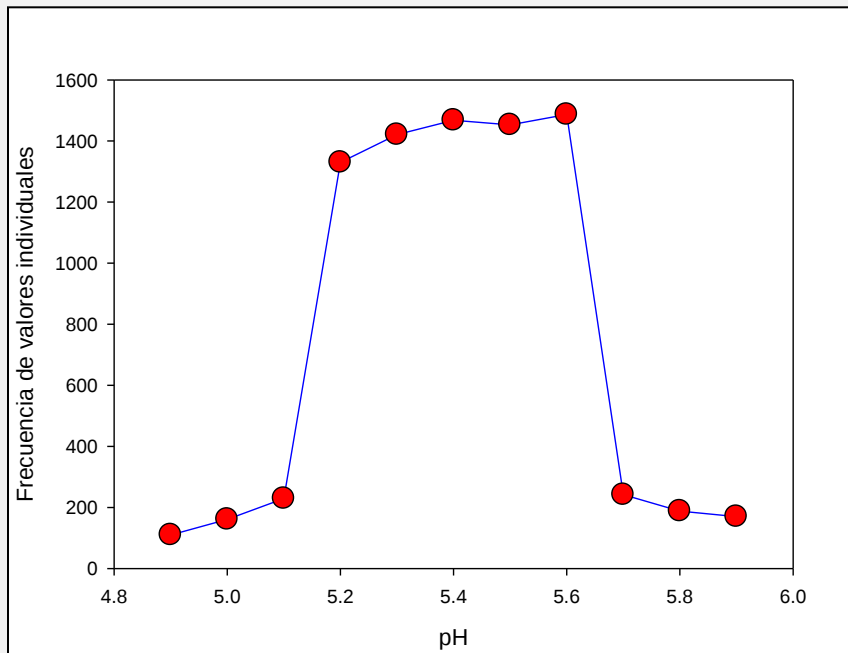
$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$



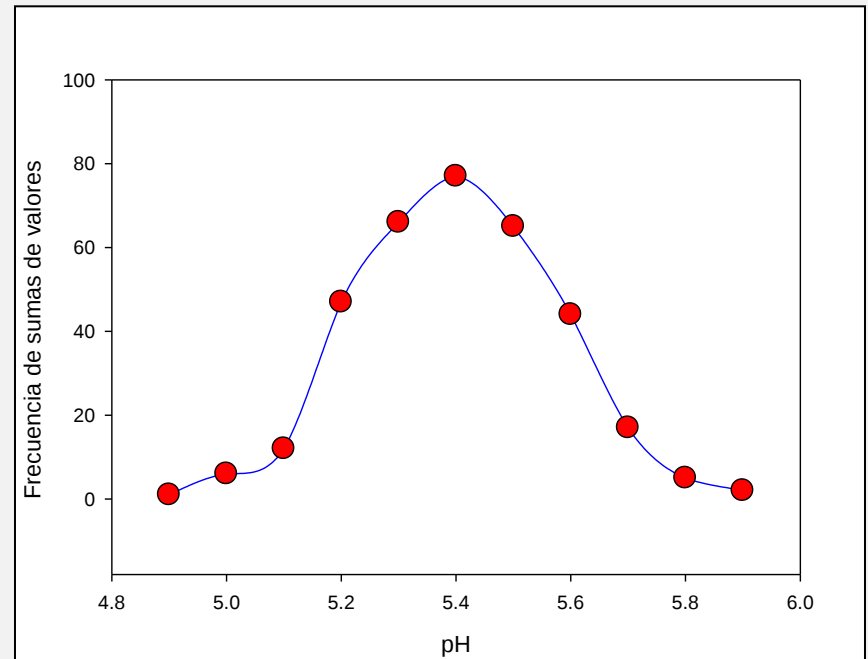
Desviación
estándar de la
media.

Distribución de las medias

Frecuencia de valores individuales
($n = 8250$ medidas de pH)



Frecuencia de las medias de 25
valores de pH



Intervalos de confianza

Para una distribución normal el 95 % de los datos cae dentro de los límites $z=-1.96$ a $z=1.96$ ($\mu \pm 1.96\sigma$)

$$\mu \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Existe un 95 % de probabilidad de que el estimador de μ este comprendido en ese rango

$$\bar{x} - 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Con $(100-\alpha)$ de probabilidad

Intervalos de confianza

$$\mu = \bar{x} \pm z_{\alpha/2} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \dots (n \geq 30)$$

Si $n < 30$, $\bar{x}$ deja de ser un buen estimador; es necesaria una corrección:

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \dots (n < 30)$$

Distribución t (tablas)

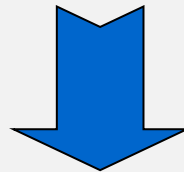


Tabla t de una cola

Valor de t para un intervalo de confianza de
 Valor crítico de $|t|$ para valores de P de
 Número de grados de libertad



	90%	95%	98%	99%
0.10	0.05	0.02	0.01	
Número de grados de libertad				
1	6.31	12.71	18.82	63.66
2	2.92			
3	2.35			
4	2.13			
5	2.02			
6	1.94			
7	1.89			
8	1.86			
9	1.83			
10	1.81			
12	1.78			
14	1.76			
16	1.75			
18	1.73			
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

$n-1$

0.05

1

12.711

2

4.30

3

3.18

4

2.78

Volviendo al problema...

EDTA 0.0534 (± 0.0004) M

$V_g = 8.36 \text{ mL} - 8.38 \text{ mL} - 8.38 \text{ mL} - 8.52 \text{ mL} - 8.98 \text{ mL}$

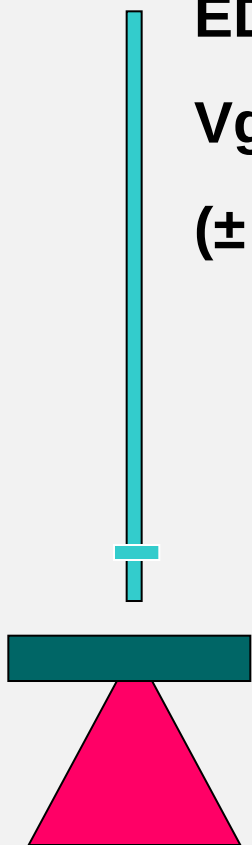
($\pm$ Incertidumbre lectura con bureta?)

Cálculo:

$$\text{CaCO}_3 [\text{g/L}] = \frac{V_{\text{EDTA}} (\text{mL}) \times M_{\text{EDTA}} (\text{mmol/L})}{V_{\text{muestra}} (\text{mL})} \times PF_{\text{CaCO}_3} (\text{mg/mmol})$$

$\text{CaCO}_3 \text{ g/L ? } \pm \text{ Intervalo de confianza ?}$

10.00 (± 0.02) mL solución de muestra



Presentación de los resultados

$$CaCO_3[g / L] = \frac{8.36 \text{ (mL)} \times 0.0534 \text{ (mmol/mL)}}{10.00 \text{ (mL)}} \times 100.07 \text{ (mg/ mmol)}$$

Concentrac ión de $CaCO_3 = 4.47 [g / L]$

Vgastado	$CaCO_3(g/L)$
----------	---------------

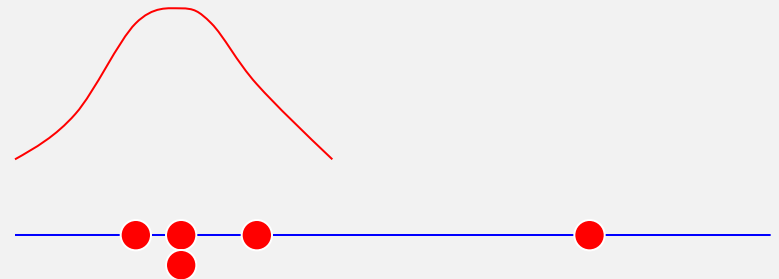
8.36	4.47
------	------

8.38	4.48
------	------

8.38	4,48
------	------

8.52	4.55
------	------

8.98	4.80
------	------



4.80 ????

Resultados Discrepantes (Outliers)

Resultados que no pertenecen
a un conjunto (muestra o
población)

Baja probabilidad de
pertenecer

Para identificarlos estadísticamente (y asegurar una
distribución normal) deben aplicarse:

pruebas de aceptación/rechazo

Criterio de Dixon o “*test Q*”:

Dado un conjunto de datos:

$$Q_{cal} = \frac{x_q - \text{valor mas cercano}}{\text{rango}}$$

X_q : valor sospechoso

Rango = valor mas alto – valor mas bajo

Rechazo de datos: *Test Q*

RANGO = 0.33

4.47 4.48 4.48 4.55

4,80

DIFERENCIA DUDOSA = 0.25

$Q \text{ calculada} = \text{Diferencia dudosa} / \text{Rango} = 0.76$

Para **rechazar** el dato dudoso, se debe cumplir que:

$Q \text{ calculada} > Q \text{ tabulada (para 95 \% = 0.73)}$

... se rechaza el valor 4,80

Expresión del resultado

Vgastado	CaCO ₃ (g/L)
8,36	4.47
8.38	4.48
8.38	4.48
8.52	4.55
8.98	4.80

$$\bar{x} = 4.495$$

$$s = 0.037$$

$$t_{(0.05;4-1)} = 3.18$$

$$\text{Resultado : } \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} = 4.485 \pm 0.059$$

$$\text{Resultado : } 4.49 \pm 0.06 \text{ g/L}$$

Expresión del resultado

$$\text{Resultado : } \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} = 4.485 \pm 0.059$$

$$\text{Resultado : } 4.49 \pm 0.06 \text{ g/L}$$

Estudios de exactitud y precisión

Comparación de métodos

- Uso de patrones (en agua o adicionados a la muestra).
- Uso de métodos de referencia.
- Estudios de intercolaboración.

Validación y Aseguramiento de la calidad

Exactitud: Comparación con un valor aceptado como verdadero

Resultado obtenido: 4.50 ± 0.06 (g/L)

V.U.A.V o valor de referencia: 4.63 (g/L)

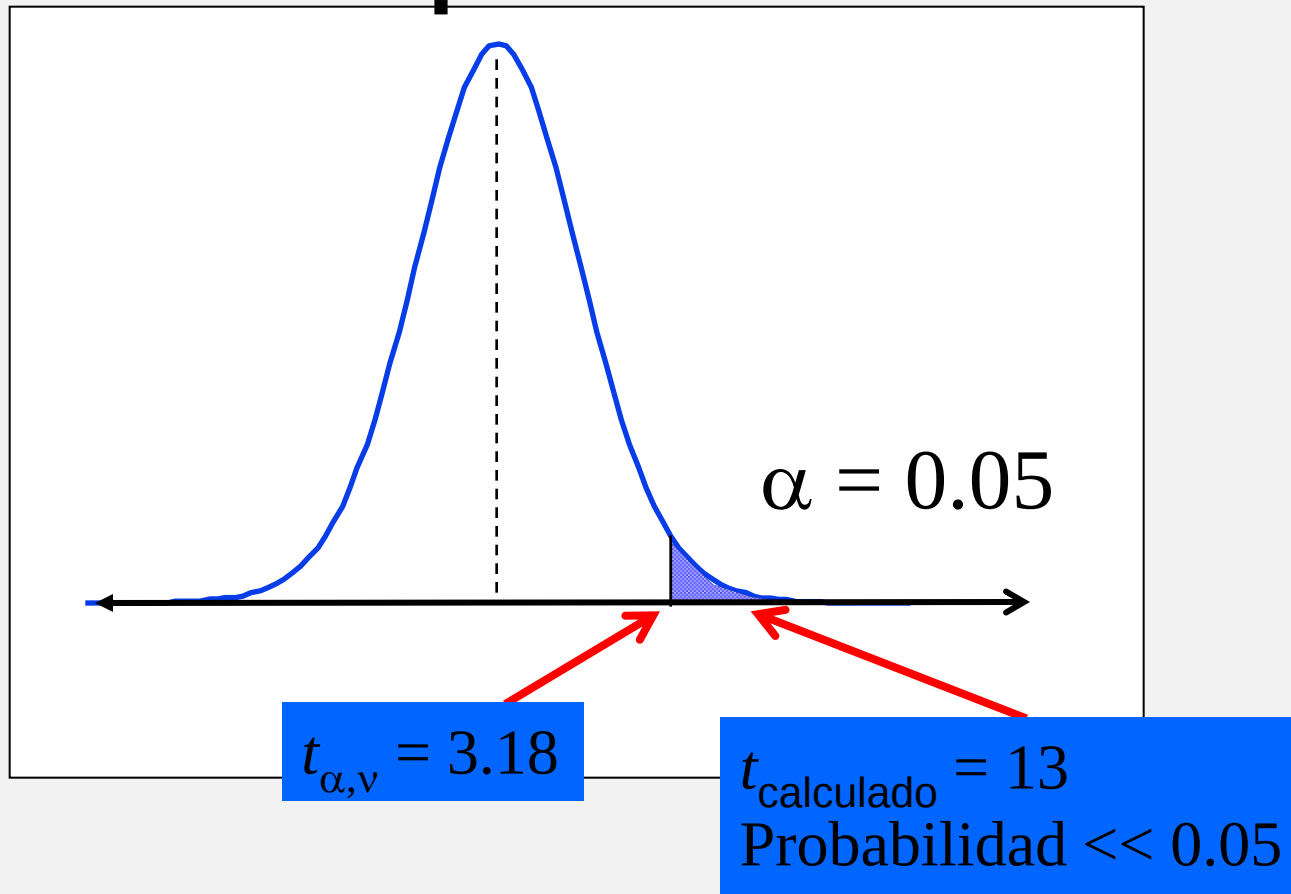
Prueba de hipótesis:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\frac{s}{\sqrt{n}}} = \frac{|4.50 - 4.63|}{\frac{0.06}{\sqrt{4}}}$$

$$t = 4.33 > t_{(0.05; n-1)} = 3.18$$

Como $t_{\text{calc.}} > t_{\text{tablas}} \rightarrow$ Se rechaza la hipótesis de igualdad de medias $\rightarrow$ **Error sistemático**

Comparación con un valor aceptado como verdadero



Como $t_{\text{calc.}} > t_{\text{tablas}} \rightarrow$ Se rechaza la hipótesis de igualdad de medias $\rightarrow$ **Error sistemático o diferencia significativa con el valor establecido**

Exactitud: Comparación de los promedios de dos muestras

Suposiciones: Dos muestras independientes (1 y 2) de distribución aproximadamente normal

Hipótesis: Nula - $H_0: \mu = \mu_0$

Alternativa - H_1 , dos colas: $\mu \neq \mu_0$ y una cola: $\mu < \mu_0$ o $\mu > \mu_0$

Test estadístico: t-student, pero depende de que la relación de varianzas

(test F : si $F_{\text{calculado}} > F_{\text{critico}}$: varianzas diferentes).

Para varianzas iguales:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Comparación de varianzas

Se calcula el estadístico F

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$F_{(n_1-1), (n_2-1), \alpha}$$

Siendo $s_1 > s_2$

F calculado debe ser menor al F crítico

Distribución F

Valores críticos de F para una prueba de una cola ($P = 0.05$)

ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ν_2													
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.290	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.970	3.875	3.797	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.686	3.592	3.515	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.388	3.312	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

ν_1 = número de grados de libertad del numerados y ν_2 = número de grados de libertad del denominador.

Ejemplo:

En un ejercicio interlaboratorio dos laboratorios analíticos ejecutan un método estándar para determinar la $[PO_4^{3-}]$ de una muestra de agua de río. Cada laboratorio efectúa 8 replicados

Lab. A	20.7	27.5	30.4	23.9	21.7	24.1	24.8	28.9
Lab. B	20.9	21.4	24.9	20.5	19.7	26.3	22.4	20.2

Suposiciones: Dos muestras **independientes** (A y B) de distribución aproximadamente normal

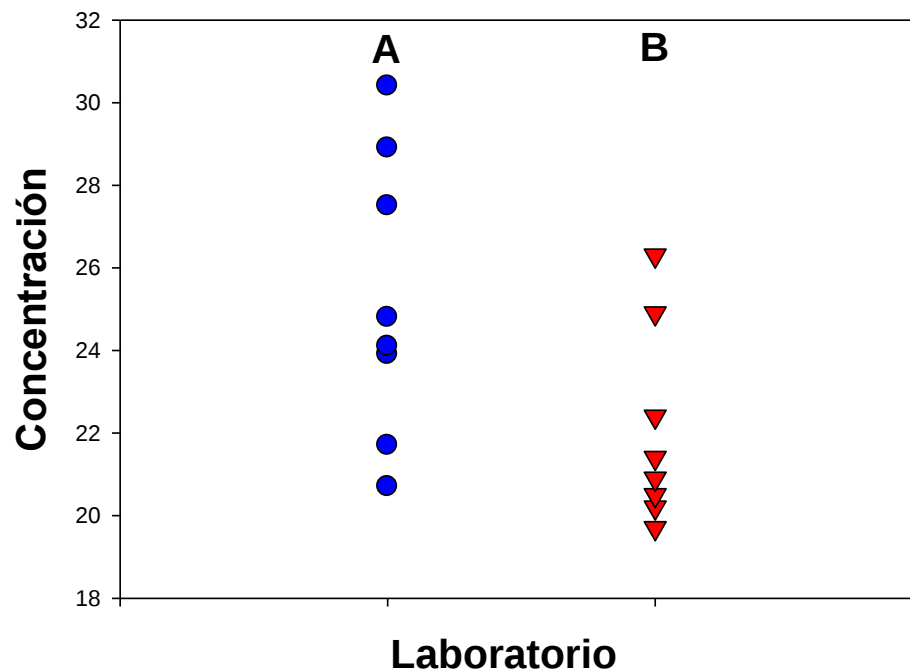
Hipótesis:

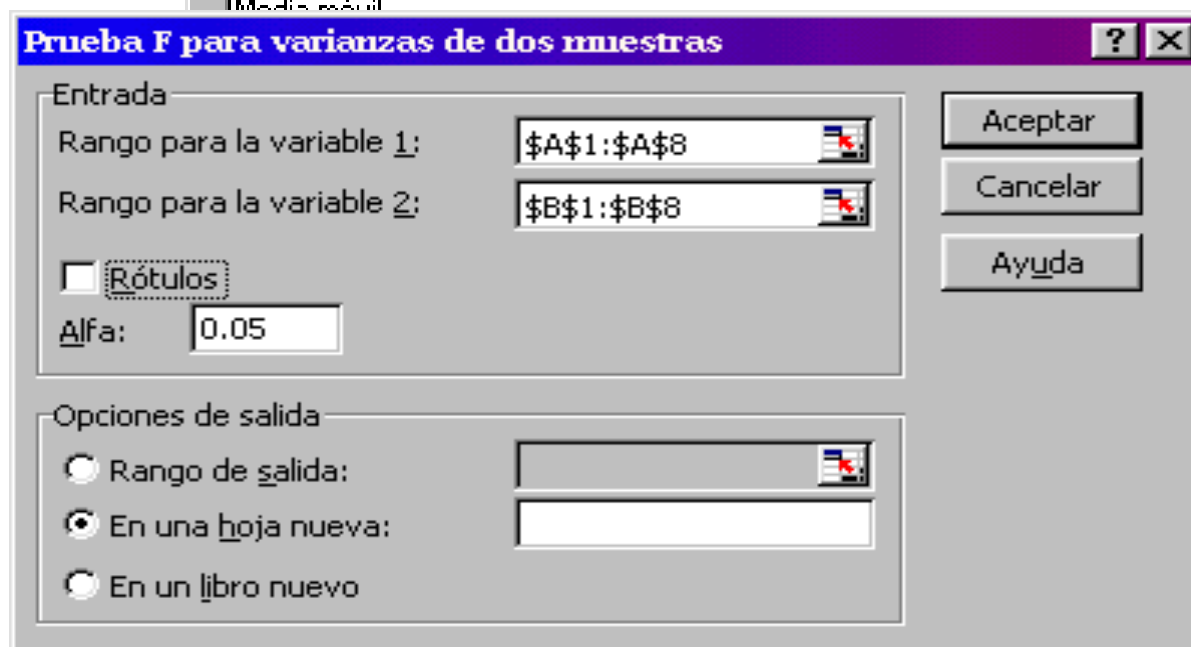
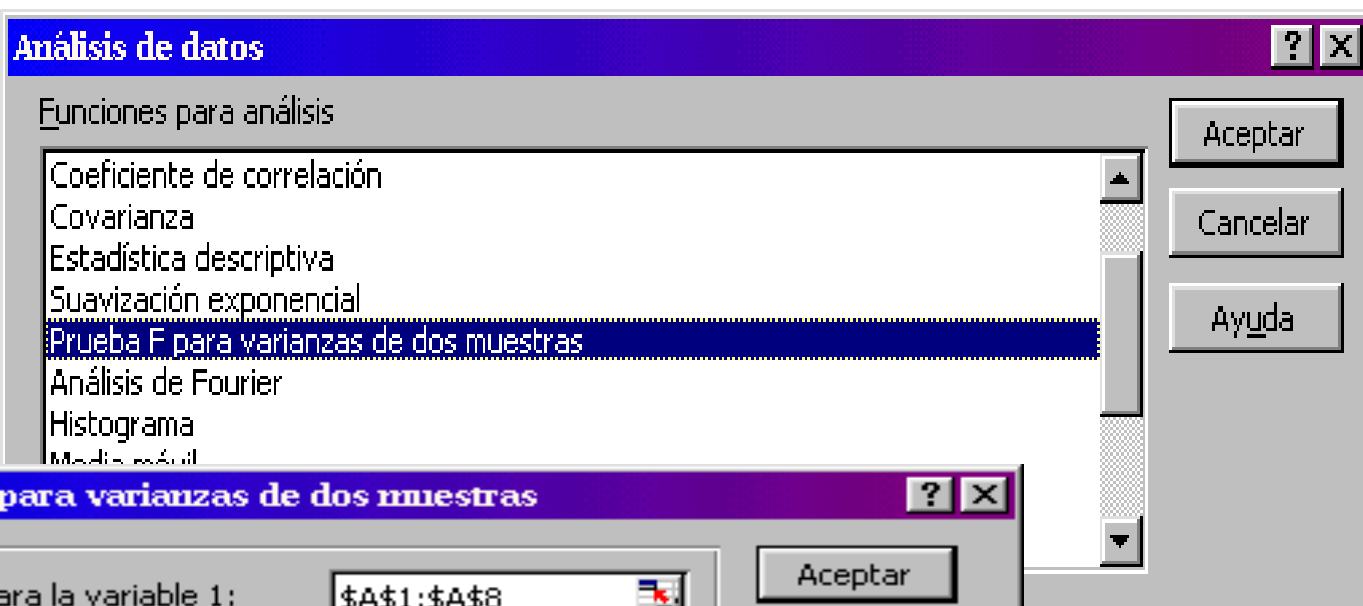
Nula: $H_0: m = m_0$

Alternativa: H_1 ,

una cola:

$m_A > m_B$





Microsoft Excel - Libro 1							
Archivo Edición Ver Insertar Formato Herramientas Datos Ventana ?							
Arial 10 N K S Σ f* Z A ↓ € % 000 +0 00 +0 0							
D1 =							
	A	B	C	D	E	F	G
1	Prueba F para varianzas de dos muestras						
2							
3		Variable 1	Variable 2				
4	Media	25.25	22.0375				
5	Varianza	11.65142857	5.628392857				
6	Observaciones	8	8				
7	Grados de libertad	7	7				
8	F	2.070116438					
9	P(F<=f) una cola	0.178970095					
10	Valor crítico para F (una cola)	3.787050673					
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							

$F_{\text{calculado}} = 11.65 / 5.63 = 2.07$
 $F_{\text{tabulado}} = F_{(8-1, 8-1, 0.05)} = 3.787$
 Se concluye que hay igualdad de varianzas

Para varianzas distintas:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

$$df = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

Decisiones:

Tener en cuenta los “nuevos” grados de libertad (df)

$H_1: m \neq m_0$	(test dos colas)	$-t_{\alpha/2, df} < t < t_{\alpha/2, df}$	H_0 aceptada
$H_1: m < m_0$	(test una cola)	$t > -t_{\alpha, df}$	H_0 aceptada
$H_1: m > m_0$	(test una cola)	$t < t_{\alpha, df}$	H_0 aceptada

***t*-test asumiendo igualdad de varianzas**

Estadísticos	Laboratorio A	Laboratorio B
Promedio	25.25	22.03
Varianza	11.65	5.63
Observaciones	8	8
Grados de libertad	14	
<i>t</i> calculado	2.186	
<i>t</i> crítico (una cola)	1.761	
<i>p</i> (una cola)	0.0232	
<i>t</i> crítico (dos colas)	2.145	
<i>p</i> (dos colas)	0.0463	

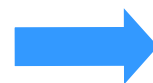
**Relación
de
varianzas**

=
2.07

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$t > t_{0.05, 14}$ y $p < 0.05$



H_0 rechazada

Microsoft Excel - Libro 1

Archivo Edición Ver Insertar Formato Herramientas Datos Ventana ?

Arial 10 N K S

E14 =

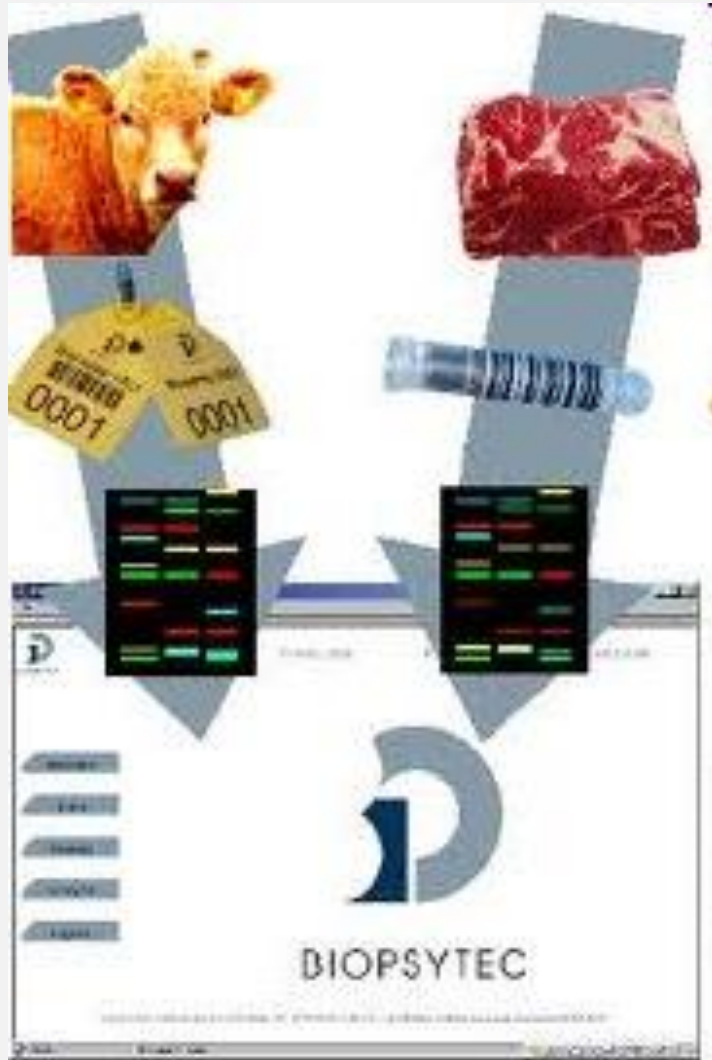
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales							
2								
3		Variable 1	Variable 2					
4	Media	25.25	22.0375					
5	Varianza	11.65142857	5.62839286					
6	Observaciones	8	8					
7	Varianza agrupada	8.639910714						
8	Diferencia hipotética de las medias	0						
9	Grados de libertad	14						
10	Estadístico t	2.185840683						
11	P(T<=t) una cola	0.023156114						
12	Valor crítico de t (una cola)	1.76130925						
13	P(T<=t) dos colas	0.046312227						
14	Valor crítico de t (dos colas)	2.144788596						
15								
16								
17								
18	$t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}} , \text{ se rechaza } H_0$							
19								
20								
21								
22								

Hoja4 / Hoja5 / **Hoja6** / Hoja1 / Hoja2 / Hoja3

Dibujo Autoformas

Listo NUM

Trazabilidad



Trazabilidad de los resultados analíticos

“Propiedad del resultado de una medición (o el valor de un estándar) que consiste en que se pueda establecer el resultado previsible de su comparación directa con los patrones apropiados mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, todas con incertidumbres conocidas”.

Implica: sustancias de referencia, patrones químicos tipo primario y secundario, estándares físicos, pesos atómicos, etc.

Trazabilidad de los resultados analíticos

Todos los que somos responsables de resultados de análisis tenemos una especial preocupación por conseguir, en primer lugar, que los valores que proporcionamos sean **exactos**, es decir, que sean veraces y **precisos**.

También interesa que estas características se **mantengan a lo largo del tiempo**.

BIBLIOGRAFIA

- **Harris D.C.**, *“Análisis químico cuantitativo”*, Editorial Reverté, 2da Ed. 2001.



- **Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.** *“Fundamentos de Química Analítica”*, 8ª Edición, Editorial Thomson, 2005.

- **Miller J.C., Miller J.N.**, *“Estadística y quimiometría para Química Analítica”*, Ed. Pearson, 2002

- **Valcárcel M.** *“Principios de Química Analítica”*, Ed. Springer-Verlag Ibérica S.A, 1999.

