



*ASPECTOS
FUNDAMENTALES
DE LA
QUIMIOMETRÍA Y
EL CONTROL DE
LA CALIDAD*


Facilitador

Mario Miranda Montenegro

„Al finalizar el bachillerato ustedes serán un mar de conocimientos con un milímetro de profundidad. Es su tarea incrementar ese milímetro...”

A. Garrido

I.D., 01/06/88



Sesión 1: Conceptos fundamentales


- Introducción
- El Universo y la muestra
- Muestreo y representatividad
- Pratica 1
- Aspectos estadísticos fundamentales
 - Definiciones
- Pruebas de significancia
 - t-student
 - Prueba F
 - Analisis de varianza
- Validación: Aspectos fundamentales
- Practica 2





2. *Universo muestral*

- Por definición **Universo** es cualquier colección **finita** o **infinita** de elementos o sujetos.
 - Consideramos que una población es **finita** cuando consta de un **número limitado** de elementos (los integrantes del taller).
 - Una población es **infinita** cuando **no se pueden contabilizar** todos sus elementos (la población de insectos en el mundo).
-

- Mientras que una **muestra** es un subconjunto del universo, que es obtenido para **averiguar las propiedades o características** de este último.
 - La muestra debe ser un reflejo de la población por lo que debe **ser representativa** de este.
-
- 

2.1 Representatividad de la muestra

- Para que una muestra **sea representativa**, debemos **garantizar** que al colectarlas **cada elemento** del universo estudiado **tenga la misma probabilidad** de ser elegido.
 - Cada muestra debe contener la misma proporción de elementos presentes en el Universo.
-

POBLACIÓN



Al estudiar un universo muestral es necesario que los individuos seleccionados manifiesten las características generales de sistema de forma ***representativa***.



El Universo de los amigos de los perros



Muestra representativa



D(g)ato anómalo ?

Discusión en grupo...



La población Mundial

Muestra

Como es este universo

- Finito o infinito?

- Como describirian una muestra representativa?

2.2 Tipos de muestreo

2.2.1 No aleatorios (de juicio)

- **Se eligen los elementos**, en función de que sean **representativos**, según la **opinión del investigador/operario**.
 - Requiere alto conocimiento del entorno
 - Es subjetivo
-





Muestreo
discrecional
o
por juicio

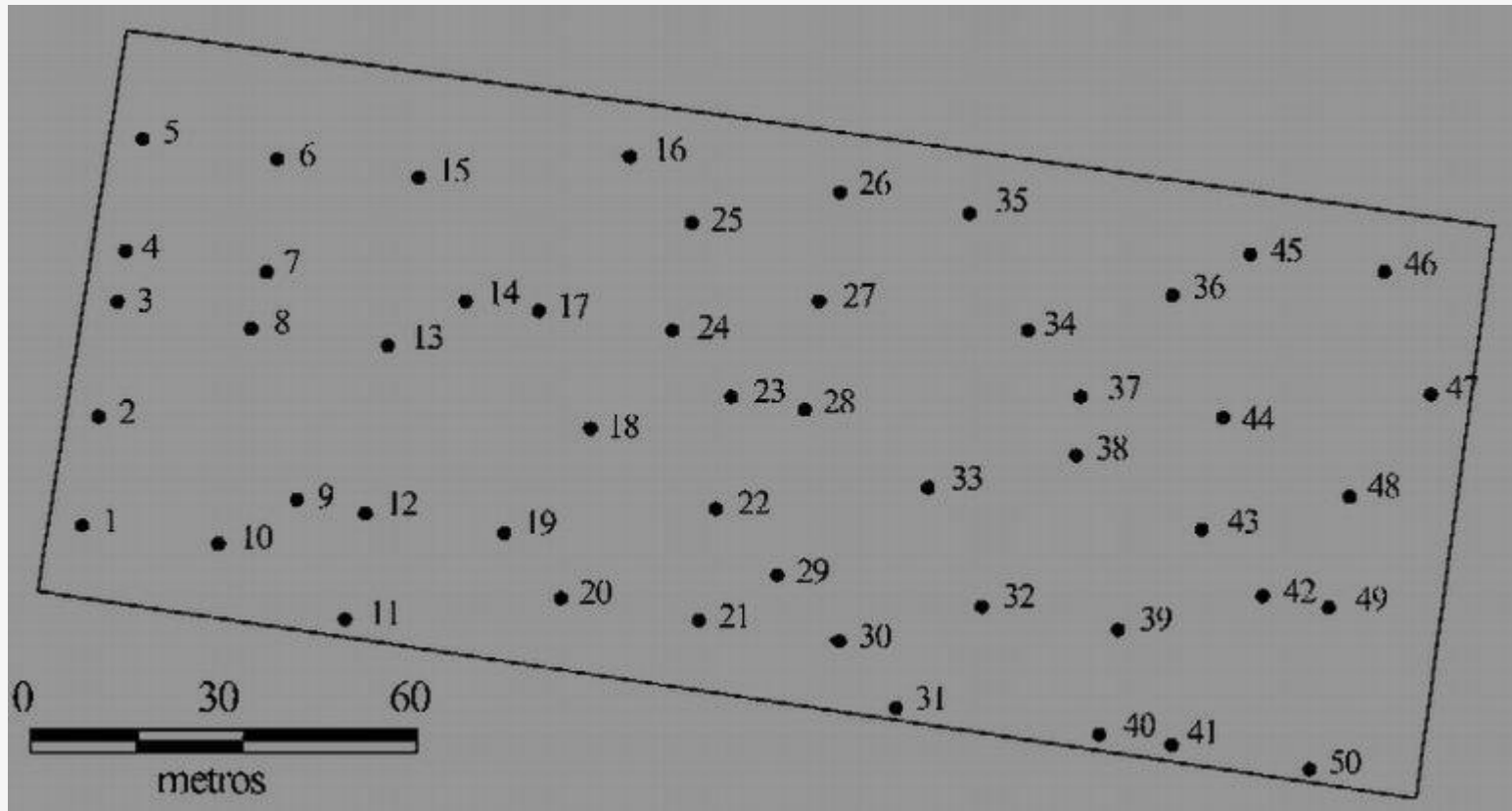
Este tipo de muestreo es usado en algunas ocasiones como un proxy del estado actual del sistema a estudiar.

2.2.2 Aleatorios

Todos los miembros de la muestra han sido **elegidos al azar**, de forma que cada miembro del universo tuvo **igual oportunidad** de salir en la muestra.



- **Aleatorio Simple:** Elegido el tamaño de la muestra, los elementos que la compongan se han de elegir aleatoriamente entre los n -miembros de la población.
 - Se asignan números aleatorios a los lotes y se hace un sorteo para seleccionar los individuos.
-
- 

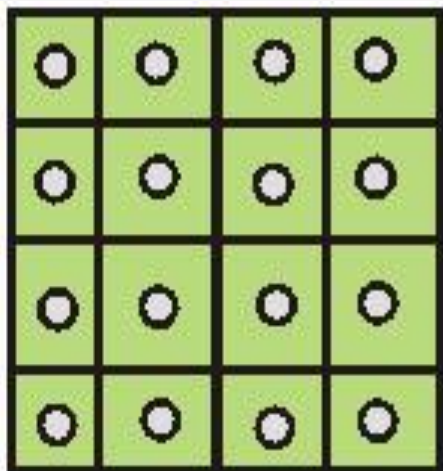


Distribución de puntos de muestreo, selección aleatoria según Ortega, 2005.

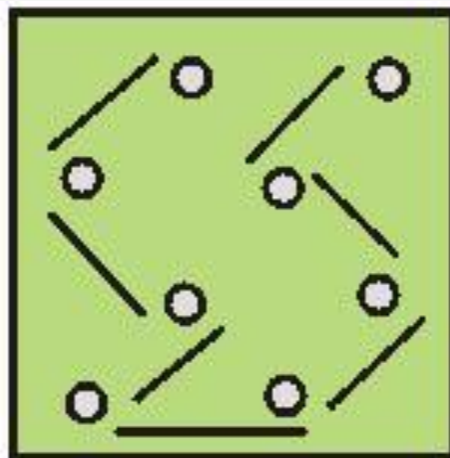
Aleatorio Sistemático

Se ordenan previamente los individuos de la población; después se elige uno de ellos al azar, a continuación, a intervalos constantes, se eligen todos los demás hasta completar la muestra.

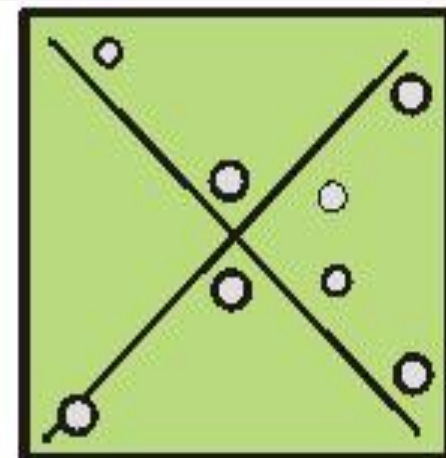




Cuadrícula




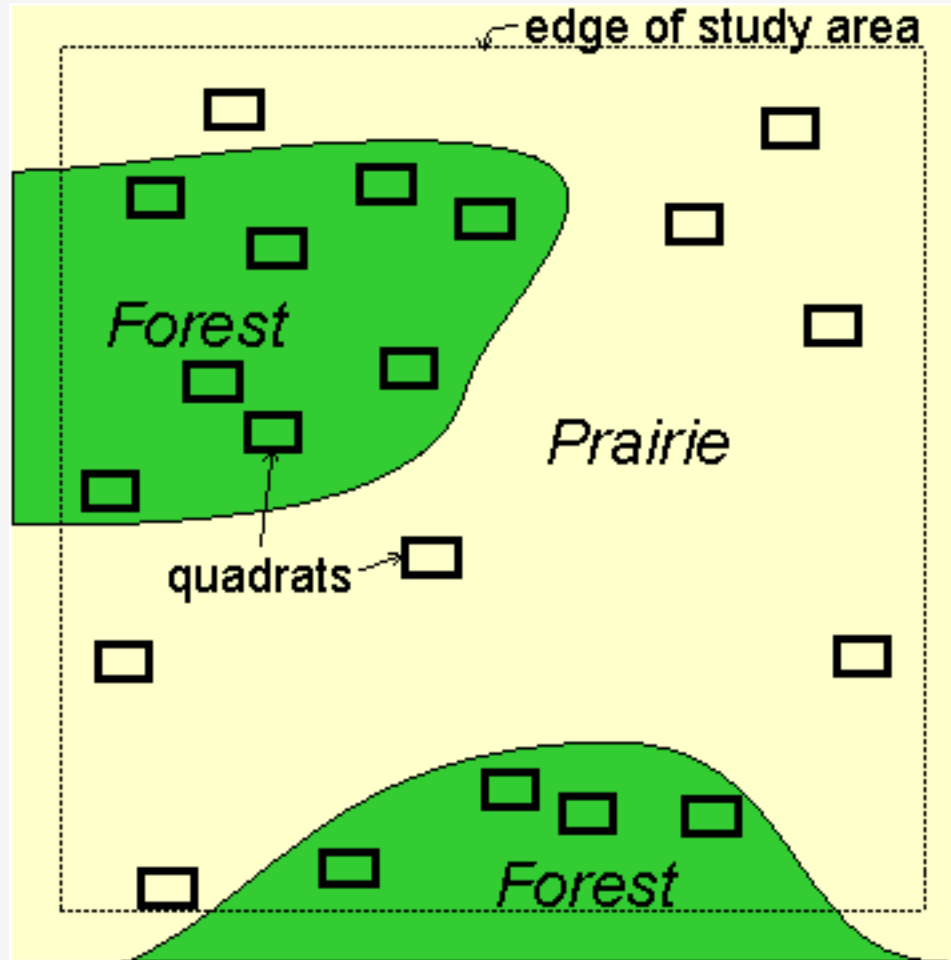
Zig-Zag



Diagonales

En el muestreo sistemático se sigue un patrón predefinido y la muestras se colectan a intervalos constantes.

- **Estratificado:** Se divide la población total en clases homogéneas, llamadas estratos (grupos de edades, sexo, perfil de suelo, fecha de producción, etc).
 - La muestra se elige aleatoriamente las muestras, en proporción a los componentes de cada clase o estrato.
-
- 




Muestreo estratificado de acuerdo a perfil de zona. Fuente:

<http://www.statisticshowto.com/wp-content/uploads/2013/12/stratified-random-sampling.gif>

Tipo de muestras

Las muestras pueden ser **simples o puntuales**, si estas son tomadas en punto y momento específico de tiempo.

Es posible también coleccionar **muestras compuestas**, las cuales tienen como objetivo la descripción de un proceso a lo largo del tiempo.



Las muestras compuestas deben ser conformadas tomando en consideración parámetros específicos como caudales, área de estudio, lotes de producción, características del suelo o la descarga estudiada.

EPR (Espacio para el recuerdo)...

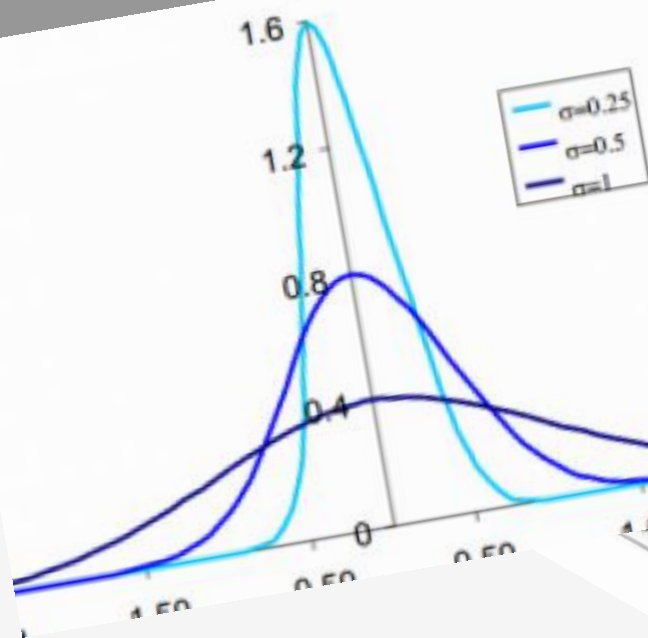


Practica 1

1. Proponga un mecanismo para muestreo por juicio.
 2. Proponga un mecanismo para muestreo sistemático.
 3. Proponga un mecanismo para muestro aleatorio simple.
 4. Como tomaria usted una muestra representativa de la población de la Universidad de Panamá.
-

Aspectos estadísticos fundamentales

MEDIA



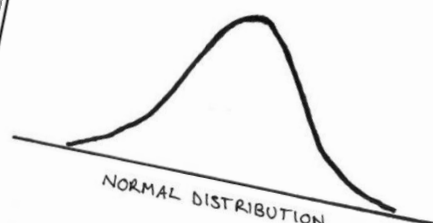
Áreas bajo la curva normal tipificada $N(0, 1)$ desde $-\infty$ hasta $Z = k$; $P(Z \leq k)$

k	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0.0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5160	0.5199
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596
0.2	0.5793	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368
0.4	0.6554	0.6591	0.6628	0.6664	0.6700	0.6736
0.5	0.6895	0.6931	0.6967	0.7003	0.7038	0.7073
0.6	0.7224	0.7259	0.7293	0.7327	0.7359	0.7391
0.7	0.7522	0.7554	0.7586	0.7617	0.7647	0.7677
0.8	0.7794	0.7823	0.7852	0.7881	0.7909	0.7937
0.9	0.8044	0.8071	0.8098	0.8124	0.8149	0.8174
1.0	0.8186	0.8212	0.8237	0.8261	0.8285	0.8309
1.1	0.8323	0.8347	0.8370	0.8393	0.8415	0.8438
1.2	0.8450	0.8471	0.8491	0.8511	0.8530	0.8549
1.3	0.8567	0.8585	0.8603	0.8621	0.8638	0.8655
1.4	0.8671	0.8687	0.8704	0.8720	0.8735	0.8750
1.5	0.8764	0.8779	0.8793	0.8808	0.8822	0.8836
1.6	0.8849	0.8862	0.8876	0.8889	0.8902	0.8915
1.7	0.8927	0.8939	0.8950	0.8962	0.8973	0.8984
1.8	0.8994	0.9005	0.9015	0.9025	0.9035	0.9044
1.9	0.9053	0.9062	0.9071	0.9080	0.9088	0.9096
2.0	0.9102	0.9109	0.9115	0.9121	0.9127	0.9132
2.1	0.9137	0.9142	0.9147	0.9151	0.9156	0.9160
2.2	0.9164	0.9168	0.9172	0.9176	0.9179	0.9182
2.3	0.9185	0.9188	0.9191	0.9194	0.9197	0.9199
2.4	0.9201	0.9203	0.9205	0.9207	0.9209	0.9211
2.5	0.9212	0.9214	0.9216	0.9217	0.9218	0.9219
2.6	0.9220	0.9221	0.9222	0.9223	0.9224	0.9225
2.7	0.9225	0.9226	0.9227	0.9227	0.9228	0.9228
2.8	0.9228	0.9228	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229
2.9	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229
3.0	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229	0.9229

MEDIANA


$$M = LRJ + [(n/2 - FA)/f]c$$

$$+ (25-8/11)2$$



Fraiman

Para los fines de una validación o verificación, se utilizan normalmente mediciones estadísticas, que nos ayudan a establecer **si el método se encuentra dentro de los parámetros aceptables para la determinación.**



1. Media: Conocida también como media aritmética o promedio, es la cantidad total de la variable (muestra o medida) distribuida a partes iguales entre cada observación.

En términos matemáticos:

$$X = \frac{\sum^n x_i}{n}$$

2. Desviación estándar (σ , S): Es el promedio de lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_i - X)^2}{n-1}}$$

- donde:
 - x_i = valor de una lectura.
 - X = promedio de las n lecturas.
 - n = número de lecturas
-

3. **Coeficiente de Variación (CV):** Desviación estándar dividida por la media. También es conocida como desviación estándar relativa (RSD). El coeficiente de variación puede ser expresado en porcentaje:

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

4. Varianza: Es una medida de dispersión definida como el cuadrado de la desviación estandar.

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

Siendo:


x_i = valor de una lectura.

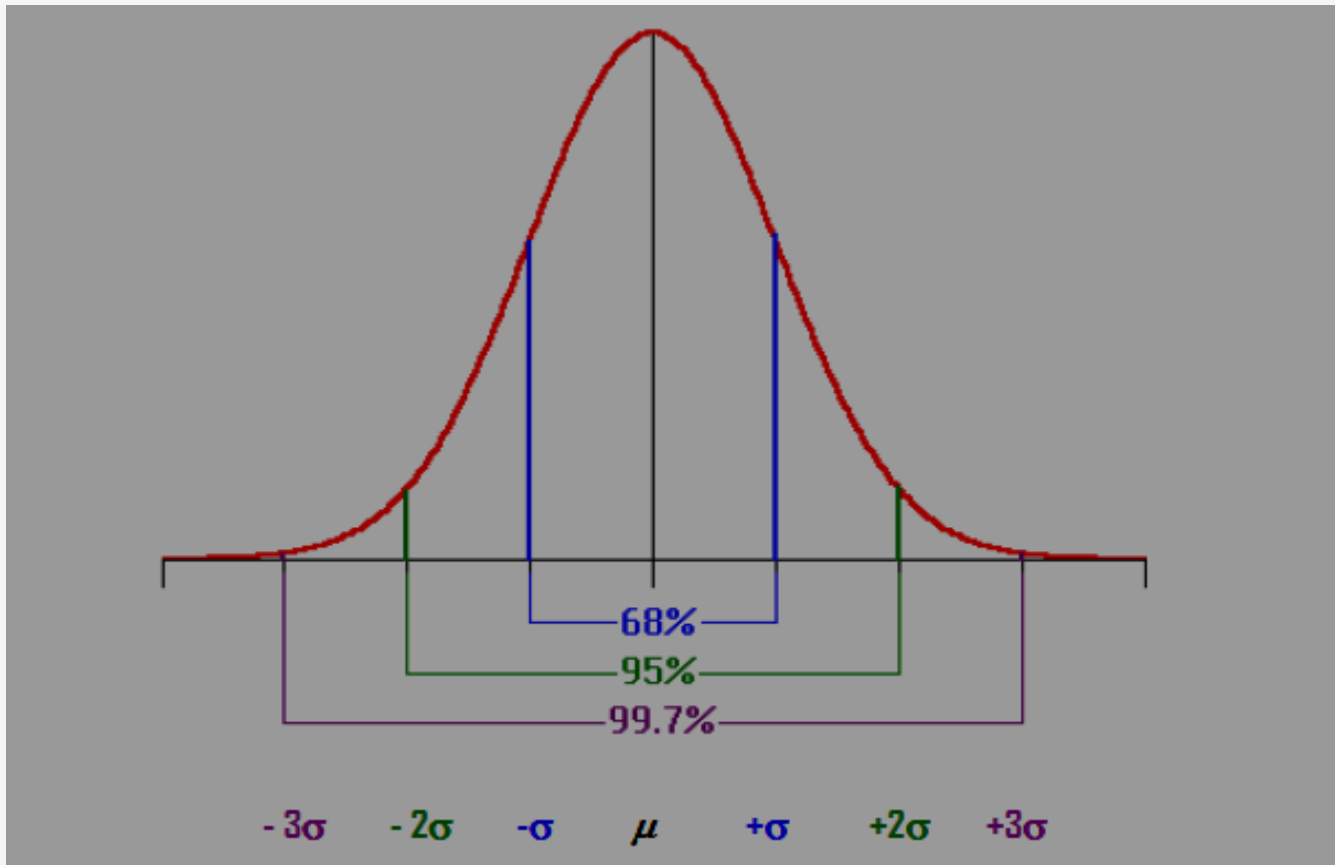
X = promedio de la totalidad de lecturas.

n = número de lecturas

5. Distribución Normal

Distribución continua conocida también como distribución Gaussiana. En ella la distribución de una variable normal está completamente determinada por dos parámetros, su media y su desviación estándar, denotadas generalmente por μ y σ .





La probabilidad de que X_0 caiga en:

- El intervalo comprendido entre $\mu + \sigma$ es aproximadamente 0,687 ó **68,27%**.
- El intervalo comprendido entre $\mu + 2\sigma$ es aproximadamente 0,9545 ó **95,45%**.
- El intervalo comprendido entre $\mu + 3\sigma$ es aproximadamente 0,9973 ó **99,73%**.

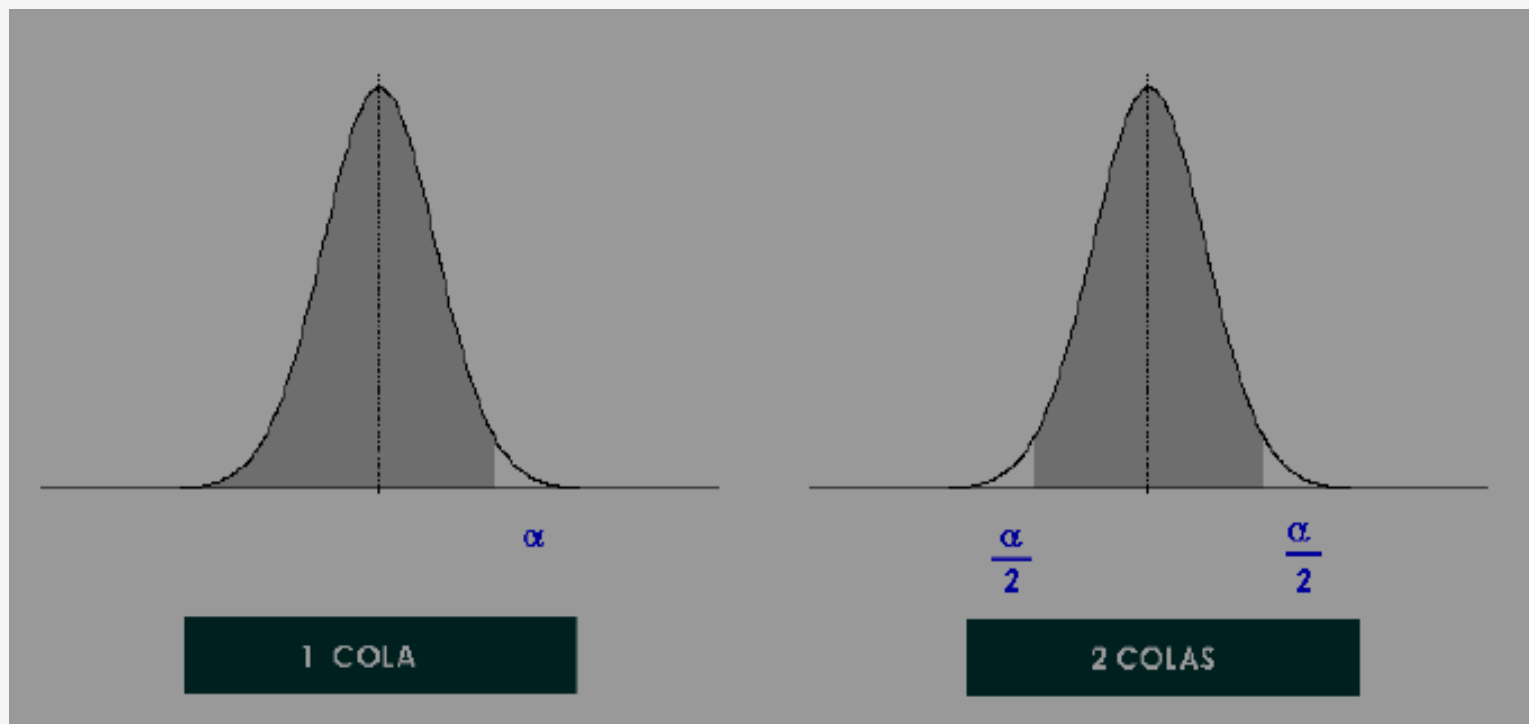
- **Nivel de significancia (Alfa, α):** Es el nivel de significación utilizado para calcular el nivel de confianza. El nivel de confianza es igual a 100% ($1 - \alpha$), es decir, un alfa (α) de 0,05 indica un nivel de confianza de 95%.
 - **Factor de cobertura:** Numero mayor que uno por lo que una combinación de incertidumbre en la medición estandar se multiplica a obtener una incertidumbre expandida de medida. Un factor de cobertura suele ser simbolizada k .
-

Pruebas de Significancia

Es frecuente utilizar pruebas de significancia estadísticas durante el proceso de validación de los métodos analíticos en este sentido, se aplican comúnmente las siguientes:

1. **Prueba t- student** para identificar errores sistemáticos (sesgo).
 2. **Prueba F-Fisher** para identificar errores aleatorios (precisiones).
-

*Al hacer una prueba de significancia se comprueba la veracidad de una hipótesis experimental, llamada "**hipótesis alternativa**" (H_1 , si hay diferencia,) con respecto a la **hipótesis nula** (H_0 , no hay diferencia).*



1. "La media es igual al valor dado" ($H_0: \mu = x_0$) versus "la media no es igual al valor dado" ($H_1: \mu \neq x_0$) \Rightarrow dos-colas
2. "La media es igual al valor dado" ($H_0: \mu = x_0$) versus "la media es menor que el valor dado" ($H_1: \mu < x_0$) \Rightarrow una-cola
3. "La media es igual al valor dado" ($H_0: \mu = x_0$) versus "la media es mayor que el valor dado" ($H_1: \mu > x_0$) \Rightarrow una-cola

Una forma práctica de decidir es respondiendo a dos preguntas:

- **Prueba t de Student**

1. Son las medias iguales? **Dos-colas**

2. Son las medias diferentes (puede una media ser mayor o menor a la otra)? **Una-cola**


- **Prueba F**

1. Son las varianzas diferentes? **Dos-colas**

2. Es la varianza 1 mayor que la varianza 2? **Una-cola**

Prueba t-Student

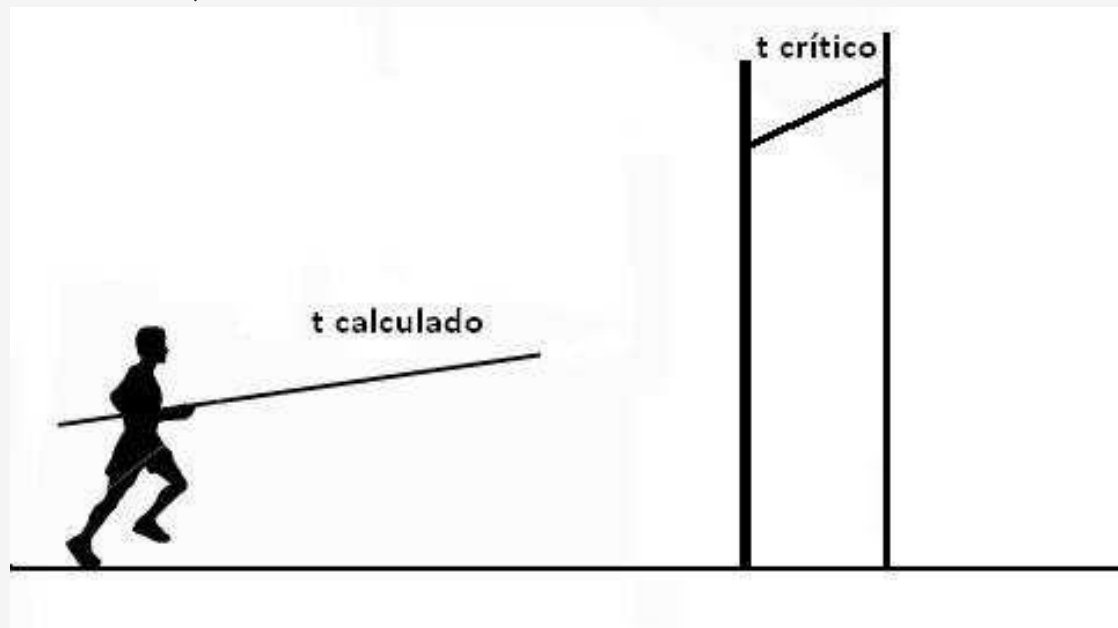
Esta prueba nos permite **comparar las medias** de dos grupos de datos y determinar si entre estos **las diferencias** son **estadísticamente significativas**.



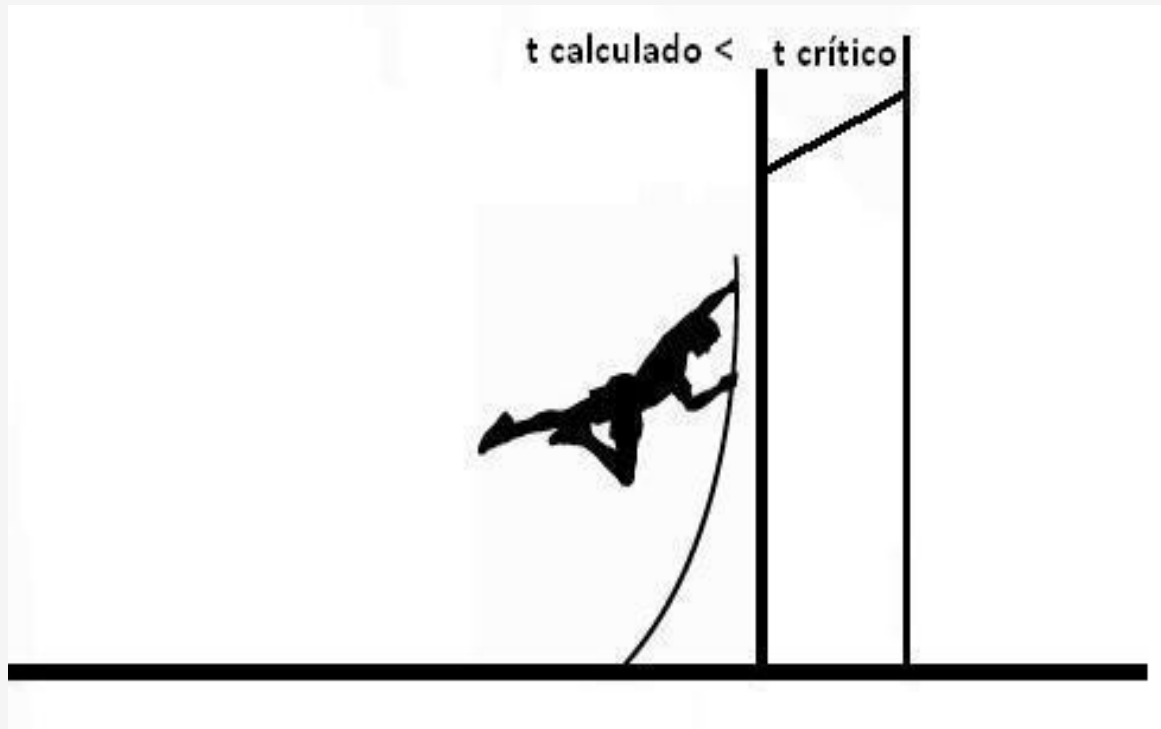
- En la prueba t se determina el valor **t de student calculado**. (comparado a t critico)
 - El **t critico** se obtiene de la tabla de t-student para un determinado porcentaje de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95% de confianza, es decir, un valor alfa de 0,05).
 - Si **no existen diferencias** significativas entre 2 grupos, el valor de **t calculado debe ser inferior al t critico** (o conocido tambien como t tabulado).
-

Veamos una analogía:

Un atleta desea realizar un salto de altura, para lo cual, el realiza un calculo de con que velocidad y con que fuerza (**t calculado**) debe atacar el salto, a fin de superar la altura establecida en el intento (**t critico**).

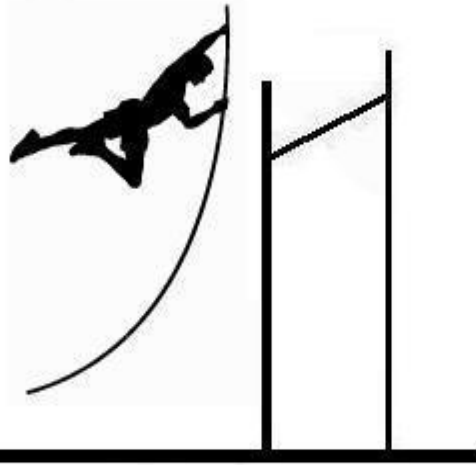


Si el saltador no genera suficiente fuerza (**t calculado es inferior al t crítico**), entonces, **no existirá una diferencia significativa** y el atleta no podrá realizar el salto.



Si el valor **t calculado** es superior al **t critico**, entonces, existirá una **diferencia significativa** y el atleta podra realizar el salto.

t calculado > t critico



existe una diferencia significativa



Espacio para recordar..

a. Se requiere **decidir si dos medias** determinadas para la concentración de aluminio en solución isotónica **son iguales**. Se aplicó la prueba t de student. El Valor de **t-calculado** para la determinación fue de **2.295** y el valor de T crítico para la determinación es **2.262**.

b. Se aplicaron medidas correctivas y el **nuevo** valor de **t calculado** fue **1.985**.

Formule una conclusión para cada caso.

Ejemplo 1. Prueba t para muestras independientes

Se realiza el análisis del contenido de flúor en agua bajo el método de cromatografía iónica en Laboratorio 1 y por EIS en Laboratorio 2.

H₁: Si hay diferencias

H₀: No hay diferencias

- Los resultados obtenidos en mg/L de F⁻, fueron:

Nivel	Grupo/Experiencia	
Observaciones	1	2
1	4,5	5,3
2	5,2	6,8
3	5,0	6,9
4	6,4	7,1
5	6,0	7,7
6	7,1	---

Experiencia 1: $n_1=6$ Media $X_1=5,70$ Desviación estándar $S_1=0,9716$ grados de libertad $gl_1= 5$

Experiencia 2: $n_2=5$ Media $X_2= 6,76$ Desviación estándar $S_2= 0,8877$ grados de libertad $gl_2= 4$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2(n_1-1) + S_2^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|5,70 - 6,76|}{\sqrt{\frac{(0,9716)^2(6-1) + (0,8877)^2(5-1)}{6 + 5 - 2} \cdot \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{5}\right)}}$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|-1,06|}{\sqrt{(0,93524) \cdot (0,1667 + 0,2)}}$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{1,06}{0,34292} = 3,09$$

2 colas	80%	90%	95%
$\alpha/2$	0.10	0.05	0.025
v			
1	3.078	6.314	12.706
2	1.886	2.920	4.303
3	1.638	2.353	3.182
4	1.533	2.132	2.776
5	1.476	2.015	2.571
6	1.440	1.943	2.447
7	1.415	1.895	2.365
8	1.397	1.860	2.306
9	1.383	1.833	2.262
10	1.372	1.812	2.228

Se desea determinar si son iguales las medias. Como **t-calc > t-crit**. Concluimos que **existen diferencias significativas**, y se **acepta** la hipótesis alternativa. (Las medias son distintas)

Ejemplo 2. Prueba t-student para comparación muestras versus un valor de referencia

Se analiza de un material de referencia certificado de hierro en cereal, se realizan 4 replicas, el metodo utilizado es absorción atomica llama, los resultados obtenidos en mg/Kg son:

Observaciones	Valor obtenido
1	5,8
2	6,1
3	6,4
4	6,2

El valor asignado, informado en el certificado del MRC es = 6,3
mg/Kg

Observaciones pareadas $n=4$
 Desviación estándar $S = 0,387$;

Media $X = 6,05$
 Grados de libertad (gl)= 3

Se determina el valor t calculado (t calc):

$$t_{\text{calc}} = \frac{X - \mu}{(S/\sqrt{n})}$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|6,05 - 6,3|}{0,387/\sqrt{4}} = 1,292$$

2 colas $\alpha/2$	80% 0.10	90% 0.05	95% 0.025
1	3.078	6.314	12.706
2	1.886	2.920	4.303
3	1.638	2.353	3.182
4	1.533	2.132	2.776

Se observa que: **t calc < t crit .**

Concluimos que **no existen diferencias significativas**. Por lo cual se rechaza la hipótesis alternativa y **se acepta la hipótesis nula**.

Prueba F (de Fisher)

Prueba en la que el estadístico utilizado sigue una distribución F si la hipótesis nula no puede ser rechazada.

En estadística aplicada se prueban muchas hipótesis mediante el test F, entre ellas: **La hipótesis nula= H_0 de que las medias de múltiples poblaciones normalmente distribuidas y con la misma desviación estándar son iguales.**

Esta es, quizás, la más conocida de las hipótesis verificada mediante el test F y el problema más simple del análisis de varianza.

Se realiza la medición de sulfatos en una muestra de agua en dos días diferentes.

Nivel	Grupo/Experiencia	
Observaciones	1	2
1	$C_{1,1}$	$C_{2,1}$
2	$C_{1,2}$	$C_{2,2}$
3	$C_{1,3}$	$C_{2,3}$
4	$C_{1,4}$	$C_{2,4}$
5	$C_{1,5}$	$C_{2,5}$
6	$C_{1,6}$	$C_{2,6}$
7	$C_{1,7}$	$C_{2,7}$
8	$C_{1,8}$	$C_{2,8}$
9	$C_{1,9}$	$C_{2,9}$
10	$C_{1,10}$	$C_{2,10}$
11	--	$C_{2,11}$
12	--	$C_{2,12}$
13	--	$C_{2,13}$
14	--	$C_{2,14}$

Si se intenta un test de t-student con estos valores hay que verificar si las 2 varianzas no son significativamente diferentes (homocedásticas), en caso contrario , el test de t-student no podrá ser utilizado.

Exp 1: N1=10 Media 1=14,9 Varianza 1= 26,4

Exp 2: N2=14 Media 2= 16,2 Varianza 2 = 12,7

1. Determinar los grados de libertad Exp 1: $N_1 = 10 - 1 = 9$
2. Determinar los grados de libertad Exp 2: $N_2 = 14 - 1 = 13$
3. Dividir la varianza mas grande por la mas pequeña

$$F = \frac{\text{Varianza mayor}}{\text{Varianza menor}} = \frac{\text{Varianza 1}}{\text{Varianza 2}} = \frac{26,4}{12,7} = 2.079$$

gl	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161.44622	199.49948	215.70668	224.58335	230.16037	233.98752	236.76694	238.88424	240.54316
2	18,51	19,00	19,16	19.24673	19.29629	19.32949	19.35314	19.37087	19.38474
3	10,13	9,55	9,28	9.11717	9.01343	8.94067	8.88673	8.84523	8.81232
4	7,71	6,94	6,59	6.38823	6.25607	6.16313	6.09421	6.04103	5.99880
5	6,61	5,79	5,41	5.19216	5.05034	4.95029	4.87586	4.81833	4.77246
6	5,99	5,14	4,76	4.53369	4.38737	4.28386	4.20667	4.14681	4.09901
7	5,59	4,74	4,35	4.12031	3.97152	3.86598	3.78705	3.72572	3.67667
8	5,32	4,46	4,07	3.83785	3.68750	3.58058	3.50046	3.43810	3.38812
9	5,12	4,26	4,07	3.63309	3.48166	3.37376	3.29274	3.22959	3.17890
10	4,96	4,10	3,86	3.47805	3.32584	3.21718	3.13547	3.07166	3.02038
11	4,84	3,98	3,71	3.35669	3.20388	3.09461	3.01233	2.94798	2.89622
12	4,75	3,89	3,59	3.25916	3.10587	2.99612	2.91335	2.84857	2.79638
13	4,67	3,81	3,49	3.17912	3.02543	2.91527	2.83210	2.76691	2.71436

El valor critico para $F_{crit} = 2,71$. Al comparar el F critico y el F calculado se observa. $F_{crit} > F_{calc}$.

Concluimos que las dos varianzas **no son significativamente diferentes**. Por lo tanto, hacer **el test de t** es una decisión correcta.

Recordemos otra vez...

Se determinó la concentración de ácido acetil salicílico por medio de dos métodos primarios. Se desea determinar si las varianzas son iguales y si es válido comparar las medias.

Método 1. Media 249.0 ug/g varianza 22.0 g.l. 8

Método 2. Media 251.1 ug/g varianza 11.0 g.l. 11

Realice el análisis de varianza y concluya si es legítimo hacer la prueba t a las medias?

6. Curvas de Calibración

Una curva de calibración es una gráfica, normalmente una recta, que correlaciona un variable independiente (X) (concentración) con una dependiente (Y) (absorbancia, intensidad, etc).

La ecuación de una recta de calibración esta definida por su pendiente (m), el intercepto (b) y la variable independiente (X):

$$Y = mX + b$$

La linealidad de una curva esta caracterizada por su **coeficiente de correlación**.

7. LINEALIDAD


La linealidad es la **capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo**, de dar una respuesta o resultados instrumentales que sean **proporcionales a la cantidad del analito** que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio.

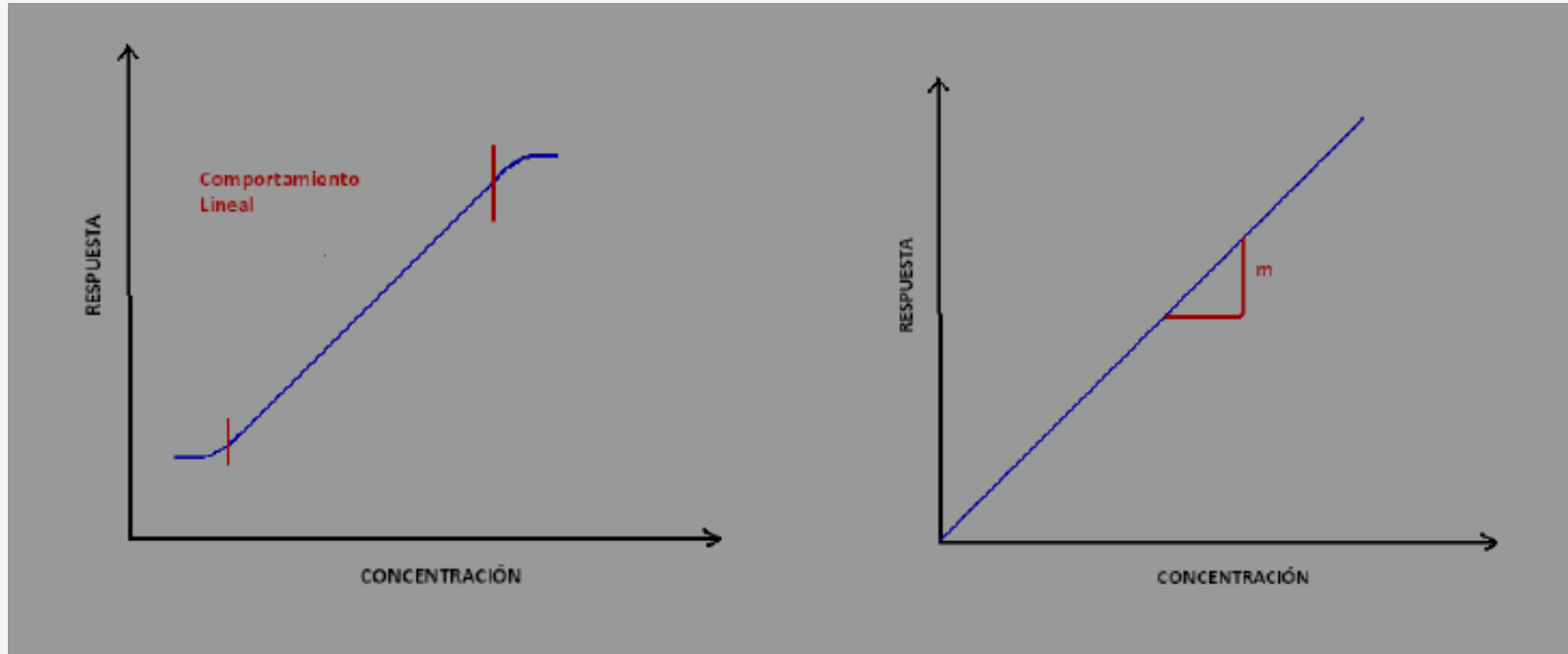
Con el fin de determinar el **rango lineal** se puede realizar mediante un grafico de concentracion versus respuesta, que se conoce como **Función Respuesta** (normalmente llamada recta de calibrado).

Esta se establece cada día con una cierta cantidad de valores formados por un blanco y los patrones de trabajos limpios, de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo.

En este sentido **se recomienda** abarcar valores desde **cercano al cero** y valores superiores al **Límite Máximo Permitido** o al valor de interés.

El número de puntos a analizar deberá ser establecido por el analista (en general, se utiliza un mínimo de 4 puntos).





Luego de realizar el grafico se puede observar el comportamiento de la curva y establecer cualitativamente el rango lineal. Evaluar los estimadores de regresión lineal del grafico: la pendiente (m), el coeficiente de correlacion (r) y el intercepto con el eje de las Y.

En general el criterio de aceptación cualitativo que se usa para determinar **la linealidad es el coeficiente de correlación.**

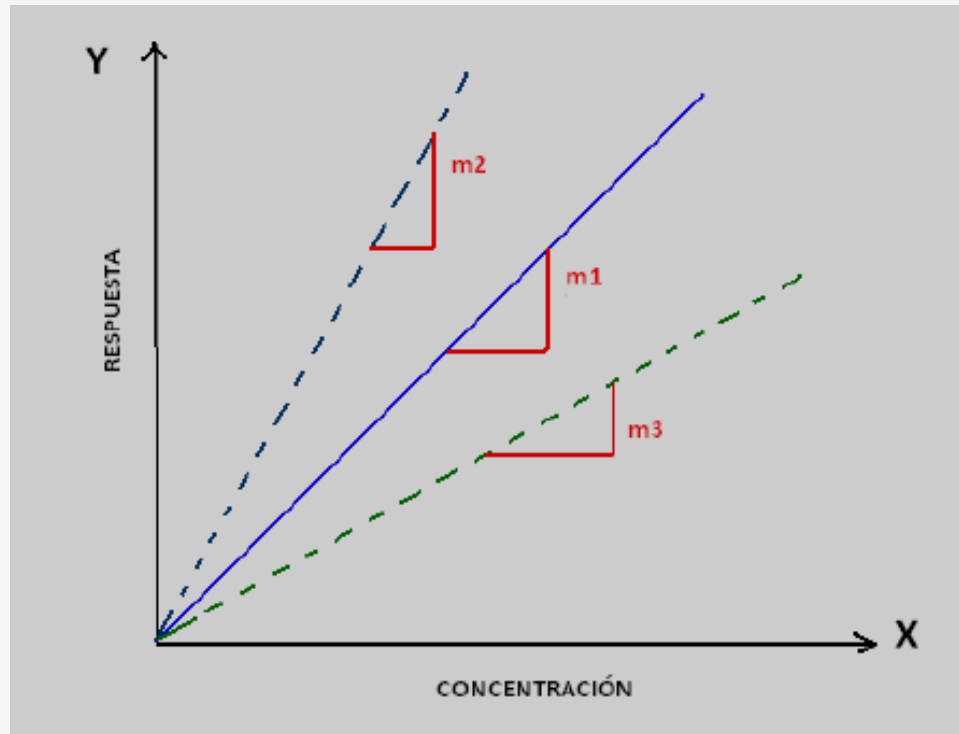
En la práctica si r tiene un valor cercano a uno (1), esto significa que existe correlación con una probabilidad elevada.

Es recomendable que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor o igual a 0,999. Aunque **para el caso de trazas se admite** un valor igual o mayor que 0,99.

8. SENSIBILIDAD

La sensibilidad es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la cantidad objeto de la medición.

En una regresión lineal la sensibilidad corresponde a la pendiente (m) de la recta de calibración.



Podemos decir que un **método es sensible** cuando una pequeña variación de concentración determina una **gran variación de respuesta**.

La sensibilidad permite observar la capacidad de respuesta instrumental frente a una determinada cantidad de analito.

Y ahora ..un E.P.R.



Consideremos el siguiente caso:

Se determinó la concentración de mercurio por un método normalizado y su modificación:

Metodo 1: $m = 5 \text{ U.A./}\mu\text{gHg}$

Metodo 1 mod.: $m = 7 \text{ U.A./}\mu\text{gHg}$

- Trace una curva a mano alzada que describa la sensibilidad del metodo.
 - Cual determinación presenta una mayor sensibilidad.
-

9. Limite de detección (LOD): Concentración o cantidad real del analito presente en el material objeto de análisis que llevará, a la conclusión de que la concentración o cantidad del analito es mayor en el material analizado que en el material testigo .

9. Limite de detección (LOD):

Para el calculo del LOD se cuantifican al menos seis mediciones de blanco matriz, testigo reactivo o **concentración estimada cercana al blanco**.

El límite de detección se expresa como:

$$\text{LOD} = 3 * \text{desvío estándar}$$

10. Limite de cuantificación (LOQ)

Una característica del funcionamiento del método que suele expresarse como señal del valor (verdadero) de la medición que producirá estimaciones con una desviación estandar relativa (RSD) generalmente de 10 % .

10. Limite de cuantificación (LOQ)

El LOQ se calcula mediante la siguiente formula:

$$\text{LOQ} = 10 * \text{desvío estándar}$$

Se recomienda para su calculo al menos seis mediciones de blanco matriz , testigo reactivo o **concentración estimada cercana al blanco.**

Para el analito mercurio en marisco fresco el limite maximo permisible es **0,5 mg/Kg**. Se realiza la experiencia de medir 10 veces el blanco matriz:

Medición	Resultado mg/Kg
1	0,05
2	0,05
3	0,03
4	0,04
5	0,05
6	0,03
7	0,01
8	0,05
9	0,05
10	0,04

La desviación estándar obtenida para los blancos:

$$S_o = 0,013$$


Por lo cual el LC seria:

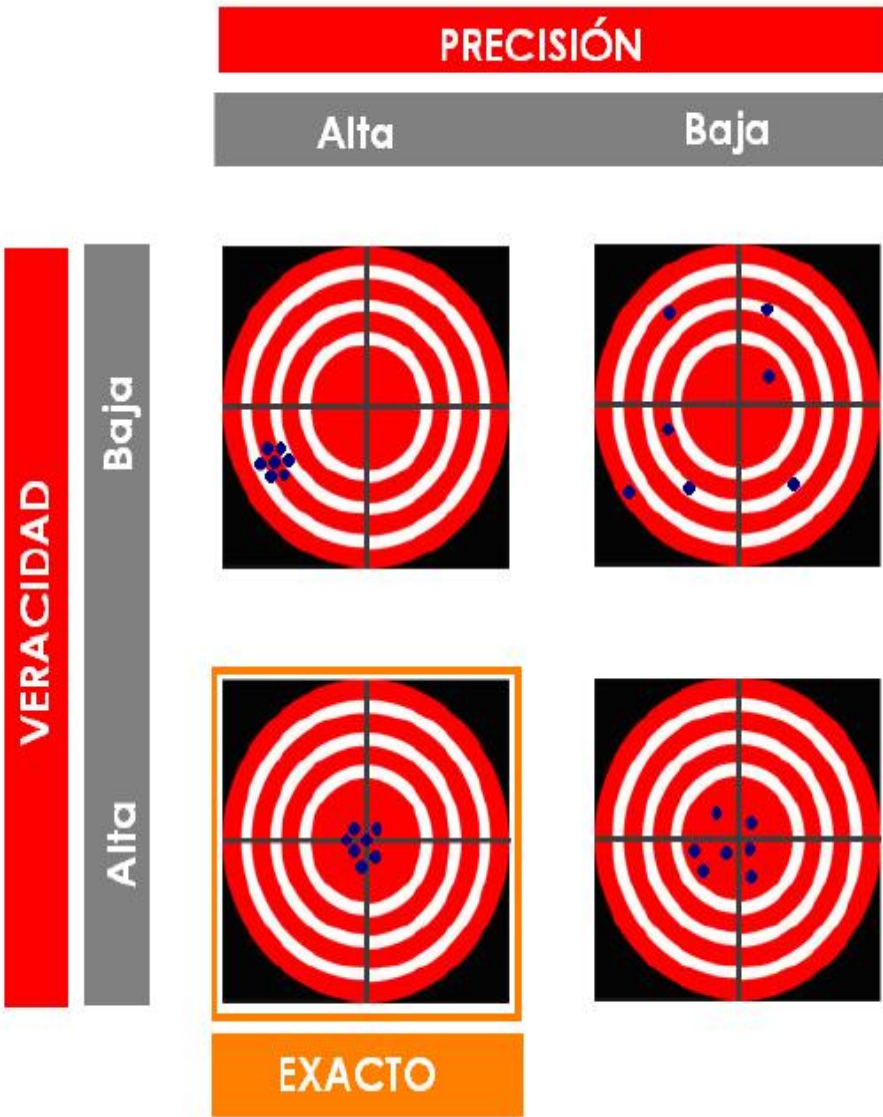
$$LOQ = 10 \times 0,013 = \mathbf{0,13 \text{ mg/Kg}}$$

$$LOD = 3 \times 0,013 = \mathbf{0,039 \text{ mg/Kg}}$$

11. EXACTITUD

- Es definida como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia.
 - El termino "exactitud", esta aplicado a un conjunto de resultados de un ensayo, y supone una combinacion de componentes aleatorios y un componente comun de error sistematico o sesgo.
-

- Cuando se aplica a un método de ensayo, el término “exactitud” se refiere a una combinación de **veracidad y precisión**.
 - En el esquema de “Tiro al Blanco”, los puntos u orificios equivaldrían a los resultados analíticos y el círculo rojo al centro el rango en el cual se espera este el valor de referencia (o verdadero).
-
- 



Cuando se aplica a un metodo de ensayo, el termino **“exactitud”** se refiere a una combinación de **veracidad y precisión**.



VERACIDAD: Determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado.

- La veracidad puede ser determinada por medio del sesgo o el porcentaje de recuperación.
 - a) **Sesgo (s):** La diferencia el valor esperado de un ensayo o una medición y el valor verdadero.

El sesgo representa el error sistematico total.

- Para determinar el sesgo puede utilizarse material de referencia, material fortificado, material control, material ensayo de aptitud.
 - Se debe **medir un analito de concentración conocida** y determinar la **diferencia en valor absoluto** entre el valor conocido y la media del valor obtenido.
 - Cuanto más **pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método.**
-

12. Calculo del sesgo

$$s = X - X_a$$

Donde:

s= sesgo

X = lectura obtenida o valor promedio de las lecturas obtenidas.

X_a = valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado.

Calculo del sesgo

Para un valor asignado de un material de referencia certificado de 20,1 mg/L de N-NO₂, los valores obtenidos son:

Lectura	Resultado mg/L	(X-Xa)	Sesgo s
1	20,4	20,4-20,1	0,3
2	20,8	20,8-20,1	0,7
3	20,6	20,6-20,1	0,5
4	20,0	20,0-20,1	-0,1
5	20,4	20,4-20,1	0,3
6	20,6	20,6-20,1	0,5
7	20,5	20,5-20,1	0,4
8	19,9	19,9-20,1	-0,2
9	20,3	20,3-20,1	0,2
10	20,3	20,3-20,1	0,2

Desviación estándar $S = 0,27$ Promedio de las lecturas $X = 20,38$
 Valor asignado a la muestra $X_a = 20,1$ Número de lecturas $n = 10$ $\sqrt{n} = \sqrt{10} = 3,162$

$$t_{calc} = \frac{[X_a - X]}{0,27 \times \sqrt{10}} = \frac{[20,1 - 20,38]}{0,27 \times \sqrt{10}} = 0,32$$

Se desea establecer si existe una diferencia significativa entre el valor obtenido de la experiencia analítica y el valor de referencia

2 colas	80%	90%	95%
$\alpha/2$	0.10	0.05	0.025
ν			
1	3.078	6.314	12.706
2	1.886	2.920	4.303
3	1.638	2.353	3.182
4	1.533	2.132	2.776
5	1.476	2.015	2.571
6	1.440	1.943	2.447
7	1.415	1.895	2.365
8	1.397	1.860	2.306
9	1.383	1.833	2.262
10	1.372	1.812	2.228

Se extrae de tabla el t critico que es de 2,262, cumpliéndose **que $t_{calc} < t_{crit}$, ya que $0,32 < 2,262$** . No hay diferencias significativas.

Concluimos que **el metodo es veraz.**

13. Cuantificación del error

Error absoluto

El error absoluto de una medida (E_{abs}) es la diferencia entre el valor real de la medida (X) y el valor que se ha obtenido en la medición (X_i).

$$E_{abs} = X - X_i$$

El error absoluto **puede ser un valor positivo o negativo**, según si la medida es superior al valor real o inferior y además tiene las mismas unidades que las de la medida.

13. Cuantificación del error

Error relativo

Es el cociente entre el **error absoluto** y el valor que consideramos como exacto (**la media**). Al igual que el error absoluto puede ser positivo o negativo porque puede ser producido por exceso o por defecto y al contrario que él no viene acompañado de unidades.

$$\text{Error relativo (Er)} = \frac{E \text{ abs}}{\text{promedio}}$$

14. Límites de confianza

Para muestras pequeñas, los límites de confianza de la media vienen dados por

$$\bar{x} \pm t_{n-1} s / \sqrt{n} \quad (2.9)$$

Donde **t** es el valor probabílistico para el nivel de confianza elegido.

PRECISIÓN:

La precisión podrá establecerse en términos de repetibilidad y reproducibilidad. El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como desviación estándar de los resultados.

a) Repetibilidad:

Es la precisión bajo las condiciones de repetibilidad. Esto es mismas condiciones dentro de intervalos cortos de tiempo, Ej: mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio.

Se determina la repetibilidad para dos grupos y se contrastan parámetros como la Desviación Estándar (σ) y el porcentaje de coeficiente de variación (% CV).

Reproducibilidad

Es la precisión bajo las condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones donde los resultados de los análisis se obtienen con el mismo método en ítems idénticos de análisis en condiciones diferentes ya sea de laboratorio, operadores, distintos equipos, entre otros.

Reproducibilidad

- **La reproducibilidad** se puede determinar registrando a lo menos 10 mediciones en días distintos.
 - En un mismo día cambiando al menos una condición analítica (Operador, aparato, reactivos, intervalo de tiempo) de un analito en un Material de Referencia.
 - Calcular la desviación estándar (S_{Ri}) y el porcentaje de coeficiente de variación ($CV_{Ri}\%$).
-

...a trabajar!



Referencias

- Ortega B., Rodrigo, & Mardonez O., Rogelio. (2005). Variabilidad Espacial de la Mineralización de Nitrógeno en un Suelo Volcánico de la Provincia de Ñuble, VIII Región, Chile. *Agricultura Técnica*, 65(2), 221-231. <https://dx.doi.org/10.4067/S0365-28072005000200012>
- Guía de muestreo de suelos. Accesado on line el 10 de Abril de 2017 en <http://inta.gob.ar/documentos/muestreo-de-suelos>
- Guía técnica de muestreo de aguas Perú. Accesado online el 12 de Abril de 2017 en http://www.digesa.sld.pe/publicaciones/descargas/Gu%C3%ADa%20Tecnica%20Proced_Tom_Muestras_Playas.pdf
- *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos"* Ed.2010. accesado online 10 de Abril 2017, en https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
-