

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de modelos

1.2. Caracterización de las predicciones

1.3. Relaciones Calibración-Validación

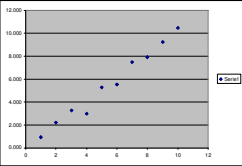
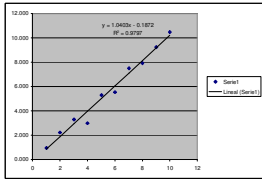
1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre


Protocolo EXCEL (Gráfico y vs. x + OLS):

- [Gráficos]/ XY (Dispersión)/ Series/ Agregar/ [Valores de X]/ Seleccionar x / Cerrar ventana Datos de origen... / [Valores de Y]/ Seleccionar **Media(y)** / Cerrar ventana Datos de origen... / / Finalizar / ...

/ Click en un punto / Botón izq. / Agregar línea de tendencia / (lineal ...) Aceptar / Click en Línea / Botón derecho / Formato de línea de tendencia / Opciones / Click Presentar ecuación en el gráfico / Click Presentar en valor de R cuadrado en el gráfico / Aceptar / ...

1



MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de modelos

1.2. Caracterización de las predicciones

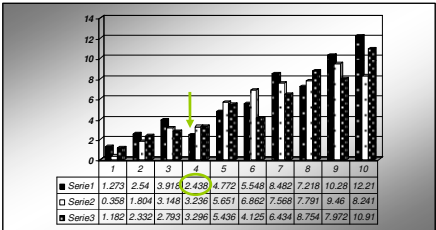
1.3. Relaciones Calibración-Validación

1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre


Protocolo EXCEL (Gráfico y vs. x + OLS):

- [Gráficos]/ Tipos personalizados/ Columnas en gris / Siguiente / seleccionar **Y'** / Finalizar



No destaca la réplica y' 4,1

2



MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de modelos

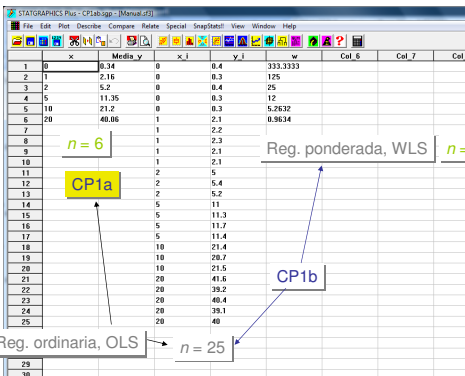
1.2. Caracterización de las predicciones

1.3. Relaciones Calibración-Validación

1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Protocolo STATGRAPHICS Plus 5.1 (sgwin.exe, datos):



Reg. ponderada, WLS n = 6

Reg. ordinaria, OLS n = 25

3

[illegible]

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
 MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
 PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante
 1.1. Validación de modelos
 1.2. Caracterización de las predicciones
 1.3. Relaciones Calibración-Validación
 1.4. Protocolos de Calibración
 1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

CP1b
 Grafico cajas (y a cada nc de x) y Test de Cochran;
 heterocedasticidad sin influencia de anómalos)

10

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
 MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
 PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante
 1.1. Validación de modelos
 1.2. Caracterización de las predicciones
 1.3. Relaciones Calibración-Validación
 1.4. Protocolos de Calibración
 1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

CP1b
 Click botón derecho / Pane options / ...

11

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
 MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
 PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante
 1.1. Validación de modelos
 1.2. Caracterización de las predicciones
 1.3. Relaciones Calibración-Validación
 1.4. Protocolos de Calibración
 1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

CP1b
 Input Dialog (cambio datos; comparación de resultados)

12

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante
1.1. Validación de modelos
1.2. Caracterización de las predicciones
1.3. Relaciones Calibración-Validación
1.4. Protocolos de Calibración
1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Protocolo IUPAC: Two-component model of error (MLE), L_D y L_Q

$$y = b_0 + b_1 x \exp(me) + e$$

Aditive error (convencional)
 $\sim N(0, \sigma_e)$ (OLS)

Multiplicative error
 $\sim N(0, \sigma_{me})$ (WLS)

Estimaciones vía MLE:

b_0
 b_1
 σ_e
 σ_{me}

Estimaciones L_D y L_Q :

[Protocolos/2-Err-calib]
Errmod6.exe
LD_LQ IUPAC.xls

MLE: Maximum likelihood estimation

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1


1 Casos prácticos de calibración univariante
1.1. Validación de modelos
1.2. Caracterización de las predicciones
1.3. Relaciones Calibración-Validación
1.4. Protocolos de Calibración
1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Copiar [x y] / Pegar en bloc de notas (o similar) ...

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1 Casos prácticos de calibración univariante
1.1. Validación de modelos
1.2. Caracterización de las predicciones
1.3. Relaciones Calibración-Validación
1.4. Protocolos de Calibración
1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre



MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

MODULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos
PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica

P-1

1. Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de modelos

1.2. Caracterización de las predicciones

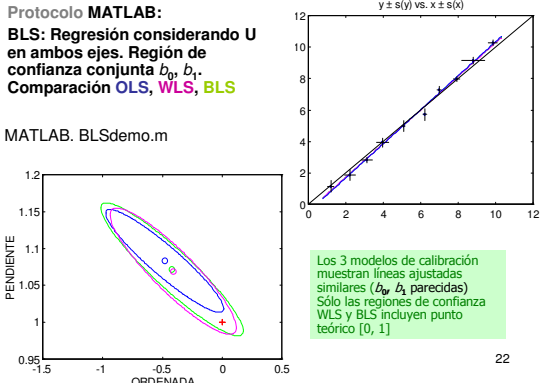
1.3. Relaciones Calibración-Validación

1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Protocolo MATLAB:
BLS: Regresión considerando U en ambos ejes. Región de confianza conjunta b_0, b_1 .
Comparación OLS, WLS, BLS

MATLAB. BLSdemo.m



Los 3 modelos de calibración muestran líneas ajustadas similares (b_0, b_1 parecidas). Sólo las regiones de confianza WLS y BLS incluyen punto teórico [0, 1]
