

[illegible]



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA PARA LA UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

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

P-1


Tarea. Evaluación preliminar calibración (1+D)
RC001 (Desbloq... Duplicar); $OLS/R^2 > 0.995$

Protocolo-Evaluación preliminar (EXCEL)

	COMENTARIOS	PROTOCOLO
1.1. Validación de modelos	1 Abrir Registro_Calibración RC001.xls	\\Datos\j
1.2. Caracterización de las predicciones	2 Copiar Hoja RC001 (desbloqueado, duplicar)...; Acceder a la copia ... (2) Renombrar como (Tarea)	Edición/Mover o copiar hoja/ Crear una copia/ Aceptar 2-click nombre...
1.3. Relaciones Calibración-Validación	3 $R^2 < 0.995$ ($R^2 = 0.9797$) Causas: - ¿Anómalo? 4, 2.990, tréplica $nc=4?$ - Vector y' (RSD similar al resto) - Visualizar réplicas Réplica y'_{i1} (no destaca) - Eliminar réplica y'_{i1} ($R^2 = 0.9848$) - Eliminar fila $x = 4$ ($R^2 = 0.9912$) - Eliminar fila $x = 6$ ($R^2 = 0.9968 > 0.995$)	Gráfico y vs. x - Gráfico RSD(y) vs. x , Tabla -> Protocolos\j [p2] - Borrar y'_{i1} ... deshacer - Quitar fila $x = 4$ - Quitar fila $x = 6$... deshacer
1.4. Protocolos de Calibración	4 ¿No linealidad? ($R^2 = 0.9822 > R^2$ lineal); $b_1 < b_2$; Δb_2 despreciable? => $\Delta b_2 = 0?$ Sin $x=y$ $x=6$, ($R^2 = 0.997 - R^2$ lineal), OLS	Gráfico ajuste polinomial ... IC(b_2) incluye a 0... Anexo III
1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre	5 ¿Heterocedasticidad? $s(y)$ variable, $s(y)$ = cte (hasta $x=5$, eliminar $x>5$, Eliminar $x=4$, ($R^2 = 0.9966 > 0.995$), OLS	Gráfico s(y) vs. x - Quitar filas $x > 5$ y $x = 4$ - OW(x)=0.5; MATLAB: fom([1 5])

4

9.º



1
Casos prácticos de calibración universitaria

1.1.
Validación de modelos

1.2.
Caracterización de las prestaciones

1.3.
Relaciones Calibración-Validación

1.4.
Protocolos de Calibración

1.5.
Relaciones Calibración-Incertidumbre

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE VALÈNCIA

P-1

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

Conclusiones provisionales-Recomendaciones:

x [1-5], precaución $OM(x) = 0.5$, (límite; $RSD(y)$ elevado) ... Anexo II

Sugerencias:

- **x [0.5-5], $OM(x) = 1^*$, $Nc = n = 6$**
- **Aumentar Nr (ej. a conc. bajas, donde $RSD(y) > \dots$)... rutina?**

Otras consideraciones: Alcance adecuado?...

Guía de prácticas

p. 6

p. 6

5

* $\log(5/0.5) = 1 \dots$ entero (Anexo II) ; $OM(x) = 1$
 $0.5 \times "10 \text{ veces}" = 5$ ("10 veces" = "1 orden mag."); $OM(x) = 1$
 MATLAB: $\text{fom}([0.5 \ 5])$; $OM(x) = 1$

1. Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de métodos

1.2. Caracterización de los procedimientos

1.3. Relaciones Calibración-Validación

1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Lab. I+D (Research lab.)

Calib.-1

Método publicado

Lab. de ensayo (Testing lab.)

Calib.-2

Calib.-3

Método validado

Calib.-4...

I + D

Pre-validación

Validación

Rutina

Escenarios Calibración

... Relación Calibración-Alcance (intervalo conc.)

Método Acreditado (ENAC)

Objetivos, usos

- * Diseños experimentales ... N_C , N_r
- * Criterios (de aceptación) ... R^2 , e

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

Anexo V. Caso práctico 1b (resuelto, modelo)

Orden	nc	x	y'	replicas			
1	1	0	0.4	0.3	0.4	0.30	0.30
2	2	1	2.1	2.2	2.3	2.10	2.10
3	3	2	5	5.4	5.2		
4	4	5	11	11.3	11.7	11.40	
5	5	10	21.4	20.7	21.5		
6	6	20	41.6	39.2	40.4	39.10	40.00

Se empleará el Registro RC001 (programado en EXCEL®) y STATGRAPHICS®.

(a) Validación parcial del modelo.

- Gráfico (y) vs. x (Reg. lineal, $n = 25$)
- Gráfico e vs. \hat{y} (Reg. lineal, $n = 25$)
- Gráfico de caja ($n = 25$)
- Test de Cochran ($n = 25$)

(b) Interpolación de la señal 30 en el modelo (Reg. lineal ponderada) para ($Nr = 1, 3, 5, 7$)

(c) Estimación de L_Q

Guía de práctica

p. 5

p. 6

p. 7

p. 8-11

p. 12-1

p. 18-2

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

CP1b

Tarea. Aplicación modelo (CP1b)

Parte del informe (planificación)

WLS

Informe: Mirar por vuestra cuenta para realizar las tareas evaluables
 -> Protocolos 1 (p. 15)

(c) Estimación de L_Q

Guía de práctica

p. 15,1

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

CP1b

8.- Empleo de los resultados de calibración

El cuadro CP1b-5-5 muestra la estimación inicial con los datos disponibles del límite de cuantificación. Se emplean 2 criterios:

- El primero ($L_Q = k_0 \cdot s_0 / b_1$), se basa en el valor $k_0 = 10$ (lo que concuerda con un nivel de imprecisión del 10%), desviación estándar del blanco ($s_0 \sim 0.055$; Registro RC001) y la pendiente ($b_1 \sim 2$; Registro RC001).
- El segundo se estima (visualmente), como la concentración asociada a una imprecisión ($RSD(y) = 10\%$; Gráfico del Registro RC001).

Ver **Anexo al Informe** Criterios de la ref. [6]

Anexo informe (p. 17 de Guía)

RSD(y) vs. x

Guía de práctica

p. 15,1

9-1

P-1

9-1

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

Alcance

Analito (Muestra)

Intervalo conc.

Técnica (método)

Dilución muestra

Conc. (muestra): esperable, mín, máx, (VP = Valor paramétrico)

Preparación Patrones calib.

Fortificación* de muestra sin plaguicidas ($< L_0$), aplicando el método (titulación, doble extracción ...). Los extractos se congelan para futuras re-calibraciones

***Fortificación con mezclas de plaguicidas del alcance**

Garantiza selectividad*, poca influencia matriz

y=Área (CG/MS/MS trampa iones)

Patrones de calibración

Patrones de verificación

Complejos (interferencias, matriz)

x=Conc. plaguicida (mg.kg^{-1}) fruta

L.Max.Cal. 0.25

L.Max.Alcance 5, Práctico: 4.5

Dilución ($d=20$, ENAC)

Coste

nc no equidistantes $L_0 \leq 0.05 / OM(x) \geq 0.5$; $0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20$

- Ver casos en hoja [PNT Calibración de métodos](#), Ver otros casos en Material (.pdf)

22

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

Ej. Cálculos relativos al diseño de calibrados (relativos a otros aspectos del método)

$L_0 \sim 0.05$

$OM(x) \min = 0.5 \Rightarrow 0.05 \cdot 5 = 0.25$ (Lim. max. Cal.)

Intervalo Cal. : 0.05 – 0.25

Alcance min. = $L_0 = 0.05$

Dil. : 20 (max.)

E = 25% (límite)

Alcance max. ~ Lim. max. Cal. * Dil. / (1+E/100) = $0.25 \cdot 20 / 1.25 = 4$

ó $0.25 \cdot 20 / 1.10 = 4.54 \sim 4.5$ (asume E exp. $\leq 10\%$)

(NOTA: Muestra (o Material de referencia) de conc. 4.5 y si error +10% entra dentro del calibrado a la máxima dilución permitida pues su conc. sería 0.2475)

Calibrado (equiespaciado): 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 (Nc = 5)

Sugerencia: añadir el nc 0.30 ó 0.075 (no equiespaciado, mejor control de la zona baja de conc.), tal que Nc = 6

- Ver otros casos en Material (.pdf)

23

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

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

Escenarios Calibración

Lab. I+D (Research lab.)

Lab. de ensayo (Testing lab.)

Métodos publicados

Método validado

Método Acreditado (ENAC)

I + D

Pre-validación

Validación

Rutina

Dependen de predicciones a partir del calibrado

Predicción intermedia (equipo, analista, días)

Repetibilidad

Veracidad (Recorrido)

Ref. 6

... u (calibración) incluida

$s(x\text{-est.}), u(x\text{-est.}) \sim IC(x\text{-est.})$

... una fuente de incertidumbre más

$k \cdot \sqrt{S_{\text{cond.}}^2 + \left(\frac{S}{\sqrt{N}}\right)^2 + U_E^2}$

24

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

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

1. Casos prácticos de calibración universitaria

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

Información adicional

Otros ejemplos # CP1a CP1b	práctica, tareas	RC001.xls P.9-13
Otros modelos # OLS, WLS Algoritmos (MATLAB) # básico (GOLiuviv.m)	MLE Residuales cross-validados Intervalos de confianza conjunta (t_b y t_d)	P.16-20 RegIdemo.m P.21-22
Otros criterios # s_{x-est} , $I_{C_{x-est}}$	Artículos (Ej. M. Meloun et al. Talanta, 2002, 57, 721-740)	
Otros criterios # L_{Q1} , L_{Q2} Intervalo lineal, identidad, exactitud (veracidad y precisión intermedia)	Estimación L_{Q1} , L_{Q2} (IUPAC via MLE) Estimación de intervalo lineal máximo (Ref. [6], EURACHEM, ICH, 2002/65/EC, etc.)	P.16-20
Otros protocolos Externa # situaciones, # externa (patrones en las muestras)	- Calibración con distintos M_c (y/o n_c) - Comparación entre calibrados (comparación b_1) - Método de adición estándar (comparación b_2) - Patrón interno (Señal/Señal PI)	
Otras situaciones	- Calibrados con $u(x)$ y $u(y)$ (BLS) - Método de adición estándar (s_{x-est} , $I_{C_{x-est}}$)	P.21-22

P= Protocolos1.ppt +Info: sagrado@uv.es

	MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA MÓDULO II. Asignatura: LABORATORIO DE Calibración y tratamiento de datos PROFESOR/ES: Salvador Sagrado Vives. DEPARTAMENTO: Química Analítica	P-1
<p>1. Casos prácticos de calibración univariante.</p> <hr/> <p>1.1. Validación de métodos</p> <hr/> <p>1.2. Caracterización de las predicciones</p> <hr/> <p>1.3. Relaciones Calibración-Validación</p> <hr/> <p>1.4. Protocolos de Calibración</p> <hr/> <p>1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre</p>	<div style="background-color: #007bff; color: white; padding: 10px; margin-bottom: 10px;"> <h2 style="margin: 0;">1. Casos prácticos de calibración univariante</h2> </div> <p>Test1: Eres responsable de calibrar un método de análisis y emitir un Informe. Decide (en caso de duda: [Ninguno]):</p> <ol style="list-style-type: none"> ¿Cuál de los siguientes aspectos fijarías en primer lugar? [Ninguno] [$R^2_{\text{mínimo}}$] [$\Delta C_y \text{ y } N_r$] [Objetivo, uso del informe] ¿Qué problema te haría abandonar la regresión OLS? [Ninguno] [No linealidad] [Heterocedasticidad] [Ambos] ¿Qué parámetro afectará a los resultados (muestras)? [Ninguno] [e] [Intervalo de conc.] [Ambos] ¿Qué información técnica condicionará la calibración? [Ninguno] [Matriz] [Técnica/método] [Ambos] <div style="background-color: #d4edda; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p align="center">Enviar un e-mail a sagrado@uv.es con los resultados Tarea evaluable</p> </div>	<p>Güla de prácticas</p>
<p>Abreviaturas</p> <p>conc.= concentración nc= nivel de conc. Algoritmo OLS: Ordinary least squares; mínimos cuadrados (ordinario) Variables (<i>escalares</i>) (vectores) N_c: Número total de nc e : residuales n_c: Índice de nc (desde 1 a N_c) N_r: Número de réplicas (independientes) para cada nc N_r': Número de réplicas (independientes) de muestra</p>		



1. Casos prácticos de calibración univariante

1.1. Validación de métodos

1.2. Caracterización de las proteínas

1.3. Relaciones Calibración-Validación

1.4. Protocolos de Calibración

1.5. Relaciones Calibración-Incertidumbre

MASTER EN TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

MÓDULO 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

Tareas entregables (máximo 1 mes): 1 obligatoria, el resto optativas (suben la nota de tarea o examen)

1. Escribe un Protocolo (equivalente al de SPSS Anexo VI-Guía) para STATGRAPHICS®
2. Escribe un Informe para el caso del Anexo VI. (equivalente al aplicado en los casos CP1a y CP1b) con los resultados de STATGRAPHICS®
3. Crea un Registro-EXCEL (con el modelo de RC001.xls) para diseñar patrones de calibración a partir de información previa sobre L_Q , alcance y dilución y $OM(x)$ (aplicarlo a algún ejemplo de PNT Calibración de métodos)
4. Crea un algoritmo-MATLAB (partiendo de CALUniv.m) para establecer la relación Calibración y L_Q y Recuperación
5. Investigación: Simula unos datos de calibración tal que $R^2 > 0,995$ pero presente alguno de los problemas sugeridos en el Anexo III-Guía

Enviar un e-mail a sagrado@uv.es con las Tareas evaluables

27