

MATERIA  
Química analítica I

TITULACIÓN  
Grao en Química

unidade  
didáctica  
**3**

# Parámetros de calidade dos métodos analíticos

**M<sup>a</sup> del Carmen Yebra Biurrun**

Química Analítica

Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía  
Facultade de Química

unidadesdidácticas  
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Esta obra atópase baixo unha licenza internacional Creative Commons BY-NC-ND 4.0. Calquera forma de reprodución, distribución, comunicación pública ou transformación desta obra non incluída na licenza Creative Commons BY-NC-ND 4.0 só pode ser realizada coa autorización expresa dos titulares, salvo excepción prevista pola lei. Pode acceder Vde. ao texto completo da licenza nesta ligazón: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.gl>



Esta obra se encuentra bajo una licencia internacional Creative Commons BY-NC-ND 4.0. Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra no incluida en la licencia Creative Commons BY-NC-ND 4.0 solo puede ser realizada con la autorización expresa de los titulares, salvo excepción prevista por la ley. Puede Vd. acceder al texto completo de la licencia en este enlace: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



This work is licensed under a Creative Commons BY NC ND 4.0 international license. Any form of reproduction, distribution, public communication or transformation of this work not included under the Creative Commons BY-NC-ND 4.0 license can only be carried out with the express authorization of the proprietors, save where otherwise provided by the law. You can access the full text of the license at <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

© Universidade de Santiago de Compostela, 2018

### Deseño e maquetación

J. M. Gairí

### Edita

Servizo de Publicacións e Intercambio Científico  
da Universidade de Santiago de Compostela  
[usc.es/publicacions](http://usc.es/publicacions)

ISBN

978-84-17595-03-6

DOI

<http://dx.doi.org/10.15304/9788417595036>

**MATERIA:** Química analítica I

**TITULACIÓN:** Grao en Química

PROGRAMA XERAL DO CURSO

Localización da presente unidade didáctica

#### **Unidade I. O proceso analítico**

Etapas fundamentais

Resolución de problemas analíticos

#### **Unidade II. A mostra analítica**

A mostra analítica e o proceso de mostraxe

Plan de mostraxe

Operacións previas: tipos e riscos

Introdución á preparación das mostras para a análise: pretratamento e tratamento da mostra

#### **Unidade III. Parámetros de calidade dos métodos analíticos**

O erro en química analítica

Comprobación da calidade: posta a punto dunha metodoloxía analítica

Validación dunha metodoloxía analítica

#### **Unidade IV. Introdución á análise gravimétrica e técnicas e operacións da análise gravimétrica**

Características das reaccións utilizadas en gravimetría

Formación e evolución dos precipitados

Contaminación dos precipitados

Técnicas e operacións da análise gravimétrica

Precipitación en disolución homoxénea

Filtrado e lavado dos precipitados

Tratamento térmico

Cálculos gravimétricos

Aplicacións analíticas

#### **Unidade V. Introdución aos métodos volumétricos de análise**

Introdución aos métodos volumétricos

Características das reaccións utilizadas en volumetría.

Tipos de volumetrías

Modos de valoración

Sustancias patrón tipo primario

Disolucións patrón

Detección do punto final dunha valoración

Cálculos volumétricos

**Unidade VI. Volumetrías de precipitación**

Curvas de valoración

Indicadores do punto final: métodos de Mohr, Volhard e Fajans

Aspectos prácticos e aplicacións analíticas

**Unidade VII. Volumetrías ácido-base**

Curvas de valoración. Sistemas monopróticos: valoración de ácidos e bases fortes, valoración de ácidos e bases débiles. Curvas de valoración: sistemas polipróticos.

Indicadores ácido-base

Aspectos prácticos e aplicacións analíticas

**Unidade VIII. Volumetrías de formación de complexos**

Curvas de valoración

Indicadores metalocrómicos.

Complexometrías con ligandos polidentados.

Aspectos prácticos e aplicacións analíticas

**Unidade IX. Volumetrías redox**

Curvas de valoración

Indicadores redox

Reactivos utilizados en volumetrías redox

Tratamento previo da mostra con oxidantes e redutores

Aspectos prácticos e aplicacións analíticas

## ÍNDICE

---

### PRESENTACIÓN

### OS OBXECTIVOS

### OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

### OS CONTIDOS BÁSICOS

1. Introducción: A importancia da información químico-analítica
2. Erros nas determinacións analíticas. Tipos
  - 2.1. Erros groseiros ou accidentais
  - 2.2. Erros aleatorios, indeterminados ou ao azar
  - 2.3. Erros sistemáticos ou determinados
  - 2.4. Detección e eliminación de erros
  - 2.5. Tests estatísticos para avaliación de precisión e exactitude. Hipóteses estatísticas
    - 2.5.1. Detección de datos anómalos (Test de Q Dixon)
    - 2.5.2. Comparación da precisión de dous conxuntos de datos. Comparación de varianzas
    - 2.5.3. Comparación dunha media experimental co valor verdadeiro
    - 2.5.4. Comparación de dúas medias experimentais
    - 2.5.5. Comparación da media de dúas mostras relacionadas (pares de valores, test t de parellas)
3. Procedementos de calibración en Química Analítica
  - 3.1. Tipos de calibración
    - 3.1.1. Procedementos de calibración comparativos
4. Validación de métodos: concepto e tipos. Parámetros de calidade
  - 4.1. Parámetros de calidade dos métodos analíticos
    - 4.1.1. Exactitude
    - 4.1.2. Precisión
    - 4.1.3. Selectividade
    - 4.1.4. Sensibilidade
    - 4.1.5. Intervalo útil dun método de análise
    - 4.1.6. Límite de detección (LOD) e límite de cuantificación (LOQ)
    - 4.1.7. Parámetros de calidade complementarios

## **ACTIVIDADES PROPOSTAS**

### **AVALIACIÓN DA UNIDADE DIDÁCTICA**

## **ANEXOS**

- Anexo 1. Cuestións de autoavaliación
- Anexo 2. Exercicios numéricos
- Anexo 3. Tarefas para facer en grupo
- Anexo 4. Táboas de parámetros estatísticos

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Ligazóns a vídeos e materiais de internet

## PRESENTACIÓN

---

Nesta unidade didáctica abórdanse os parámetros ou propiedades fundamentais dos métodos de análise que se deben avaliar para realizar a súa validación: especificidade, linearidade, exactitude, precisión, intervalo de validez, límites de detección e cuantificación e robustez. Tamén se explica como se debe realizar o control da calidade dun método analítico, incluíndo a definición e estudo de patróns analíticos, brancos e mostras de control de calidade.

## OS OBXECTIVOS

---

- **obxectivo 1** identificar e analizar os distintos tipos de erros experimentais e a maneira de minimizalos ou eliminalos;
- **obxectivo 2** poñer de manifesto a magnitude do erro e a incerteza que pode estar implicada en cada unha das etapas da análise;
- **obxectivo 3** coñecer os parámetros de calidade asociados aos erros experimentais;
- **obxectivo 4** distinguir entre exactitude e precisión e saber como avaliar no laboratorio a precisión e a exactitude dun método analítico;
- **obxectivo 5** manexar ferramentas estatísticas básicas necesarias para resolver distintos tipos de problemas relativos á exactitude e a precisión dos resultados e dos métodos analíticos;
- **obxectivo 6** comprender a necesidade de fornecer resultados analíticos de calidade: ser consciente da gran responsabilidade que implica dar un resultado dunha análise.

## OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

---

A formulación metodolóxica basearase na participación do alumnado. Os principios teóricos e contidos fundamentais expóñense nas clases maxistras. Para iso, o profesor utilizará un ordenador para realizar presentacións. Propóñense actividades que inclúen diferentes aspectos dos contidos que se teñan que aprender e desenvolvan as habilidades que se teñan que adquirir. Para iso, utilizaranse casos reais cos que se poderán tomar decisións fundamentadas e eficaces. Deste xeito, o alumnado terá a sensación de estar decidindo sobre cuestións reais similares ás que se enfrontará na súa futura vida profesional. As actividades desenvoltas polo alumnado (de xeito individual ou nun grupo pequeno) para incidir sobre o cumprimento dos obxectivos do tema expóñense e discútense nas clases de seminario e titorías.

## OS CONTIDOS BÁSICOS

---

### 1. Introducción: A importancia da información químico-analítica

A información químico-analítica orixínase no acto de medir: comparar con referencias ben establecidas que permitan que os datos orixinais se transformen nunha información universalmente comprensible, equiparable e comparable. As referencias analíticas chámanse estándares ou patróns.

A capacidade de proporcionar datos de calidade é de extrema importancia para os químicos analíticos en todos os eidos da análise. Deste xeito, as normativas nacionais e internacionais esixen aos laboratorios accións para asegurar a calidade da información que proporcionan. Estas medidas inclúen entre outras o uso de métodos de análise validados que dean lugar a resultados de calidade. Por iso, o tratamento e a avaliación dos datos analíticos inclúense como unha etapa máis do proceso analítico. Esta etapa é a derradeira do proceso de medida química (PMQ), e consiste no procesado matemático dos datos para obter uns resultados que dean o valor máis probable da información buscada, así como a incerteza que o acompaña.

Validar un procedemento de análise equivale a:

1. Avaliar, cuantificar, o seu nivel de fiabilidade.
2. Decidir se este nivel é apropiado para satisfacer o obxectivo do estudo e a información demandada polo cliente.

### 2. Erros nas determinacións analíticas. Tipos

O proceso empírico de medida leva asociando unha serie de erros. Estes poden deberse ao proceso de medida en si ou ao proceso de comparación coas referencias ou estándares. A fiabilidade dos resultados analíticos debe ser avaliada de forma obxectiva, utilizando diferentes estratexias, preferentemente cuantitativas.

De forma xenérica, en Química Analítica, o erro nunha determinación reflicte o grao de discrepancia entre a información obtida experimentalmente e a contida na mostra ou problema estudado. Cando se realiza unha determinación analítica, o que se pretende é obter información veraz da propiedade que se está a medir (normalmente a concentración). Noutras palabras, que a concentración determinada do analito (valor experimental,  $X_i$ ) sexa realmente a que existe na mostra (valor verdadeiro,  $\mu$ ). Deste xeito, o obxectivo de realizar unha determinación é obter unha estimación válida do valor verdadeiro. Con todo, este valor experimental pode levar asociado un erro cometido na determinación que faga que dito valor experimental non sexa o reflexo real do valor verdadeiro. Este erro ( $E$ ) será a diferenza en valor absoluto entre o valor experimental ( $X_i$ ) e o valor verdadeiro ( $\mu$ ). Erro absoluto:  $E_a = |X_i - \mu|$  e Erro relativo:  $E_r = (E_a / \mu) \times 100$ .

Xa que logo, durante a realización dunha análise cuantitativa é moi importante ter en conta todas as variables que poden afectar aos resultados obtidos. Así, pódense interpretar para extraer as conclusións correctas que poidan resolver o problema que suscitou o comezo do proceso analítico. Os erros nas determinacións analíticas poden ser de tres tipos: groseiros, aleatorios e sistemáticos.



### 2.1. Erros groseiros ou accidentais

Son erros que se detectan con facilidade porque dan lugar a resultados moi diferentes de todos os demais datos dunha serie de medidas repetidas. Ocorren raras veces e poden causar que un resultado sexa moi alto ou moi baixo con respecto aos demais. Atribúense a erros persoais, descoidos na análise e manipulación da mostra ou reactivos, perdas de mostra, avaría total dun instrumento, caída ou vertido accidental dunha substancia noutra, etc.

### 2.2. Erros aleatorios, indeterminados ou ao azar

Dan lugar a que os datos ou medidas se dispersen máis ou menos simetricamente ao redor do valor medio ou central. Son debidos a flutuacións típicas de calquera proceso experimental de medida. Estes erros póñense de manifesto cando se realizan análises repetitivas sobre unha mesma mostra, obténdose resultados que oscilan ao redor dun valor central. As características deste tipo de erro son as seguintes: non se poden predicir, débense ao azar, varían de signo e de magnitude (aínda que xeralmente esta é pouco importante), seguen unha distribución Gaussiana, e obsérvase que cando aumenta o número de repeticións, uns erros compensan aos outros (como resultado disto, o seu efecto sobre a estimación do valor central tende a diminuír).

Os erros aleatorios afectan á precisión dos resultados. É dicir, á concordancia entre os distintos valores obtidos ao realizar unha serie de medicións repetidas en condicións específicas.

### 2.3. Erros sistemáticos ou determinados

Son debidos a alteracións operacionais ben definidas no proceso analítico. Provocan que a media dunha serie de datos sexa distinta do valor aceptado como verdadeiro ( $\mu$ ). Fan que todos os resultados sexan unidireccionais: erros sempre no mesmo sentido (positivos ou negativos). Os erros sistemáticos afectan á exactitude dos resultados. É dicir, ao grao de concordancia entre o valor obtido experimentalmente e o valor verdadeiro.

Os erros sistemáticos poden ser erros do método, erros persoais e erros instrumentais, e os seus efectos dan lugar a:

- Erros constantes: teñen o mesmo valor absoluto independentemente da cantidade de analito ou tamaño da mostra.
- Erros proporcionais: aumentan ou diminúen dependendo da cantidade de analito ou tamaño de mostra utilizada na análise.

### 2.4. Detección e eliminación de erros

Os erros aleatorios non se poden evitar, só se poden avaliar estimando a precisión do procedemento analítico, e minimizar ao mellorar a precisión. Con todo,

os erros sistemáticos pódense detectar avaliando a exactitude do procedemento analítico, e minimizar do seguinte xeito:

- Os erros persoais evítanse cun procedemento de traballo axeitado realizado por un analista con experiencia que traballe con coidado.
- Os erros instrumentais elimínanse realizando unha calibración e un mantemento periódico dos distintos compoñentes do instrumento analítico.
- Os erros do método evítanse cun desenvolvemento axeitado da metodoloxía analítica.

### 2.5. Tests estatísticos para avaliación de precisión e exactitude. Hipóteses estatísticas

Sistemática na aplicación de test e formulación de hipótese:

1. Formular claramente a cuestión que se vai resolver.
2. Seleccionar o test estatístico apropiado (que resultados estamos a comparar).
3. Decidir o nivel de significación,  $\alpha$ .
4. Establecer hipóteses (nula e alternativa).
5. Cálculo do valor experimental do test.
6. Comparación con valores tabulados teóricos.
7. Toma de decisión.

#### 2.5.1. Detección de datos anómalos (Test de Q Dixon)

É un test estatístico sinxelo e de uso xeneralizado cando se teñen  $n$  resultados de medidas experimentais e un dato sospeitoso  $X_d$ . Permite avaliar se unha medida pertence a unha distribución normal de valores ( $H_0$ ) ou non ( $H_1$ ).

Hipóteses formuladas:

$H_0$ :  $X_d$  pertence á poboación

$H_1$ :  $X_d$  non pertence á poboación

Secuencia a seguir para realizar o test:

- a) Ordenar de forma crecente ou decrecente os datos e localizar o valor dubidoso.
- b) Calcular a diferenza en valor absoluto entre o valor dubidoso e o seu veciño máis próximo:  $|X_d - X_{d-1}|$
- c) Calcular o percorrido  $P$  de toda a serie, é dicir, a diferenza entre o valor maior e o menor da serie de datos.
- d) Calcular  $Q$  experimental:  $Q_{EXP} = \frac{|X_d - X_{d-1}|}{P}$
- e) Buscar o valor de  $Q$  tabulado ( $Q_{TAB}$ ) para  $n$  determinacións e un nivel de significación  $\alpha$
- f) Toma de decisión: Se  $Q_{EXP} < Q_{TAB}$  acéptase  $H_0$ . O valor dubidoso pertence á poboación e non se debe rexeitar.

### 2.5.2. Comparación da precisión de dous conxuntos de datos. Comparación de varianzas

Este test realízase cando se quere comparar a precisión entre dous métodos. Para iso débense realizar repeticións das análises con cada un destes métodos. Isto permite calcular as S de cada un deles e establecer así o seu grao de precisión (o máis preciso será o que presenta menor valor de S).

Cando se realizan as réplicas cos dous métodos analíticos, pódese calcular o seguinte: Método 1:  $n_1$  réplicas  $\rightarrow S_1$  e  $S_1^2$ , e Método 2:  $n_2$  réplicas  $\rightarrow S_2$  e  $S_2^2$

Así, para saber se existen diferenzas en canto a precisión entre ámbolos dous procedementos, procederase a comparar as varianzas.

Hipóteses formuladas:

$H_0$ :  $S_1^2 = S_2^2$ : Varianzas iguais. Os métodos presentan precisións similares.

$H_1$ :  $S_1^2 \neq S_2^2$ : Varianzas distintas. Os métodos presentan precisións diferentes.

Secuencia seguir para realizar o test:

a) Calcular F experimental:  $F_{\text{EXP}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$

sendo  $F_{\text{EXP}} \geq 1$ : no numerador ponse a varianza do método con maior desviación estándar (o menos preciso).

b) Buscar o valor de F tabulado ( $F_{\text{TAB}}$ ) para  $n_1-1$  e  $n_2-1$  graos de liberdade, un nivel de significación  $\alpha$  e test de dúas colas.

c) Toma de decisión: Se  $F_{\text{EXP}} < F_{\text{TAB}}$  acéptase  $H_0$ . Varianzas iguais, métodos con precisións comparables.

### 2.5.3. Comparación dunha media experimental co valor verdadeiro

Este test estatístico aplícase cando se quere comparar unha media experimental cun valor coñecido (valor verdadeiro). Por conseguinte, serve para avaliar un método novo de análise. Esta avaliación pódese efectuar ao comparar o valor medio obtido experimentalmente cun método novo para a análise dun material de referencia certificado, coa media da poboación (valor certificado e coñecido dese material de referencia,  $\mu$ ). Test estatístico baseado na distribución t de Student.

Hipóteses formuladas: Test de dúas colas.

$H_0$ :  $\bar{X} = \mu$ : Media obtida polo método novo igual ao valor certificado. O método novo é exacto.

$H_1$ :  $\bar{X} \neq \mu$ : Media obtida polo método novo diferente ao valor certificado. O método novo non é exacto.

Secuencia a seguir para realizar o test:

a) Calcular t experimental:  $t_{\text{EXP}} = \frac{\bar{X} - \mu}{S / \sqrt{n}}$

b) Buscar o valor de t tabulado ( $t_{\text{TAB}}$ ) para  $n-1$  graos de liberdade, un nivel de significación  $\alpha$  e test de dúas colas.

c) Toma de decisión: Se  $t_{\text{EXP}} < t_{\text{TAB}}$  acéptase  $H_0$ . O método novo é exacto.

2.5.4. Comparación de dúas medias experimentais

Este test aplícase cando se quere comparar dous métodos de análise co obxecto de avaliar a exactitude dun método novo (e non se dispón de materiais de referencia certificados), para comparar como traballan dous laboratorios ou analistas distintos, etc. Cando se utiliza para avaliar a exactitude, un dos métodos debe ser de exactitude contrastada (método oficial ou de referencia).

Secuencia que se debe seguir para realizar o test:

- a) Comparación das dúas dispersións ou varianzas: aplicar o test F de dúas colas, xa que interesa confirmar se as varianzas son iguais ou diferentes.

$H_0: S_1^2=S_2^2$ : Varianzas comparables. Precisións iguais.

$H_1: S_1^2 \neq S_2^2$ : Varianzas no comparables. Precisións diferentes.

- b) Comparación das medias mediante un test t de Student. Pódense dar dous casos:

**Caso 1:** Se as varianzas son comparables.

Se aplicando o test F, acéptase a hipótese nula ( $H_0: S_1^2=S_2^2$ ), entón acéptase que ámbalas dúas varianzas non son significativamente diferentes. Polo tanto, pódense combinar os datos de ámbalas dúas mostras nun só grupo para calcular unha varianza común para o novo conxunto de datos.

Daquela, calcúlase a desviación estándar ponderada ( $\bar{S}$ ):

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Sendo  $n_1$  e  $n_2$  o número de réplicas realizadas por cada método e  $S_1$  e  $S_2$ , a desviación estándar do método 1 e do método 2, respectivamente.

**Aplicación do test t de Student:**

Hipóteses formuladas: Test de dúas colas.

$H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$ : Medias comparables. Se unha delas se obtivo utilizando o método de referencia, o outro método é exacto.

$H_1: \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$ : Medias non comparables. Se unha delas se obtivo utilizando o método de referencia, o outro método non é exacto.

Secuencia que se debe seguir para realizar o test:

- a) Calcular t experimental:  $t_{EXP} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{S} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$

- b) Buscar o valor de t tabulado ( $t_{TAB}$ ) para  $n_1+n_2-2$  graos de liberdade, un nivel de significación  $\alpha$  e test de dúas colas.

- c) Toma de decisión: Se  $t_{EXP} < t_{TAB}$  acéptase  $H_0$ : As medias son comparables. Se unha delas se obtivo utilizando o método de referencia, o outro método é exacto.

**Caso 2:** Se as varianzas non son comparables.

Se aplicando o test F, acéptase a hipótese alternativa ( $H_1: S_1^2 \neq S_2^2$ ), entón acéptase que ámbalas dúas varianzas son significativamente diferentes. Polo tanto, non se poden combinar os datos de ámbalas dúas mostras nun só grupo para calcular unha varianza común para o novo conxunto de datos. Logo, aplícase un test t aproximado cunha ou dúas colas.

**Aplicación do test t de Student:**

Hipóteses formuladas:

Test de unha cola:  $H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$  e  $H_1: \bar{X}_1 > \bar{X}_2$

Test de dúas colas:  $H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$  e  $H_1: X_1 \neq X_2$

Secuencia que se debe seguir para realizar o test:

- a) Calcular t experimental ( $t_{EXP}$ ):  $t_{EXP} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$
- b) Buscar o valor de t tabulado ( $t_{TAB}$ ) para  $\nu$  graos de liberdade, un nivel de significación  $\alpha$  e test de unha ou dúas colas.

$$\nu = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{S_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{S_2^4}{n_2^2(n_2-1)}\right)}$$

$\nu$  redondéase ao número enteiro máis próximo.

- c) Toma de decisión: Se  $t_{EXP} < t_{TAB}$  acéptase  $H_0$ : As medias son comparables.

**2.5.5. Comparación da media de dúas mostras relacionadas (pares de valores, test t de parellas)**

Realízase para comparar dúas metodoloxías analíticas, dous laboratorios ou dous analistas, etc. por medio do estudo de mostras que conteñen diferentes cantidades de analito. Así pois, obtéñense dous conxuntos de datos que se chaman relacionados ou apareados.

Este test estatístico aplícase co obxectivo de:

- Atopar se existen diferenzas significativas entre os resultados que se obteñen polos dous métodos, analistas, laboratorios, etc.
- Detectar erros sistemáticos asociados a unha concentración distinta.

A comparación efectuada baséase en calcular as diferenzas entre os pares de valores para comprobar se a media das diferenzas obtidas ao aplicar ambos métodos analistas, laboratorios, etc., é significativamente igual ou diferente de cero. Cando se utiliza para avaliar a exactitude, un dos métodos debe ser de exactitude contrastada (método oficial ou de referencia).

Hipóteses formuladas: Test de dúas colas.

$H_0: \bar{X}_d=0$ : Non hai diferenzas entre os resultados dos dous grupos de datos. Se un deles se obtivo utilizando o método de referencia o outro método é exacto.

$H_1: \bar{X}_d \neq 0$ : Hai diferenzas entre os resultados dos dous grupos de datos. Se un deles se obtivo utilizando o método de referencia o outro método non é exacto.

Secuencia a seguir para realizar o test:

- Calcular  $t$  ( $t_{EXP}$ ):  $t_{EXP} = \left| \frac{\bar{X}_d - \sqrt{n}}{S_d} \right|$
- Buscar o valor de  $t$  tabulado ( $t_{TAB}$ ) para  $n-1$  graos de liberdade, un nivel de significación  $\alpha$  e test de dúas colas.
- Toma de decisión: Se  $t_{EXP} < t_{TAB}$  acéptase  $H_0$ . Non hai diferenzas entre os resultados dos dous grupos de datos. Se un dos métodos é un método oficial (método de referencia), o outro método é exacto.

### 3. Procedementos de calibración en Química Analítica

De forma xenérica o concepto de calibración fai referencia á procura dunha correlación entre o sinal primario obtida no laboratorio e un valor de masa ou, máis frecuentemente, de concentración. A correlación anterior establécese por comparación cuns patróns de referencia. En todo proceso de calibración é preciso asegurar a rastrexabilidade establecendo unha cadea non interrompida de comparacións fronte a patróns (estándares) físicos.

Dependendo das características deste sinal primario pódense diferenciar diferentes tipos de calibración e de estándares.

Patróns (estándares) de referencia:

- Básicos: unidades básicas do Sistema Internacional de Unidades: lonxitude (m), tempo (s), corrente eléctrica (amperio), temperatura (grao Kelvin), intensidade luminosa (candea), masa (quilogramo), cantidade de sustancia (mol).
- Químicos: Constitúen o nexa entre os básicos e os químico-analíticos: isótopo 12 do carbono, número de Avogadro, pesos atómicos, prata ultrapura.
- Químico-analíticos: estándares analíticos primarios, estándares analíticos secundarios, sustancias puras, sustancias matriz (materiais de referencia, materiais de referencia certificados).

#### 3.1. Tipos de calibración

- Procedementos Absolutos: (Calibración metodolóxica): trátase de relacionar o sinal do instrumento cunha magnitude física. Calibrar unha balanza, calibrar unha pipeta, calibrado de masas nun espectrómetro.
- Procedementos estequiométricos: levan a cabo mediante reactivos valorados ou normalizados, que se relacionan coas mostras en cantidades perfectamente coñecidas a través de determinados mecanismos químicos.

É o caso das volumetrías ácido-base, de precipitación, de formación de complexos, e redox.

- Procedementos comparativos: establécese unha función de calibración aplicando o mesmo procedemento de medida a patróns e a mostras. A calibración é unha función (numérica ou gráfica) que permite establecer a relación entre a resposta analítica e a concentración do analito. Utilízanse en metodoloxías instrumentais de análise.

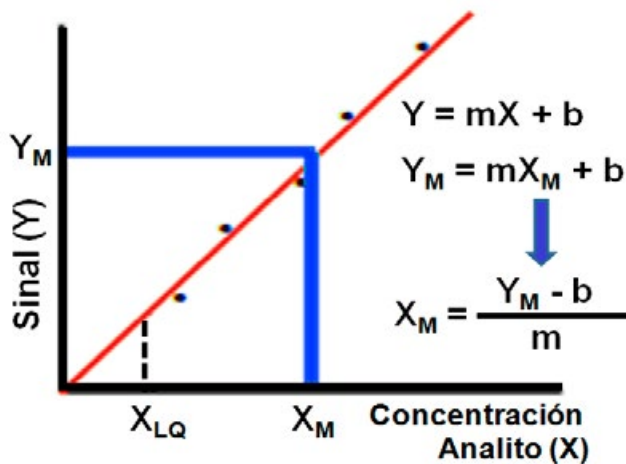
### 3.1.1. Procedementos de calibración comparativos

- A) Método de calibración externa
- B) Método do patrón interno
- C) Método de adición de patrón ou de adicións estándares

#### A) Método de calibración externa

Procedemento

1. Prepáranse n disolucións patrón ( $X_{p_1}, X_{p_2}, \dots$ ) de analito de concentracións crecentes e que estean dentro da zona útil de medida.
2. Mídeselles o sinal instrumental ( $Y_{p_1}, Y_{p_2}, \dots$ ).
3. Represéntanse graficamente os datos sinal/concentración.
4. Búscase unha dependencia matemática entre sinal e concentración. Pode ser lineal (recta de calibrado), ou non.
5. Mídeselle o sinal instrumental á mostra ( $Y_M$ )
6. Determinábase a concentración de analito ( $C_M$ ) na mostra por interpolación na gráfica de calibrado ou ben substituíndo o sinal obtido para a mostra na función matemática da recta de calibrado.



Método de axuste por mínimos cadrados: Utilizado para axustar os datos experimentais a unha función matemática que relaciona sinal instrumental con concentración. No caso dun modelo lineal:

$$y = mx + b$$

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad b = \frac{\sum y_i - m \sum x_i}{n}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}}$$

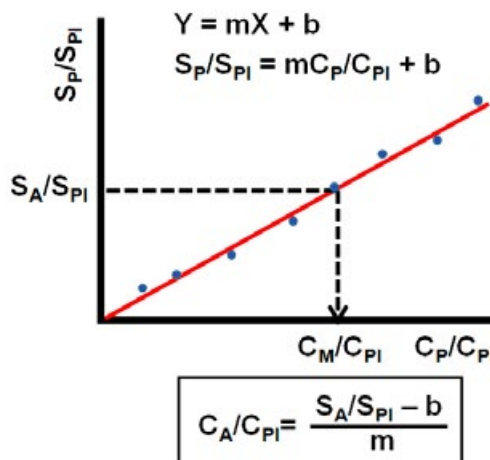
Rango de valores  $-1 \leq r \leq +1$

+1 : Correlación positiva perfecta. Axuste perfecto

-1 : Correlación negativa perfecta. Axuste perfecto

0 : Non existe correlación

B) Método do patrón interno



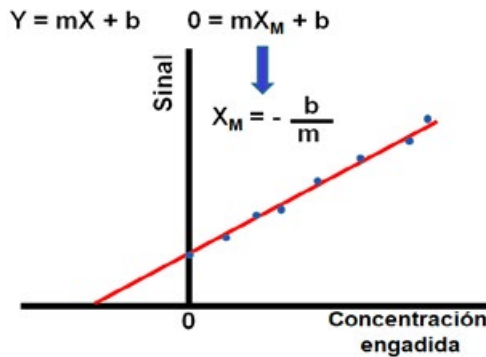
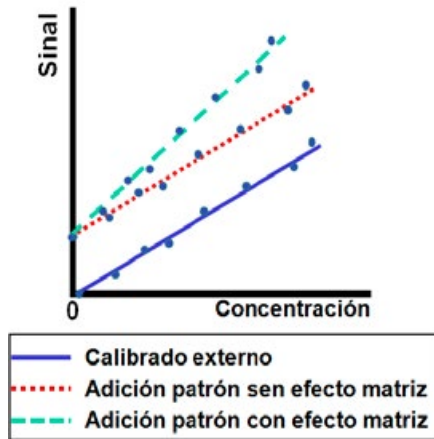
Neste método, unha sustancia pura (patrón interno), ausente na mostra, engádesse en concentración fixa e coñecida aos patróns e á mostra. Mídense logo as respostas do analito e do patrón interno, calcúlanse os cocientes entre ambas as respostas e representáanse fronte ás concentracións dos patróns. O calibrado realízase representando o cociente entre o sinal obtido para o analito nas disolucións patrón e a obtida para o patrón interno ( $S_p/S_{PI}$ ) fronte ao cociente das súas concentracións ( $C_p/C_{PI}$ ). Calcúlanse os parámetros da recta de calibrado e substitúese o cociente de sinais obtido para a mostra ( $S_M/S_{PI}$ ), obtendo así o cociente de concentracións na



mostra. Como coñecemos a cantidade de patrón interno engadida, é sinxelo calcular a concentración de analito.

A principal vantaxe deste método é que con el se eliminan os problemas de flutuación instrumental, xa que tanto o compoñente de interese (analito), como o patrón interno experimentan as mesmas variacións. Para que unha sustancia sexa adecuada para usala como patrón interno, debe cumprir certos requisitos, baseados nunha analogía de comportamento co elemento a determinar. Ademais, a concentración do patrón interno deberá ser da mesma orde de magnitude que a do analito, con obxecto de minimizar o erro ao calcular os cocientes.

C) Método de adición de patrón ou de adicións estándares



Realízase engadindo cantidades coñecidas e crecentes de analito a distintas porcións de mostra para construír a curva de calibrado (débese incluír a mostra sen adición). Representábase o sinal obtido para cada porción fronte á concentración ou cantidade engadida á devandita porción. A concentración da mostra obtense como o punto de corte da prolongación da recta no eixo de abscisas. Matematicamente iguálase o sinal a cero e despéxase a concentración (cambiando de signo).

Aplicase cando se observa efecto matriz. A detección do devandito efecto matriz pódese comprobar de forma sinxela representando os datos do calibrado externo e os da adición patrón no mesmo gráfico. Se as rectas son paralelas, é dicir, teñen a mesma pendente, non existirá efecto matriz. En caso contrario si haberá efecto matriz.

#### 4. Validación de métodos: concepto e tipos. Parámetros de calidade

A validación é un proceso, baseado en estudos sistemáticos de laboratorio, mediante o cal se pon de manifesto que un método analítico determinado posúe unhas características de funcionamento adecuadas á aplicación que se lle quere dar. O obxectivo xenérico da validación é demostrar de forma documentada e obxectiva que o método analítico axústase ao fin que se destina. A validación realízase unha vez que se optimizou o método.

Os obxectivos concretos son:

1. Definir a calidade da información analítica xerada, usando para iso unha serie de magnitudes ou parámetros que permiten caracterizar o método de maneira formal. Estas magnitudes constitúen a validación intrínseca do método. Entre elas atópanse: exactitude, precisión, selectividade, linearidade, intervalo de traballo, límite de detección, límite de cuantificación.
2. Garantir a coherencia e adecuación da información analítica xerada ás necesidades do cliente (sociedade, industria, medicamento, etc.) usando variables tales como custo, tempo de resposta, etc. Isto denomínase tamén validación extrínseca.

##### 4.1. Parámetros de calidade dos métodos analíticos

Os parámetros de calidade dos métodos analíticos, son os criterios, expresados en termos cuantitativos, que permiten decidir sobre o método analítico mais adecuado para resolver un determinado problema.

###### 4.1.1. Exactitude

Describe a veracidade dun resultado experimental é dicir, mide o grao de concordancia entre o resultado dunha medida experimental e o valor real de concentración do analito na mostra. A exactitude está relacionada coa existencia, ou non, de erros sistemáticos nas determinacións. Mídese estatisticamente mediante o erro absoluto ( $E_a$ ) ou o erro relativo ( $E_r$ ):

$$E_a = |X_i - \mu| \text{ e } E_r = (E_a / \mu) \times 100$$

Para calcular o erro, necesítase coñecer o valor de  $\mu$ , e para iso pódese recorrer ao seguinte:

- A) Analizando materiais de referencia (CRM ou MRC) cunha concentración certificada dunha ou varias especies químicas ( $\mu$ ). Deben ter unha matriz

similar á de mostrala problema. O proceso de certificación é caro e por tanto o número de materiais é limitado.

- B) Usando métodos de referencia ou métodos oficiais que posúen unha precisión e exactitude demostrable. Compárase o resultado proporcionado polo novo método co correspondente ao método de referencia para alícuotas da mesma mostra.
- C) Mediante un exercicio de intercomparación no que participan laboratorios expertos. Cada un destes laboratorios recibe unha fracción de mostra problema que analizan para determinar o analito obxecto de estudo unha vez demostrada a súa estabilidade e homoxeneidade.
- D) Preparando unha mostra con adición. Divídese a mostra problema en dúas fraccións. A unha delas engádeselle unha concentración coñecida de analito. Se o método é exacto, a diferenza entre as concentracións medidas para a fracción con e sen adición, dividida pola concentración engadida debe estar o máis próxima posible á unidade.

A utilización de mostras con adición expón serias dúbidas, sobre todo no caso de matrices sólidas, xa que non se sabe se é igual de forte a interacción analito-matriz nas mostras reais e nas engadidas.

#### 4.1.2. Precisión

Mide a dispersión dos resultados ao redor da media. É o grao de concordancia dun grupo de resultados entre se. Determina o erro aleatorio dunha análise. Avaliase mediante a realización de medidas repetidas de mostras (homoxéneas e preferiblemente estables no tempo) ou disolucións patrón contendo o analito dentro do rango de resposta útil do método. Non é preciso coñecer o valor real de concentración ( $\mu$ ) na mostra problema.

Estatisticamente, a precisión dun método descríbese mediante termos como: desviación estándar absoluta (S), varianza ( $S^2$ ) e desviación estándar relativa (RSD) ou coeficiente de variación.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad CV = \frac{S}{x} 100$$

A precisión dun método pódese avaliar en condicións de repetibilidade e reproducibilidade:

**Repetibilidade:** Obtéñense resultados de ensaios independentes mediante o mesmo: método, laboratorio, analista, instrumento analítico, e nun intervalo curto de tempo. A repetibilidade considérase como unha medida da varianza interna e reflicte a precisión máxima que se pode obter cunha metodoloxía analítica.

**Reproducibilidade:** Obtéñense resultados de ensaios independentes mediante o mesmo método aplicado á mostra en diferentes condicións, talles como: diferentes laboratorios, diferentes instrumentos analíticos, diferente analista, etc. Así, pódese establecer unha reproducibilidade entre días, analistas, laboratorios, etc.

#### 4.1.3. Selectividade

É a capacidade dun método para determinar a presenza (cualitativa e cuantitativamente) dun determinado analito en presenza doutras especies químicas presentes na matriz da mostra sen que o sinal deste véxase afectada (interferida) por estas outras especies químicas. A selectividade é un parámetro cualitativo. Non se lle pode asignar un valor numérico. Un método que só responde a unha única especie química denomínase específico.

#### 4.1.4. Sensibilidade

É a capacidade dun método para poder detectar e cuantificar pequenas variacións na concentración de analito a determinar. Vén dado polo cociente entre a variación do sinal medido e a variación na concentración do analito. Canto maior sexa este cociente máis sensible é o método. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a sensibilidade ( $S$ ) dun método vén dada pola pendente da curva de calibrado. Para este parámetro é moi importante a precisión do método, xa que entre dous métodos de análises que presenten igual pendente, o máis sensible é aquel que presente a maior precisión dos datos obtidos.

#### 4.1.5. Intervalo útil dun método de análise

Comprende o intervalo de concentracións dentro do cal a exactitude e a precisión son aceptables e, ademais cúmprese unha determinada dependencia matemática entre concentración e resposta. Asumindo unha dependencia lineal, o intervalo útil adoita comprender desde o límite de cuantificación (LOQ) ata o valor de concentración en que a curva de calibrado perde a súa linearidade (límite de linearidade).

#### 4.1.6. Límite de detección (LOD) e límite de cuantificación (LOQ)

O LOD fai referencia á concentración de analito ( $X_{LOD}$ ), que proporciona un sinal, resposta instrumental ( $Y_{LOD}$ ), que se pode diferenciar do sinal de fondo, ou sinal do branco, cun determinado nivel de confianza. A maioría dos autores definen o LOD como a concentración de analito que proporciona un sinal tres veces superior á desviación estándar da disolución branco.

Asumindo un modelo de calibración lineal:

$$\left. \begin{array}{l} y = mx + b \\ y_{LOD} = \bar{y}_B + 3S_B \end{array} \right\} x_{LOD} = \frac{\bar{y}_B + 3S_B - b}{m}$$

Normalmente:  $b \approx \bar{y}_B \implies x_{LOD} = \frac{3S_B}{m}$

O LOQ fai referencia á concentración de analito ( $X_{LOQ}$ ), que proporciona un sinal, resposta instrumental ( $Y_{LOQ}$ ), que pode cuantificarse. Defínese o LOQ como a

concentración de analito que proporciona un sinal 10 veces superior á desviación estándar do branco. O LOQ, define o nivel máis baixo do rango de resposta útil do método.

Asumindo un modelo de calibración lineal:

$$\left. \begin{aligned} y &= mx + b \\ y_{LOQ} &= \bar{y}_B + 10S_B \end{aligned} \right\} x_{LOQ} = \frac{\bar{y}_B + 10S_B - b}{m}$$

Normalmente:  $b \approx \bar{y}_B \implies x_{LOQ} = \frac{10S_B}{m}$

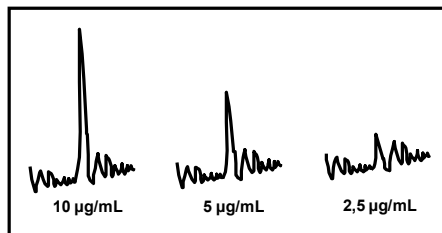
A  $S_B$  e a  $\bar{y}_B$ , obtéñense ao procesar un número representativo de disolución branco. O seu valor pode vir determinado polo ruído de fondo, ou por problemas de contaminación. Para obter unha estimación fiable do LOD e do LOQ, súxírese realizar un mínimo de 10 determinacións sobre o branco.

As variables que condicionan o LOD e o LOQ dun método para a determinación dun analito son:

1. A estabilidade do sinal medio do branco.
2. A sensibilidade do método.

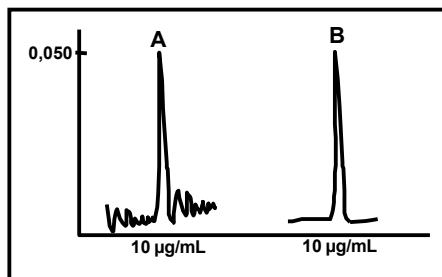
É importante non confundir entre sensibilidade e límite de detección. O sinal obtido para o analito nun instrumento analítico pódese dividir en dous partes:

- 1.- O sinal propiamente causado polo analito.



2.- A causada por os compoñentes da matriz da mostra e pola instrumentación utilizada (ruído).

Cando a concentración do analito aproxímase a cero, o sinal desaparece dentro do ruído e pásase o límite de detección xa que o sinal diminúe coa concentración e o ruído permanece constante.



A sensibilidade pode expresarse como a concentración de analito que causa unha resposta dada nun instrumento analítico. Na figura obsérvase que a sensibilidade obtida por dúas metodoloxías analíticas A e B é a mesma (obtense a mesma sinal en ambos casos para a mesma concentración de analito: 0,050), pero os límites de detección e cuantificación serán menores para o método B, xa que ten menos ruído.

#### 4.1.7. Parámetros de calidade complementarios

**Rapidez:** Refírese ao tempo empregado na análise e mídese como o número de mostras analizadas por unidade de tempo.

**Custo:** Gasto total que se orixina por análise de cada mostra ou grupo de mostras.

**Fiabilidade:** Capacidade dun método para manter a súa exactitude e precisión ao longo do tempo.

**Robustez:** É a característica dun método analítico que mide a súa capacidade de resistir pequenos cambios nas condicións operacionais sen que o seu funcionamento véxase alterado.

**Sustentabilidade e seguridade:** Á hora de expor unha metodoloxía analítica deberían considerarse a cantidade de residuos que xera, así como a súa xestión, e os posibles riscos para os operadores, é dicir, deberíanse seguir os principios da Química Analítica Verde.

### ACTIVIDADES PROPOSTAS

---

- Describir e dicir o tipo de erros que se poden cometer nunha determinación volumétrica.
- Describir e dicir o tipo de erros que se poden cometer nunha determinación gravimétrica.
- Localizar materiais de referencia certificados e métodos de referencia na rede.
- Avaliar a exactitude e a precisión dun método analítico utilizando hipóteses estatísticas mediante a aplicación da folla de cálculo Microsoft Excel.
- Trazar rectas de calibrado utilizando a folla de cálculo Microsoft Excel.
- Calcular ecuacións de rectas de calibrado utilizando a folla de cálculo Microsoft Excel.

### AVALIACIÓN DA UNIDADE DIDÁCTICA

---

Na avaliación do proceso de aprendizaxe do alumnado que se realizará ao longo de toda a Unidade Didáctica terase en conta:

- A observación do traballo diario na aula como unha información fundamental para a avaliación xeral do alumnado.

- O traballo en grupo: participación e achega de cada membro, organización e calidade das actividades desenvolvidas.  
Esta información completárase co traballo individual: onde se verá a superación das dificultades e os avances conseguidos. Para isto, cada estudante elaborará un cartafol no que incorporará: as actividades realizadas e a contestación ás cuestións de autoavaliación, e a resolución dos exercicios numéricos do tema. Deste xeito, o alumnado será avaliado positivamente se:
  - Participa activamente nos seminarios e titorías.
  - Realiza correctamente de xeito individual polo menos dúas das actividades propostas.
  - Contesta correctamente ao 75% das cuestións de autoavaliación e resolve correctamente o 75% dos exercicios numéricos do tema.
  - Engade e realiza actividades extra que lle axuden a mellorar a comprensión da Unidade Didáctica.

## ANEXOS

---

### Anexo 1. Cuestións de autoavaliación

- 1) Diferenciar entre os tres tipos de erros experimentais.
- 2) Cando se analiza unha mostra por triplicado e o resultado obtido coincide co valor verdadeiro, ¿quere dicir isto que non se cometeu ningún tipo de erro?
- 3) Se se repite a medición dun parámetro  $n$  veces do mesmo xeito. Se só se cometesen erros sistemáticos, ¿como serían os valores obtidos en cada medición?
- 4) Se a desviación estándar dunha serie de resultados experimentais é cero, ¿que relación existe entre a media e as medidas realizadas?
- 5) ¿É posible realizar unha determinación analítica sen cometer erros?
- 6) Especificar o tipo de erro que se pode cometer nos seguintes procesos:
  - a) Precipitación incompleta nunha determinación gravimétrica.
  - b) Secado incompleto da mostra antes da pesada.
  - c) Erro na determinación do punto final dunha valoración.
  - d) Erro de indicador nun método volumétrico.
  - e) Perdas de precipitado nunha análise gravimétrica.
  - f) Calcinación incompleta dun precipitado antes da pesada.
- 7) Ao analizar unha mostra por triplicado, a desviación estándar do resultado obtido é cero, ¿quere dicir isto que non cometeuse ningún tipo de erro?
- 8) ¿Que erros son os causantes de que as medidas repetidas exactamente do mesmo xeito non sexan iguais?
- 9) ¿Pode un resultado ser exacto e ao mesmo tempo pouco preciso?

- 10) Para determinar a precisión dun resultado basta con comparar os datos obtidos en análises repetidas do mesmo analito na mesma mostra, pero, ¿pódese deste xeito determinar a exactitude do resultado?
- 11) ¿Cal(es) dos seguintes apartados son correctos?
  - a) Alta precisión implica alta exactitude.
  - b) A exactitude dunha medida experimental é 0,3%.
  - c) O peso medio dunha mostra é 7,1 g.
  - d) A precisión dunha serie de datos é 0,7%.
- 12) ¿Cales son os obxectivos da validación?
- 13) ¿Cantos tipos de calibración hai?
- 14) ¿En volumetrías e gravimetrías débese realizar calibración comparativa?
- 15) ¿Que tipo de calibración realízase ao calibrar unha balanza?
- 16) ¿Que tipo de calibración realízase nos métodos instrumentais de análise?
- 17) ¿Cando se debe utilizar o método das adicións estándar?
- 18) ¿Que requisitos debe cumprir unha sustancia para que se poida usar como patrón interno?
- 19) ¿Como se pode avaliar a exactitude dunha metodoloxía analítica?
- 20) ¿Como se pode cuantificar a exactitude dunha metodoloxía analítica?
- 21) ¿Expresan o mesmo o límite de detección e a sensibilidade?
- 22) ¿Como se pode avaliar a precisión dunha metodoloxía analítica?
- 23) ¿Como se pode cuantificar a precisión dunha metodoloxía analítica?
- 24) ¿En que se diferencian os conceptos de reproducibilidade e repetibilidade?
- 25) ¿Cales son os límites do intervalo de validez ou intervalo útil?
- 26) ¿Que mide a selectividade dun método analítico?
- 27) ¿É a rapidez unha propiedade indicativa da calidade dunha metodoloxía analítica?
- 28) ¿É a seguridade unha propiedade indicativa da calidade dunha metodoloxía analítica?
- 29) ¿Que habería que facer se o sinal obtido na determinación dun analito nunha mostra fose maior que o límite de linearidade do método?
- 30) ¿Que habería que facer se o sinal obtido na determinación dun analito nunha mostra fose menor que o límite de cuantificación do método?



**Anexo 2. Exercicios numéricos**

1) Un analista efectúa 10 medidas nunha mesma mostra de auga para obter a concentración de cromo en auga de mar, e obtén os resultados que se mostran na seguinte táboa:

	Datos Experimentais (n=10)									
[Cr] (µg/mL)	10,1	11,0	10,3	10,5	10,5	10,4	10,5	10,4	10,5	10,4

¿Existe entre os resultados algún dubidoso que se poida rexeitar?

Solución:  $X_d = 11,0$  µg/L: pódese rexeitar ao 95% de probabilidade.

2) Deséxase avaliar a precisión dun novo método analítico para a determinación de sacarina. Para iso analizouse unha mostra dun edulcorante por este método novo e polo método de referencia. Os resultados obtidos por ambos métodos móstranse na seguinte táboa:

	[sacarina] µg/mL					
Método de referencia	22,1	22,5	22,3	22,1	22,2	22,4
Método novo	22,1	22,7	22,3	22,4	22,0	

¿É preciso o método novo para a determinación de sacarina?

Solución.: Método novo preciso ao 95% de probabilidade.

3) Un químico desexa avaliar a exactitude dunha metodoloxía analítica nova utilizada para determinar cafeína en bebidas. Para iso, analizou utilizando esta metodoloxía un material de referencia, o cal certifica unha concentración de cafeína de 15,0 µg/mL. Os resultados obtidos foron os seguintes:

	Datos Experimentais (n=6)						
[cafeína] µg/mL	15,5	14,9	15,0	15,2	14,8	15,0	15,5

¿O método novo é exacto?

Solución: Método novo exacto ao 95% de probabilidade.

4) Un analista determinou quinina nun refresco utilizando o método oficial e utilizando outro método alternativo. Os resultados obtidos por ambos métodos foron os seguintes:

	[quinina] µg/mL				
Método oficial	50,1	50,2	50,0	50,4	50,2
Método alternativo	50,6	50,3	50,4	50,2	50,3

¿É exacto o método alternativo para a determinación de quinina?

Solución: O método alternativo para determinar quinina é exacto ao 95% de probabilidade.

5) Un analista determina a concentración de ácido benzoico nunha mostra por dous métodos distintos. Os resultados obtidos despois de facer seis réplicas da medida da mesma mostra son os que se mostran a continuación:

	[ácido benzoico] µg/mL				
Método (1)	50,1	50,2	50,0	50,4	50,2
Método (2)	50,5	53,8	49,7	48,2	52,5

¿Son comparables as medias de ambos métodos?

Solución: As medias son comparables ao 95% de probabilidade.

5) Nun método de determinación de cobre prepáranse unha serie de patróns deste elemento que orixinan os seguintes valores de sinal instrumental (absorbancia):

Cu, µg/mL	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Sinal (absorbancia)	0,001	0,130	0,245	0,360	0,470	0,580

- Representar o sinal obtido en función da concentración de Cu.
- Axustar os puntos experimentais a unha liña recta.
- Na análise dunha mostra de auga de mar por este método obtense un sinal de 0,400. Calcular o valor da concentración de Cu nesta mostra.
- Na análise doutra mostra de auga de mar por este método obtense un sinal de 0,610. Sería posible cos datos existentes calcular a concentración de cobre nesta mostra?

Solución: b)  $Y=1,151X+0,0098$ ;  $X=[Cu]$  en µg/mL;  $R=0,999$ ; c)  $[Cu]=0,34$  µg/mL; d) Se o sinal da mostra é 0,610 non se pode substituír este valor na ecuación da recta de calibrado porque este sinal correspondería a unha concentración maior á do último punto do calibrado (0,50 µg/mL) e non se sabe se despois desta concentración a relación entre sinal e concentración segue sendo lineal. Para determinar a [Cu] nesta mostra poderíanse facer dúas cousas: 1) Comprobar a linearidade a maiores concentracións, medindo por exemplo unha disolución patrón de Cu de 0,70 µg/mL. Se segue sendo lineal a relación entre sinal e concentración substituiríase o valor do sinal na ecuación da recta de calibrado, e se non é lineal habería que realizar o seguinte. 2) Diluír a mostra ata que se obteña un sinal menor que o do último punto do calibrado.

6) A regresión por mínimos cadrados dos datos da calibración para a determinación de chumbo baseada en medidas instrumentais conduce á seguinte ecuación de calibrado:  $Sinal=1,12[Pb]+0,0312$ , na que a concentración de chumbo expresase en

$\mu\text{g/L}$  (ppb). A relación sinal/concentración é lineal ata unha  $[\text{Pb}] = 50$  ppb. Tendo en conta os datos expresados na seguinte táboa:

[Pb] $\mu\text{g/L}$	Nº réplicas	Valor medio de la Señal	Desviación estándar	[Pb] $\mu\text{g/L}$
0,0 (blanco)	30	0,0296	0,0082	0,0 (blanco)
10,0	10	11,64	0,5	10,0

- Calcular a sensibilidade de calibración, o límite de detección (LOD) e o límite de cuantificación (LOQ) do método.
- ¿Cal é o Intervalo útil de aplicación do método?
- ¿Cal é a precisión do método?
- Preparouse unha disolución patrón de chumbo de 10 ppb á que se lle engadiu 1 ppm de cadmio. O sinal obtido para esta disolución foi de 45,00. ¿Interfire o cadmio na determinación do chumbo?

Solución.: a)  $S = 1,12 \mu\text{g/L}$ ;  $\text{LOD} = 0,021 \mu\text{g/L}$ ;  $\text{LOQ} = 0,072 \mu\text{g/L}$ ; b) 0,072-50  $\mu\text{g/L}$ ; c)  $\text{CV} = 4,3\%$ ; d) En presenza de Cd o sinal para 10 ppm de Pb é maior (45,00 fronte a 11,64), polo que o Cd provoca unha interferencia positiva na determinación do Pb.

7) Un analista debe realizar a determinación de etanol en mostras de cervexa. Co obxectivo de establecer a exactitude da metodoloxía analítica que vai utilizar, antes de realizar as determinacións de etanol nas mostras, determina o etanol nun material de referencia fornecido polo BCR (Bureau Communautaire de Référence): BCR-651, cervexa, cun contido certificado en etanol de  $0,505 \pm 0,006 \%$  v/v. Os resultados que obtivo foron os seguintes: 0,509; 0,503; 0,510; 0,637; 0,504; 0,505; 0,504 % v/v etanol.

- Calcular o erro absoluto e o erro relativo da metodoloxía utilizada.
- Establecer se coa metodoloxía utilizada para a determinación de etanol en cervexa obtéñense resultados exactos a un nivel de confianza do 95 %. E ao 90% de confianza?

Solución: a)  $E_a = 0,001$  v/v e  $E_r = 0,2\%$ ; b) Exactos para o 95 e o 90% de probabilidade.

8) Dous laboratorios analizan nitrato en augas residuais tras unha etapa de depuración mediante dous métodos distintos. Os resultados que obtiveron para medidas repetidas sobre a mesma mostra son os seguintes (en  $\text{mg/L}$ ):

Laboratorio 1: 22,1; 22,5; 22,3; 22,1; 22,2; 22,4; 22,3; 22,1; 22,4; 22,3

Laboratorio 2: 22,1; 22,2; 22,3; 22,0; 22,0; 22,3; 22,2; 22,1

- Comprobar se as precisións dos laboratorios son comparables, para un nivel de confianza do 95%.
- Calcular o coeficiente de variación para ambos os laboratorios.

Solución: a) Se, son comparables; b) Lab 1: 0,6%; Lab 2: 0,5%.

9) Preténdese validar unha nova metodoloxía analítica para a determinación de fosfatos en viños. Como non se dispón dun material de referencia certificado, utilízase o método oficial da AOAC (Association of Analytical Chemists), o cal se basea nunha medida espectrofotométrica no visible. Para iso, analizouse a mesma mostra de viño seis veces utilizando cada un dos métodos citados. Os resultados obtidos foron os seguintes:

	([fosfatos], mg/mL)					
Método oficial AOAC	6,54	7,02	5,89	6,22	6,67	6,92
Método novo	3,45	4,87	7,23	3,65	5,90	4,77

Avaliar se os resultados obtidos coa nova metodoloxía analítica para a determinación de fosfatos en viños son exactos cun nivel de confianza do 95%.

Solución: As medias experimentais non son comparables: os resultados obtidos coa nova metodoloxía non son exactos.

10) Un analista en prácticas dun laboratorio de análises clínicas podería empezar a traballar pola súa conta se os seus resultados concordan cos resultados dun analista experimentado a un nivel de confianza do 95%. Os resultados dunha análise de nitróxeno ureico en sangue son os seguintes:

Analista en prácticas:  $\bar{X}=14,57$  mg/mL;  $S= 0,53$  mg/mL;  $n=6$

Analista experimentado:  $\bar{X}=13,95$  mg/mL;  $S= 0,42$  mg/mL;  $n=5$

¿Pódese deixar traballar pola súa conta ao analista en prácticas?

Solución: Si podería traballar pola súa conta.

11) Quérese avaliar a exactitude e a precisión dun novo modelo de alcoholímetro dos utilizados polas autoridades de tráfico para determinar o contido de etanol no sangue dos condutores. Para iso, analízase unha mostra e compáranse os valores proporcionados polo instrumento cos obtidos mediante a análise de sangue nun laboratorio:

Alcoholímetro (g/l)	0,87	0,89	0,91	0,85	0,90	0,85
Análise de sangue (g/L)	0,83	0,83	0,88	0,86	0,90	

¿Son as medidas tan exactas e precisas como as realizadas no laboratorio?

Solución: Si

12) Nun laboratorio preténdese validar unha metodoloxía analítica para a determinación de cobre en mostras de moluscos. Para iso analizáronse diferentes mostras realizando a determinación de cobre polo método oficial e polo método

novo. Os resultados obtidos por ambas as metodoloxías para cada unha das mostras foron os seguintes:

Mostra	Mexillón	Ameixa	Ostra	Vieira	Berberecho	Navalla
Método oficial ([Cu] µg/mL)	11,3	17,6	8,5	10,5	9,6	5,9
Método novo ([Cu] µg/mL)	14,1	19,9	9,7	12,6	10,2	6,3

Solución: Non se pode validar o novo método.

13) Determinouse ferro na auga da traída municipal de Santiago de Compostela. Para iso, preparáronse unha serie de patróns, aos que se engadiu manganeso como patrón interno, e fixéronse as lecturas dos mesmos no instrumento analítico, así como da mostra á que tamén se engadiu o patrón interno na mesma cantidade. Os resultados obtidos foron os seguintes:

[Fe] (µg/mL)	1	2	3	Mostra
Sinal de Fe	1,360	1,254	1,225	0,983
Sinal de Mn	0,223	0,893	1,544	1,276

Calcular a concentración de ferro na auga da traída municipal de Santiago de Compostela.

Solución: [Fe] = 3,07 µg/mL

14) A determinación de chumbo nunha mostra de auga residual leva a cabo mediante unha técnica instrumental aplicando o método de calibración de adicións estándar. Para iso, transfírense a matraces de 50 mL cinco alícuotas de 10 mL da mostra problema, ás que se engaden 0, 5, 10, 15 e 20 mL, respectivamente, dunha disolución de chumbo de 10 ppm. As disolucións resultantes, tras a súa rase ao volume final de 50 mL, orixinan as seguintes medidas do sinal analítico:

mL engadidos (disolución de Pb)	0	5	10	15	20
Sinal analítico obtido	0,220	0,429	0,630	0,841	1,045

Calcular a concentración de chumbo na mostra de auga.

Solución: [Pb] = 5,35 µg/mL (ppm)

**Anexo 3. Tarefas para facer en grupo**

- Deseñar o xeito de abordar o estudo da precisión dun método proposto para a determinación de chumbo en pelo.
- Deseñar o xeito de abordar o estudo da precisión dun método proposto para a determinación de cadmio en auga de mar.
- Deseñar o xeito de abordar o estudo da exactitude de métodos propostos para a determinación de chumbo en peixes e moluscos.
- Deseñar o xeito de abordar o estudo da exactitude de métodos propostos para a determinación de cadmio en auga de mar.
- Deseñar o xeito de abordar o estudo da exactitude, precisión, sensibilidade, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo útil e selectividade de métodos propostos para: a determinación de sacarina e ciclamato en edulcorantes, a determinación de cocaína en pelo, a determinación de cobalto en auga de mar, a determinación de sulfitos en viño, a determinación de carbofurano en solos, a determinación de alcol en sangue.

## Anexo 4. Táboas de parámetros estatísticos

Táboa de valores para a variable Q

n	NIVEL DE SIGNIFICACIÓN ( $\alpha$ )	
	0,05	0,01
3	0,970	0,994
4	0,829	0,926
5	0,710	0,821
6	0,628	0,740
7	0,569	0,680
8	0,608	0,717
9	0,564	0,672
10	0,530	0,635
11	0,502	0,605
12	0,479	0,579
13	0,611	0,697
14	0,586	0,670
15	0,565	0,647
16	0,546	0,627
17	0,529	0,610
18	0,514	0,594
19	0,501	0,580
20	0,589	0,567

Fonte: D.B. Rorabacher. Anal. Chem. 1991, 63, 139-146

Táboa de valores para a variable t

GL	NIVEL DE SIGNIFICACIÓN ( $\alpha$ )					
	test de dúas colas			test dunha cola		
	10%	5%	1%	10%	5%	1%
1	6,31	12,71	63,66	3,08	6,31	31,82
2	2,92	4,30	9,92	1,89	2,92	6,97
3	2,35	3,18	5,84	1,64	2,35	4,54
4	2,13	2,78	4,60	1,53	2,13	3,75
5	2,02	2,57	4,03	1,48	2,02	3,36
6	1,94	2,45	3,71	1,44	1,94	3,14
7	1,89	2,36	3,50	1,42	1,89	3,00
8	1,86	2,31	3,36	1,40	1,86	2,90
9	1,83	2,26	3,25	1,38	1,83	2,82
10	1,81	2,23	3,17	1,37	1,81	2,76
11	1,80	2,20	3,11	1,36	1,80	2,72
12	1,78	2,18	3,06	1,36	1,78	2,68
13	1,77	2,16	3,01	1,35	1,77	2,65
14	1,76	2,15	2,98	1,35	1,76	2,62
15	1,75	2,13	2,95	1,34	1,75	2,60
16	1,75	2,12	2,92	1,34	1,75	2,58
17	1,74	2,11	2,90	1,33	1,74	2,57
18	1,73	2,10	2,88	1,33	1,73	2,55
19	1,73	2,09	2,86	1,33	1,73	2,54
20	1,72	2,08	2,85	1,32	1,72	2,53
30	1,70	2,04	2,75	1,31	1,70	2,46
60	1,67	2,00	2,66	1,30	1,67	2,39
120	1,66	1,98	2,62	1,29	1,66	2,36
$\infty$	1,64	1,96	2,58	1,28	1,64	2,33

GL: graos de liberdade



**Valores para a variable F**  
Valores para a variable F. Test dunha cola. Nivel de significación ( $\alpha$ ): 1%. GL: graos de liberdade

GL da varianza menor (denominador)	GL da varianza maior (numerador)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	$\infty$
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056	6106	6157	6209	6313	6366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,48	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,32	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,65	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,20	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,06	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	5,82	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,03	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,48	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,08	3,91
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,54	3,36
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,05	2,87
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,09	2,94	2,61	2,42
60	7,08	4,98	4,13	3,63	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,35	2,20	1,84	1,60
$\infty$	6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,04	1,88	1,47	1,00

**Valores para a variable F**  
Test dunha cola. Nivel de significación ( $\alpha$ ): 5%. GL: graos de liberdade

GL da varianza menor (denominador)	GL da varianza maior (numerador)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	$\infty$
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	246,0	248,0	252,2	254,3
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	19,48	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,57	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,69	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,43	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,74	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,30	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,01	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,79	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,62	2,54
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,38	2,30
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,16	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,49	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	1,95	1,84
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,53	1,39
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,32	1,00

**Valores para a variable F**  
Test de dúas colas. Nivel de significación ( $\alpha$ ): 1%. GL: graos de liberdade

GL da varianza menor (denominador)	GL da varianza maior (numerador)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	$\infty$
1	16211	20000	21615	22500	23056	23437	23715	23925	24091	24224	24426	24630	24836	25253	25465
2	198,5	199,0	199,2	199,2	199,3	199,3	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,5
3	55,55	49,80	47,47	46,19	45,39	44,84	44,43	44,13	43,88	43,69	43,29	43,08	42,78	42,15	41,83
4	31,33	26,28	24,26	23,15	22,46	21,97	21,62	21,35	21,14	20,97	20,70	20,04	20,17	19,61	19,32
5	22,78	18,31	16,53	15,56	14,94	14,51	14,20	13,96	13,77	13,62	13,38	13,15	12,90	12,40	12,14
6	18,63	14,54	12,92	12,03	11,46	11,07	10,79	10,57	10,39	10,25	10,03	9,81	9,59	9,12	8,88
7	16,24	12,40	10,88	10,05	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38	8,18	7,97	7,75	7,31	7,08
8	14,69	11,04	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21	7,01	6,81	6,61	6,18	5,95
9	13,61	10,11	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42	6,23	6,03	5,83	5,41	5,19
10	12,83	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85	5,66	5,47	5,27	4,86	4,64
12	11,75	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09	4,91	4,72	4,53	4,12	3,90
15	10,80	7,70	6,48	5,80	5,37	5,07	4,85	4,67	4,54	4,42	4,25	4,07	3,88	3,48	3,26
20	9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47	4,26	4,09	3,96	3,85	3,68	3,50	3,32	2,92	2,69
60	8,49	5,79	4,73	4,14	3,76	3,49	3,29	3,13	3,01	2,90	2,74	2,57	2,39	1,96	1,69
$\infty$	7,88	5,30	4,28	3,72	3,35	3,09	2,90	2,74	2,62	2,52	2,36	2,19	2,00	1,53	1,00

**Valores para a variable F**  
Test de dúas colas. Nivel de significación ( $\alpha$ ): 5%. GL: graos de liberdade

GL da varianza menor (denominador)	GL da varianza maior (numerador)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	$\infty$
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1	1010,0	1018,0
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45	39,48	39,50
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17	13,99	13,90
4	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,36	8,26
5	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,33	6,12	6,02
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	4,96	4,85
7	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,25	4,14
8	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,78	3,67
9	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,45	3,33
10	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,20	3,08
12	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	2,85	2,72
15	6,20	4,77	4,15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,52	2,40
20	5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,22	2,09
60	5,29	3,93	3,34	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,33	2,27	2,17	2,06	1,94	1,67	1,48
$\infty$	5,02	3,69	3,12	2,79	2,57	2,41	2,29	2,19	2,11	2,05	1,94	1,83	1,71	1,39	1,00

**BIBLIOGRAFÍA**

---

- HARRIS, D.C. (2007): *Análisis químico cuantitativo (3ª Ed.)*, Barcelona, Reverté.
- HARVEY, R; MERMET, J.M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M.; WIDMER H.M.. (2004) *Analytical chemistry (2ª Ed.)*, Weinheim, Wiley-VCH.
- MILLER, J.C., MILLER, J.N. (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ª Ed., Prentice-Hall, México.
- OTTO, M. (1998) *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
- RAMIS, G., GARCÍA, M.C. (2001) *Quimiometría, Síntesis*, Madrid.
- RUBINSON, J.F., RUBINSON, K.A. (2000) *Química analítica contemporánea*, México, Pearson Educación.
- SKOOG, D.A.; WEST D.M.; HOLLER F.J.; CROUCH S.R.(2005): *Fundamentos de química analítica (8ª Ed.)*, Madrid, Thomson-Paraninfo.
- YEBRA, M.C., MOREDA, A. (2010): *Química analítica I*, Santiago de Compostela, Tórculo Artes Gráficas, S.A.

**Ligazóns a vídeos e materiais de internet**

Métodos oficiais de análise:

<http://ictsl.net/descargas/index.html> [citado 28 maio 2018]

Métodos Oficiais de Análise AOAC

<http://www.innova-uy.info/docs/presentaciones/20111013/MarinaTorres.pdf>

<http://eoma.aoac.org/>

[citados 28 maio 2018]

Métodos Oficiais de Análise de Mostras Medioambientais: U.S. Environmental Protection Agency (EPA):

<https://www.epa.gov/measurements-modeling/collection-methods> [citado 28 maio 2018]

Base de datos de materiais de referencia certificados

<https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/comar.html> [citado 28 maio 2018]

Certified Reference Materials (CRMs) National Research Council Canada:

[http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/solutions/advisory/crm\\_index.html](http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/solutions/advisory/crm_index.html) [citado 28 maio 2018]

Certified Reference Materials International Atomic Energy Agency (IAEA):

<https://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/About/index.htm>  
[citado 28 maio 2018]

Materiais de referencia:

<https://www.youtube.com/watch?v=be5DOod3AGO>

<https://www.youtube.com/watch?v=-CE4x7ut-Oc>

[citados 28 maio 2018]

Preparación de disolucións patrón e obtención da recta de calibrado:

<https://www.youtube.com/watch?v=71xFyWEw14I> [citado 28 maio 2018]

Calibración: método patrón externo:

<https://www.youtube.com/watch?v=AczTfkVeRUs> [citado 28 maio 2018]

Calibración: método patrón interno:

<https://www.youtube.com/watch?v=C9S4CKKvQjY> [citado 28 maio 2018]

Calibración: método adición estándar:

<https://www.youtube.com/watch?v=Np6niT-shvs> [citado 28 maio 2018]

Estatística aplicada ao laboratorio analítico:

<https://www.youtube.com/watch?v=n3xmGvzI3i0> [citado 28 maio 2018]

Exactitude e precisión:

<https://www.youtube.com/watch?v=HGf5bN7K4u8> [citado 28 maio 2018]

Validación de métodos analíticos:

<https://www.youtube.com/watch?v=zsJW4mpHlp8> [citado 28 maio 2018]



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade

unidadesdidácticas  
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA