



QUÍMICA ANALÍTICA AVANZADA

Quimiometría

Curso 2008-2009

QUIMICA ANALITICA AVANZADA

ASIGNATURA TRONCAL 7 (5+2) CRÉDITOS

Descriptores:

Análisis de trazas, Métodos cinéticos, Automatización, Quimiometría

Horario de clases

Grupo A: L-M-X 9 -10 horas Aula A4

Grupo B: L-M-X 10 -11 horas Aula B4

Las clases son de lunes a miércoles inclusive, excepto las cinco primeras semanas en que se utilizarán también los jueves

23 de octubre

División del curso

Quimiometría

R. Pardo Almudí

28/IX/12-XI

Análisis de trazas, Métodos
cinéticos, automatización

J.L. Bernal Yagüe

17-XI/23-I

QUIMICA ANALITICA AVANZADA

Prácticas

Prácticas de ordenador. Se realizarán durante cinco sesiones de dos horas (de 17.00 a 19.00 horas) en el Aula de Informática del Alfonso VIII en el período comprendido entre el 19/XI al 14/XII.

La distribución final dependerá del número de alumnos matriculados, pero en principio habrá tres grupos:

17-21 de noviembre

24-28 de noviembre

1-5 de diciembre

Exámenes

Final: **29 de Enero 2009 (Mañana)**

Extraordinario: **5 de septiembre 2009 (Mañana)**

Evaluación

50% Quimiometría + 50% Análisis de trazas

Quimiometría: 45% prueba escrita (Debe ser superada)

5% resolución ejercicios

QUIMICA ANALITICA AVANZADA (Quimiometría)

Bibliografía:

Massart D.L., Vandegintse B.G.M., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.J. and Smeyers-Verbeke J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier, Amsterdam, 1997

Kellner R., Mermet J.M., Otto M. and Widmer H.M. (Eds). Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998

Ramis G. y García C., Quimiometría, Editorial Síntesis, Madrid, 2001

Muy Recomendado:

Acceso a ordenador personal con **EXCEL** y con las 'Herramientas para Análisis' o 'Análisis de datos' activadas.

Estadística básica, pruebas t, F, ANOVA, mínimos cuadrados).

Profesor Quiometría:

Rafael Pardo Almudí

Despacho 509

e-mail: rpardo@qa.uva.es

El material de apoyo está disponible en Internet:

<http://www.uva.es>

<http://www.geocities.com/quimio2004>

QUÍMICA ANALÍTICA AVANZADA

QUIMIOMETRÍA

Lección 1.- La Quimiometría y el proceso analítico

Introducción

Lección 2.- Errores en Química Analítica

Estadística

Lección 3.- Precisión y veracidad. Evaluación de datos analíticos

Pruebas de significación

Lección 4.- Evaluación de fuentes de variación

Análisis de Varianza

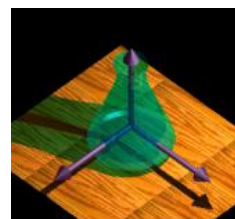
Lección 5.- Calibrado y regresión

Mínimos cuadrados

Lección 6.- Validación de métodos

Resumen práctico

LA QUIMIOMETRÍA Y EL PROCESO ANALÍTICO



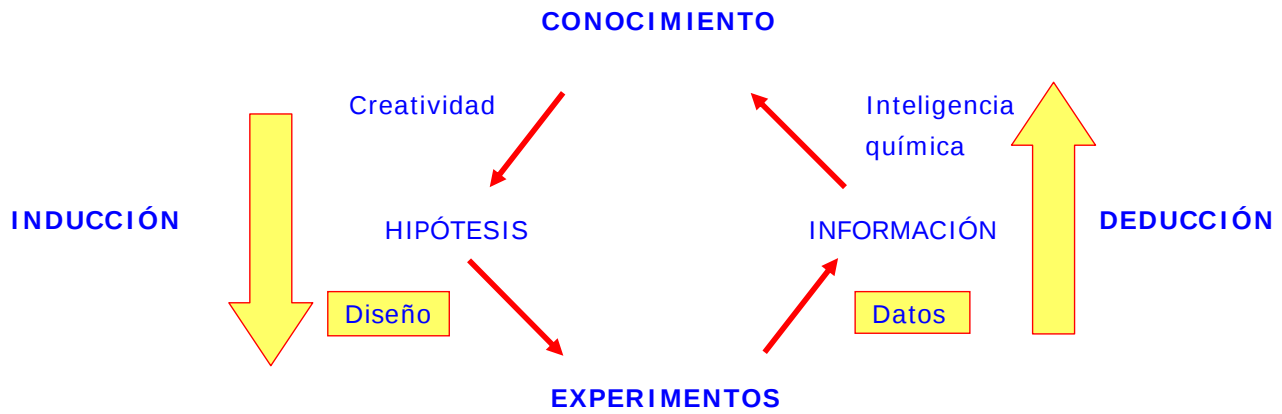
D.L. Massart

- Disciplina química que utiliza matemáticas, estadística y lógica formal para
a diseñar o seleccionar procedimientos experimentales optimizados
b proporcionar información química relevante analizando datos químicos
c obtener conocimientos sobre sistemas químicos

International
Chemometrics
Society

- Ciencia que relaciona medidas hechas sobre un sistema o proceso químico, con el estado del sistema mediante la aplicación de métodos estadísticos o matemáticos.
- Análoga a Econometrics, Biometrics y otras disciplinas mixtas.

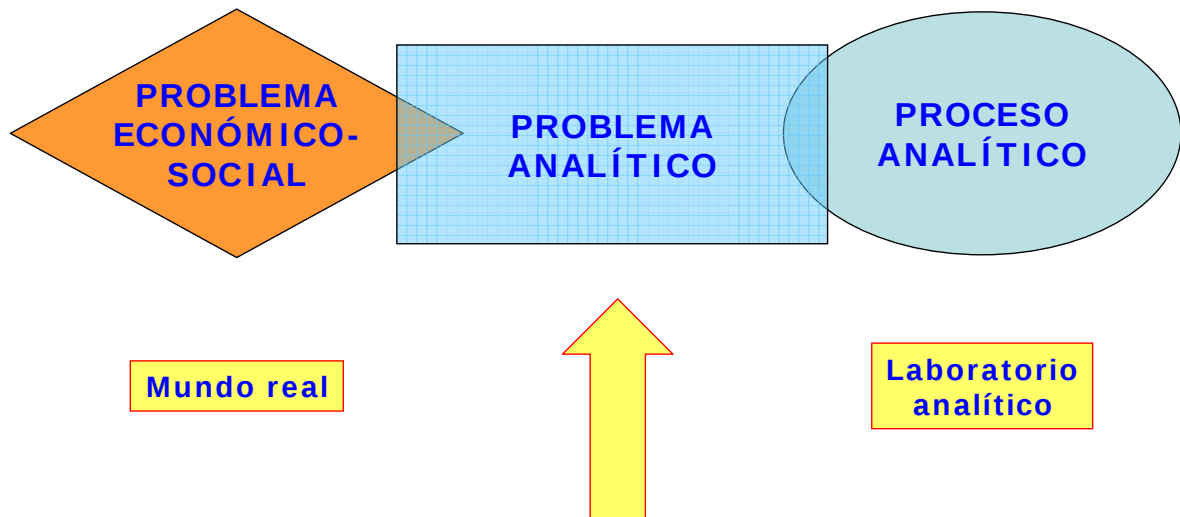
El arco del conocimiento



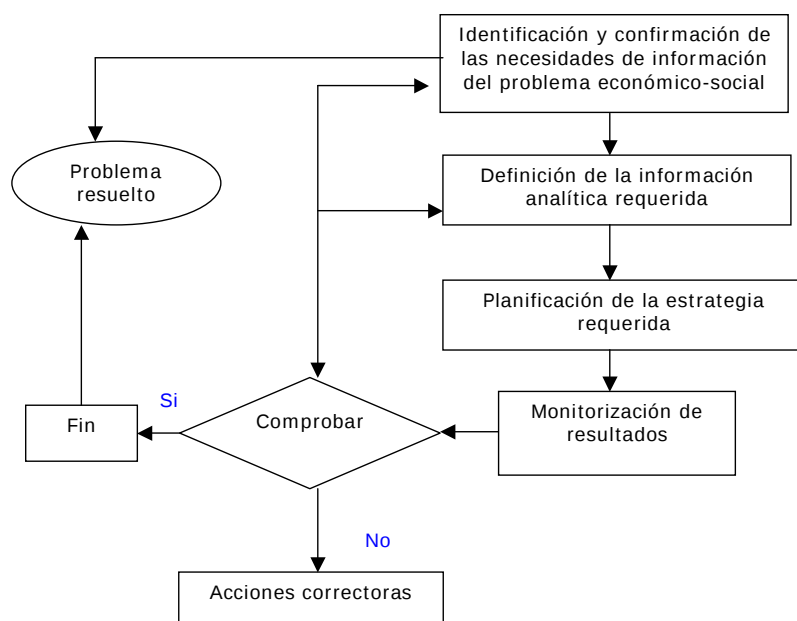
Quimiometría y Calidad

- No siempre está implicada en la obtención de conocimiento
- Muchas técnicas se utilizan para mejorar procesos y/o productos y para controlar la calidad
- Hoy día se trata de identificar CHEMOMETRICS con QUALIMETRICS
- Las herramientas quimiométricas son fundamentales en la espiral de la calidad y en las políticas de CALIDAD y de QUALITY ASSURANCE

Relación con el entorno



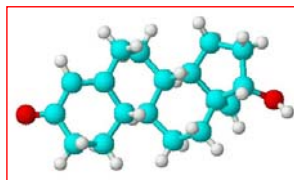
Etapas generales para el planteamiento y resolución de un problema analítico



CASO REAL

NANDROLONA (19-norandrosterona)

Esteroides anabolizantes derivados de la testosterona.



EFFECTOS

- Objeto de debate
- Mejora la capacidad para entrenar y competir al reducir la fatiga asociada al entrenamiento y disminuir el tiempo de recuperación después del esfuerzo.
- Estimula la producción de proteínas lo que favorece el desarrollo de masa muscular lo que origina un aumento de la potencia muscular

RIESGOS

- Daños hepáticos al metabolizarse el compuesto
- Riesgos cardíacos ya que se pueden producir ataques al corazón debido al aumento de tamaño del músculo cardíaco
- Crecimiento desmesurado de huesos faciales, sobre todo mandíbula y dientes.

NIVELES NORMALES

- En orina: 0,03 – 0,32 ng/ml
- El límite permitido es **2 ng/ml**

DETERMINACIÓN ANALÍTICA

- En muestras de orina
- Ruptura enzimática con beta-glucuronidasa
- Derivatización con metil-N-trimetilsililfluoroacetamida
- Determinación mediante GC-MS

ALGUNOS DEPORTISTAS AFECTADOS



- Después del Barcelona-Celta (15/3/2001, cuartos de final Copa de la UEFA) Frank de Boer dio positivo a nandrolona: 8,6 ng/ml
- La UEFA le suspende inicialmente por un año (hasta el 14 de junio de 2002) pero la suspensión se redujo a 11 semanas (finalizó el 31 de agosto de 2001)
- La UEFA consideró que el jugador había ingerido el producto



ALEGACIONES

- Durante la competición el nivel de testosterona aumenta de forma natural, por lo que también lo hace el nivel de nandrolona
- Algunos suplementos alimenticios contienen esteroides que pueden ser convertidos en nandrolona
- Se calcula que hay un 0,01 % de atletas que dan falsos positivos
- Procedimientos no validados
- Elevada incertidumbre del procedimiento analítico
- Edgar Davis, jugador de las Juventus, fue suspendido en la liga italiana al dar 6,2 ng/ml en una de las dos muestras (muestra A) tomadas en un control rutinario
- El resultado de la muestra A fue rebajado a 2,8 ng/ml en el contra-análisis
- La muestra B dio 2,7 ng/ml

LA INCERTIDUMBRE Y SUS EFECTOS

TODA DETERMINACIÓN ANALÍTICA VA
ACOMPAÑADA DE UNA INCERTIDUMBRE

$$e_i = x_i - \mu_0$$
$$e_i = \underbrace{(x_i - \bar{x})}_{\text{error aleatorio}} + \underbrace{(\bar{x} - \mu_0)}_{\text{error sistemático}}$$

EL VALOR A INFORMAR TIENE UN **INTERVALO DE CONFIANZA**
(habitualmente del 95 %) DENTRO DEL CUAL SE ENCONTRARÁ
EL VALOR VERDADERO

Si el límite permitido es 2 ng/ml y el resultado de la muestra de orina es 2,7 ng/ml
eso no significa necesariamente que el atleta se haya dopado.

Hay que tener en cuenta la incertidumbre del procedimiento analítico

$2,7 \pm 0,9 \Rightarrow$ entre 1,8 y 3,6 ng/ml **NO HAY DOPING**

$2,7 \pm 0,3 \Rightarrow$ entre 2,4 y 3,0 ng/ml **HAY DOPING**

$2,7 \pm 2,9 \Rightarrow$ incluye a cero **NO SE DETECTA EL ANALITO: NO HAY DOPING**

LA INCERTIDUMBRE Y SUS EFECTOS

- Dentro de la parte correspondiente al **proceso analítico** se debe conocer y estudiar:
- El error mínimo asociado al método de determinación: **BIAS DEL MÉTODO**
que debe ser mínimo (o cero si es posible)
- El error mínimo que comete nuestro laboratorio: **BIAS DEL LABORATORIO**
que también debe ser mínimo (o cero si es posible)
- Hay que minimizar la dispersión de nuestros resultados analíticos aumentando
la **REPRODUCIBILIDAD y REPETITIVIDAD**

TODO CONDUCE AL CONTROL DE CALIDAD QUE ADEMÁS DE SER
UNA FILOSOFÍA TIENE UNAS HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS
QUE ESTUDIA LA QUIMIOMETRÍA

HAY MUCHO EN JUEGO