

## **Quimiometría**

Mongay Fernández, Carlos

**ISBN 8437059232**

Tabla de contenidos

Bibliografía

Índice

Introducción

### Capítulo 1. Principios de quimiometría

1.1 La química analítica como ciencia metrológica

1.1.1 Variables

1.1.2 Estadística básica

1.1.3 Métodos univariantes y multivariantes

1.1.4 Control de calidad

1.1.5 Diseño de experiencias

1.2 Errores experimentales

1.3 Exactitud y precisión

1.4 Errores sistemáticos

1.4.1 Clasificación

1.4.2 El error sistemático en los métodos analíticos

1.5 Errores aleatorios

1.5.1 Cifras significativas

1.5.2 Cálculo de errores aleatorios

### Capítulo 2. Estadística básica

2.1 Ayudando a la experimentación

2.2 El método estadístico

2.2.1 Tendencia central

2.2.2 Dispersión

2.2.3 Asimetría

2.3 Distribución muestral de la media

2.4 Integración de la curva de distribución normal

2.5 Límites de confianza

2.6 Propagación del error en los cálculos

2.6.1 Errores sistemáticos

2.6.2 Errores aleatorios

### Capítulo 3. Tratamiento estadístico de grupos de pocos datos

3.1 Una aproximación a la realidad

3.2 Inferencia estadística. Pruebas de significación

3.3 Distribución t de Student

3.3.1 Detección de errores sistemáticos

3.3.2 Test de error

3.3.3 Pruebas de una y de dos colas

3.4 Comparación de dos varianzas

3.5 Comparación de dos medias

3.5.1 Muestras independientes

3.5.2 Muestras relacionadas

3.6 Rechazo de observaciones

3.6.1 Test de Student

3.6.2 Criterio Q de Dixon

3.6.3 Recomendaciones

### Capítulo 4. La distribución chi-cuadrado ( $\chi^2$ )

4.1 Distribuciones de frecuencia

4.2 La función chi-cuadrado

4.3 Distribución chi-cuadrado para una muestra

4.4 Comparación de distribuciones: tablas de clasificación

4.4.1 Tablas de clasificación simple y tablas 2 x k

4.4.2 Tablas de contingencia (n x k)

4.5 Normalidad de una distribución

## Capítulo 5. Métodos no paramétricos

- 5.1 Se dispone de poca información
  - 5.1.1 Tendencia central
  - 5.1.2 Dispersión
- 5.2 La prueba de signos:
  - 5.2.1 Contraste de valores centrales
    - 5.2.1.1 Comparación de la mediana con un valor de prueba.
    - 5.2.1.2 Comparación de dos muestras relacionadas.
  - 5.2.2 Otros contrastes de la prueba de signos
    - 5.2.2.1 Prueba de rachas: aleatoriedad de una muestra.
    - 5.2.2.2 Prueba de rachas de Wald- Wolfowitz: ajuste a modelos.
- 5.3 Prueba de rangos con signo de Wilcoxon
  - 5.3.1 Comparación de la mediana con un valor de prueba
  - 5.3.2 Comparación de dos muestras relacionadas
- 5.4 Suma de rangos: dos muestras independientes
  - 5.4.1 Prueba de suma de rangos de Wilcoxon-Mann- Whitney ..
  - 5.4.2 Simplificación U de Mann-Whitney
  - 5.4.3 Prueba rápida de Tukey
- 5.5 Comparación de dispersiones
  - 5.5.1 Contraste del recorrido para dos muestras
  - 5.5.2 Método de Siegel y Tukey
- 5.6 Prueba de ajuste de Kolmogorov
  - 5.6.1 Prueba de aleatoriedad
  - 5.6.2 Prueba de normalidad
- 5.7 Observaciones aberrantes
  - 5.7.1 Rechazo de valores
  - 5.7.2 Criterio del recorrido

## Capítulo 6. Estadística avanzada

- 6.1 Análisis multivariante
- 6.2 Técnicas estadísticas
  - 6.2.1 Métodos de dispersión
  - 6.2.2 Métodos de reconocimiento de pautas
  - 6.2.3 Modelización de series temporales
- 6.3 Generalidades sobre matrices
  - 6.3.1 Operaciones con matrices
  - 6.3.2 Vectores
  - 6.3.3 Estructura (valores propios) de una matriz cuadrada
- 6.4 Medida de distancias
- 6.5 Matrices estadísticas básicas
  - 6.5.1 La matriz de datos
  - 6.5.2 La matriz de covarianzas
  - 6.5.3 La matriz de correlaciones
  - 6.5.4 Paquetes estadísticos

## Capítulo 7. Análisis de la varianza

- 7.1 El método ANOVA
- 7.2 Homocedasticidad de las variables
  - 7.2.1 Test de Cochran
  - 7.2.2 Criterio de Bartlett
  - 7.2.3 Prueba de Levene
  - 7.2.4 Transformaciones de potencia
- 7.3 ANOVA de un factor
  - 7.3.1 Muestras de igual tamaño
  - 7.3.2 Muestras de distinto tamaño
  - 7.3.3 Observaciones combinadas
- 7.4 Factores de efectos fijo y aleatorio
  - 7.4.1 Factor de efecto fijo
  - 7.4.2 Factor de efecto aleatorio
- 7.5 Análisis factorial de la varianza
  - 7.5.1 ANOVA de dos factores
    - 7.5.1.1 Planteamiento formal del cálculo.-

- 7.5.1.2 Hipótesis nulas y estadísticos de contraste.-
- 7.5.1.3 Aplicaciones.
- 7.5.1.4 Algunas consideraciones sobre el modelo.
- 7.5.2 ANOVA de tres factores

## Capítulo 8. Análisis multivariante de la varianza

- 8.1 MANOVA
- 8.2 Planteamiento geométrico del MANOVA
  - 8.2.1 Una variable dependiente ( $P = 1$ ) Y un factor ( $Q = 1$ )
  - 8.2.2 Varias variables dependientes ( $P \geq 2$ ) Y un factor ( $Q = 1$ ) ..
  - 8.2.3 Caso general: P-variables dependientes y Q-factores
- 8.3 Estudio del modelo MANOVA
  - 8.3.1 Fuentes de variación
  - 8.3.2 Justificación geométrica de la interacción
  - 8.3.3 El coeficiente eta cuadrado

## Capítulo 9. Análisis de componentes principales

- 9.1 Modelo descriptivo
  - 9.1.1 Geometría del análisis de componentes principales
  - 9.1.2 Matriz de vectores propios
- 9.2 Planteamiento analítico
  - 9.2.1 Matriz factorial o de componentes: saturaciones
  - 9.2.2 Matriz de cargas: cargas factoriales
- 9.3 El ACP como reductor de dimensiones
- 9.4 Problemas relacionados con el ACP
  - 9.4.1 Efecto del tipo de datos
  - 9.4.2 Consideraciones sobre la matriz de covarianzas
  - 9.4.3 Número de componentes principales que deben retenerse
  - 9.4.4 Interpretación de las componentes principales

## Capítulo 10. Análisis factorial

- 10.1 Las variables ocultas
  - 10.1.1 Relación entre el análisis factorial y el ACP
  - 10.1.2 Matriz factorial
  - 10.1.3 Factorización por componentes principales y por ejes principales
  - 10.1.4 Conceptos básicos
- 10.2 Modelo de un único factor común
- 10.3 Modelo de dos factores comunes
  - 10.3.1 Significado de los factores comunes
  - 10.3.2 Indeterminación factorial
- 10.4 Aplicación de un análisis factorial
  - 10.4.1 Número de factores
  - 10.4.2 Factorización de la matriz de correlaciones
  - 10.4.3 Extracción de factores
  - 10.4.4 Rotación factorial
  - 10.4.5 La resolución de un análisis factorial

## Capítulo 11. Análisis de conglomerados

- 11.1 Modelo descriptivo
- 11.2 Visión geométrica
  - 11.2.1 Medidas de asociación
  - 11.2.2 Métodos de enlace
  - 11.2.3 Comparación entre los métodos de enlace
- 11.3 Clasificación de los métodos
  - 11.3.1 Métodos jerárquicos
  - 11.3.2 Agrupaciones no jerárquicas
    - 11.3.2.1 Método de las K-medias.
  - 11.3.3 Plan de trabajo
- 11.4 Conglomeración de variables

## Capítulo 12. Análisis discriminante lineal

- 12.1 Modelo explicativo
  - 12.1.1 Análisis discriminante univariante y multivariante

- 12.1.2 Grupos de observaciones
- 12.2 Análisis discriminante entre dos grupos ( $Q = 1$ )
  - 12.2.1 Lambda de Wilks en el espacio unidimensional
  - 12.2.2 Correlación canónica
  - 12.2.3 Función discriminante: normalización
- 12.3 Análisis discriminante entre dos grupos ( $Q \sim 2$ )
  - 12.3.1 Identificación de la función discriminante
  - 12.3.2 Puntuaciones discriminantes: normalización de la función
  - 12.3.3 Valor de corte
  - 12.3.4 Coeficientes estandarizados: importancia relativa de las variables
- 12.4 Análisis discriminante multivariante multigrupo
  - 12.4.1 Funciones discriminantes
  - 12.4.2 Alternativas para obtener las funciones discriminantes
  - 12.4.3 Eficacia de las sucesivas funciones discriminantes
  - 12.4.4 Matriz de estructura y cargas
- 12.5 Comparación del ADL con otras técnicas
- 12.6 Clasificación
  - 12.6.1 Valor de corte
  - 12.6.2 Teoría estadística de la decisión
  - 12.6.3 Funciones de clasificación
  - 12.6.4 Distancias de Mahalanobis

### Capítulo 13. Regresión lineal simple

- 13.1 Relación entre las variables
  - 13.1.1 Análisis de regresión
  - 13.1.2 Distribución de los residuales
- 13.2 Homocedasticidad: recta de mínimos cuadrados
  - 13.2.1 Análisis de la varianza
  - 13.2.2 Varianza de la regresión, de la pendiente y de la ordenada
  - 13.2.3 Comparación de la pendiente con un valor dado
- 13.3 Heterocedasticidad: factores de ponderación
- 13.4 Evaluación conjunta de los parámetros de regresión
- 13.5 Modelos polinomiales

### Capítulo 14. Calibración

- 14.1 La calibración en análisis instrumental
- 14.2 Límite de detección
  - 14.2.1 Falso positivo: estudio del blanco
  - 14.2.2 Falso negativo: estudio de las muestras
- 14.3 Interpolación de datos
  - 14.3.1 Predicción de observaciones: residuales homocedásticos
    - 14.3.1.1 Las dispersiones de muestras y patrones son iguales.
    - 14.3.1.2 La dispersión de muestras y patrones no es la misma.
  - 14.3.2 Predicción de observaciones: residuales heterocedásticos
- 14.4 Comprobación de un punto externo a la recta
  - 14.4.1 Comprobación de un punto aislado
  - 14.4.2 Comprobación de un punto promediado
- 14.5 Predicción en análisis químico. Interpolación inversa
- 14.6 Métodos de calibración
  - 14.6.1 Método de dos patrones
  - 14.6.2 Método de adición estándar
  - 14.6.3 Método de ajustes múltiples

### Capítulo 15. Regresión lineal múltiple

- 15.1 El modelo lineal
  - 15.1.1 Modelos univariantes
  - 15.1.2 Modelos multivariantes
- 15.2 Regresión lineal múltiple
  - 15.2.1 Ajuste de las observaciones
  - 15.2.2 Análisis de la varianza
  - 15.2.3 Coeficiente de correlación múltiple
- 15.3 Selección de las variables
  - 15.3.1 Estadísticos para los coeficientes

- 15.3.2 Coeficiente de determinación corregido
- 15.3.3 Modelización por pasos
- 15.4 Problemas en el ajuste del modelo
- 15.4.1 Análisis de los residuos
- 15.4.2 Multicolinealidad
- 15.5 Predicción en regresión lineal múltiple
- 15.6 Regresión lineal en absorciometría
- 15.6.1 Regresión lineal simple y regresión lineal múltiple
- 15.6.2 Regresión en componentes principales

## Capítulo 16. Análisis de series de tiempo

- 16.1 Procesos estocásticos y series de tiempo
- 16.1.1 Tipos de series de tiempo
- 16.1.2 Suavizado de series de tiempo
- 16.1.3 Movimientos de las series de tiempo
- 16.1.4 Análisis de series de tiempo
- 16.2 Modelos ARIMA
- 16.3 Componentes determinísticos
- 16.3.1 Etapa de integración: proceso estacionario
- 16.4 Componentes estocásticos
- 16.4.1 Autocorrelación
- 16.4.2 Proceso Auto-regresivo AR(p)
- 16.4.3 Proceso de Media Móvil MA(q)
- 16.4.4 Proceso auto-regresivo integrado de media móvil ARIMA (p,d,q)
- 16.5 Procesos estacionales
- 16.6 Identificación del modelo ARIMA
- 16.6.1 Modelización del componente determinístico
- 16.6.2 Modelización de los componentes estocásticos
- 16.7 Construcción del ARIMA
- 16.7.1 Estimación de los parámetros
- 16.7.2 Conformidad de los parámetros y comparación de modelos
- 16.7.3 Diagnóstico del modelo
- 16.7.4 Raíz unidad
- 16.8 Resolución de un problema

## Capítulo 17. El control en un laboratorio analítico

- 17.1 Diagramas de control
- 17.1.1 Diagrama de control de Shewhart
- 17.1.2 Diagrama de sumas acumuladas
- 17.1.3 Consideraciones analíticas
- 17.2 Ejercicios interlaboratorios
- 17.2.1 Ensayos de suficiencia
- 17.2.2 Detección de errores sistemáticos: diagramas de Youden
- 17.2.3 Ensayos de colaboración
- 17.2.4 Estimación y separación de varianzas

## Capítulo 18. Estadística del muestreo

- 18.1 El muestreo analítico
- 18.1.1 Errores de muestreo
- 18.1.2 Criterios estadísticos para la toma de muestra
- 18.1.3 Origen de la dispersión en el muestreo
- 18.2 Muestras reales
- 18.2.1 Materiales homogéneos y heterogéneos
- 18.2.2 Unidades de muestreo
- 18.2.3 Análisis en unidades de muestreo
- 18.2.4 Toma de muestra estratificada

Índice analítico