

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет



Рабочая программа дисциплины

Методы математической статистики в химии

по направлению подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль) подготовки:
«Химия»

Форма обучения
Очная

Квалификация
Бакалавр

Год приема
2022

Код дисциплины в учебном плане: Б1.В.07

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

 В.В. Шелковников

Председатель УМК

 В.В. Хасанов

Томск – 2022

1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

– ОПК-4. Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК-4.1. Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности;

ИОПК-4.2. Обрабатывает данные с использованием стандартных способов аппроксимации численных характеристик;

ИОПК-4.3. Интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений.

2. Задачи освоения дисциплины

– Получить базовые знания по статистической обработке результатов измерений, испытаний и анализов.

– Получить навыки обработки результатов с помощью автоматизированных программных комплексов.

– Приобрести умение проводить аттестацию методик выполнения измерений.

– Приобрести навыки оценки достоверности получаемых результатов по алгоритмам оценивания при проведении оперативного и статистического контроля.

– Познакомиться и уметь работать с нормативной документацией в области стандартизации и аккредитации испытательных лабораторий.

3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, является обязательной для изучения.

4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине

Семестр 3, зачет.

Семестр 4, зачет.

5. Входные требования для освоения дисциплины

Для успешного освоения дисциплины требуются компетенции, сформированные в ходе освоения образовательных программ предшествующего уровня образования.

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: неорганическая химия, аналитическая химия.

6. Язык реализации

Русский

7. Объем дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 з.е., 144 часа, из которых:

– лекции: 32 ч.;

– практические занятия: 32 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

8. Содержание дисциплины, структурированное по темам

Тема 1. Химическая метрология. Задачи методов математической статистики. Классификация ошибок измерений. Источники погрешностей. Рассматриваются основные задачи методов математической статистики. Роль русских ученых в развитии учения об измерениях. Источники погрешности различных методов анализа. Показатели качества измерений: точность, правильность, воспроизводимость, повторяемость.

Тема 2. Элементы теории вероятности и математической статистики. Основные понятия теории вероятности. Событие и его вероятность. Статистическая вероятность события. Основные теоремы теории вероятности. Сумма и произведение событий. Формула полной вероятности. Функция распределения: дифференциальная и интегральная. Статистические характеристики измерений. Математическое ожидание. Дисперсия: генеральная и выборочная. Ее свойства, закон сложения ошибок. Статистическое отклонение отдельного определения и среднего. Относительное стандартное отклонение. Приемы расчета среднего значения и дисперсии.

Тема 3. Теоретическое распределение случайных величин. Закон нормального распределения. Закон нормированного распределения. Доверительный интервал, доверительная вероятность.

Тема 4. Статистика линейной связи. Статистические методы проверки гипотез. Функция регрессии. Прямая регрессия. Постулаты регрессионного анализа. Проверка однородности дисперсий, воспроизводимости ординат измеряемой функции. Оценка параметров прямой и их погрешностей.

Тема 5. Метод наименьших квадратов. Оценка гипотезы линейности. Построение коридора ошибок для рассчитанной прямой. Сравнение двух калибровочных графиков. Сравнение параметров прямой с теоретически ожидаемыми значениями.

Тема 6. Обработка экспериментальных данных с использованием программного обеспечения MS Excel (статистика малых выборок). Статистическая обработка результатов анализа. Оценка равнозначности и правильности выполнения измерений, испытаний, анализов. Нахождение уравнения линейной регрессии, построение калибровочных графиков, расчет ошибок при определении коэффициентов линейной регрессии.

Тема 7. Статистика больших выборок. Показатели качества измерений методик испытаний, измерений и анализов. Аттестация методик выполнения измерений, испытаний и анализов. РМГ 61—2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности, методик количественного химического анализа. Методы оценки

Тема 8. Внутрилабораторный оперативный контроль. Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа. Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа. Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт. РМГ-76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Тема 9. Внедрение стандартизованных методик в лаборатории с учетом требований Р 50.2.060-2008.

Тема 10. Аккредитация испытательных лабораторий.

Тема 11. Межлабораторные сличительные испытания (МСИ)

Тема 12. Обработка экспериментальных данных с использованием программного обеспечения MS Excel (статистика больших выборок). Аттестация методик выполнения измерений. Оперативный контроль за достоверностью проводимых испытаний, измерений, анализов. Статистический контроль. Построение карт Шухарта.

9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости, выполнения теоретических и расчётных домашних заданий, сдачи отчетов по семинарским заданиям и фиксируется в форме контрольной точки в семестре.

- в начале изучения дисциплины, в 3 семестре студенты посещают лекции и выполняют практические задания по решению задач, занимаются СРС;

- первый семестр обучения (3 семестр) завершается зачетом, при этом учитываются результаты теоретических тестов и решения контрольных домашних задач;

- в 4 семестре студенты посещают лекции и выполняют практические задания по решению задач, занимаются СРС;

- 4 семестр завершается зачетом, при этом учитываются результаты теоретических тестов и решение контрольных домашних задач;

- для консультаций предусмотрены очные общения в аудитории.

10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Зачет проводится в письменной тестовой форме и включает десять вопросов. Структура билета соответствует компетентностной структуре дисциплины. Время подготовки 30 минут.

Зачет проставляется только при условии сдачи 4 отчетов по семинарским заданиям (домашнее решение задач). Домашние задания включают 4 задачи.

Две задачи теоретического характера предполагают синтетические ответы в развёрнутой форме, проверяющие ИОПК-4.1, ИОПК-4.2, ИОПК-4.3.

Две задачи практического характера предполагают синтетические ответы в развёрнутой форме, проверяющие ИОПК-4.1, ИОПК-4.2, ИОПК-4.3. Приводится анализ решения поставленных задач и краткая интерпретация полученных результатов.

Результаты промежуточной аттестации зависят и учитывают результаты текущего контроля (сдача отчетов по решению задач). Общее количество отчетов - 4. Максимальное количество баллов за отчёты – 20, минимальное зачётное количество баллов – 12. Теоретическое тестирование максимально оценивается в 10 баллов, минимально зачётный балл – 6 (60%). Максимальное количество баллов для промежуточной аттестации – 30, минимальное зачётное количество баллов – 18.

Примерный перечень теоретических тестовых вопросов:

1. Теоретическое распределение случайных величин. Закон нормального распределения. Закон нормированного распределения. Доверительный интервал, доверительная вероятность.

2. Метод наименьших квадратов. Оценка гипотезы линейности.

3. Аттестация методик выполнения измерений, испытаний и анализов. РМГ 61 – 2010. Государственная система обеспечения единства измерений Показатели точности, правильности, прецизионности, методик количественного химического анализа. Методы оценки

4. Нахождение уравнения линейной регрессии, построение калибровочных графиков, расчет ошибок при определении коэффициентов линейной регрессии.

5. О чем говорят приведенные данные при анализе карт Шухарта.:

1) Одна точка вышла за предел действия.

2) Девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии.

3) Шесть возрастающих или убывающих точек подряд.

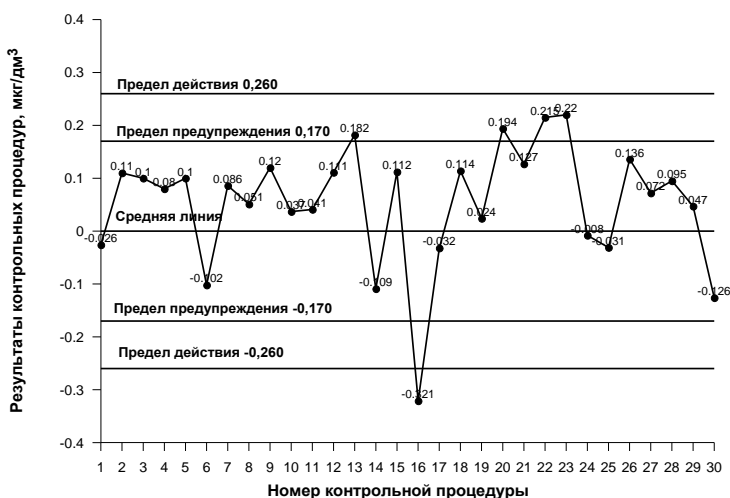
4) Две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения.

5) Четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения.

6) Восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все

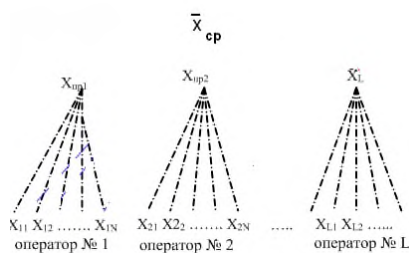
эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

6. Дайте оценку работы лаборатории в контролируемый период по предлагаемой карте Шухарта?



Примерный перечень практических тестовых вопросов:

1. Начертите графики, соответствующие двум линейным регрессиям: $y = a + bx$, $y = bx$ и сравните их между собой?
2. Что нужно знать для того, чтобы выбрать табличные значения для G – критерия?
3. Можно ли по F – критерию оценить равнозначность двух серий измерений?
4. β – это вероятность попадания случайной величины в заданный интервал или....?
5. Что является случайной величиной в нормированном распределении?
6. Как оценить пропорциональную систематическую погрешность, если у вас есть серия стандартных образцов?
7. Чему равна степень свободы f , в расчетах коэффициентов регрессии a и b ?
8. Какие меры надо предпринять – если обнаружена систематическая составляющая погрешности?
9. Начертите график, описывающий нормальное распределение случайной величины.
10. Что такое повторяемость и внутрिलाбораторная прецизионность, покажите на схеме, проведите соответствующие диагонали?



Примеры практических задач:

1. В образце воды определяли содержание свинца методом инверсионной вольтамперометрии. Получили следующую серию значений (мг/дм³): 1,4; 1,3; 1,5; 1,6; 1,4; 1,2; 1,7; 2,0; 1,3. Рассчитать среднее значение (\bar{x}) и доверительные границы (ϵ) для содержания свинца при доверительной вероятности (P) равной 95% и 99%.
2. В условиях воспроизводимости в 5 лабораториях проанализирован стандартный

- образец с концентрацией ($c = 1 \text{ мг/дм}^3$). Получены результаты: (1,4; 1,0; 0,8; 1,2;) мг/дм^3 . Определить: разброс результатов обусловлен наличием случайной составляющей погрешности либо присутствует систематическая погрешность? Если систематическая погрешность не значима на фоне случайного разброса провести статистическую обработку.
3. В условиях повторяемости двумя студентами выполнены две серии измерений и получены результаты. Серия 1: 0,091; 0,090; 0,091; 0,092; 0,090. Серия 2: 0,097; 0,094; 0,096; 0,095. Вторая серия измерений выполнена с использованием стандарта. Оценить правильность выполнения первой серии измерений.
 4. Даны результаты:
x : 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0
y : 2,0 2,6 3,3 3,8 4,5
Рассчитать коэффициенты регрессии и ошибки их определения. Построить прямую линейной регрессии $y = a + b x$
 5. В двух лабораториях проведен анализ одного и того же образца детских волос (10 лет) по разным методикам на содержание химических элементов. Результаты приведены в таблице 1. По оперативному контролю оценить достоверность проводимых анализов по погрешности в сравнении с арбитражной методикой. Арбитражной будем считать методику МУК 4.1.1482–03 МУК 4.1.1483–03. МУ 08-47/380 «Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра». г. Томск (аккредитованная лаборатория мониторинга окружающей среды (ЛМОС) МУК 4.1.1482—03 МУК 4.1.1483—03. «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» г. Москва (ИНВИТРО)

11. Учебно-методическое обеспечение

- а) Электронный учебный курс по дисциплине в электронном университете «Moodle» - <https://moodle.tsu.ru/enrol/index.php?id=30464>.
- б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине.
- в) План семинарских по дисциплине.
- г) Методические указания по организации самостоятельной работы студентов.

12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

- а) основная литература:
 - Отмахов В. И. Метрология количественного химического анализа (статистика малых выборок) (часть 1) Учебное пособие. Томск : РИО ТГУ, 2018. – 90 с.
 - Улахович Н. А. Математическая обработка результатов химического эксперимента : Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Метрология» Казань : Издательство Казанского (Приволжского) Федерального университета, 2010. – 200 с.
 - Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии Ростов-на-Дону: 2012. – 321 с.
 - Терещенко А. Г. Внутрилабораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы Томск : РИО ТПУ, 2012. – 200 с.

– Болотнюк В.А. Практикум и индивидуальные задания по математической статистике М. Директ-Медиа. 2012. – 200 с.

б) дополнительная литература:

– ГОСТ Р ИСО 5725.1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Госстандарт/России. – 2002.

– РМГ–61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений «Показатели точности, правильности, прецизионности, методик количественного химического анализа. Методы оценки» ФГУП "УНИИМ" г. Екатеринбург, 2010.

– РМГ–76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». ФГУП "УНИИМ" г. Екатеринбург, 2014.

– Р 50.2.060-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным ФГУП "УНИИМ" г. Екатеринбург, 2008.

– ИСО/МЭК17025-2017 Государственная система обеспечения единства измерений. Новые требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации – 2017.

в) ресурсы сети Интернет:

– Программа «Origin Pro 8» для статистической обработки результатов, рекомендации к использованию программы на сайте: <http://www.OriginLab.com>;

– Оригинальные программы «Add-noise-v1.0» и «Titr-v1.0» для обработки кривых титрования, созданные на кафедре доцентом Зарубиным А.Г.

Интернетресурсы: <http://www.msu.ru/libraries/http://www.intuit.ru/department/calculate/intro/mathmodel/> данный интернет источник – это сайт Интернет-Университета Информационных Технологий, на котором представлены материалы по Математическому моделированию, автор: Ю.В. Губарь.

13. Перечень информационных технологий

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

– Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);

– публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

– Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ – <http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>

– Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ – <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>

– ЭБС Лань – <http://e.lanbook.com/>

– ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>

– Образовательная платформа Юрайт – <https://urait.ru/>

– ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>

– ЭБС IPRbooks – <http://www.iprbookshop.ru/>

14. Материально-техническое обеспечение

Обучение по дисциплине «Методы математической статистики в химии» осуществляется на базе:

- лекционная аудитория, оснащенная оборудованием для демонстрации презентаций и слайдов (аудитории № 311 6-го учебного корпуса ТГУ);
- аудитория для проведения семинаров (№ 405, компьютерный класс 6-го учебного корпуса ТГУ).

15. Информация о разработчиках

Отмахов Владимир Ильич, д-р. техн. наук, профессор, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, профессор.