

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

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана

А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Методы математической статистики в химии

по направлению подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль) подготовки:

Химия

Форма обучения

Очная

Квалификация

Бакалавр

Год приема

2024

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

В.В. Шелковников

Председатель УМК

В.В. Шелковников

Томск – 2024

1. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

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. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

- расчётные задания;
- отчеты по семинарским заданиям;
- тестирование.

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости, выполнения теоретических и расчётных 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 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 задач;
- для консультаций предусмотрены очные общения в аудитории.

Примеры вопросов для тестирования тема 1 компетенции (ИОПК 4.1):

Тест 1

1. Что такое аккредитация, зачем она нужна?
2. Погрешность измерений составляет 5 отн.% точны ли эти измерения?
3. Что такое прецизионность? Дополните схему.



4. Чему равна вероятность достоверного события?
5. Что такое генеральное среднее и чем оно отличается от выборочного среднего?
6. Как правильно называется $\pm\Delta$: погрешность или расширенная неопределенность.

7. Чем отличаются нормальное распределение от нормированного?
8. Можно ли по Q-критерию оценить наличие систематической составляющей погрешности?
9. Что нужно знать для того, чтобы выбрать табличные значения для t-критерия?
10. Чему равна степень свободы f, в расчетах коэффициентов регрессии a и b?

Тест 2

1. Начертите графики соответствующие двум линейным регрессиях: $y = a + bx$, $y = bx$ 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 равноточность двух серий измерений?
4. β – это вероятность попадания случайной величины в заданный интервал или....?
5. Что является случайной величиной в нормированном распределении?
6. Напишите формулу для расчета погрешности для выборки.
7. Погрешность измерений составляет 50 отн.% точны ли эти измерения?
8. Какие меры надо предпринять – если обнаружена систематическая составляющая погрешности?
9. Какова на Ваш взгляд вероятность выигрыша в лотерею 1 млн \$?
10. Дополнить схему «+ или –».

Показатель				
Прецизионность	+	+		
Правильность	+	-		
Точность	+	-		

Примеры вопросов для тестирования тема 2 компетенции (ИОПК 4.1):

Тест 1

1. Что такое опорное значение в метрологии?
2. Какой показатель качества измерений при аттестации методики рассчитывается по данному алгоритму

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L}$$

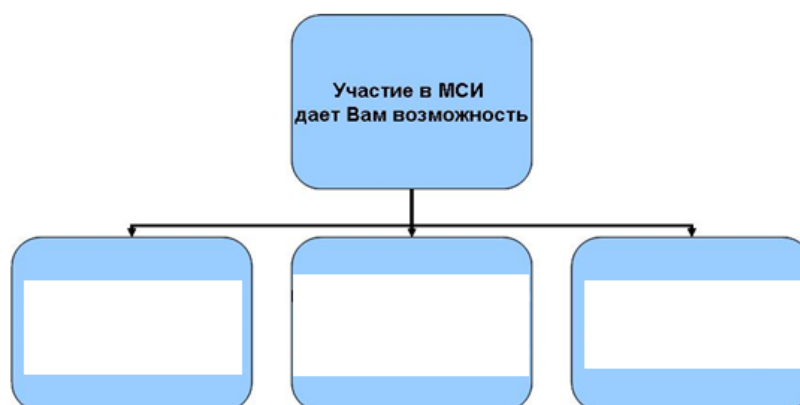
$$S_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{rm}^2}$$

$$\sigma_{Rm} \approx S_{Rm}$$

$$R_m = Q(P, 2) \sigma_{Rm}$$

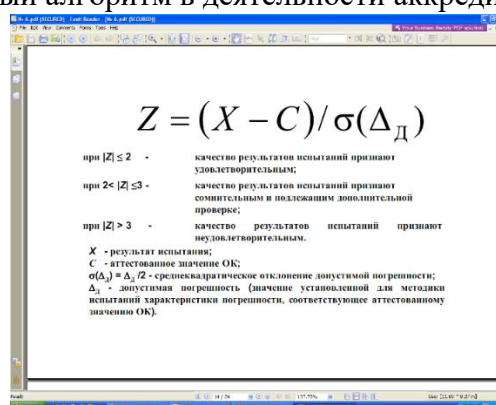
$$R_m = 2,77 \sigma_{Rm}$$

3. Перечислите показатели качества измерений рассчитываемые в результате метрологической аттестации по методике
4. Чем отличается предел воспроизводимости от предела внутрिलाбораторной прецизионности по методике?
5. В чем смысл федерального закона «Об обеспечении единства измерений»?
6. Какие объекты входят в «сферу государственного регулирования» в РФ (выборочно)?
7. Для чего необходимо было России вступать во Всемирную торговую организацию (ВТО)?
8. Зачем России необходимо было получить признание и вступить в международную организацию по аккредитации ILAC?
9. Можно ли по Нормативу РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа аттестовать методики?
10. Для чего проводится МСИ в аккредитованных лабораториях?



Тест 2

1. Где используется данный алгоритм в деятельности аккредитованных лабораторий?



2. Какой показатель качества измерений при аттестации методики рассчитываются по данному алгоритму?

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} \quad S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$$

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{cm}^2}{3}}} \quad \Theta_m = X_m - C_m$$

$$t_m \leq t_{\text{табл}} \quad \Theta_m = 0$$

3. Можно ли по Нормативу **РМГ-61-2010 ГСИ** - проводить оперативный и статистический контроль в аккредитованной лаборатории?
4. Что это за алгоритм, для чего он используется?

$$R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq R_\Lambda$$

5. Перечислите показатели качества измерений, которые необходимо определять при метрологической аттестации методики
6. В чем смысл федерального закона «Об обеспечении единства измерений»
7. Какие объекты входят в «сферу государственного регулирования» в РФ (выборочно)
8. Чем отличается обязательная сертификация от добровольной
9. Для чего необходимо было России вступать во Всемирную торговую организацию (ВТО)

Примеры задач для письменного контроля тема 3, 4 компетенции (ИОПК 4.2, ИОПК 4.3):

Задача № 1. В образце воды определяли содержание марганца в условиях воспроизводимости методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Получили следующую серию значений (мг/дм³): 1,0; 1,3; 1,4; 1,2; 1,7; 2,8; 1,3. Грубый результат оценить по - Q критерию. Рассчитать среднее значение ($\bar{x}$) и доверительные границы (ϵ) для содержания марганца при доверительной вероятности (P) равной 90%, 95% и 99%.

Задача № 2. В условиях повторяемости двумя аналитиками выполнены две серии измерений и получены результаты.

Серия 1: 0,91; 0,90; 0,91; 0,92; 0,90; 0,95; 1,5.

Серия 2: 0,97; 0,94; 0,96; 0,05; 1,0.

Вторая серия измерений выполнена с использованием стандарта.

1. Проверить наличие грубого результата по Q- критерию.
2. Оценить равноточность выборок по критерию Фишера.
2. Оценить правильность выполнения первой серии измерений по t- критерию.

Задача № 3. В условиях повторяемости проанализирован стандартный образец с концентрацией ($c = 1$ мг/дм³). Получены результаты: (1,4; 1,0; 0,8; 1,2; 2,0; 4,0) мг/дм³.

1. Оценить наличие грубого результата по Q- критерию. Если есть необходимость отбросить грубый результат;
2. Определить: разброс результатов обусловлен наличием случайной составляющей погрешности либо присутствует систематическая погрешность? (по t-критерию).

3. Если разброс обусловлен случайной составляющей и систематическая составляющая не значима на фоне случайного разброса - провести статобработку (рассчитать абсолютную и относительную погрешности).

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Зачет проводится в письменной тестовой форме и включает задачи теоретического и практического характера, Структура билета соответствует компетентностной структуре дисциплины. Время подготовки 45 минут.

Зачет проставляется только при условии сдачи 8 отчетов по семинарским заданиям (решение задач) и положительного результата по теоретическому тестированию.

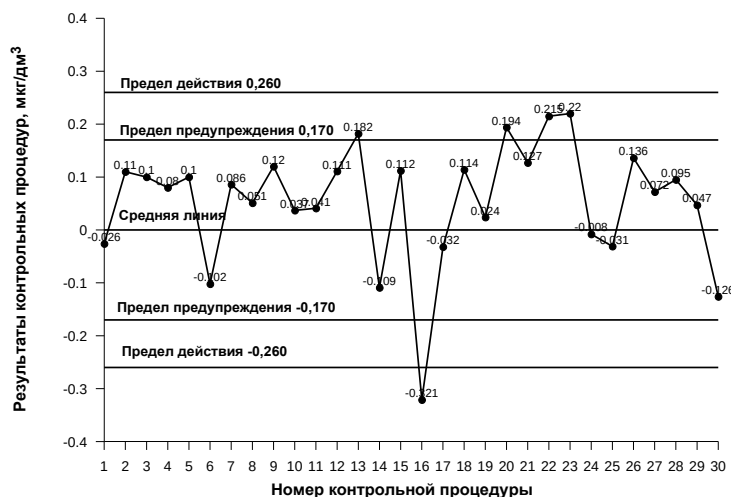
Две задачи теоретического характера предполагают синтетические ответы в развёрнутой форме, проверяющие ИОПК 4.1

Две задачи практического характера предполагают синтетические ответы в развёрнутой форме, проверяющие 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) и положительные результаты теоретического тестирования. Общее количество отчетов – 8 в каждом семестре. 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.

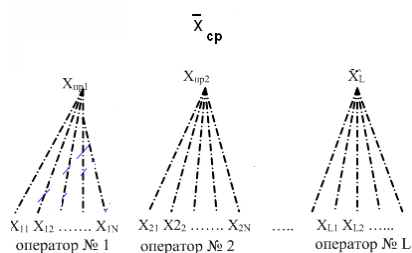
Примерный перечень теоретических тестовых вопросов:

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:

11. Начертите графики, соответствующие двум линейным регрессиям: $y = a + bx$, $y = bx$ и сравните их между собой?
12. Что нужно знать для того, чтобы выбрать табличные значения для G – критерия?
13. Можно ли по F -критерию оценить равнозначность двух серий измерений?
14. β – это вероятность попадания случайной величины в заданный интервал или....?
15. Что является случайной величиной в нормированном распределении?
16. Как оценить пропорциональную систематическую погрешность, если у вас есть серия стандартных образцов?
17. Чему равна степень свободы f , в расчетах коэффициентов регрессии a и b ?
18. Какие меры надо предпринять – если обнаружена систематическая составляющая погрешности?
19. Начертите график, описывающий нормальное распределение случайной величины.
20. Что такое повторяемость и внутрилабораторная 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 ($c = 1$ мг/дм³). Получены результаты: (1,4; 1,0; 0,8; 1,2;) мг/дм³. 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 (ЛИМОС)
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)

Информация о разработчиках

Отмахов Владимир Ильич, докт. хим. наук, профессор, кафедра аналитической химии химического факультета ТГУ, профессор.