

**Програма на упражненията по
Метрология и Статистика в Химията
Университетска Химия, IV курс, задочно
2006 – 2007**

Модул 1

1. Случайни величини - дискретни и непрекъснати случайни величини

Задача 1. Аналитик взема проба от водите на река Марица и я анализира по отношение на Pb. Дайте примери за случайна величина и събитие в контекста на замърсяване на водите с Pb.

Задача 2. Измерват се промилите на алкохол в кръвта на шофьор. Дайте примери за случайни величини и събития в контекста на шофиране в нетрезво състояние.

2. Равномерно разпределение. Плътност и функция на разпределение.

Задача 3. Случайната величина X е равномерно разпределена в интервала $[1, 3]$. Да се определят вероятностите $P(X < 0.5)$, $P(X > 1.5)$, $P(0 < X < 2)$, $P(1.7 < X < 2.7)$; математическото очакване $M(X)$ и дисперсията $D(X)$. Да се намери интервалът $(-1, k)$, в който величината ще заема стойности с вероятност 0.8, 0.9. Да се намери интервалът $(M(X) - p, M(X) + p)$, в който величината ще заема стойности с вероятност 0.7, 0.8, 0.99.

3. Нормално разпределение. Аналитичен и графичен вид на плътността на разпределение $p(X)$. Параметри на разпределението – μ , σ (μ е реално число, $\sigma > 0$). Графичен вид на функцията на разпределение $F(X)$ – връзка с понятието вероятност.

4. Стандартно нормално разпределение – частен случай на нормалното разпределение при $\mu = 0$ и $\sigma = 1$. Графичен вид на плътността и функцията на стандартното нормално разпределение. Придобиване на умения за работа с интегралната таблица на Лаплас.

Задача 4. Нека X е нормална стандартно разпределена случайна величина:

$X \rightarrow N(\mu = 0; \sigma^2 = 1^2)$. Да се намери каква е вероятността $X < 0$; $X < 2,00$; $X < 1,54$; $X < 2,27$; $X < 0,83$.

• Преминване от нормално в стандартно нормално разпределение: $z = (X - \mu) / \sigma$, z - трансформация.

Задача 5. pH на отпадна промишлена вода е нормално разпределена случайна величина:

$pH \rightarrow N(\mu = 3,44; \sigma^2 = 0,5^2)$.

Да се намери каква е вероятността $pH < 3.67$; $pH < 3,44$; $pH < 4,25$

- Варианти за изчисляване на вероятност

NB! – винаги първо се преминава към стандартно разпределена случайна величина (z-трансформация).

За всички случаи като пример се взема случайната величина (pH) от зад.1:

$$pH \rightarrow N(\mu = 3,44; \sigma^2 = 0,5^2)$$

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1сл. $P(z < a)$, $a > 0$ (частен случай за $a = 0$) | Пример: $P(pH < 3.67) = ?$ |
| 2сл. $P(z > a)$ | Пример: $P(pH > 3.67) = ?$ |
| 3сл. $P(z < -b)$ | Пример: $P(pH < 3.12) = ?$ |
| 4сл. $P(-b < z < b)$ т.е. симетричен интервал | Пример: $P(2.88 < pH < 4.00) = ?$ |
| 5сл. $P(a < z < b)$; $a, b > 0$ | Пример: $P(3.75 < pH < 4.25) = ?$ |
| 6сл. $P(-a < z < b)$ | Пример: $P(2.20 < pH < 3.95) = ?$ |
| 7сл. $P(-a < z < -b)$ | Пример: $P(2.35 < pH < 3.10) = ?$ |

Задача 6. (продължение от зад. 1) Известно е, че вероятността да се изпусне отпадна вода с pH над регламентирана норма (ПДК) от промишленото предприятие е 0,24 %. Определете pH, съответстващо на ПДК.

Задача 7. (продължение от зад. 1) Определете границите на симетричния интервал около математическото очакване, в който със статистическа сигурност 99,45 % ще попада всяко едно измерване на стойността на pH?

5. Статистически оценки на математическото очакване и дисперсията - средна стойност и стандартно отклонение. Значещи цифри на аналитичните резултати.

- Генерална съвокупност. Извадка от генералната съвокупност. Средна стойност и стандартно отклонение – неизместеност и състоятелност на статистическите оценки

Задача 8. На таблицата са представени резултатите за концентрацията на Fe в **ЕДНА И СЪЩА ПРОБА** питейна вода, получени при реализирането на пет серии от по седем измервания. Изчислете средните стойности и стандартните отклонения за всяка серия.

Съдържание на Fe в питейна вода, mg/l				
Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4	Серия 5
6.23	6.29	6.17	6.17	6.15
6.20	6.14	6.17	6.09	6.09
6.28	6.36	6.24	6.40	6.27
6.21	6.34	6.20	6.16	6.21
6.25	6.24	6.23	6.30	6.46
6.07	6.39	6.24	6.19	6.23

6.05	6.43	6.24	6.25	6.25
------	------	------	------	------

6. *Значещи цифри на аналитичните резултати – аритметични действия събиране и изваждане. Правило '1/4 S'.*

Задача 9. Като използвате правилото '1/4 S' представете следните резултати с коректния брой значещи цифри:

'Сурови' резултати		Резултати, съгласно правилото '1/4 S'			
\bar{X}	S	$\frac{1}{4} S$	'закръглена' $\frac{1}{4} S$	\bar{X}	S
4,3758 °C	0,1637 °C				
167,32 mg/l	10,25 mg/l				
9864 mm	967 mm				
55,64 ml	0,243 ml				
18,34672 g	0,00130 g				

Модул 2

1. t-разпределение – работа с таблици

- **NB!** Интегралните граници, съответстващи на дадена вероятност, зависят от броя на степените свобода $f = N-1$

Задача 1. Определете каква е вероятността, съответстваща на посочените интервали за t-разпределение с 9 степени на свобода:

$$P(t_9 < 2,26); P(1,23 < t_9 < 1,83); P(-2,82 < t_9 < 2,82).$$

2. Изчисляване на доверителният интервал на серия от резултати:

$$\bar{X} - \frac{t_{(f, \alpha)} \cdot S}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq \bar{X} + \frac{t_{(f, \alpha)} \cdot S}{\sqrt{N}}$$

- **NB!** Големината на доверителният интервал намалява при намаляване на стандартното отклонение, нарастване на броя на измерванията, увеличение на нивото на значимост α (респективно намаляване на статистическата сигурност P).

Задача 2. Изчислете доверителните интервали на следните серии от измервания:

- а) При ниво на значимост $\alpha = 0,05$ или 5% (респективно $P = 0,95$ или 95%)

Съдържание на Fe в питейна вода, mg/l				
6,29	6,14	6,36	6,34	6,24

- б) При ниво на значимост $\alpha = 0,05$ или 5% (респективно $P = 0,95$ или 95%)

Съдържание на Fe в питейна вода, mg/l									
6,29	6,14	6,36	6,34	6,24	6,39	6,43	6,33	6,25	6,17

- в) Използвайте данните от подусловие б) и изчислете доверителният интервал при ниво на значимост $\alpha = 0,01$ или 1% (респективно $P = 0,99$ или 99%)

3. Границата на откриване и определяне на сигнала. Отношение сигнал-шум (S/N). Относително стандартно отклонение (RSD).

Задача 3. (Учебник стр. 83, Пример 4) На атомно-емисионен спектрометър са анализирани проба, съдържаща 2 mg/l Pb и 2 mg/l Cd и празна проба (p-p на HNO₃). Получени са следните резултати в единици интензитет:

Празна проба		
	Интензитет, I	Стандартно отклонение, s
Pb	171,6	8,9 ед. I
Cd	120,0	2,5 ед. I

Проба, съдържаща 2 mg/L Pb и Cd		
	Интензитет, I	Стандартно отклонение, s
Pb	317,0	7,3 ед. I
Cd	1351	14,1 ед. I

Да се определи границата на откриване и границата на определяне на сигнала за Pb и Cd.

- Отношението сигнал-шум (S/N – *Signal/Noise*)
- Относително стандартно отклонение (RSD – *Relative Standard Deviation*)
- Повишаване на отношението сигнал-шум

Задача 4. Какво трябва да бъде отношението S/N, ако експериментаторът желае да постигне RSD% = 0,5%.

Задача 5. При условия на инструментална повтаряемост са проведени 10 измервания на концентрацията на Pb в питейна вода чрез ICP-MS, като определената средна стойност е 0,051 mg/L:

а) ако стандартното отклонение на серията от измервания е 0,004 mg/L, определете доверителният интервал, който със статистическа сигурност 95% препокрива истинската стойност на концентрацията на Pb в питейната вода

б) Изчислете относителното стандартно отклонение при определянето на концентрацията на Pb

в) ако е зададен доверителният интервал (0,051 ± 0,011) mg/L при P = 95%, изчислете какво трябва да бъде стандартното отклонение и относителното стандартно отклонение на серията от измервания

Задача 6. Чрез хроматографски метод е изследвана кръвна проба на тежкоатлет спечелил златен медал на Олимпиядата в Атина през 2004 г. за съдържание на фурантрил (пробата е взета непосредствено след състезанието). В резултат на анализа е получен сигнал 38 ед. площ. Трябва ли да бъде отнет олимпийския медал на тежкоатлета като се има предвид, че при анализа на празна проба (кръв без съдържание на фурантрил) е получен сигнал 10 ед. площ?

4. Корелация и регресия

- Коефициент на корелация. Статистическа оценка на коефициента на корелация.
- Регресионен анализ – функцията, описваща зависимостта между две или повече величини се нарича **линия на регресия** (ВНИМАНИЕ – понятията линия и права, съдържат различен смисъл) или само **регресия**
- Метод на най-малките квадрати – статистически оценки на параметрите на математичния модел; получаване на линия на регресия

Задача 7. За калибриране на атомно-абсорбционен апарат, с цел последващо определяне на концентрацията на Fe в отпадна вода, са измерени сигналите за следните стандартни разтвори:

Стандартен разтвор	Сигнал, А ед.
St 0	0,000
St 1 (1mg/L)	0,091
St 2 (2mg/L)	0,185
St 3 (4mg/L)	0,370
St 4 (10mg/L)	0,756

- а) Изчислете коефициента на корелация между концентрацията на стандартните разтвори и получения сигнал в абсорбционни единици
б) Определете уравнението на калибровъчната права (регресионна права)

Модул 3

1. Калибриране в химията. Калибровъчна крива. Линеен динамичен интервал и работна област. Границата на откриване и определяне на измерваната величина.

- Калибрация
- понятие за стандарт (еталон)
- калибровъчна крива (линия) \neq калибровъчна права
- чувствителност (връзка с граница на откриване и определяне)
- линеен динамичен интервал и работна област на метода

Задача 1. За калибриране на атомно-абсорбционен апарат, с цел последващо определяне на концентрацията на Fe в отпадна вода, са измерени сигналите за следните стандартни разтвори:

Стандартен разтвор	Сигнал, А ед.
St 0	0,000
St 1 (1mg/L)	0,091
St 2 (2mg/L)	0,185
St 3 (4mg/L)	0,370
St 4 (10mg/L)	0,756

Определете концентрациите на Fe в проби от отпадна вода, ако за всяка проба са получени следните абсорбционни сигнали:

Проба	Сигнал, А ед.	RSD %
Празна проба	0,000	-
Проба 1	0,214	1,4
Проба 2	0,152	1,3
Проба 3	0,070	15,7
Проба 4	0,450	0,7

Задача 2. При атомно-абсорбционно определяне на Ca в минерална вода, чрез калибриране е установена следната функционална зависимост: $A = 0,126 \cdot C + 0,015$ (концентрация на най-високия стандарт – 5 mg/L). Определете границата на откриване и определяне на метода ако за празната проба е измерен сигнала 0,009 и е отчетено стандартно отклонение 0,007. Определете концентрацията на Ca в неизвестни проби ако получените за тях сигнали в абсорбционни единици са – 0,256; 0,307; 0,470.

2. Видове грешки при химичния експеримент – оценка. Метод на стандартната добавка. Метод на вътрешния стандарт

- Матрични ефекти – адитивно (постоянно) пречене и мултипликативно (променливо) пречене
- Методът на стандартната добавка отчита **мултипликативно пречене** и е **неприложим** при наличие на **адитивно пречене**

Задача 3. Пред аналитик поставят задача да определи съдържанието на Zn в отпадна промишлена вода и дънна утайка от промишлен изходен канал. Аналитикът решава да използва FAAS и чрез серия от водни стандартни разтвори установява зависимостта между абсорбцията и концентрацията: $A = 0,044 \cdot C$ (най-висок стандарт – 15 mg/L). За водната проба (без разреждане) аналитикът измерва абсорбционен сигнал – 0,198 A ед., а за пробата получена след разтварянето на утайката – 0,172 A ед. (DF=25). За да се убеди, че анализът не е обект на мултипликативно матрично пречене, аналитикът прави серия от стандартни добавки на Zn към двете проби както следва:

	Водна проба					Утайка				
Добавка на Zn: μg прибавени за ml	0	2,5	5	7,5	10	0	2,5	5	7,5	10
Сигнал, A ед. (n=5)	0,198	0,308	0,418	0,528	0,638	0,172	0,242	0,312	0,382	0,452

Направете оценка дали се наблюдават мултипликативни пречения и определете концентрацията на Zn в двете проби.

3. Изчисляване на бюджет на неопределеност

- Припомняне на дефинициите за неопределеност **стандартна (тип А и В), комбинирана и разширена**
- Преизчисляване на интервали в стандартна неопределеност

Задача 4. Определете комбинираната стандартна неопределеност на обема (H_2O) в стъклена мерителна колба от 100 ml ако:

- В сертификата на колбата е посочено: $100 \pm 0,2$ ml при 20°C (приема се триъгълно разпределение)
- Температурата в лабораторията е в интервала $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Коефициентът на температурно разширение на водата е $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; температурното разширение на стъклото може да се пренебрегне (приема се правоъгълно разпределение на обема в температурния интервал).

При 5 паралелни запълвания на колбата с дестилирана вода и тегловно отчитане е получено стандартно отклонение 0,04 ml

Задача 5. За приготвянето на работен стандартен разтвор на Zn с концентрация 10 mg/L е отпипетиран 1 ml от търговски стандартен разтвор на Zn (1000 mg/L) и е прехвърлен количествено в мерителна колба от 100 ml. Колбата е запълнена до марката с дестилирана вода. Определете комбинираната стандартна неопределеност на концентрацията на работния стандартен разтвор на Zn, ако:

- в сертификата на търговския стандартен разтвор на Zn е зададено: 1000 ± 2 mg/L (приема се правоъгълно разпределение)
- стандартната неопределеност на отпипетирания обем е 0,005 ml

От задача 4. се получава стандартна неопределеност на обема на мерителната колба.

Задача 6. Определено е съдържанието на Ca в проба от мъх и резултатът е представен със своята разширена неопределеност:

$$(3450 \pm 310)\mu\text{g/g, при } k = 2$$

Определете комбинираната неопределеност и относителната комбинирана неопределеност на представения резултат.