

Програма на упражненията по Метрология и Статистика в Химията Университетска Химия, II курс, редовно, 2006 – 2007

Упражнение 1 – Въведение, основни понятия – случайна величина, опит, събитие, вероятност. Относителна честота на поява и емпирична функция на разпределение на случайна величина.

1. Дефиниране на понятията – **Опит** (експеримент, измерване), **Събитие**, **Вероятност**

2. Случайна величина - дефиниции за 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. Измерва се нивото на река Дунав. Дайте примери за случайни величини и събития в контекста на опасност за преминаване на корабите.

Задача 3. Измерват се промилите на алкохол в кръвта на шофьор. Дайте примери за случайни величини и събития в контекста на шофиране в нетрезво състояние.

3. Построяване на хистограма (не нормирани и нормирани стълбове) и емпирична функция на разпределение на случайната величина 'ръст на студентите в семинарната зала'. Изясняване на понятието **относителна честота на поява**. Връзка между емпиричната функция на разпределение и вероятност.

Задача 4. Да се определи математическото очакване и дисперсията на величината точки на хвърленото зарче (условието се решава в упр.2). Да се построи плътността на разпределението и функцията на разпределението.

Задача 5. Да се определи математическото очакване и дисперсията на величината сума от точките на две хвърлени зарчета (условието се решава в упр.2). Да се построи плътността на разпределението и функцията на разпределението.

Упражнение 2 – Математическо очакване и дисперсия на случайна величина - свойства. Равномерно разпределение.

1. Математическо очакване и дисперсия – дефиниционни формули за дискретни и непрекъснатата случайни величини. Физически смисъл.

2. Свойства на математическото очакване и дисперсията. Доказателство на свойството: $D(C.X) = C^2.D(X)$.

Задача 1. Да се определят математическото очакване и дисперсията на величината $Z = \frac{X - M(X)}{\sqrt{D(X)}}$.

Задача 2. Определяне на $M(X)$ и $D(X)$ за дискретните случайни величини – точки на едно хвърлено зарче и сума от точките на две хвърлени зарчета (условия от зад.4 и зад.5, упр.1).

3. Равномерно разпределение

- аналитичен и графичен вид на плътността на равномерното разпределение
- извеждане на израза $p(X) = 1/(b-a)$, където **a** и **b** са интервалните граници на равномерното разпределение (**b** е горната граница).
- Построяване на функцията на разпределение. Връзка на функцията на разпределение с понятието вероятност.
- Извеждане на аналитичният израз за функцията на разпределение в инт. $[a,b]$: $F(X) = (X-a)/(b-a)$

4. Връзка и съпоставка между плътността и функцията на разпределение

Задача 3. Намерете математическото очакване и дисперсията на равномерното разпределение.

Упражнение 3 - Нормално и стандартно разпределение. Плътност и функция на разпределение. Интеграл на Лаплас, z-трансформация.

Задача 1. 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.

1. 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.

2. 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 2. Нека X е нормална стандартно разпределена случайна величина:

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

3. Преминаване от нормално в стандартно нормално разпределение: $z = (X - \mu)/\sigma$, z - трансформация. Цел на преобразуването – използване на интегралната таблица на Лаплас.

Задача 3. Случайната величина X е нормално разпределена:

$X \rightarrow N(\mu = 3; \sigma^2 = 9)$. Да се определят вероятностите $P(X < 6)$, $P(X > 6)$, $P(4 < X < 6)$, $P(2 < X < 4)$.

Задача 4. Случайната величина X е нормално разпределена:

$X \rightarrow N(\mu = 3; \sigma^2 = 81)$. Да се определят вероятностите $P(X < 6)$, $P(X > 6)$, $P(4 < X < 6)$, $P(2 < X < 4)$.

Задача 5. Случайната величина X е нормално разпределена:

$X \rightarrow N(\mu = 1; \sigma^2 = 9)$. Да се определят вероятностите $P(X < 4)$, $P(X > 4)$, $P(2 < X < 4)$, $P(0 < X < 2)$.

Упражнение 4 – Определяне на квантили и статистическа сигурност чрез таблицата за Интеграла на Лаплас или с помощта на EXCEL.

Задача 1. рН на отпадна промишлена вода е нормално разпределена случайна величина:

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

Да се намери каква е вероятността:

- a) $P(\text{pH} < 3.67) = ?$; $P(\text{pH} < 3,44) = ?$; $P(\text{pH} < 4,25) = ?$ [1сл. $P(z < a)$, $a > 0$]
- b) $P(\text{pH} > 3.67) = ?$ [2сл. $P(z > a)$]
- c) $P(\text{pH} < 3.12) = ?$ [3сл. $P(z < -b)$]
- d) $P(2.88 < \text{pH} < 4.00) = ?$ [4сл. $P(-b < z < b)$ т.е. симетричен интервал право μ]
- e) $P(3.75 < \text{pH} < 4.25) = ?$ [5сл. $P(a < z < b)$; $a, b > 0$]
- f) $P(2.20 < \text{pH} < 3.95) = ?$ [6сл. $P(-a < z < b)$]
- g) $P(2.35 < \text{pH} < 3.10) = ?$ [7сл. $P(-a < z < -b)$]

Задача 2. (продължение от зад. 1) Известно е, че вероятността да се изпусне отпадна вода с рН над регламентирана норма (ПДК) от промишленото предприятие е 0,24 %. Определете рН, съответстващо на ПДК.

Задача 3. (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 рН?

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

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

Задача 1. На групи от 2-3 човека направете 5 паралелни измервания на рН на чешмяна (или минерална) вода с помощта на рН-метър. Определете средната стойност и стандартното отклонение на получените от вас резултати.

Задача 2. На таблицата са представени резултатите за концентрацията на Fe в **ЕДНА И СЪЩА ПРОБА** питейна вода, получени при реализирането на десет серии от по десет 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	Серия 6	Серия 7	Серия 8	Серия 9	Серия 10
6.23	6.29	6.17	6.17	6.15	6.29	6.31	6.02	6.33	6.24
6.20	6.14	6.17	6.09	6.09	6.22	6.26	6.09	6.15	6.32
6.28	6.36	6.24	6.40	6.27	6.19	6.36	6.24	6.12	6.16
6.21	6.34	6.20	6.16	6.21	6.20	6.10	6.36	6.21	6.32
6.25	6.24	6.23	6.30	6.46	6.36	6.31	6.31	6.34	6.24
6.07	6.39	6.24	6.19	6.23	6.23	6.24	6.29	6.30	6.15
6.05	6.43	6.24	6.25	6.25	6.34	6.26	6.33	6.44	6.17
6.26	6.33	6.35	6.28	6.18	6.14	6.13	6.30	6.27	6.15
6.25	6.25	6.40	6.32	6.20	6.29	6.30	6.37	6.36	6.13
6.30	6.17	6.30	6.27	6.03	6.39	6.22	6.11	6.19	6.15

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

Задача 3. 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				

Упражнение 6 - t-разпределение. Изчисляване на доверителен интервал. Подготовка за семестриален колоквиум

1. t-разпределение – работа с таблици

NB! Интегралните граници зависят от броя на степените свобода $f = N-1$

Задача 1. Случайната величина X е t_9 разпределена. Да се определят вероятностите: $P(X < 2,26)$; $P(1,23 < X < 1,83)$; $P(-2,82 < X < 2,82)$.

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. Подготовка за семестриален колоквиум

Задача 3. Съдържанието на алкохол в промили в кръвта на шофьор е нормално разпределена случайна величина: $x \rightarrow N(\mu = 1,43; \sigma^2 = 0,17^2)$, определете:

а) вероятността случайната величина да заема стойности по-малки от 0,50 ‰

б) вероятността случайната величина да заема стойности в интервала (1,00 ‰; 2,50 ‰)

в) граница a ‰, за която $P(x < a) = 0,9306$

Упражнение 7 - КОЛОКВИУМ

Упражнение 8 – Статистически хипотези. Сравняване на резултатите, получени от два алтернативни аналитични метода. Междулабораторни сравнения (тестове за пригодност).

1. Същност на статистическите хипотези.

2. Алгоритъм за проверка на статистическа хипотеза.

Задача 1. Използвайте F-кр., за да определите дали при $P = 0,95$ дисперсиите на две серии от измервания на една случайна величина са статистически различни.

а) $S_1=0,67; N_1=12$
 $S_2=0,35; N_2=9$

б) $S_1=0,67; N_1=12$
 $S_2=0,42; N_2=9$

Задача 2. Измерете 5 пъти на електронна везна 5 ml вода дозирани с резил пипета.

а) Проверете дали с помощ на пипетата сте дозирали обем статистически различим от 5 ml

б) Проверете дали резултатите получени от различни групи студенти се различават статистически

3. Сравняване на резултатите, получени от два алтернативни аналитични метода.

Задача 3. (учебник, стр. 60, Пример 2) Дипломант от катедра Аналитична химия решава да провери дали съществува статистическа разлика между резултатите получени от разработен от него спектрофотометричен метод за определяне на Cu (II) и референтен пламъков атомно-абсорбционен (FAAS) метод. Средните стойности и стандартните отклонения, получени от двата метода (в mg/l) са представени на следната таблица:

Метод	Бр. изм.	\bar{X} (mg/l)	S (mg/l)
Спектрофотометричен	6	5,12	0,25
FAAS	5	4,93	0,08

Да се определи дали новия спектрофотометричен метод може да бъде използван за аналитични цели.

4. Междулабораторни сравнения (тестове за пригодност). Съвременни представи за сравняване на резултатите, получени при междулабораторни сравнения (z-score; E_n -score).

Упражнение 9 – Сигнал и Шум. Модел на границата на откриване. Отношение сигнал-шум (S/N). Относително стандартно отклонение (RSD).

1. Модел на границата на откриване

Задача 1. (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	172	9
Cd	120	3

Проба, съдържаща 2 mg/L Pb и Cd		
	Интензитет, I	Стандартно отклонение, s
Pb	317	7
Cd	1351	14

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

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

Задача 2. Какво трябва да бъде отношението S/N, ако експериментаторът желае да постигне RSD% = 0,5%.

Задача 3. 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 4. 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?

Упражнение 10 - Корелация и регресия. Коефициент на корелация - статистическа оценка. Регресионен анализ. Метод на най-малките квадрати – статистически оценки на параметрите на математичния модел.

1. Коефициент на корелация. Статистическа оценка на коефициента на корелация.
2. 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**
3. Метод на най-малките квадрати – статистически оценки на параметрите на математичния модел; получаване на линия на регресия

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	0,007
St 1 (1mg/L)	0,098
St 2 (2mg/L)	0,192
St 3 (4mg/L)	0,377
St 4 (10mg/L)	0,763

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

Упражнение 11 – Калибриране в химията. Калибровъчна крива. Линеен динамичен интервал и работна област

1. 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	Среден сигнал, А ед.
St 0	0,007
St 1 (1mg/L)	0,098
St 2 (2mg/L)	0,192
St 3 (4mg/L)	0,377
St 4 (10mg/L)	0,763

След измерването на сигналите за стандартните разтвори атомно-абсорбционният апарат е нулиран спрямо St 0. Определете концентрациите на Fe в проби от отпадна вода, ако за всяка проба са получени следните абсорбционни сигнали:

Проба	Среден 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.

**Упражнение 12 - Видове грешки при химичния експеримент – оценка.
Метод на стандартната добавка. Метод на вътрешния стандарт**

1. Матрични ефекти – адитивно (постоянно) пречене и мултипликативно (променливо) пречене
2. Методът на стандартната добавка и Метода на Вътрешния Стандарт отчитат **мултипликативно пречене** и са неприложими при наличие на **адитивно пречене**

Задача 1. Необходимо е да бъде определено съдържанието на Pb в проба от домашно приготвена лютеница. След разтварянето на пробата (DF=25) тя е подложена на оптико-емисионен анализ с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) като е избрана линия за Pb – 217,00 nm. В качеството на елемент кандидат за вътрешен стандарт е избран Y (371,02 nm). Получени са следните експериментални данни:

Проба	Среден сигнал, ед. I (n=5)	
	Pb (217,00nm)	Y (371,02 nm)
St 0	0	872657
St 100 ppb	168	871801
St 250 ppb	455	872956
St 500 ppb	937	859509
St 1000 ppb	1881	855567
St 5000 ppb	9105	826925
Blank	32	824727
p-p Лютеница	413	718770
p-p Лютеница + 500 ppb	1154	722254
p-p Лютеница + 1000 ppb	1869	714984
p-p Лютеница + 1500 ppb	2602	714262

Да се определи дали се наблюдава неспектрално (мултипликативно) матрично пречене? Да се прецени дали Y е подходящ вътрешен стандарт? Да се определи съдържанието на Pb в пробата от лютеница.

Задача 2. 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, А 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 мултипликативно пречене и определете концентрацията на Zn в двете проби.

Упражнение 13 - Изчисляване на бюджет на неопределеност

1. Припомняне на дефинициите за неопределеност
стандартна (тип А и В),
комбинирана
и разширена

2. Преизчисляване на интервали в стандартна неопределеност

Задача 1. Изчисляване на комбинираната неопределеност на обема на мерителни колби и пипети.

Задача 2. Изчисляване на комбинираната неопределеност на приготвен в лабораторията работен стандартен разтвор.

Задача 3. Съдържанието на Mn в паста за зъби е представено със следния доверителен интервал: $(1,34 \pm 0,07)\mu\text{g/g}$. Определете стандартното отклонение, относителното стандартно отклонение на представения резултат и посочете стандартната неопределеност на повторемостта на резултата.

Упражнение 14 - Подготовка за семестриален изпит.

Задача 1. При условия на инструментална повторяемост чрез FAAS е определена концентрацията на Ag в руда и е получена следната поредица от данни:

Концентрация на Ag в руда, mg/g				
50,25	49,75	50,05	49,15	49,50

а) Определете средната стойност, стандартното отклонение и относителното стандартно отклонение на представените резултати

б) Представете доверителния интервал на резултатите

в) Действителната стойност на съдържанието на Ag в руда е 50 mg/g. Проверете хипотезата за равенство на получения резултат с посочената стойност.

Задача 2. Концентрацията на Pb в проба от човешка кръв е представена със следния доверителен интервал: (57 ± 4) $\mu\text{g/l}$ при $P=95\%$ и бр. на измерванията – 7. Определете стандартното отклонение, относителното стандартно отклонение на представения резултат и посочете стандартната неопределеност на повторяемостта на резултата.

Задача 3. При атомно-абсорбционно определяне на Ca в минерална вода след калибриране е установена следната функционална зависимост между абсорбция (A ед.) и концентрация (mg/L): $A = 0,044 \cdot C + 0,004$ (концентрацията на най-високия стандарт – 10 mg/L). Определете границата на откриване и определяне на метода ако за празна проба е измерен сигнал 0,011 A ед. и е отчетено стандартно отклонение 0,005 A ед. Определете концентрацията на Ca в неизвестни проби ако получените за тях сигнали в абсорбционни единици са – 0,222; 0,353; 0,425.

Как бихте оценили наличието на мултипликативно пречене? Как бихте оценили наличието на адитивно пречене? Как бихте постъпили, ако сигнала за неизвестна проба е над този за най-високия стандарт?