

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

Статистические методы планирования эксперимента в химии

по направлению подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль) подготовки:

Фундаментальная и прикладная химия веществ и материалов

Форма обучения

Очная

Квалификация

Магистр

Год приема

2024

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

А. С. Князев

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-2 Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.

ПК-1 Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских и/или производственных задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией наук.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК 2.1 Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их

ИОПК 2.2 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук

ИПК 1.2 Выбирает экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи, используя достижения современной химической науки, и исходя из имеющихся, материальных, информационных и временных ресурсов

2. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

– задания для самостоятельного решения.

Пример:

Задания для самостоятельного решения (РООПК-2.1, РОПК-1.2)

При поиске оптимальных условий уменьшения примесей в продукте А был проведен эксперимент 25-2. Исходная матрица 2³ была следующая: а, b, с, ab, ac, bc, abc, ().

Дополнительные столбцы заданы с помощью генерирующих соотношений:

$$X_4 = -x_1x_2x_3;$$

$$x_5 = x_1x_3.$$

В результате реализации эксперимента были получены следующие значения функции отклика: 1,2; 1,5; 6; 0,5; 0,1; 30; 10; 0,8.

Задание:

Построить матрицу планирования

Рассчитать коэффициенты линейной модели

С помощью обобщающих определяющих контрастов выяснить оценки коэффициентов

Ответ:

Для плана 2³:

	a	b	c		X ₅			X ₄		
N	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	-x ₁ x ₂ x ₃		y
1	+	-	-	-	-	+	+	-	a	1,2
2	-	+	-	-	+	-	+	-	b	1,5
3	-	-	+	+	-	-	+	-	c	6

4	+	+	-	+	-	-	-	+	ab	0,5
5	+	-	+	-	+	-	-	+	ac	0,1
6	-	+	+	-	-	+	-	+	bc	30
7	+	+	+	+	+	+	+	-	abc	10
8	-	-	-	+	+	+	-	+	()	0,8

$$b_0 = \frac{1}{8}(1,2 + 1,5 + 6 + 0,5 + 0,1 + 30 + 10 + 0,8) = 6,2625.$$

$$b_1 = \frac{1}{8}(+ 1,2 - 1,5 - 6 + 0,5 + 0,1 - 30 - 10 + 0,8) = -3,3125$$

$$b_2 = \frac{1}{8}(- 1,2 + 1,5 - 6 + 0,5 - 0,1 + 30 + 10 - 0,8) = 4,2375$$

$$b_3 = \frac{1}{8}(- 1,2 - 1,5 + 6 - 0,5 + 0,1 + 30 + 10 - 0,8) = 5,2625$$

$$b_4 = \frac{1}{8}(- 1,2 - 1,5 - 6 + 0,5 + 0,1 + 30 - 10 + 0,8) = 1,5875$$

$$b_5 = \frac{1}{8}(- 1,2 + 1,5 - 6 - 0,5 + 0,1 - 30 + 10 + 0,8) = -3,1625$$

$$y = 6,2625 - 3,3125 \cdot x_1 + 4,2375 \cdot x_2 + 5,2625 \cdot x_3 + 1,5875 \cdot x_4 - 3,1625 \cdot x_5$$

Умножим обе части генерирующих соотношений на x_4 и x_5

$$1 = -x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4$$

$$1 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_5$$

Перемножим

$$1 = -x_1^2 \cdot x_2^2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$$

Определяющий контраст

$$1 = -x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$$

Алгебраическая сумма:

$$S = 1 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_5 - x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$$

$$1) \quad x_1 - x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + x_2 \cdot x_5 - x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$$

$$b_1 = \beta_1 - \beta_{234} + \beta_{25} - \beta_{1345}$$

$$2) \quad x_2 - x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + x_1 \cdot x_5 - x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$$

$$b_2 = \beta_2 - \beta_{134} + \beta_{15} - \beta_{2345}$$

$$3) \quad x_3 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 - x_4 \cdot x_5$$

$$b_3 = \beta_3 - \beta_{124} + \beta_{1235} - \beta_{45}$$

$$4) \quad x_4 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 - x_3 \cdot x_5$$

$$b_4 = \beta_4 - \beta_{123} + \beta_{1245} - \beta_{35}$$

$$5) \quad x_5 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 + x_1 \cdot x_2 - x_3 \cdot x_4$$

$$b_5 = \beta_5 - \beta_{12345} + \beta_{12} - \beta_{34}$$

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

Экзамен в первом семестре состоит из двух частей. Первая часть – решение и защита кейса (70 баллов), вторая часть – тест (30 баллов). В качестве задания магистранту предлагается самостоятельно решить 6 расчетных задач, которые позволяют оценить сформированность всех заложенных в программу курса компетенций (ОПК-2, ПК-1).

Продолжительность письменной части экзамена (тест) 1 час. Каждое задание оценивается в 5 баллов

Пример

1. Представьте результаты вычислений с учетом правил округления:
 $1. 3,02 \cdot 14,68 - 12,534 =$
 $2. 2,680 + 14,72 - 18,1 \cdot 0,64 =$
 $3. 3,62 \cdot 10^{-2} + 0,143 - 10,4 + 68 =$
2. Рассчитайте доверительный интервал для среднего значения содержания олова в латуни ($P=0,95$): 0,074; 0,074; 0,070; 0,092; 0,075; 0,075; 0,074; 0,073.
3. При определении марганца в стали получены следующие результаты (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83 (фотометрическим методом) и 0,76; 0,70; 0,74 (спектральным методом). Оцените воспроизводимость полученных разными методами результатов. Можно ли объединить результаты определения марганца в стали, полученные разными методами, для нахождения истинного содержания?
4. При проведении полного факторного эксперимента, условия которого были заданы следующими условиями: а, аbc, с, ab, b, (), ас, bc были получены следующие результаты соответственно: 0,92; 0,64; 0,68; 0,89; 0,25; 0,58; 0,14; 0,66. Оцените, как влияет второй фактор на величину критерия оптимизации в изученной области факторного пространства.
5. При разработке методики анализа изучалась воспроизводимость пяти различных вариантов и были получены следующие значения дисперсий: 0,025; 0,028; 0,036; 0,024; 0,027 (по 20 параллельным измерениям). Дают ли все 5 вариантов равнозначные результаты?
6. Теоретическое содержание углерода в карборунде (CSi) составляет 30,00 %. Аналитик определил 30,45%, стандартное отклонение среднего составило 0,36%. Оценить правильность полученных результатов ($p=5$).

Примеры кейсов:

Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (без коллектора) в присутствии 1000-кратного количества $\text{Cr}(\text{VI})$

Параметр оптимизации – полнота осаждения гидроксида железа (III) (в %).

В качестве матрицы планирования взята дробная реплика 2^{6-2} с генерирующими соотношениями: $X_5 = X_1 X_2 X_3 X_4$ и $X_6 = X_2 X_3 X_4$.

- Факторы:
- | | |
|--|-----|
| X_1 – объем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10 %-ный раствор) в мл, | (a) |
| X_2 – объем NH_4OH (10 %-ный раствор) в мл, | (b) |
| X_3 – концентрация $\text{Fe}(\text{III})$, моль/л, | (c) |
| X_4 – температура, °C, | (d) |

x_5 – скорость приливания NH_4OH , мл/мин,

x_6 – ионная сила раствора.

Факторы	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Нулевой уровень	10	6	$1,35 \times 10^{-5}$	80	4	0,20
Интервал варьирования	2	3	$0,45 \times 10^{-5}$	20	1	0,05

Матрица планирования плана 2^4 (основной план) была задана следующими соотношениями: c, ac, bc, abc, (1), a, b, ab, cd, acd, bcd, abcd, d, ad, bd, abd и опытом в центре плана.

После реализации плана получены следующие результаты:

№ опыта	Y_1	Y_2	№ опыта	Y_1	Y_2
1	94.28	95.50	9	95.60	95.64
2	95.42	95.69	10	91.24	91.20
3	98.00	98.36	11	95.90	96.06
4	98.41	98.67	12	96.25	96.45
5	97.00	97.16	13	95.50	95.74
6	93.60	94.00	14	87.00	87.44
7	94.80	94.98	15	83.51	83.65
8	94.79	94.99	16	85.00	85.08
			17	94.79	94.67

Найдите математическое описание процесса и примите решение о дальнейших действиях.

При выполнении задания магистранту необходимо:

1. Составить матрицу планирования эксперимента.
2. Оценить равноточность полученных результатов для каждой строки в матрице планирования.
3. Исключить из рассмотрения грубые результаты.
4. Рассчитать математическую модель процесса.
5. Оценить значимость коэффициентов модели.
6. Оценить адекватность модели.

На основании математической модели принять решение о дальнейшей оптимизации процесса при продвижении к оптимальным условиям.

Решение

Матрица планирования

	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	x_1^2	x_1^*	x_2^2	x_2^*	x_3^2	x_3^*	y
1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	67,5
2	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	28,3
3	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	12,6
4	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	32,9
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	44,4
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	55,5
7	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	77,7
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	11,4
9	1,215	0	0	0	0	0	0	1,476	0,746	0	-0,73	0	-0,73	22,2
10	-1,215	0	0	0	0	0	0	1,476	0,746	0	-0,73	0	-0,73	31,6
11	0	1,215	0	0	0	0	0	0	-0,73	1,476	0,746	0	-0,73	36,6
12	0	-1,215	0	0	0	0	0	0	-0,73	1,476	0,746	0	-0,73	37
13	0	0	1,215	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	1,476	0,746	52,4
14	0	0	-1,215	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	1,476	0,746	76,4
15	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	0	-0,73	66,6
φ	10	10	10	8	8	8	8	0,73		0,73		0,73		
φ^2	100	100	100	64	64	64	64		20,21		20,21		20,21	
S_{bi}^2	0,14	0,14	0,14	0,21	0,21	0,21	0,21		0,68		0,68		0,68	
$S_{bi}^{2*}t_{0,05;15}$	0,29	0,29	0,29	0,46	0,46	0,46	0,46		1,44		1,44		1,44	

Расчет φ проводился следующим образом: например, для x_1 10 измерений не с нулевым значением, значит $\varphi=10$, $\varphi^2=100$. Также все значения до $x_1x_2x_3$. φ для x_1^2 рассчитывался следующим образом: $(0,27 \cdot 8)^2 + (0,746 \cdot 2)^2 + (-0,73 \cdot 5)^2 = 20,21$. Аналогично для x_2^2 , x_3^2 .

$$b_0 = \frac{1}{15} (67,5 + 28,3 + 12,6 + 32,9 + 44,4 + 55,5 + 77,7 + 11,4 + 22,2 + 31,6 + 36,6 + 37 + 52,4 + 76,4 + 66,6) = \mathbf{43,54}$$

$$b_1 = \frac{1}{100} (67,5 - 28,3 + 12,6 - 32,9 + 44,4 - 55,5 + 77,7 - 11,4 + 22,2 \cdot 1,215 - 31,6 \cdot 1,215 + 36,6 \cdot 0 + 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{0,627}$$

$$b_2 = \frac{1}{100} (67,5 + 28,3 - 12,6 - 32,9 + 44,4 + 55,5 - 77,7 - 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 1,215 - 37 \cdot 1,215 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{0,606}$$

$$b_3 = \frac{1}{100} (67,5 + 28,3 + 12,6 - 32,9 - 44,4 - 55,5 - 77,7 - 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 0 + 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 1,215 - 76,4 \cdot 1,215 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{-0,769}$$

$$b_{12} = \frac{1}{64} (67,5 - 28,3 - 12,6 + 32,9 + 44,4 - 55,5 - 77,7 + 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 0 - 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{-0,280}$$

$$b_{13} = \frac{1}{64} (67,5 - 28,3 + 12,6 - 32,9 - 44,4 + 55,5 - 77,7 + 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 0 - 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{-0,567}$$

$$b_{23} = \frac{1}{64} (67,5 + 28,3 - 12,6 - 32,9 - 44,4 - 55,5 + 77,7 + 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 0 - 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{0,617}$$

$$b_{123} = \frac{1}{64} (67,5 - 28,3 - 12,6 + 32,9 - 44,4 + 55,5 + 77,7 - 11,4 + 22,2 \cdot 0 + 31,6 \cdot 0 + 36,6 \cdot 0 - 37 \cdot 0 + 52,4 \cdot 0 + 76,4 \cdot 0 + 66,6 \cdot 0) = \mathbf{2,14}$$

$$b_{11} = \frac{1}{20,21} (67,5 \cdot 0,27 + 28,3 \cdot 0,27 + 12,6 \cdot 0,27 + 32,9 \cdot 0,27 + 44,4 \cdot 0,27 + 55,5 \cdot 0,27 + 77,7 \cdot 0,27 + 11,4 \cdot 0,27 + 22,2 \cdot 0,746 + 31,6 \cdot 0,746 - 36,6 \cdot 0,73 - 37 \cdot 0,73 - 52,4 \cdot 0,73 - 76,4 \cdot 0,73 - 66,6 \cdot 0,73) = \mathbf{-3,32}$$

$$b_{22} = \frac{1}{20,21} (67,5 \cdot 0,27 + 28,3 \cdot 0,27 + 12,6 \cdot 0,27 + 32,9 \cdot 0,27 + 44,4 \cdot 0,27 + 55,5 \cdot 0,27 + 77,7 \cdot 0,27 + 11,4 \cdot 0,27 - 22,2 \cdot 0,73 - 31,6 \cdot 0,73 + 36,6 \cdot 0,746 + 37 \cdot 0,746 - 52,4 \cdot 0,73 - 76,4 \cdot 0,73 - 66,6 \cdot 0,73) = \mathbf{-1,88}$$

$$b_{33} = \frac{1}{20,21} (67,5 \cdot 0,27 + 28,3 \cdot 0,27 + 12,6 \cdot 0,27 + 32,9 \cdot 0,27 + 44,4 \cdot 0,27 + 55,5 \cdot 0,27 + 77,7 \cdot 0,27 + 11,4 \cdot 0,27 - 22,2 \cdot 0,73 - 31,6 \cdot 0,73 - 36,6 \cdot 0,73 - 37 \cdot 0,73 + 52,4 \cdot 0,746 + 76,4 \cdot 0,746 - 66,6 \cdot 0,73) = \mathbf{2,16}$$

ц.п.: 66,6; 66,2; 60

$\bar{y} = 64,3$

$$S_y^2 = \frac{(66,6 - 64,3)^2 + (66,2 - 64,3)^2 + (60 - 64,3)^2}{3 - 1} = 13,69$$

Для X_1 дисперсия коэффициентов рассчитывалась по формуле:

$$S_1^2 = \frac{S_y^2}{\varphi_1^2} = \frac{13,69}{100} = 0,14$$

Оценка значимости коэффициентов при $t_{0,05; 15}=2,13$

b_0 - значим

b_1 - значим

b_2 - значим

b_3 - значим

b_{12} - не значим

b_{13} - значим

b_{23} - значим

b_{123} - значим

b_{11} - значим

b_{22} - значим

b_{33} - значим

$$y = 43,54 + 0,627 \cdot x_1 + 0,606 \cdot x_2 - 0,769 \cdot x_3 - 0,567 \cdot x_{13} + 0,617 \cdot x_{23} + 2,14 \cdot x_{123} - 3,32 \cdot x_1^* - 1,88 \cdot x_2^* + 2,16 \cdot x_3^*$$

	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	x_1^2	x_1^*	x_2^2	x_2^*	x_3^2	x_3^*	y	\hat{y}	σ^2
1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	67,5	45,4	489,6
2	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	28,3	-2,6	952,6
3	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	12,6	-4,9	306,0
4	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	32,9	-0,7	1131,2
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	44,4	-1,0	2061,9
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	55,5	0,9	2983,2
7	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	77,7	3,3	5536,6
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	0,27	1	0,27	1	0,27	11,4	-3,4	218,3
9	1,215	0	0	0	0	0	0	1,476	0,746	0	-0,73	0	-0,73	22,2	-1,9	581,8
10	-1,215	0	0	0	0	0	0	1,476	0,746	0	-0,73	0	-0,73	31,6	-3,4	1228,0
11	0	1,215	0	0	0	0	0	0	-0,73	1,476	0,746	0	-0,73	36,6	0,2	1325,8
12	0	-1,215	0	0	0	0	0	0	-0,73	1,476	0,746	0	-0,73	37	-1,3	1465,7
13	0	0	1,215	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	1,476	0,746	52,4	4,5	2297,4
14	0	0	-1,215	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	1,476	0,746	76,4	6,3	4908,9
15	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,73	0	-0,73	0	-0,73	66,6	2,2	4144,6
φ	10	10	10	8	8	8	8	0,73		0,73		0,73				29631,6
φ^2	100	100	100	64	64	64	64		20,21		20,21		20,21			
S_{bi}^2	0,14	0,14	0,14	0,21	0,21	0,21	0,21		0,68		0,68		0,68			
$S_{bi}^2 \cdot t_{0,05; 15}$	0,29	0,29	0,29	0,46	0,46	0,46	0,46		1,44		1,44		1,44		$S_{ад}^2$	2693,783

$$S_{ад}^2 = \frac{29631,6}{(15 - (3 + 1))} = 2693,8$$

$$F_{экс} = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} = \frac{2693,8}{13,69} = 196,8$$

$$F_{табл 0,05;9;2} = 4,3$$

$$F_{экс} > F_{табл} \Rightarrow \text{модель не адекватна}$$

Критерии оценивания выполнения кейса:

1. Составить матрицу планирования эксперимента. *10 баллов*
2. Оценить равнозначность полученных результатов для каждой строки в матрице планирования. *10 баллов*
3. Исключить из рассмотрения грубые результаты. *10 баллов*
4. Рассчитать математическую модель процесса. *10 баллов*
5. Оценить значимость коэффициентов модели. *10 баллов*
6. Оценить адекватность модели. *10 баллов*
7. Принять решение по результатам факторного планирования эксперимента. *10 баллов*

Критерии оценивания экзамена:

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Оценка «отлично» выставляется, если магистрант набрал более 85 баллов.

Оценка «хорошо» выставляется, если набрал от 75 до 84 баллов....

Оценка «удовлетворительно» выставляется, если набрано от 60 до 74 баллов.

Оценка «неудовлетворительно» выставляется, если набрано менее 60 баллов.

Информация о разработчиках

Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, заведующий кафедрой.