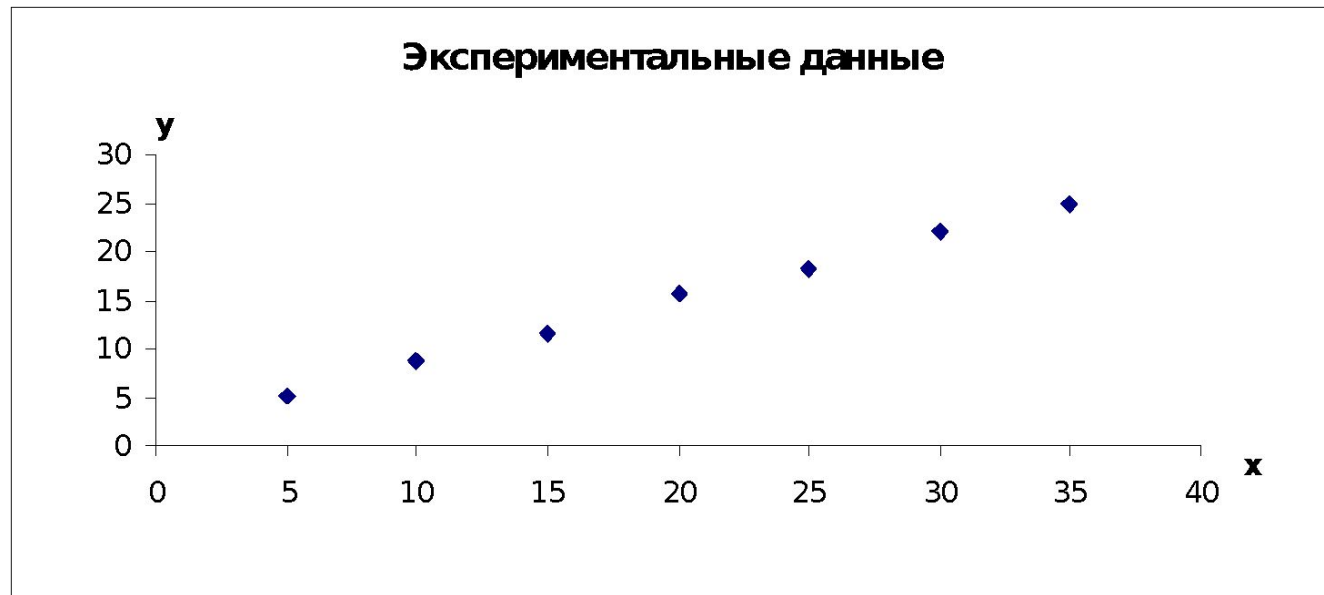


Метод наименьших квадратов



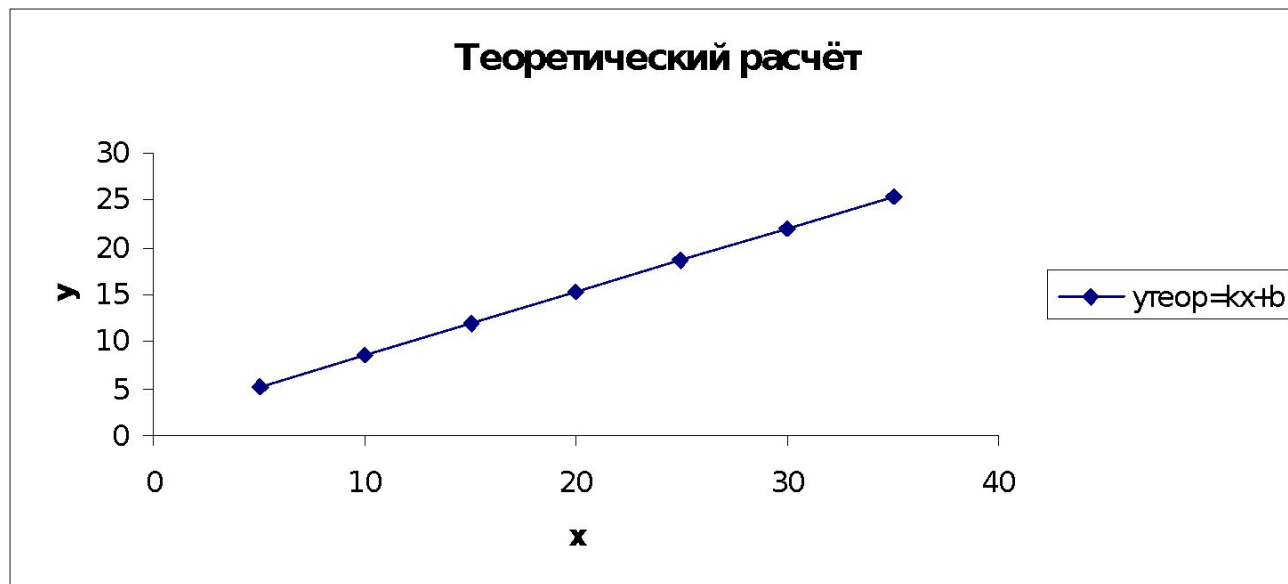
Количественный анализ

- Проведение количественного анализа, как правило, включает в себя построение графика по данным, найденным в ходе эксперимента



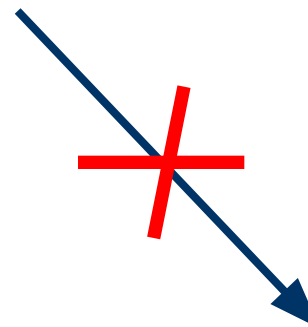
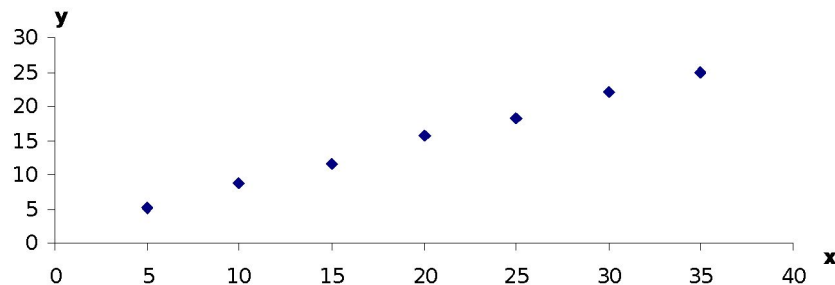
Количественный анализ

- Теоретически результаты эксперимента должны укладываться в некоторую зависимость, которую можно выразить *формулой*.



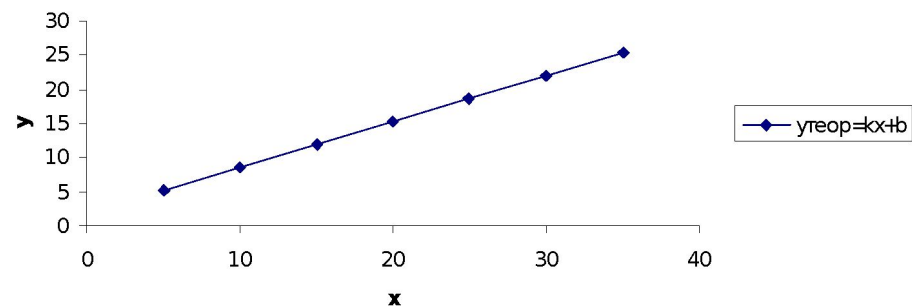
Количественный анализ

Экспериментальные данные



- Но на практике это не так

Теоретический расчёт



Ошибка!

□ Причины:

- ✓ Погрешность измерений
- ✓ Недостигаемость условий (идеальный газ, стандартное давление и т.д.)
- ✓ Ошибка в расчете

Метод наименьших квадратов

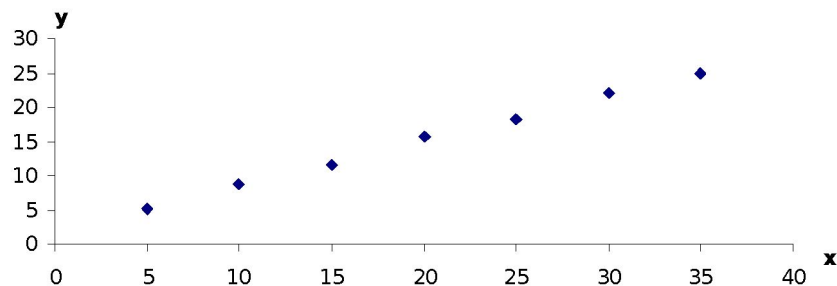
- Это один из методов регрессионного анализа для оценки неизвестных величин по результатам измерений, содержащих случайные ошибки.
- Метод наименьших квадратов применяется также для приближенного представления заданной функции другими (более простыми) функциями и часто оказывается полезным при обработке наблюдений.

Основной принцип метода наименьших квадратов

- При замене точного (неизвестного) параметра модели приблизительным значением необходимо минимизировать разницу между экспериментальными данными и теоретическими (вычисленными при помощи предложенной модели).

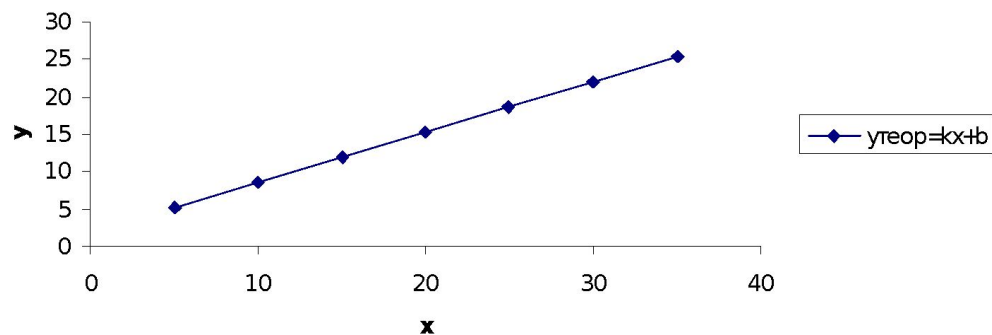
Приближение

Экспериментальные данные



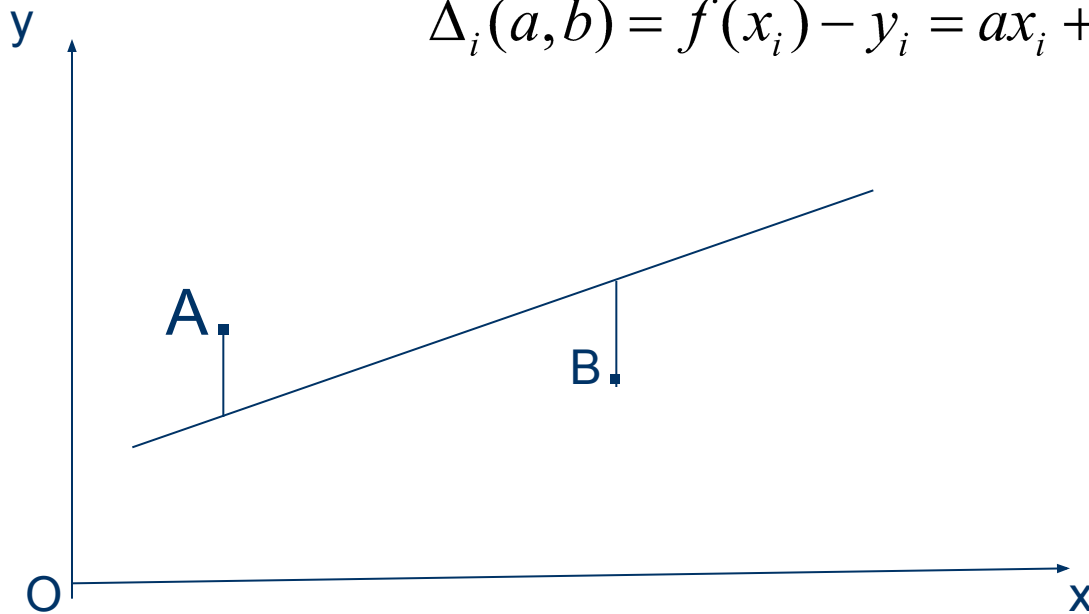
МНК

Приблизительный расчёт



Отклонение точки от прямой

$$\Delta_i(a, b) = f(x_i) - y_i = ax_i + b - y_i$$



Как учесть отклонение всех точек?

- В рамках метода наименьших квадратов минимизируется величина:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i)^2$$



Суммарное отклонение всех точек

Метод наименьших квадратов

- Пусть нам известно оптимальное значение a . Тогда S зависит только от b . Для того, чтобы найти минимум, надо приравнять производную к нулю.

$$S'_b = \sum_{i=1}^n 2 \cdot \Delta_i \cdot (\Delta_i)'_b = \sum_{i=1}^n 2 \cdot (ax_i + b - y_i) \cdot 1 = 2 \cdot (a \sum_{i=1}^n x_i + bn - \sum_{i=1}^n y_i) = 0$$



$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - a \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - a\bar{x}$$

Итоги

- Вычисление коэффициентов прямой по формулам:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})]}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\bar{b} = \bar{y} - a\bar{x}$$

Метод наименьших квадратов в Microsoft Excel 2003

- По формулам.
- Функция ЛИНЕЙН

x_i	y_i
5	5,05
10	8,62
15	11,59
20	15,45
25	18,41
30	22,04
35	25,00

ЛИНЕЙН
→
+
Ctrl+Shift+Enter
→

$a = 0,664357$

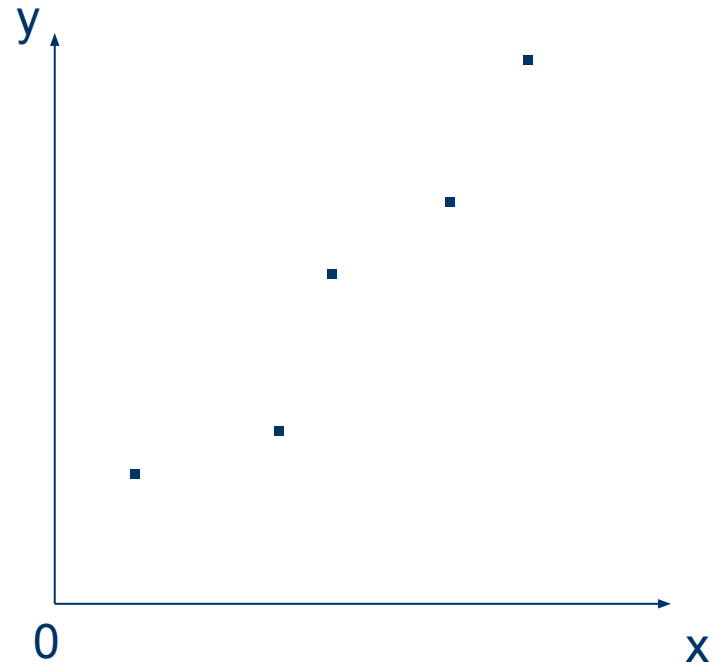
 $b = 1,878571$

Определения

- ▣ **Аналитический сигнал** – физическая величина или комбинация физических величин, функционально связанная с содержанием компонента в пробе.
- ▣ **Градуировочная функция** – функция f связывающая содержание компонента в пробе и аналитический сигнал.
- ▣ **Градуировка** – экспериментальное или расчетное установление градуировочной характеристики, построение графика градуировочной функции.

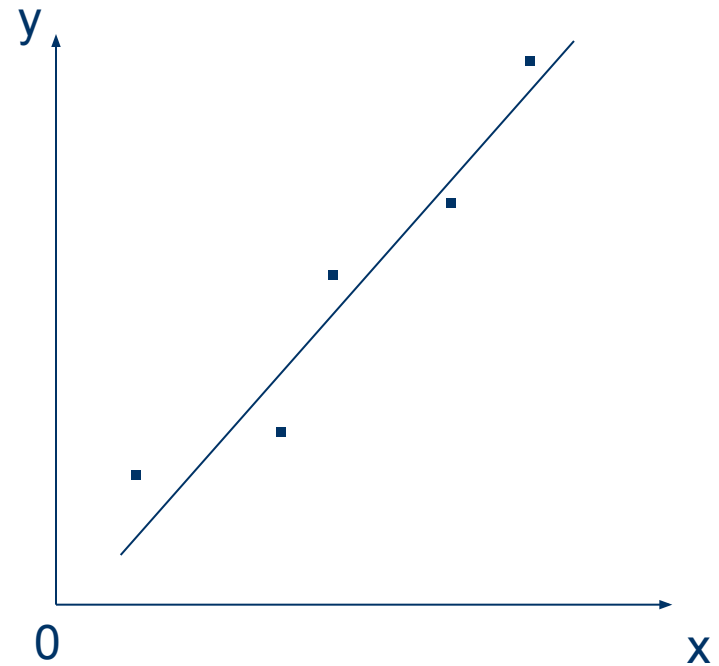
Градуировочная функция

- Градуировочная функция $y = f(x)$ определяется методами регрессионного анализа.
- Прямо через точки проводить ломаную и считать ее градуировочной функцией нельзя, т.к. измеряемый сигнал содержит погрешность.



Необходимо

- доопределить функцию (между точками)
- минимизировать погрешность
- выбрать вид зависимости.



Аппроксимация

- **Аппроксимация** – замена одних математических объектов другими, в том или ином смысле близкими к исходным.
- Вид функции зависимости выбирается исходя из внешней информации (расположения точек на плоскости) и из общих соображений относительно физических и химических законов, связывающих аналитический сигнал с содержанием определяемого компонента (например, построение градуировки в спектрофотометрии опирается на закон Бугера-Ламберта-Бера).

Пример:

Колориметрический анализ

- Дано n стандартных растворов и раствор неизвестной концентрации. При помощи фотоколориметра определить содержание вещества в растворе с неизвестной концентрацией.
- КОЛОРИМЕТРИЯ (от лат. color — цвет и ... метрия), оптический метод анализа, в котором концентрация вещества определяется по интенсивности окраски раствора или светопоглощения.

Решение:

- Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$$

или

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

I и I_0 – конечная или исходная интенсивность света.

A – оптическая плотность раствора

ε – коэффициент светопоглощения (величина, постоянная для данного окрашенного вещества)

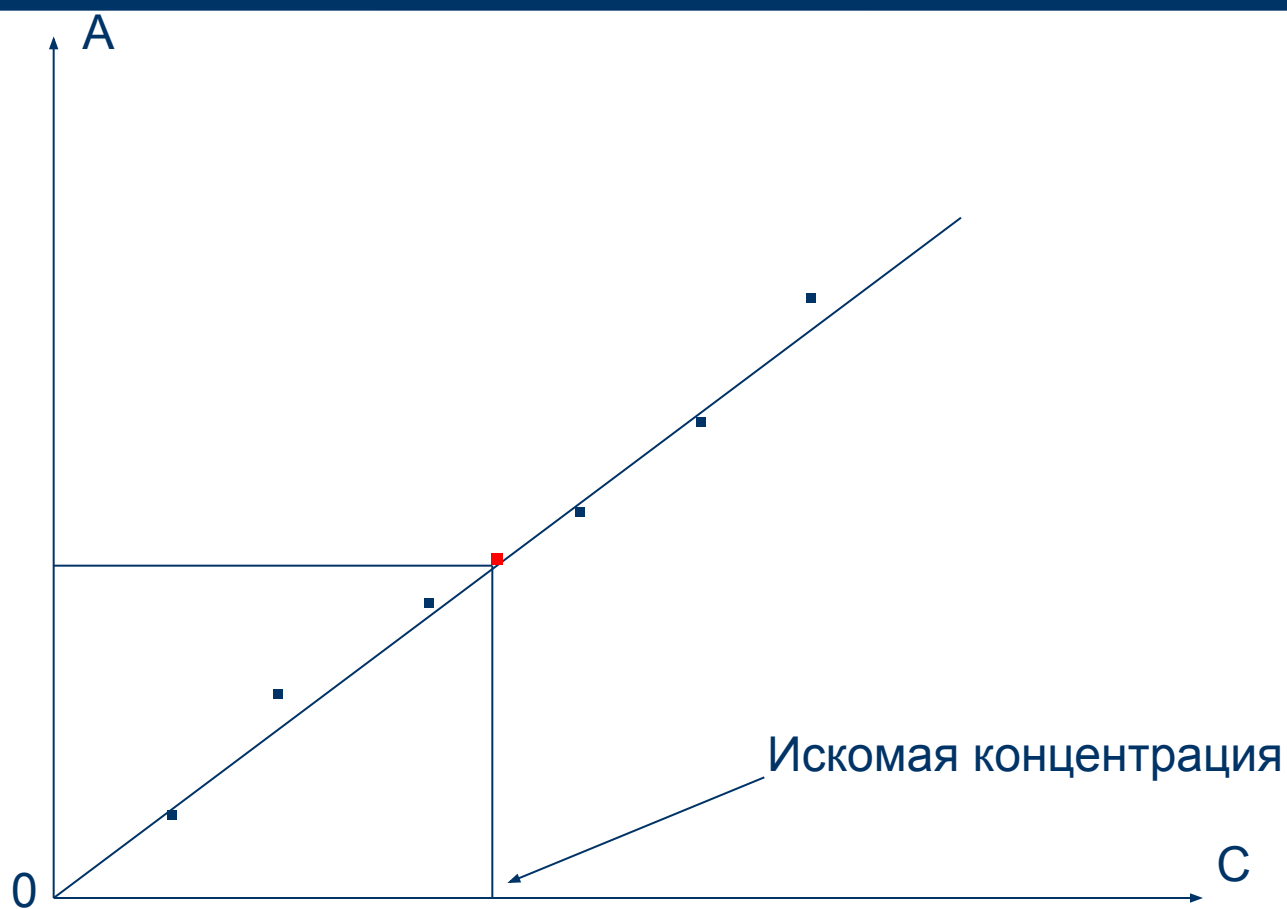
C – концентрация раствора

l – толщина светопоглощающего раствора

Решение:

- Проводят реакцию с реагентом, дающим с заданным веществом окрашенные растворы.
- При помощи фотоколориметра определяют оптическую плотность полученных растворов известной концентрации. Строят градуировочную прямую концентрации от оптической плотности. (Именно на этом этапе используется метод наименьших квадратов)
- Определяют оптическую плотность раствора неизвестной концентрации.
- По графику находим искомое содержание.

Решение:



Выводы:

- Метод наименьших квадратов, а также его различные модификации широко используется в аналитической химии, в частности, при построении градуировочной модели.
- В рамках метода наименьших квадратов минимизируется величина сумма квадратов отклонений действительных (экспериментальных) значений от теоретических.

Оглавление:

- Количественный анализ
- Основа метода наименьших квадратов
- Отклонение точки от прямой
- Формулы
- Выполнение на Выполнение на Excel
- Определения
- Пример
- Выводы