Opracowali: Andrzej Sienkiewicz, Agnieszka Kierys
Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Metoda najmniejszych kwadratów od strony praktycznej

Uwaga: Niniejsze opracowanie jest przeznaczone dla studentów chemii mających problemy z matematyczną stroną metody najmniejszych kwadratów. Ma ono na celu ułatwić zrozumienie, w jaki sposób (na najprostszym przykładzie – funkcji liniowej) należy wykonać obliczenia, aby z punktów eksperymentalnych uzyskać równanie krzywej przechodzącej przez te punkty. Poniższe opracowanie absolutnie nie wyczerpuje tematu metody najmniejszych kwadratów.

W obliczeniach chemicznych najczęściej poszukuje się najprostszej zależności pomiędzy stężeniem danej substancji a wielkością fizykochemiczną charakteryzującą dany roztwór (najczęściej przewodnością lub absorbancją). Liniowa zależność w układzie współrzędnych *wielkość fizykochemiczna=f(stężenie substancji)* pozwala (w dużym uproszczeniu) na wyznaczenie stężenia substancji w próbce o nieznanym stężeniu. Aby uzyskać powyższą zależność sporządza się roztwory o znanym stężeniu danej substancji i wykonuje się pomiar danej wielkości. Uzyskane dane przedstawia się w układzie XY, odkładając na osi X stężenia, zaś na osi Y odpowiadające im zmierzone wielkości. Następnie do uzyskanego wykresu punktowego dopasowuje się linię prostą, a jej parametry znajduje się za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Funkcja liniowa $y = f(x)$ jest dana równaniem ogólnym:

$$y = ax + b$$

gdzie x – stężenie substancji, y – zmierzona eksperymentalnie wielkość fizykochemiczna.

$$a = ? \qquad \text{i} \qquad b = ?$$

Żeby znaleźć prostą przechodzącą przez punkty pomiarowe (lub możliwie najbliżej wszystkich punktów pomiarowych) należy rozwiązać następujące równania:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \sum_{i=1}^{n} x_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

n – liczba punktów pomiarowych o współrzędnych (x, y),

$\sum$ – symbol sumy.

Dla pięciu punktów pomiarowych ($n = 5$) o współrzędnych:

$$(x_1, y_1);\ (x_2, y_2);\ (x_3, y_3);\ (x_4, y_4);\ (x_5, y_5)$$

poszczególne sumy występujące we wzorach na a i b można zapisać w następujący sposób:

$$n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i = 5(x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 + x_4y_4 + x_5y_5)$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5)(y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5)$$

$$n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = 5(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2)$$

$$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5)^2$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2)(y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5)$$

Dane liczbowe i obliczenia najlepiej przedstawić w postaci dwóch tabel:

i	x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2
1				
2				
…				
n				

$\sum_{i=1}^{n} x_i$	$\sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2$	$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2$	$\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i$

Mając obliczone parametry a i b można określić standardowe odchylenie (s) punktów pomiarowych od wyznaczonej prostej na podstawie następującej zależności:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - ax_i - b)^2}{n-2}}$$

Przykład:

Sporządzono sześć wodnych roztworów tiocyjanianu żelaza (III) – $Fe(SCN)_3$ o znanym stężeniu, a następnie zmierzono ich absorbancję (A).

Wyniki uzyskane podczas pomiarów:

Nr próbki	$C_{Fe^{3+}}\left[\frac{mol}{dm^3}\right]$	A
1	$2{,}00E-05$*	$0{,}221$
2	$4{,}00E-05$	$0{,}364$
3	$6{,}00E-05$	$0{,}470$
4	$8{,}00E-05$	$0{,}610$
5	$1{,}00E-04$	$0{,}693$
6	$1{,}20E-04$	$0{,}819$

$*2{,}00E-05 = 2{,}00 \cdot 10^{-5} = 0{,}00002$

$$x = C_{Fe^{3+}};\ y = A;\ n = 6$$

i	C_i	A_i	C_iA_i	C_i^2
1	$2{,}00E-05$	$0{,}221$	$4{,}42E-06$	$4{,}00E-10$
2	$4{,}00E-05$	$0{,}364$	$1{,}46E-05$	$1{,}60E-09$
3	$6{,}00E-05$	$0{,}470$	$2{,}82E-05$	$3{,}60E-09$
4	$8{,}00E-05$	$0{,}610$	$4{,}88E-05$	$6{,}40E-09$
5	$1{,}00E-04$	$0{,}693$	$6{,}93E-05$	$1{,}00E-08$
6	$1{,}20E-04$	$0{,}819$	$9{,}83E-05$	$1{,}44E-08$

$\sum_{i=1}^{6} C_i$	$\sum_{i=1}^{6} A_i$	$\sum_{i=1}^{6} C_iA_i$	$\sum_{i=1}^{6} C_i^2$	$\left(\sum_{i=1}^{6} C_i\right)^2$	$\sum_{i=1}^{6} C_i \sum_{i=1}^{6} A_i$	$\sum_{i=1}^{6} C_i^2 \sum_{i=1}^{6} A_i$
$4{,}20E-04$	$3{,}177$	$2{,}64E-04$	$3{,}64E-08$	$1{,}76E-07$	$1{,}33E-03$	$1{,}16E-07$

Po podstawieniu do wzorów:

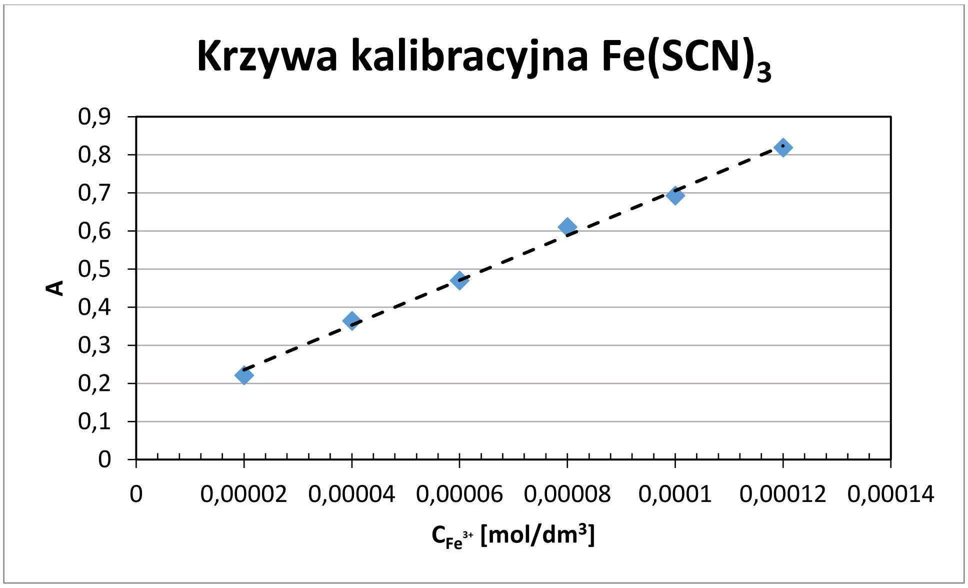
$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} C_i A_i - \sum_{i=1}^{n} C_i \sum_{i=1}^{n} A_i}{n\sum_{i=1}^{n} C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} C_i\right)^2} \qquad b = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i^2 \sum_{i=1}^{n} A_i - \sum_{i=1}^{n} C_i A_i \sum_{i=1}^{n} C_i}{n\sum_{i=1}^{n} C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} C_i\right)^2}$$

$$a = 5881{,}42 \qquad b = 0{,}1178$$

Stąd otrzymujemy prostoliniową zależność absorbancji roztworu od jego stężenia tzw. krzywą kalibracyjną,

$$A = 5881{,}42 C_{Fe^{3+}} + 0{,}1178$$

Wykres:



Punkty zaznaczone na wykresie (ich współrzędne) otrzymuje się w trakcie przeprowadzonego eksperymentu. Natomiast linią przerywaną zaznaczono prostą, której równanie uzyskano metodą najmniejszych kwadratów. Mając wodny roztwór tiocyjanianu żelaza (III) o nieznanym stężeniu mierzy się jego absorbancję, i o ile wartość absorbancji znajduje się w zakresie od 0,2 do 0,8, to możliwe jest wyznaczenie stężenia $Fe(SCN)_3$ na podstawie krzywej kalibracyjnej (z wyznaczonego równania prostej).