

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Жмако Ольга Афанасьевна

преподаватель

Голиков Константин Андреевич

студент

Чуприн Егор Николаевич

студент

ГБПОУ «Новосибирский химико-технологический

колледж им. Д.И. Менделеева»

г. Новосибирск, Новосибирская область

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Аннотация: в статье проанализирована сущность метода наименьших квадратов. Рассмотрено его применение на практике при решении задач естественнонаучных дисциплин.

Ключевые слова: метод наименьших квадратов, аппроксимация, линейная зависимость, градуировочный график.

При решении многочисленных научных, технических, технологических и экологических проблем математическая обработка результатов анализа играет все возрастающую роль. Откликаясь на растущие требования новых насущных нужд промышленного производства в XXI веке, современная наука ставит и успешно решает задачи анализа малых и ультрамалых содержаний веществ, что требует все более четкой и строгой оценки надежности результатов анализа и их квалифицированной математической интерпретации. Метод наименьших квадратов (рис. 1) обычно используется как составная часть некоторой более общей проблемы.

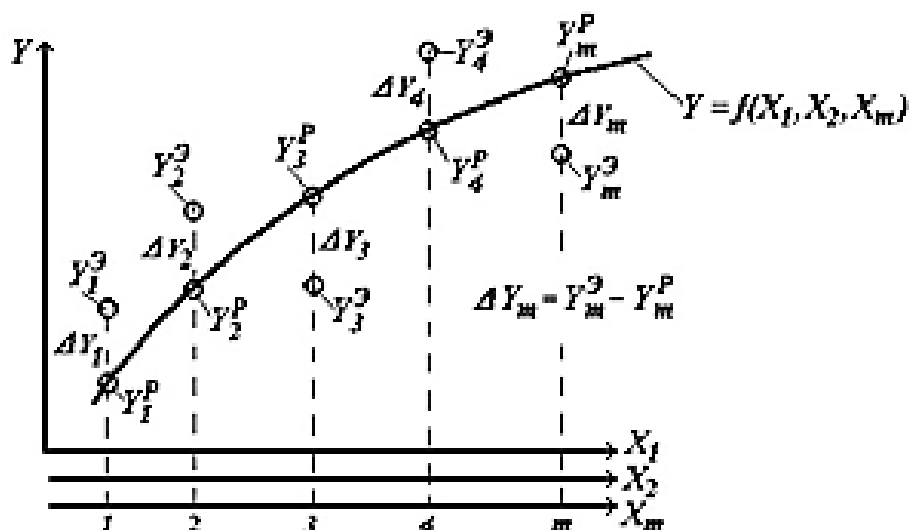


Рис. 1. Основной принцип метода наименьших квадратов

При необходимости проведения аппроксимации наиболее часто употребляется именно этот метод. На его использовании основано решение задач обработки результатов измерений, проводимых в ходе химического анализа.

Градуировочная функция определяется методами регрессионного анализа. Прямо через точки проводить ломаную и считать ее градуировочной функцией нельзя, т.к. измерения содержат погрешность (рис. 2).

Необходимо: (рис. 3)

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

Для того чтобы учесть отклонения всех точек от аппроксимируемой прямой в рамках метода наименьших квадратов минимизируется невязка – сумма квадратов отклонений.

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

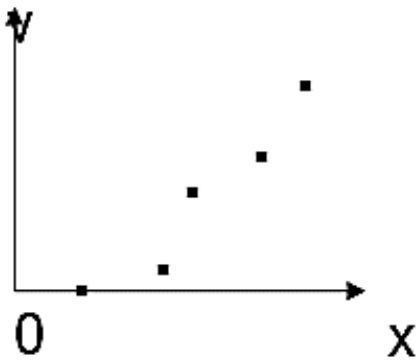


Рис. 2. Функция с погрешностью

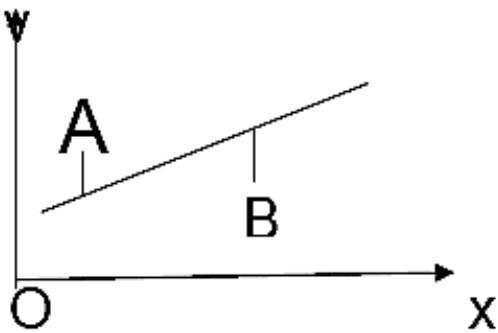


Рис. 3 Градуировочная функция

В данной работе рассмотрена задача применения метода наименьших квадратов для оптимизации линейных зависимостей на примере фотометрического определения содержания натрия в водопроводной воде. Обработку измерительной информации начинают с построения градуировочного графика. Для серии стандартных растворов были приведены теоретические данные (табл. 1).

Таблица 1

Теоретические данные

X ($C(Na)$ мкг/мл)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
Y (показание прибора)	11	17	28	32	44	48	67	76

При фотометрировании анализируемого раствора получили экспериментальные данные. Необходимо статистически обработать теоретические данные с целью получения параметров градуированной линейной зависимости и определить концентрацию натрия в анализируемом растворе по экспериментальным данным.

Для решения задачи составляется система, которая позволяет описать условия минимума. Преобразовав её, получим систему линейных уравнений с двумя неизвестными. Решив систему, найдем параметры метода наименьших квадратов.

$$\begin{cases} a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + bn = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases}$$

Используя эти параметры, получим аппроксимированную линейную зависимость (рис. 4), на которую накладываются теоретические данные стандартных растворов натрия.

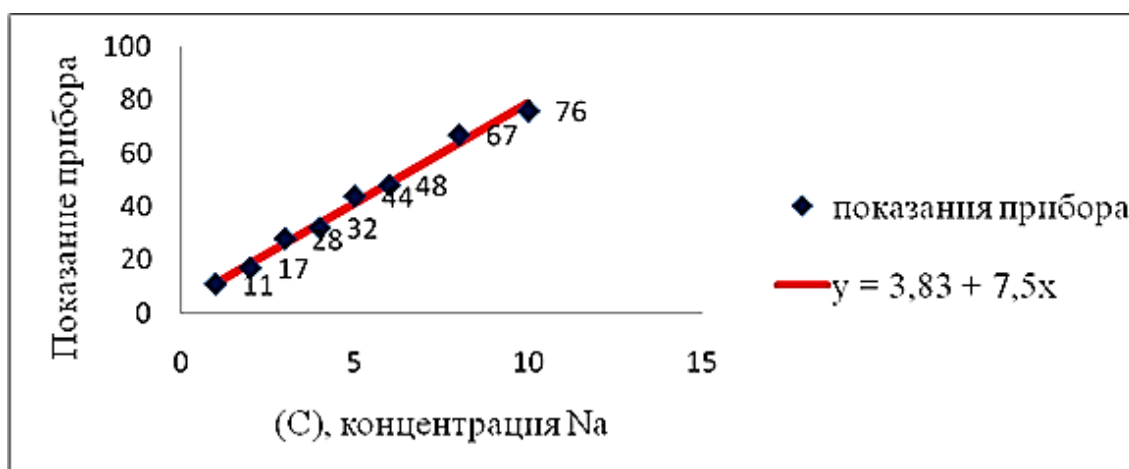


Рис. 4. Аппроксимированная линейная зависимость

Аппроксимированные экспериментальные данные незначительно отличаются от теоретических данных. Далее нашли концентрацию натрия в анализируемом растворе, используя полученную градуированную зависимость.

$$y_{\text{ср}} = \frac{46 + 47 + 47 + 47 + 49 + 50}{6} \approx 47,8$$

$$y = 3,83 + 7,5x$$

$$x = \frac{y - 3,83}{7,5} = \frac{47,8 - 3,83}{7,5} = 5,86 \text{ мкг/мл}$$

Вывод: «применение новейших методов анализа с использованием лучших приборов и компьютерной техники, не гарантирует правильности результатов и требует от исследователя квалифицированного анализа и оценки погрешностей, в этом случае на помощь приходит метод наименьших квадратов».

Список литературы

1. ГОСТ 23268.6-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов натрия, ГОСТ от 01 сентября 1978 года №23268.6-78.
2. Джонсон К. Численные методы в химии / К. Дж. Джонсон; пер. с англ. В.П. Дмитриева, С.В. Кривеко, И.Г. Сыщиковой ; под ред. А.М. Евсеева. – М.: Мир, 1983. – 503 с.
3. Кафедра физхимии ЮФУ (РГУ) численные методы программирования. Регрессионный анализ. Метод наименьших квадратов (МНК) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/NumMethods/Reg_MNK.htm
4. Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры: Монография / А.А. Самарский, А.П. Михайлов. – М.: ФизматЛит, 2005. – 320 с.
5. Эберт К. Компьютеры. Применение в химии / К. Эберт, Х. Эдерер; пер. с нем. А.Е. Гохмана; под ред. Н.С. Зефирова. – М.: Мир, 1988. – 415 с.