

ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΟΥ EXCEL

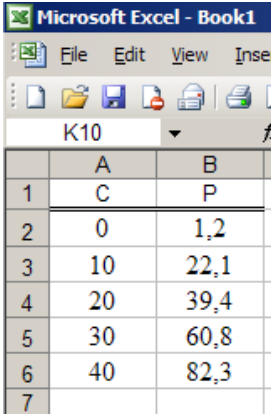
Κατά τον φλογοφωτομετρικό προσδιορισμό ασβεστίου σε δύο δείγματα φυσικού ύδατος ελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

[Ca ²⁺], mg/L	Ένταση ακτινοβολίας Ca
Πρότυπα διαλύματα	
0,0	1,2
10,0	22,1
20,0	39,4
30,0	60,8
40,0	82,3
Δείγμα 1	28,6
Δείγμα 2	35,5

Για τη λύση να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος ελάχιστων τετραγώνων. Υποτίθεται ότι υφίσταται γραμμική σχέση μεταξύ έντασης ακτινοβολίας (P) και συγκέντρωσης ασβεστίου (C), δηλ. $P = aC + b$. Η μέθοδος ελάχιστων τετραγώνων θα μας δώσει τις στατιστικώς ορθότερες τιμές a και b της εξίσωσης

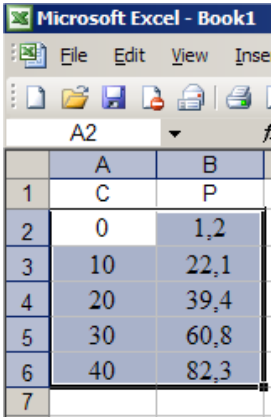
ΛΥΣΗ

ΒΗΜΑ 1: Περνάμε τα δεδομένα σε δύο στήλες του Excel. Προσέχουμε οι τιμές C (άξονας X) να είναι αριστερά και οι τιμές P (άξονας Y) να είναι δεξιά.



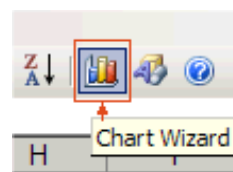
	A	B
1	C	P
2	0	1,2
3	10	22,1
4	20	39,4
5	30	60,8
6	40	82,3
7		

ΒΗΜΑ 2: Με πατημένο το αριστερό πλήκτρο του ποντικιού επιλέγουμε όλα τα ζεύγη C - P

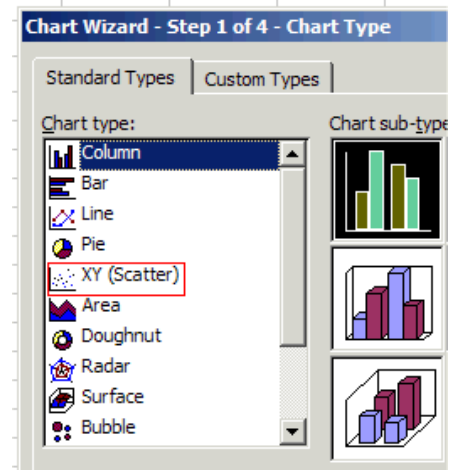


	A	B
1	C	P
2	0	1,2
3	10	22,1
4	20	39,4
5	30	60,8
6	40	82,3
7		

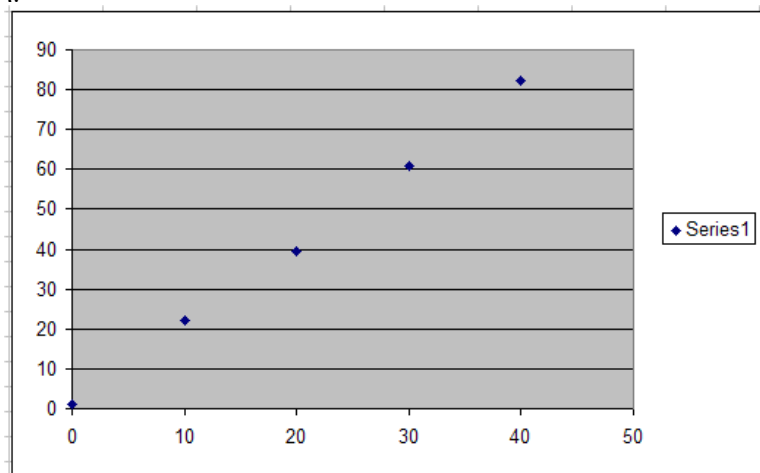
ΒΗΜΑ 3: Πατάμε αριστερό κλικ στο **Chart Wizard...**



ΒΗΜΑ 4: Επιλέγουμε τον τύπο διαγράμματος **XY (Scatter)**, δηλ. XY-σκορποδιάγραμμα:

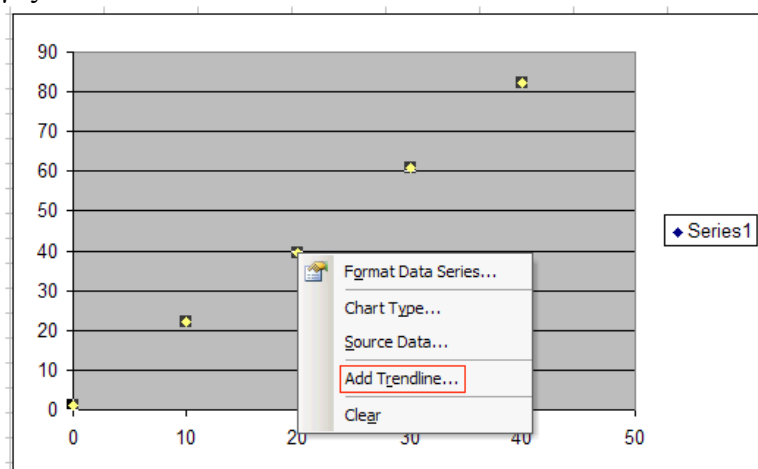


και εμφανίζεται το παράθυρο με ένα διάγραμμα, πατάμε **NEXT** και **FINISH** και έχουμε το διάγραμμα XY των σημείων:



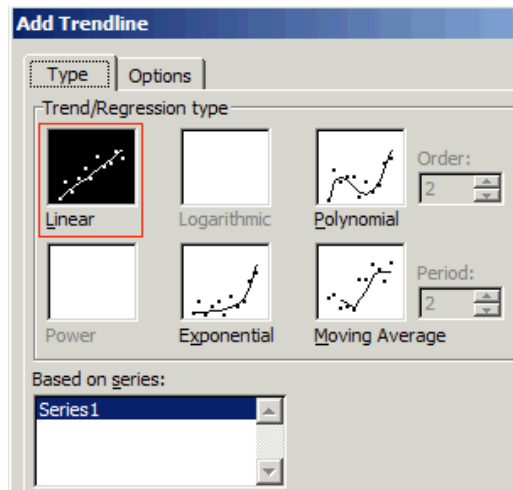
ΒΗΜΑ 5: Κάνουμε οπτικό έλεγχο στα σημεία, αν όλα λίγο-πολύ βρίσκονται σε μια ευθεία. Στη συγκεκριμένη περίπτωση βλέπουμε ότι όλα βρίσκονται σε μια ευθεία (μικρές αποκλίσεις δεν ενοχλούν), οπότε τα κρατάμε όλα. Αν κάποιο ή κάποια εμφανώς ξέφευγαν θα έπρεπε να μην τα περιλάβουμε στο excel και να αρχίσουμε από την αρχή με τα υπόλοιπα.

ΒΗΜΑ 6: Κάνουμε δεξί κλικ πάνω σε οποιοδήποτε από τα σημεία (π.χ. το μεσαίο) και εμφανίζονται οι επιλογές:

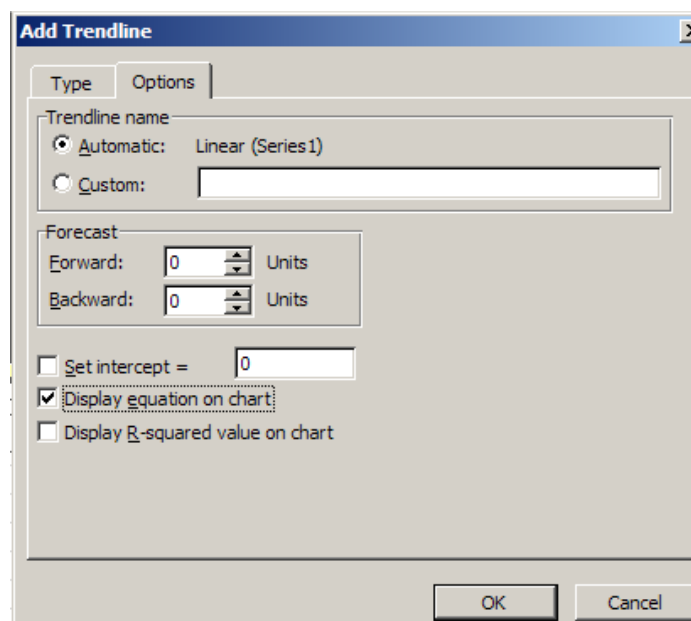


Διαλέγουμε το **“Add Trendline”** (δηλαδή του ζητάμε να μας δώσεις μια γραμμή που περιγράφει την **“τάση”** των σημείων (δηλ. περίπου **“που το πάνε”** τα σημεία). Αυτή θα είναι η γραμμή που

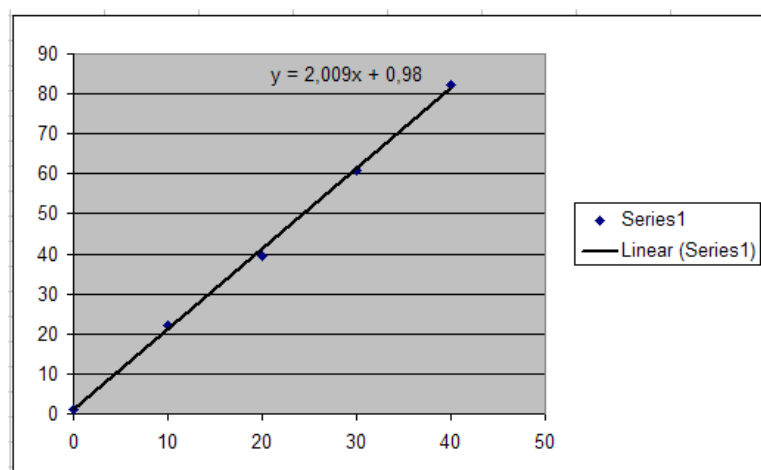
προσαρμόζεται στα σημεία και υπολογίζεται με τη μέθοδο ελάχιστων τετραγώνων από τον υπολογιστή. Διαλέγουμε το Linear (γραμμική):



και μετά πατώντας το tab “Options” “τσεκάρουμε” το “Display equation on chart” (παρουσίασε την εξίσωση στο διάγραμμα)



Πατάμε OK και η γραμμή εμφανίζεται να περνάει μέσα από τα σημεία, ενώ συγχρόνως εμφανίζεται η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει την ευθεία πάνω στο διάγραμμα.



Επομένως η εξίσωση ελάχιστων τετραγώνων που περιγράφει την εξάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας από τη συγκέντρωση Ca^{2+} είναι:

$$P = 2,009 C + 0,98$$

Σημείωση: Αν για κάποιο λόγο θέλουμε περισσότερα δεκαδικά στις τιμές **a** και **b**, κάνουμε δεξί κλικ πάνω στην εξίσωση και ακολουθούμε την διαδρομή:

Δεξί κλικ στην εξίσωση → Format Data Labels → Number → Decimal Places = π.χ. 5 (για πέντε δεκαδικά)

Οπότε το δείγμα 1 έχει συγκέντρωση:

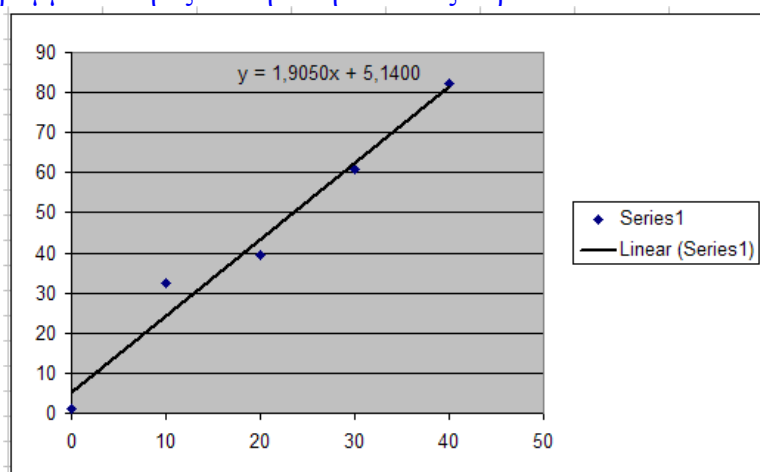
$$[\text{Ca}^{2+}] = (P - b) / a = (28,6 - 0,98) / 2,009 = \mathbf{13,2 \text{ mg/L}}$$

και το δείγμα 2 έχει συγκέντρωση:

$$[\text{Ca}^{2+}] = (P - b) / a = (35,5 - 0,98) / 2,009 = \mathbf{17,2 \text{ mg/L}}$$

ΓΙΑ ΟΠΟΙΟΝ ΕΝΔΙΑΦΕΡΕΤΑΙ ΝΑ ΔΕΙ ΤΙ ΘΑ ΣΥΝΕΒΑΙΝΕ ΑΝ ΚΑΠΟΙΟ ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟ ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΕΚΤΡΕΠΟΤΑΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΚΑΙ ΔΕΝ ΤΟ ΑΠΟΡΡΙΠΤΑΜΕ

Αν η μέτρηση του προτύπου 10 mg/L ήταν π.χ. 32,5, τότε το σημείο αυτό θα εκτρεπόταν σημαντικά. Το διάγραμμα και η εξίσωση θα ήταν όπως παρακάτω:



και οι τιμές που θα βρίσκαμε για τα 2 δείγματα θα ήταν

$$[\text{Ca}^{2+}] = (P - b) / a = (28,6 - 5,14) / 1,9050 = \mathbf{12,3 \text{ mg/L}}$$
 (δηλ. σφάλμα: -6,8%)

$$[\text{Ca}^{2+}] = (P - b) / a = (35,5 - 5,14) / 1,9050 = \mathbf{15,9 \text{ mg/L}}$$
 (δηλ. σφάλμα: -7,6%)

Βλέπουμε δηλ. ότι εξαιτίας της απροσεξίας μας (της μη απόρριψης του εκτρεπόμενου σημείου) εμφανίζεται σημαντικό αναλυτικό σφάλμα.

ΣΥΣΤΑΣΗ:

Να «παίξετε» με το applet:

http://www.chem.uoa.gr/applets/AppletPoly/Applet_Poly1.html

για να δείτε πόσο «άγρια» αλλάζει η θέση της γραμμής που προσαρμόζεται στα δεδομένα, όταν βάλετε 1 ή 2 σημεία που εκτρέπονται υπερβολικά από τη γραμμικότητα