

---

# AJUST D' EQUACIONS A DADES EXPERIMENTALS

## REGRESSIONS LINEALS



## RELACIONS LINEALS I CALIBRATGES

---

Durant la realització d'una experiència es recullen dades que corresponen als valors que pren una variable al llarg d'un interval de treball.

La representació d'aquestes dades constitueix el que s'anomena un **núvol de punts**. En moltes ocasions, l'estudi d'aquestes dades mostra que la seva variació és lineal.



---

És a dir, la relació que presenten pot ser descrita mitjançant una senzilla funció del tipus:

$$y = mx + b$$

On  $m$  = pendent de la recta

$b$  = ordenada en l' origen



# RELACIONS LINEALS I CALIBRATGES

---

## EXEMPLES:

- A) Les alçades que assoleix un capil·lar de Hg en un termòmetre, varien amb la  $T^a$  que registren.
- B) L'Absorbància d'una dissolució varia amb la seva concentració.
- C) La Conductància d'una solució salina varia amb la seva concentració.



## RELACIONS LINEALS I CALIBRATGES

---

La majoria de les vegades es troba que els models a ajustar són lineals o assimilables a ells.

Si no és així, es pot limitar l' estudi de les variables a una zona lineal més reduïda o bé reformular adequadament els models per tal d' ajustar les dades a equacions de 1r grau.



# RELACIONS LINEALS I CALIBRATGES

---

La major part de les mesures físiques s'efectuen amb aparells que, per poder ser fiables, han d'haver estat abans calibrats.

**Calibrar** un aparell o instrument és l'operació per la qual establím una correspondència entre unes magnituds elegides com a patrons i unes altres a mesurar.



# CALIBRATGES

---

El **Calibratge** és una forma habitual d'eliminar els errors sistemàtics associats a la utilització d'aquest instrument.

Dins del camp de la Química Analítica quantitativa, la major part de les seves tècniques es basen en calibratges previs, per mitjà de l'estudi de les respostes obtingudes



## CALIBRATGES

---

a partir de les mostres objecte d'anàlisi i les solucions de concentració coneguda ( patrons ).

La funció que respon de la millor forma possible a l'interval estudiat és coneguda com a **corba de calibratge**, encara que la major part de les vegades es tracta d'una **recta d'ajust**.





## RELACIONS LINEALS

---

El mètode matemàtic més emprat per ajustar les dades experimentals a un model lineal és l'anomenat mètode dels mínims quadrats. Aporta molts avantatges i és fàcil aplicar-ho, ja que les calculadores l'incorporen, així com els fulls de càlcul Excel.



# EXEMPLE

## NOTA

Cal recordar que l'equació de la recta que passa per dos punts, 1 i 2, pot sortir de l'expressió:

$$\frac{(Y_2 - Y_1)}{(X_2 - X_1)} = \frac{(Y - Y_1)}{(X - X_1)}$$

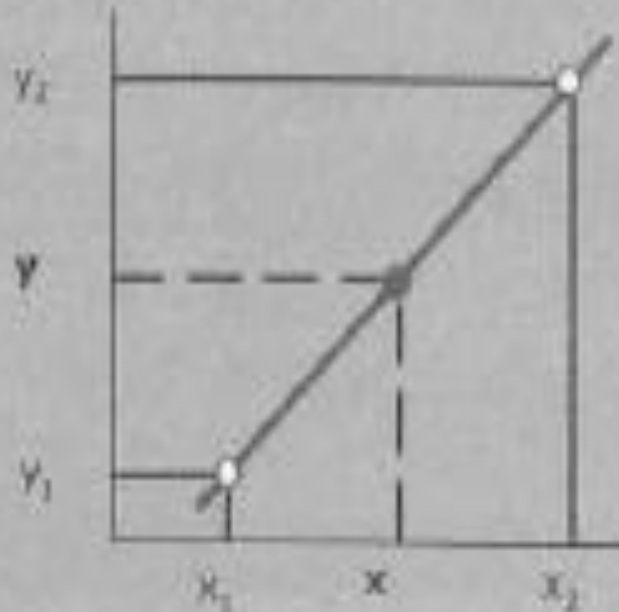


Fig. 6.5 Forma de trobar l'equació de la recta que passa per dos punts



# MÈTODE DELS MÍNIMS QUADRATS

---

Moltes relacions biològiques, físiques i químiques es poden reduir a una funció del tipus lineal.

Durant el treball experimental és convenient recollir les dades a partir d'una taula de doble entrada:

$x$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	....	$x_n$
$y$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$	$y_6$	....	$y_n$



## MÈTODE DELS MÍNIMS QUADRATS

A partir d' aquesta taula es tracta de trobar una funció matemàtica, en el nostre cas de tipus lineal, que pugui reproduir el més possible a aquest conjunt de valors.

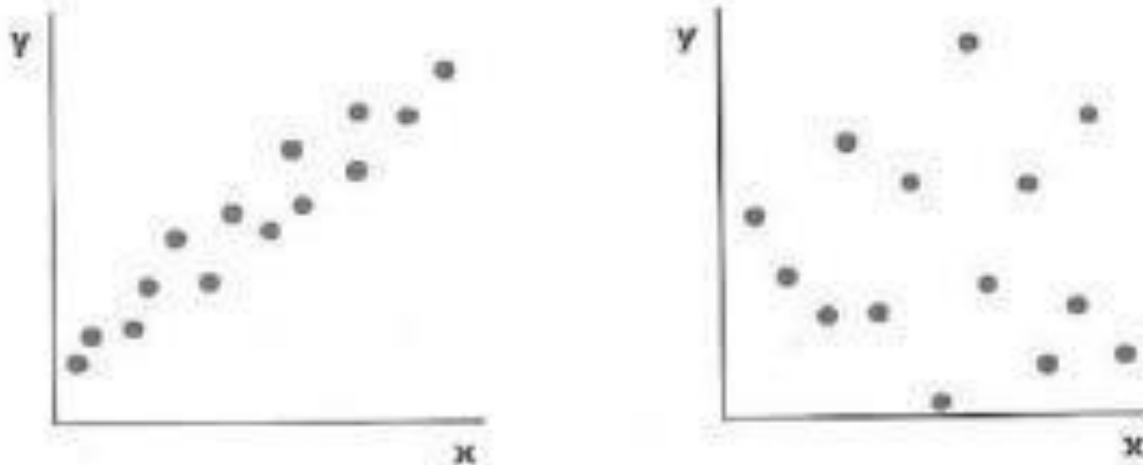


Fig. 6.6 Els punts representen les dades en un sistema de coordenades. A l'esquerra, sembla que hi ha una proporcionalitat entre les dues variables. A la dreta, no s'observa una correlació important entre aquestes

## EQUACIONS D' AJUST

---

Com es veu, existeixen punts com 1 i 2 als 2 costats de la recta i d' altres que són punts de la mateixa recta, com ara 3. En tots els casos, podrem calcular les distàncies entre els punts i la recta d' equació:

$$y = a + bx$$



## EQUACIONS D' AJUST

---

Aquesta equació ens la donarà la calculadora un cop anem introduint valors de  $x$  i els valors corresponents de  $y$ .

La calculadora ens donarà:

**a** = ordenada en l' origen

**b** = pendent de la recta

**r** = coeficient de correlació



## EQUACIONS D' AJUST

---

Si  $b > 0$  la recta és creixent.

Si  $b < 0$  la recta és decreixent.

El valor de  $r$  estarà comprès entre 0 i 1.

Si  $r = 0$  no hi ha cap associació entre les variables.

Si  $r = 1$  total associació entre les variables.



## EQUACIONS D' AJUST

---

En Química Analítica, durant l' estudi dels calibratges i la validació de mètodes dins de determinats intervals, se solen obtenir linealitats molt bones.

r	Qualitat de l'ajust
0,9 a 0,99	molt deficient
0,99 a 0,999	deficient
0,999 a 0,9999	bo
0,9999 a inferior a 1	molt bo
1	coincidència absoluta

Fig. 6.8 Mesura de la qualitat de l'ajust



## **EQUACIONS D' AJUST**

---

El valor de **r** està relacionat directament amb el grau d'associació entre les variables i no amb la linealitat de l'equació trobada. El coeficient de correlació **r** és àmpliament emprat com a eina per validar l'excel·lència o no excel·lència de l'ajust, tant en el treball experimental habitual com en el treball de recerca.



## EQUACIONS D' AJUST

---

Habitualment, després de disposar de les rectes de regressió, s'ha d'interpolar. Això suposa utilitzar la recta prèviament construïda amb patrons per obtenir un valor a partir de l'altre variable; per ex, si hem obtingut un valor **x** podem trobar la **y** i viceversa. Aquest mètode s'utilitza molt en Anàlisi quantitativa.



# 1. Regresión lineal con calculadora CASIO fx-82MS

La calculadora CASIO fx-82MS es uno de los modelos más sencillos de las Calculadoras CASIO utilizadas por los alumnos de carreras como; Ingeniería y Ciencias.

Sus varias aplicaciones nos permiten hacer cálculos para diferentes tipos de Regresiones; Lineal, Exponencial y Logarítmica.

Para el caso de una Regresión Lineal.

## 1.1. Ingresar al modo de regresión

- Pulsamos la tecla **MODE**



Figura 1: Opciones de Modo

- Elegimos la opción 3 (REG)



Figura 2: Modo de Regresión

- Elegimos el tipo de regresión que nos interese; lineal (Lin) opción 1



Figura 3: Tipo de Regresión

Una vez en este modo de regresión aparecerá, en la parte superior de la pantalla las siglas **REG.**



Figura 4: Modo de regresión en la pantalla

## 1.2. Ingresar Los Datos

- Ingresamos los Datos como una serie de Puntos (x,y)  
supongamos que queremos ingresar los siguientes datos

X	Y
2	4
3	5

Ingresamos el primer punto como 2,4 y presionamos tecla M+ para que nuestra calculadora lo guarde.



Figura 5: Ingreso de Datos

Al momento de presionar **M+** en la pantalla aparecerá el número de datos que hemos ingresado en este caso será: **n=1**



Figura 6: Datos guardados

Repetimos el mismo procedimiento para ingresar el segundo dato



### 1.3. Opciones del modo Regresión (REG)

- Para conocer el valor de pendiente y el desplazamiento de nuestra regresión lineal, presionamos la tecla **SHIFT+2**.

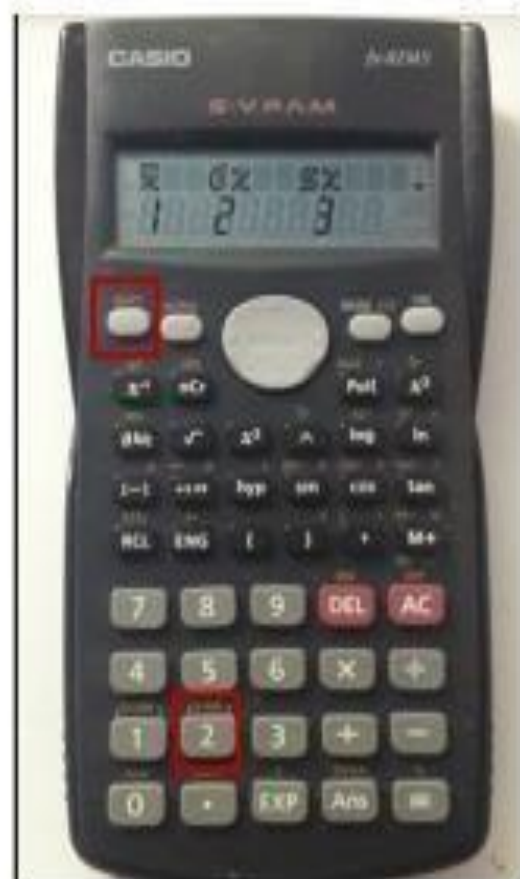


Figura 7: Opciones del modo Regresión lineal

- Aparecerán una serie de opciones de resultados de nuestra regresión, para conocer el valor de la pendiente y el desplazamiento de nuestro ajuste, tenemos que presionar dos veces la tecla **Replay right**.

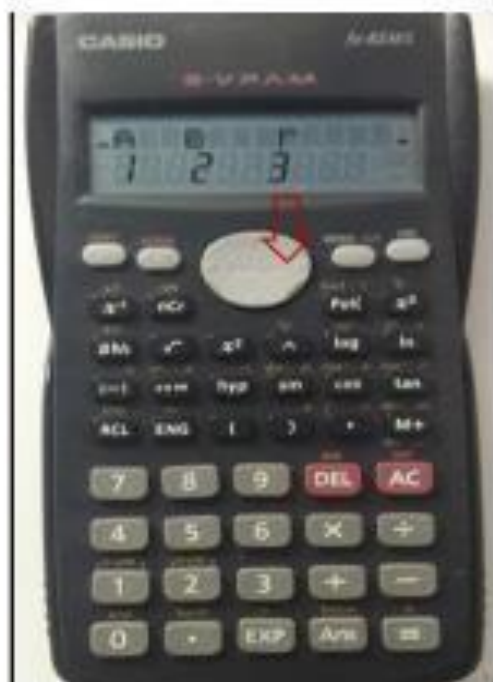


Figura 8: Parámetros importantes

- Aparecerán Tres opciones **A,B,r** que son desplazamiento, pendiente y factor de correlacion respectivamente.  
La calculadora CASIO utiliza el ajuste  $Y = A + BX$ .
- Seleccionamos el parámetro que deseamos visualizar.

## 1.4. Otras utilidades

- dentro de las utilidades que nos ofrece este modo de regresión podemos también obtener:  
 $\sum x, \sum y, \sum x^2, \sum y^2, \sum xy$   
para esto presionamos las teclas **SHIFT+1**



Figura 9: Ingreso de Datos

## 2. Regresión lineal con calculadora CASIO fx-991ES PLUS

### 2.1. Ingresar al Modo de Regresión

- Presionamos la tecla **MODE**.



Figura 10: Ingresar a los Modos de la calculadora

- Ingresar al modo estadístico (STAT) opción (3).



Figura 11: Modo estadístico

- Seleccionar el tipo de ajuste ( $A+Bx$ ) opción (2).

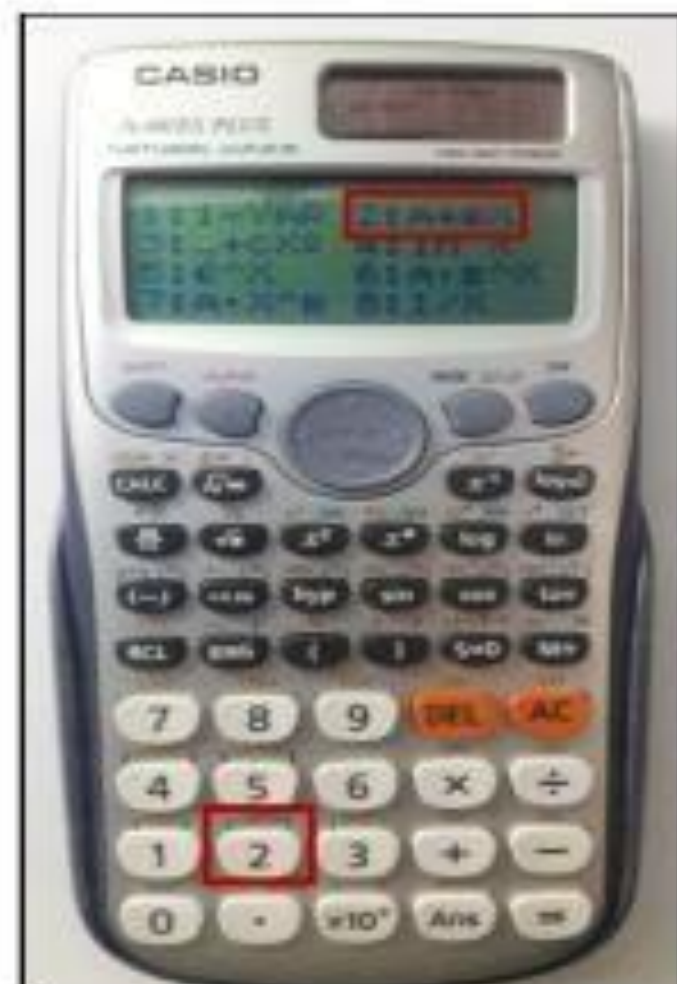


Figura 12: Tipo de ajuste

- Ingresar los datos en forma de tabla



Figura 13: Ingreso de Datos



Figura 14: Datos ingresados

- Una vez ingresados los datos Presionamos la tecla **AC** seguidamente presionamos **SHIFT+1** donde aparecerán varias opciones del modo estadístico para este tipo de ajuste.



Figura 15: Opciones para este tipo de ajuste





## 2.3. Opciones del modo de Regresión

- seleccionamos la opción 5 Reg (Información de la regresión)



Figura 16: Opciones del Modo Regresión

- tendremos las opciones de nuestra regresión y podremos conocer los parámetros como: pendiente, desplazamiento, correlación (**A, B, r**) entre otros.

Esta tipo calculadora CASIO también utiliza el ajuste  $y = A + Bx$

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

---

**6.5.9** En un experiment de laboratori hem realitzat mesures amb un mètode colorimètric, per tal de permetre construir una recta patró a partir de solucions de concentració perfectament coneguda. Els resultats han estat:

Concentració substància, ppm (p/V)	0	2	4	8
Absorbància	0,15	0,20	0,24	0,34

Es demana:

- Calcular el coeficient de correlació i l'equació de la recta d'ajust.
- Si les absorbàncies mesurades en les mostres han estat 0,33 i 0,28, calcular la concentració de substància, en ppm (p/V), per a les mostres analitzades.



# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

---

- 1) Seleccionar les 2 columnes que volem graficar.
- 2) Insertar=> Gràfic=> Dispersió
- 3) A sobre del gràfic o a sobre un punt del gràfic click dreta => Agregar línia de tendència => Lineal
- 4) OK Presentar equació del gràfic.
- 5) OK Presentar el valor  $R^2$  en el gràfic.
- 6) Format línia tendència.

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

---

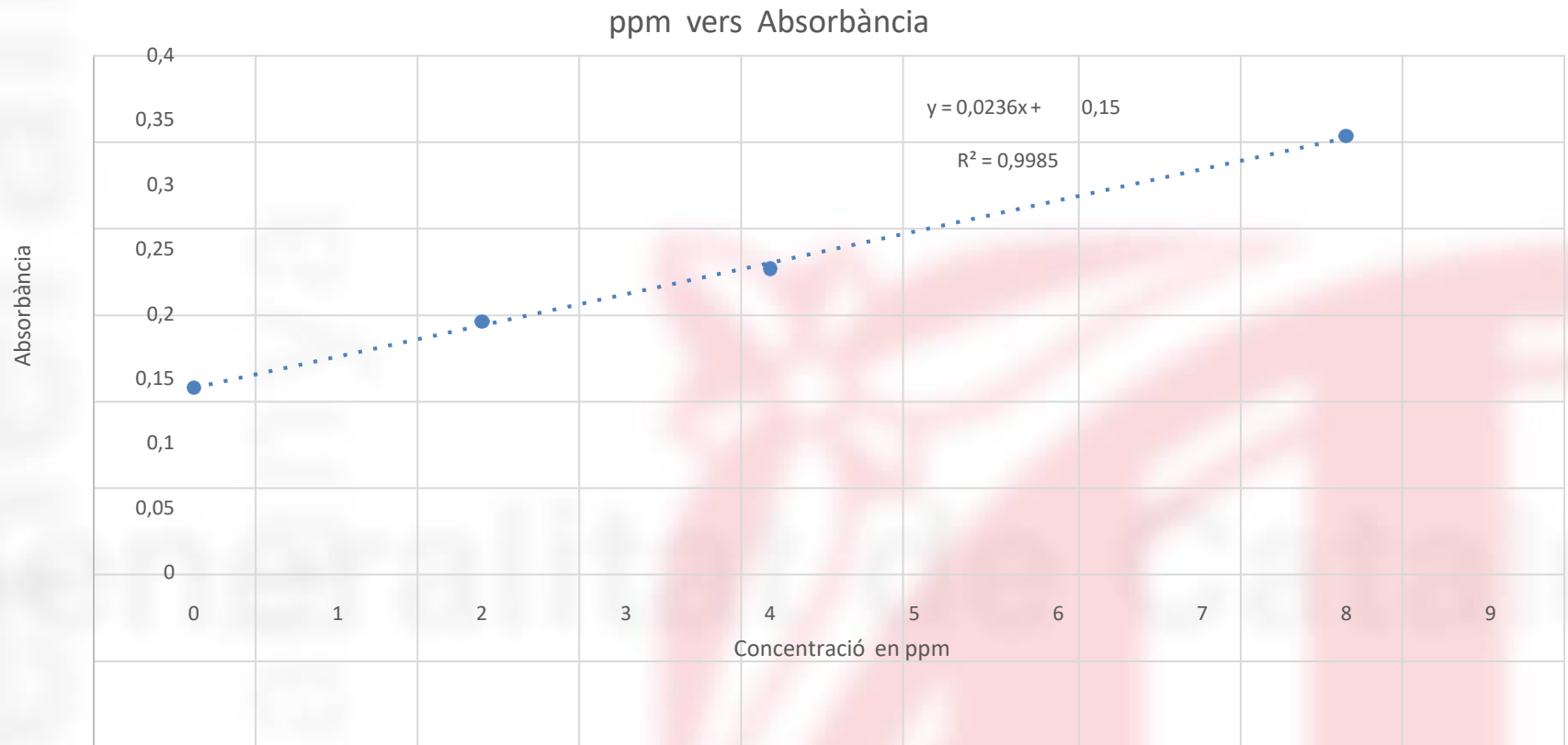
Per trobar els paràmetres  $a$ ,  $b$  i  $R$  podem emprar funcions:

$a = \text{INTERSECCION.EJE} ( y; x )$

$b = \text{PENDIENTE} ( y; x )$

$R = \text{COEF.DE.CORREL} ( x; y )$

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL



..			
12		<b>Intersecció ( a )</b>	0,15
13		<b>Pendent ( b )</b>	0,023571429
14		<b>R</b>	0,99926619
16		<b>ABSORBÀNCIA</b>	<b>CONCENTRACIÓ</b>
<b>17</b>		0,33	7,636363636
18		0,28	5,515151515
19		0,24	3,818181818
20		0,22	2,96969697
21		0,2	2,121212121
22		0,18	1,272727273
..			

$$=(B17-SC\$12)/SC\$13$$

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

---

Per determinar la concentració de quinina en begudes refrescants de tònica emprant valors d'absorbància, a partir d'un calibratge amb patrons externs.

S'analitza tota una sèrie de patrons de concentració coneguda de quinina. Cada patró dona lloc a una absorbància que es mesura, respecte a un blanc (solució que no conté analit), per mitjà d'un espectrofotòmetre de radiació ultraviolada UV.

A) Representa els valors a'absorbància (ordenades) enfront a la concentració dels patrons de quinina (abcisses). Comprovar que la linealitat de les dades es verifica per a tot l'interval estudiat.

B) Si suposem que l'absorbància corresponent a una mostra problema és de 0,5136, quants micrograms de quinina per mL conté la beguda de tònica?



# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

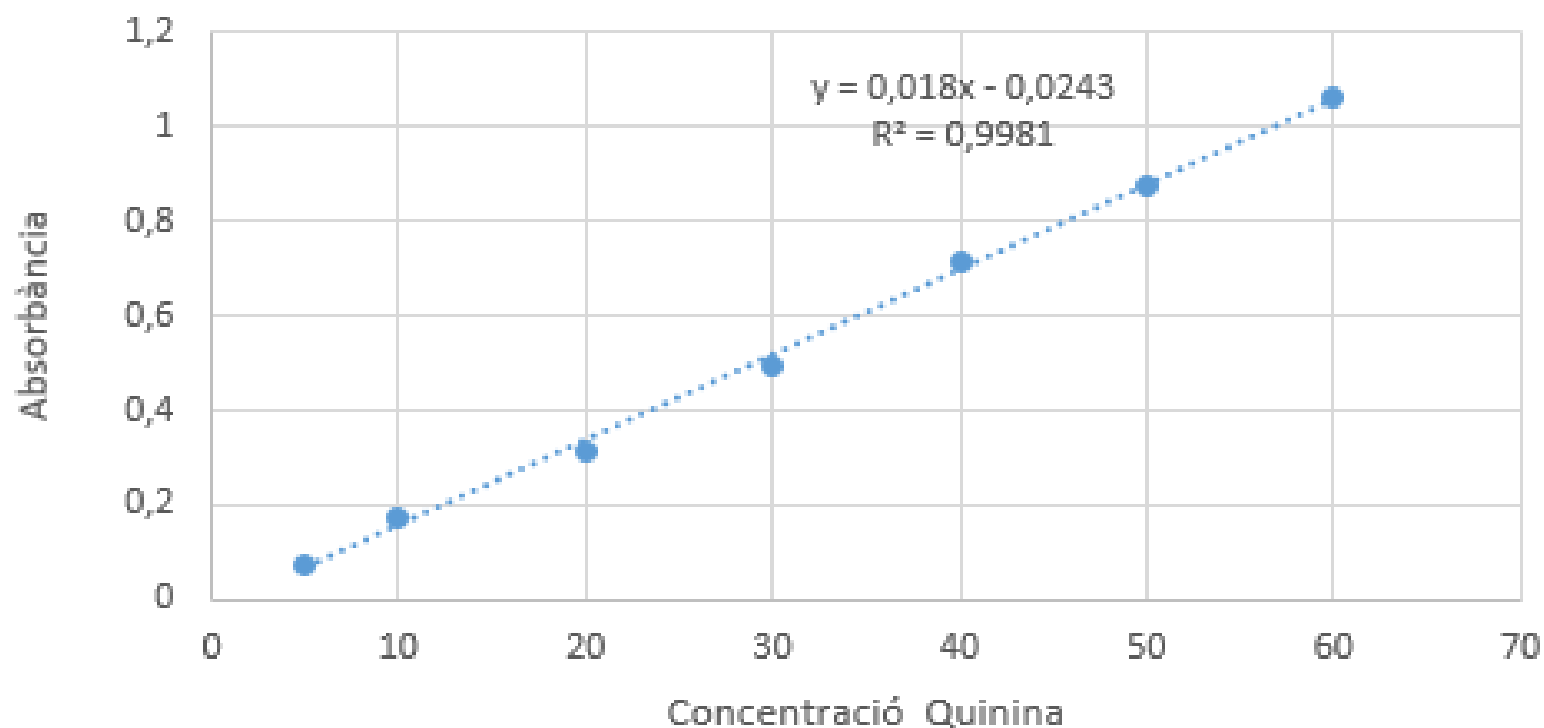
---

CONCENTRACIÓ QUININA	
C ( $\mu\text{g/mL}$ )	A
5	0,0705
10	0,1743
20	0,3155
30	0,4957
40	0,7145
50	0,8729
60	1,0642

Concentració $\mu\text{g/mL}$	5	10	20	30	40	50	60
Absorbància	0,0705	0,1743	0,3155	0,4957	0,7145	0,8729	1,0642



## Concentració Quinina vers Absorbància



<b>INTERSECCIÓ (A)</b>	-0,02431459
<b>PENDENT( B )</b>	0,01803629
<b>R</b>	0,99902684

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

---

**6.5.10** En una anàlisi d'aigües del Montseny volem conèixer la concentració de sals dissoltes utilitzant una mesura conductimètrica. Construïm la recta patró a partir de les següents dades:

Concentració en sals (g/L)	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Conductivitat ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	3	29	55	80	97

Es demana:

- Representar la gràfica dels punts.
- Expressar la fórmula de la recta de regressió i el seu coeficient de correlació.
- Ajuda'ns a determinar la concentració de sals d'unes mostres de la zona que proporcionen els següents valors de conductivitat:

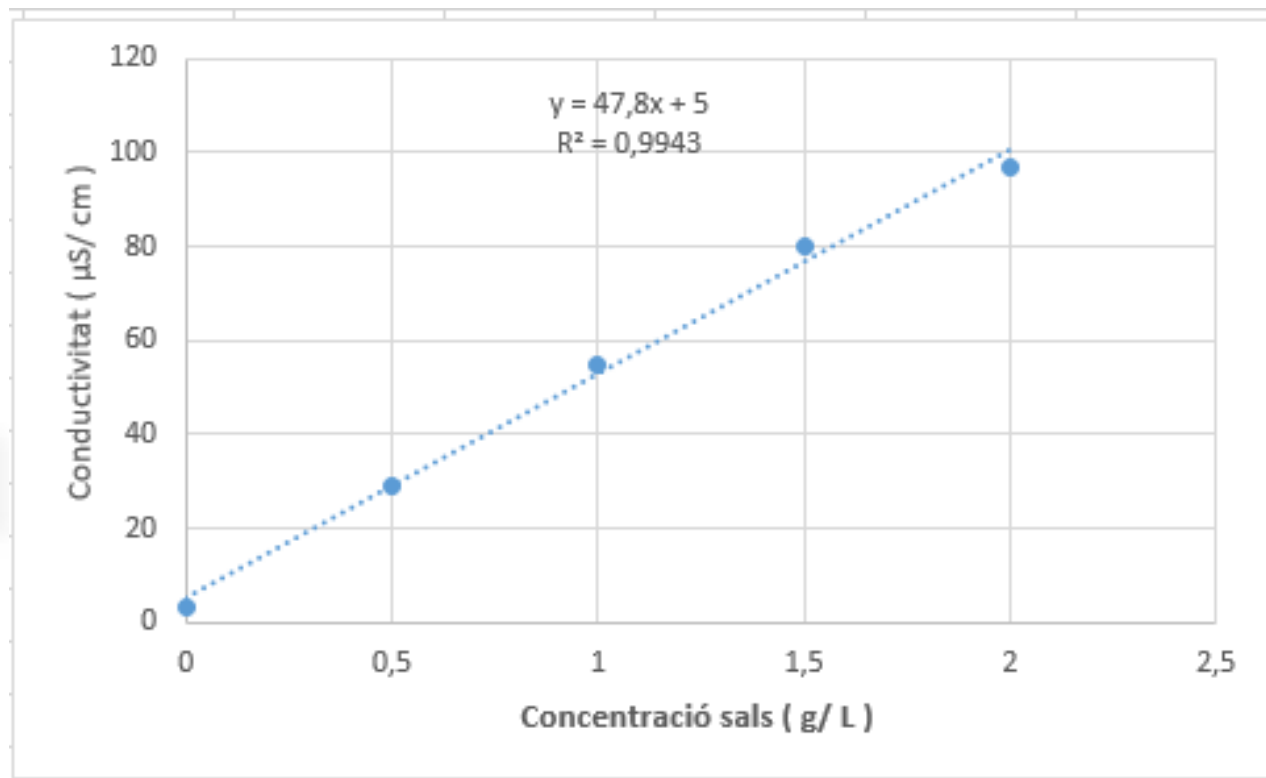
mostra 1:  $42 \mu\text{S}/\text{cm}$

mostra 2:  $73 \mu\text{S}/\text{cm}$

# REGRESSIONS LINEALS AMB FULL DE CÀLCUL EXCEL

Concentració sals ( g/ L )	0	0,5	1	1,5	2
Conductivitat ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	3	29	55	80	97

Intersecció ( a )	5
Pendent ( b )	47,8
R	0,99714989



Per determinar la concentració de sals d' unes mostres de la zona utilitzant la mesura conductimètrica, s' han trobat els següents valors de conductivitat :

	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
<b>MOSTRA 1:</b>	42
Sals ( g/ L )	0,77

$$=(C17-\$C\$10)/\$C\$11$$

	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
<b>MOSTRA 2:</b>	73
Sals ( g/ L )	1,42

$$=(C22-\$C\$10)/\$C\$11$$