الباب الثانى

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

Errors and treatment of Analytical Date

تعد جميع النتائج المختبرية معرضة للاخطاء وان القيم المقيسة تختلف دائماً عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد قياس قيمة معينة باستعمال نفس طريقة العمل فيلاحظ وجود اختلاف مهما كان صغيراً بين هذه القيم . ويمكن تقليل هذا الاختلاف بين القياسات باتباع طرق تحليل متعددة ولكن لا يمكن التخلص من هذا الاختلاف تماماً . وعليه فإن تكرار القياسات لنفس القيم المقيسة ضرورة لابد منها حتي يمكن الحصول علي نتائج دقيقة . ويمكن تحديد مصادر الأخطاء في التحليلات الكيمائية بنوعين أساسين هما : الأخطاء المحددة **determinate errors** والأخطاء غير المحددة **indeterminate errors** ولا يمكن معرفة مقدار وعلامتها وغالباً ما تسمي بالأخطاء العشوائية وهي تتبع قوانين الاحتمالات

الاخطاء المحددة : -

وهي الاخطاء التي يمكن تعيين وتحديد مصادرها وتسمي أحياناً بالأخطاء النظامية **Systematic errors** ويمكن تصنيف هذا النوع من الأخطاء علي النحو التالي :-

أ- أخطاء اليه Instrumental errors

وهي الأخطاء المقترنة بالآلة وأسبابها :-

1- عدم التأكد من قراءة القياس.

2- استعمال أوزان وأدوات غير معايرة.

3- استعمال مواد كيميائية مجهولة النقاوة.

4- الاستعمال الخاطئ لبعض الأدوات المختبرية.

5- الجهاز المستعمل للقياس .

ب- أخطاء ناتجة من طبيعة طريقة التحليل **Methodic errors**

وهي ناتجة عن استعمال طريقة غير مناسبة وأسبابها :-

1- ارتفاع في قابلية ذوبان الراسب .

2- التفاعلات غير التامة وغير القياسية.

3- تلوث الراسب.

4- تحلل الراسب أثناء عملية الغسل أو الحرق.

ج- أخطاء تشغيلية **Operative errors**

وهي ناتجة عن المحلل الكيميائي وأسبابها :-

1- التحليل في أوان غير مغطاه ودخول مواد غريبة داخل النموذج.

2- كثرة غسل الراسب وذوبانه.

3- عدم استعمال المجففات المناسبة.

4- التجفيف والحرق غير الكاملين.

5- وزن الجفنة (أو البودقة) قبل تبريدها .

6- فقدان جزء من الراسب أثناء عمليات الترشيح والغسل والحرق والوزن

د- أخطاء شخصية **Personal errors**

وهي مقترنة بالشخص وهو المحلل الكيميائي وأسبابها :-

1- عدم مقدرة المحلل علي التميز بين الألوان المختلفة.

2- قلة الإدراك الحسي للمحلل.

3- التميز في اختيار نتيجة دون أخري

تأثير الخطأ المحدد علي نتيجة التحليل :ـ

تعد الأخطاء المحددة أخطاء ثابتة **Constant errors** وأخطاء نسبية **Proportional errors** كلاهما يعتمدان علي حجم وكمية النموذج قيد التحليل . ومن الصعب معرفة الأخطاء المحددة ولكن معايرة الأجهزة والأدوات المستعملة تقلل مقدار هذه الأخطاء . وفيما يلي بعض الطـــرق التي يمكن الاستعـــانة بها لمعرفة هذه الأخطاء وتحديد مقدارها :-

1- تحليل نماذج قياسية .

2- إجراء التحليل بطرق مختلفة .

3- استعمال تحليلات ضابطة **blank determination**

4- استعمال تحليلات لنماذج مختلفة الأوزان .

إذا تفحصنا مجموعة من المشاهدات ، أو البيانات الإحصائية عن ظاهرة من الظواهر فإننا نجد أن هذه البيانات تميل الي التمركز حول قيمة معينة ، وهذا الميل نحو تلك القيمة هو ما يسمي بالنزعة المركزية لهذه البيانات وتسمي تلك القيمة بالقيمة المتوسطة للبيانات . وهناك أكثر من قيمة متوسطة تتجه نحوها البيانات ومن هذه القيم يمكننا أن نعدد : الوسط الحسابي ، والوسيط ، والمنوال وقد تتساوي هذه القيم في بعض التوزيعات ، وقد تختلف ، ولكن لكل من هذه القيم طريقة خاصة لحسابها ، وتعريفها .

الوسط الحسابي Mean ($\bar{X}$)

يلجأ الكيميائيون في تحاليلهم الي تكرار عملية التحليل للعينة من مرتين الي خمس مرات ومن ثم يؤخذ الوسط الحسابي لهذه النتائج ، حيث يعرف الوسط الحسابي لمجموعة من القيم أو النتائج علي أنه مجموع هذه القيم مقسوماً علي عددها ورياضياً فإن :-

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N}$$

حيث $\bar{X}$: الوسط الحسابي X_i النتائج ، $\sum$ إشارة المجموع ، N = عدد النتائج .

مثـــال (1)

إحسب الوسط الحسابي للنتائج التالية :

25.7 , 26.0 , 25.3 , 26.1 , 25.4 , 25.7

الحـــل :

$$\bar{X} = \frac{257+260+253+261+254+257}{6} = \frac{1542}{6}$$

$$\bar{X} = 25.7$$

الوسيط الحسابي : Median

وهو مقياس آخر من مقاييس النزعة المركزية الشائعة الاستعمال ، ويمكن تعريفة علي أنه القيمة التي تتوسط التوزيع ، فإذا كان لدينا النتائج2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 25 ، 27 ، ومرتبة ترتيباً تصاعدياً فإن وسيط هذه المشاهدات هو النتيجة 18 ، حيث إن هناك ثلاث نتائج تقل عنها ، وثلاث نتائج أخري تزيد عليها . ومن الواجب ملاحظة أن عدد النتائج الواردة يساوي 7 وهو عدد فردي . أما إذا كان عدد المشاهدات الواردة في التوزيع زوجياً ، مثلاً 2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 23 ، 27 ، 30 ، 35 فإن الوسيط يؤخذ علي أنه الوسط الحسابي للقيمتين المتوسطتين 20، 23 أي (21.5) حيث نلاحظ أن عدد القيم التي تقل عن 21.5 يساوي 4 قيم ، وعدد القيم التي تزيد علي 21.5 يساوي أيضاً 4 .

المنـــوال : Mode

وهو القيمة الأكثر شيوعا ، وتكراراً في المشاهدات ، أو النتائج المتحصل عليها فمثـلاً النتائج التالية 1.55 ، 1.53 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.52 ، 1.55 ، 1.56 وعليــه فإن المنــوال لهذه النتائج هو 1.55 حيث لإنها القيمة التي تكررت أكثر من بقية القيم .

مقاييس التشتت : Measures of Despersion

عند مقارنة مجموعتين ، أو أكثر من القيم يكون استخدام المتوسطات الحسابية غير كاف ، فقد يتساوي متوسطاً مجموعتين ، في حين يختلفان من حيث توزيع القيم في كل مجموعة وتباعدها عن بعضها بعضاً ، فقد تكون قيم إحدي المجموعتين متقاربة

، في حين تكون قيم المجموعة الأخري متباعدة ومشتته ، وكلما تباعدت القيم بعضها زاد تشتتها وعندها تكون النتائج غير متجانسة ، وكلما اقتربت من بعضها قل تشتتها وازداد تجانسها . ولاحظ مثلاً أن مجموعتي القيم B , A

22 , 20 , 19 , 18 , 16 (A

35 , 28 , 20 , 10 , 2 (B

لهما نفس الوسط الحسابي (19) ولكن قيم المجموعة **B** أكثر تشتتاً من قيم المجموعة **A** . ومن المقاييس الإحصائية التي تبين لنا درجة تشتت قيم مجموعة ما :- المدي ، الإنحراف المتوسط ، الإنحراف المعياري .

المـــــدي : Range (w)

وهو الفرق بين أكبر قيمة ، وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها ، مثلاً : أكثر قيمة وأصغر قيمة في النتائج المتحصل عليها التالية :

28 ، 27 ، 27.5 ، 28.3 ، 29 ، 30.2، 29.5 ، 30.5

هما علي التوالي 30.5 ، 27

فيكون المدي (**w**) = 30.5 − 27 = 3.5

والمدي هو أبسط أنواع مقاييس التشتت ، إلا أنه أقلها دقة واستعمالاً ، لتأثره الكبير بالقيم المتطرفة في المشاهدات ، والنتائج المتحصل عليها .

الانحــــراف المتـــوسط : Mean Deviation

وهو الوسط الحسابي للقيم المطلقة لانحرافات النتائج المتحصل عليها عن وسطها الحسابي ، ويمكن اعتماد القاعدة الرياضية التالية لحساب الانحراف المتوسط .

$$\text{الانحراف المتوسط} = \frac{\sum\left(Xi-\bar{X}\right)}{N}$$

حيث $\bar{X}$ هو الوسط الحسابي ، **Xi** هي النتائج المتحصل عليها .
و **N** هو عدد النتائج .

مثـــال (2) :

احسب الانحراف المتوسط للنتائج التالية :

13 , 15 , 18 , 20 , 17 , 12 , 10

الحـــل :

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} = \frac{13+15+18+20+17+12+10}{7} = \frac{150}{7} = 15$$

$$\text{الانحراف المتوسط} = \frac{\sum(Xi-\bar{X})}{N}$$

$$= \frac{2+0+3+5+2+3+5}{7} = \frac{20}{7} = 2.86$$

الانحراف المعياري : Standard Deviation

وهو أكثر مقاييس التشتت شيوعاً ، واستعمالاً ، ولحسابه نلجأ الي مقياس آخر من مقاييس التشتت يدعي التباين ، والتباين هو متوسط مربعات انحرافات قيم النتائج المتحصل عليها عن الوسط الحسابي لها . فإذا كانت القيم X_1 , X_2 , X_3 ..... مجموعة من المشاهدات وسطها الحسابي $\bar{X}$ فإن $\sum(Xi-\bar{X})^2$ يمثل مجموع مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي ، وعند ذلك يمكن حساب التباين الذي يرمز له بالرمز δ^2 (سيجما تربيع) من العلاقة التالية :

$$\delta^2 = \frac{\sum(Xi-\bar{X})^2}{N}$$

والانحراف المعياري هو الجزر التربيعي للتباين ويرمز له بالرمز

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum(Xi-\bar{X})^2}{N}}$$

حيث تستخدم هذه العلاقة إذا كان عدد القراءات **(N)** كبيراً جداً ، ويفوق الثلاثين قراءة ، أما إذا كان عدد القراءات أقل من 30 فإن الإنحراف المعياري يعطي من العلاقة .

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum(Xi-\bar{X})^2}{N-1}}$$

حيث **N – 1** هي عبارة عن درجات الحرية **Degrees of Freedom**

مثـــــال (3) :

احسب قيمة الانحراف المعياري للنتائج التالية : 14، 15 ، 10 ، 18 ، 19 ، 20

الحـــــل :

$$\bar{X} = \frac{20+19+18+10+15+14}{6} = \frac{96}{6} = 16$$

ونظراً لأن عدد النتائج أقل من 30 تستخدم العلاقة **(13.4.b)** لحساب الانحراف المعياري .

$$= \sqrt{\frac{(14-16)^2+(15-16)^2+(10-16)^2+(18-16)^2+(19-16)^2+(20-16)^2}{6-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{4+1+36+4+9+16}{5}} = \sqrt{\frac{70}{5}} = 3.74$$

مثـــال (4) :

في تحليل محتوي عينة صخرية من كوبونات الكالسيوم $CaCO_3$ سجلت النتائج التالية :60 ، 65 ، 70 ، 73 ، 80 ، 75 ، 64 ، 70 % أوجد من ذلك المدى ، والانحراف المعياري المتوسط ، والانحراف المعياري .

الحـــل

من الجدير بالذكر أن هناك اصطلاحين هامين في المعالجات الإحصائية للنتائج ، هما الدقة **Accuracy** والأحكام **precision** وتعرف دقـــة قراءة مـــا بأنهـــا مقدار تباعد القراءة عن القيمة الحقيقية ، كما يقدر الإحكام بتباعد قراءة المشاهدة عن متوسط كافة القراءات .

ويجب ملاحظة الفارق الكبير ما بين الدقة والإحكام ، حيث إن الدقة تقارن القيمة المأخوذة بالقيمة المقبولة ، وأما الإحكام فهو يقارن القراءة بقراءة أخري ، أخذت بنفس الظروف وبنفس الطريقة التي أخذت بها القراءة الأولي .

الدقة في القراءة غالباً ما توضع علي شكل الخطأ المطلق ورياضياً

$$\mathbf{E = X_i - X_t}$$

حيث أن الخطأ المطلق (**E**) هو عبارة عن الفرق بين القيمة المشاهدة (X_i) والقيمة المقبولة (**Xt**).

مثـــال (5) :

في تجربة لتحديد النسبة المئوية للكلوريد في عينة ما سجلت النتائج التالية :-

المحاولة :	X_3	X_2	X_3
% للكلوريد :	24.36	24.19	24.39

فإذا علمت أن العينة تحتوي علي 24.36% كلوريداً ، فأوجد الخطأ المطلق في المتوسط الحسابي .

الحـــل :

$$\bar{X} = \frac{24.39 + 24.19 + 24.36}{3} = 24.31$$

$$E = X_i - X_t$$

$$= 24.31 - 24.36 = -0.05\ \%$$

حيث $X_i = \bar{X}$

والإشارة السالبة هنا تعني أن المتوسط الحسابي ، أو المشاهدة أقل من القيمة المقبولة ، أما إذا كانت الإشارة موجبة فهذا يعني أن القراءة أعلي من القيمة المقبولة ، ويكون الخطأ النسبي مساوياً

$$= \frac{100 \times 0.05}{24.36} = -0.2\ \% = -2$$ جزئين لكل ألف جزء (PPT)

تصنيف الأخطاء : Classification of Errors

تصنف الأخطاء الي نوعين رئيسين هما الأخطاء المحددة **Determinante Errors** والأخطاء غير المحددة **Indeterninante Errors** وتعرف الأخطاء غير المحددة علي أنها تلك الأخطاء التي لا يمكن تحديدها ، وتعريفها ، وليس لها قيمة مقاسة ، وأما الأخطاء المحددة فهي التي لها قيم محددة يمكن قياسها .

وتحتوي الأخطاء المحددة علي الأخطاء الشخصية ، مثل : الإهمال ، او عدم القدرة علي تميز الألوان ، وكذلك تحتوي علي الأخطاء الآلية والأخطاء الناتجة عن

طريقة التحليل المختارة . ويمكن تصحيح مثل هذه الأخطاء بإجراء تحاليل لعينات قياسية ، أو إجراء اختبارات المقارنة **Blank** واستخدام أحجام مختلفة من العينة .

التوزيع الطبيعي : **Normal Distribution**

لقد بينت الدراسات الإحصائية أن المنحنيات البيانية لتوزيعات كثير من الظواهر الطبيعية المختلفة ، علي مجموعة عشوائية كبيرة من النتائج تأخذ شكلاً قريباً من عمل المنحني الطبيعي ، ذي القمة الواحدة والمتماثل حول محور يمر بقمته . والصورة العامة لمعادلة المنحني الطبيعي هي :

$$y = \frac{e^{-(xi-\mu)^2/2\delta^2}}{\delta\sqrt{2\pi}}$$

وبفرض أن

$$Z = \frac{X_i - M}{\delta}$$

$$\therefore y = \frac{e^{-Z^2/2}}{\delta\sqrt{2\pi}}$$

حيث **X** هي قيمة المشاهدة الواحدة ،**M** هي المتوسط الحسابي الحقيقي (**x – M**) هو الانحراف عن المتوسط الحسابي الحقيقي **y** هي تكرار قيم (**x – M**) و **δ** هي الانحراف المعياري ، ويطلق علي **Z** اسم القيمة المعيارية .

ومن الجدير بالذكر أن المساحة تحت هذا المنحني تساوي الوحدة (أي واحد صحيح) وهنـاك جداول معـدة لتبين المساحـة تحت هذا المنحني والمحصورة بين **Z** = ‎-∞ الي **Z** حيث **Z** مقدار موجب ، أي المساحة تحت المنحني الواقعة الي يسار القيمة المعيارية **X** .

مثـــــال (6) :-

تم تحليل 3000 عينة ، حيث أخذت نتائج التحليل شكلاً قريباً من التوزيع الطبيعي وكان الوسط الحسابي $\bar{X}$ لهذه النتائج يساوي 170 نانوجراماً / لتر ، والإنحراف المعياري لها يساوي 5 . احسب :

1- نسبة العينات التي تزيد محتواها علي 185 نانوجراماً / لتراً .

2- عدد العينات التي يزيد محتواها عن 185 نانوجراماً / لتراً .

الحـــــل :-

(1) نحول القيم الخام الي قيم معيارية باستخدام القانون

$$Z = \frac{X - \bar{X}}{\delta}$$

فنجد أن القيمة المعيارية للتركيز 185 نانوجراماً / لتراً =

$$3 = \frac{170 - 185}{5}$$

وحيث أن نسبة المساحة تحت $Z = 3$ هي 0.9987

إذا نسبة المساحة فوق $Z = 3$ هي 1- 0.9987= 0.0013 = 0.13 %

وهذا يعني أن نسبة العينات التي يزيد علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13 %

(2) بما أن نسبة العينات التي يزيد التركيز فيها علي 185 نانوجراماً / لتراً هي 0.13 % فإن عدد العينات يساوي .

$\frac{0.13}{100} \times 3000 = 3.90$ أي يساوي تقريباً 4 عينات

إختبار Q :- Q – Test

عند إجراء تحليل ما ، قد نجد أن نتيجة من النتائج تبتعد عن بقية النتائج ، من المحتمل أن تكون هذة النتيجة خاطئة ، ولكن كيف يمكن إهمال هذه النتيجة أو اعتمادها ؟ ولاجراء اعتماد نتيجة من النتائج أو إهمالها نلجأ الي اختبار عرف باختبار Q (Q-Test) حيث يتم في هذا الإختبار ترتيب النتائج ترتيباً تصاعدياً وتعطي رموزاً للدلالة عليها مثل ($X_1 , X_2 , X_3 ,.... X_n$) ولاختبار أقل نتيجة نطبق العلاقة:

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

وعند اختبار أعلي نتيجة تطبق العلاقة :

$$Q = \frac{X_n \;\; .... \;\; - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

وتقارن القيم المتحصل عليها مع قيم مثالية معدة في جداول خاصة فإذا كانت قيمة Q المثالية > Q الحسابية فإن النتيجة تثبت ، أما إذا كانت النتيجة أن قيمة Q المثالية < Q الحسابية فتلغي النتيجة ويتم إهمالها .

جدول : قيم Q المثالية عند مستوي الثقة 90 %

0.41	0.44	0.47	0.51	0.56	0.64	0.76	0.94	Q
10	9	8	7	6	5	4	3	N

ومن الجدير بالذكر أن اختبار Q يطبق في البداية علي أكبر قيمة وأصغرها ، فإذا حذفت إحداهما نطبق الإختبار علي القيمة التي تليها ، وهكذا .

مثـــال (7) :

عند معايرة حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم والمعروف العيارية سجلت النتائج التالية لمعيارية الحامض

0.1014 , 01018 , 0.1015 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

اوجد أي القيم يمكن الإحتفاظ بها ، وأي القيم يمكن اهمالها .

الحـــل :

ترتيب القيم تصاعدياً :

0.1014 , 01015 , 0.1018 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

$$X_1 \quad X_2 \quad X_3 \quad X_4 \quad X_5 \quad X_6 \quad X_7$$

نطبق الاختبار علي القيمة 0.1059

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{X_7 - X_6}{X_7 - X_1} = \frac{0.1059-0.1025}{0.1059-0.1014} = 0.80$$

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمةالمثالية من جدول قيم **Q** المثالية عند مستوي الثقة **90 %** عندما يكون عدد القراءات يساوي 7 نجد أن **Q** المثالية تساوي 0.15

$$\therefore \quad Q_{\text{الحسابية}} > Q_{\text{المثالية}}$$

إذا هذه القيمةأكبر من القيمة المثالية، وعليه تحذف هذه القراءة ، ونختبر القيمة التـــي تليها (القيمة 0.1025)

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{0.1025-0.1021}{0.1025-0.1014} = 0.36$$

وبقارنة هذة القيمة مع القيمة المثالية من الجول (4.13) عندما يكون عدد القــراءات يساوي 6 ؛ حيث حذفت القيمةالعليا نجد أن :

Q المثالية تساوي 0.56

Q الحسابية < Q المثالية

وعلية فإن القيمة 0.1025 تثبت .

ونختبر القيمة الصغري (القيمة 0.1014)

$$Q_{\text{الحسابية}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{0.1015 - 0.1014}{0.1025 - 0.1014} = \mathbf{0.091}$$

وبمقارنة هذه القيمة مع قيمة Q المثالية من الجدول (4.13)

نجد أن Q المثالية = 0.56 وعليه فإن :

Q الحسابية < Q المثالية

ولذلك فإن القراءة 0.1014 تثبت .

الارتباط Correlation

أن دراسة العلاقة بين ظاهرتين، أو متغيرين ، ومعرفة مقدار هذه العلاقة أمر هام جداً في الحياة العملية ، وعلي الأخص للباحثين والمخططين ، وتسمي العلاقة بين متغيرين بالإرتباط ، وتقاس درجة العلاقة بين متغيرين يأخذ من القيم المحصورة بيـــن (-1 ، +1) فإذا رمزنا لمعامل الارتباط بالرمز **R** فإن **[R ε (-1 ,+ 1)]**

ومن السهل تكوين فكرة عن العلاقة بين متغيرين بيانياً ؛ حيث يمكــن رســم الإحداثيين **X** و **y** الذين يمثلان المتغيرين ، ويسمي الشكل الناتج شكل الإنتشار ، فإذا أمكن تمثيل مجموعة النقط الممثلة للمتغيرين في هذا الشكل بخط مستقيم – حيث تكون

هذة النقط قريبة من الخط المستقيم _ كانت العلاقة (بين المتغيرين) قوية ، وإذا كانت النقط مبعثرة ، ولا يمكن تمثيلها بخط مستقيم كانت العلاقة بين المتغيرين ضعيفة .

ويكون معامل اللإرتباط موجباً إذا كان المتغير في الظاهرتين يسير في نفس الإتجاه ، وفي هذه الحالة نجد أنه إذا زادت قيمة أحد المتغيرين تزداد قيمة المتغير الثاني ، وإذا قلت قيمة أحد المتغيرين تقل قيمة المتغير الثاني ، ويقال لمثل هذا الإرتباط الطردي ، ويكون الإرتباط سالباً إذا كان التغيير في إحدي الظاهرتين يسير في اتجاه معاكس لإتجاه التغير في الظاهرة الأخري ، أي إذا زادت قيمة أحد المتغيرين قلت قيمة المتغير الثاني ، ويدعي هذا الارتباط العكسي . عند حساب قيمة معامل الارتباط ، فإذا كانت قيمته +0.9 فيعبر هذا عن علاقة قوية بين متغيرين ، ومعامل الارتباط + 0.5 يعبر عن علاقة متوسطة ، أما معامل الارتباط + 0.2 فيعبر عن علاقة ضعيفة .

ويمكن حساب قيمة معامل الارتباط بين المتغيرين **X , Y** بإستخدام العلاقة الرياضية التالية :

$$\mathbf{R} = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

مثال (8) : -

احسب معامل الارتباط بين التركيز وقيم الامتصاصية التالية :

التركيز	5	10	20	25	40	50	60	70	نانوجرام/ مل
الامتصاصية	0.03	0.07	0.09	0.11	0.18	0.21	0.23	0.28	وحدة امتصاص

الحل :

يجب حساب الوسط الحسابي للتركيز والامتصاصية

التركيز ($\bar{X}$) = 32.78 نانوجرام / مل

الامتصاصية ($\bar{y}$) = 0.1388 وحدة امتصاص

يتم عمل الجدول التالي :-

$(y_i-\bar{y})(X_i-\bar{X})$	$(y_i-\bar{y})^2$	$(X_i-\bar{X})^2$	$y_i-\bar{y}$	$X_i-\bar{X}$	الامتصاصية (y) A.U.	التركيز ng/ml (x)
3.022	0.0118	771.7	-0.1088	-27.78	0.03	5
2.023	0.0079	518.9	-0.0888	-22.78	0.05	10
1.223	0.0047	316.1	-0.0688	-17.78	0.07	15
0.624	0.0024	163.3	-0.0488	-12.78	0.09	20
0.224	0.0008	60.5	-0.0288	-7.78	0.11	25
0.297	0.0017	52.1	-0.0412	7.22	0.18	40
1.226	0.0051	2965	-0.0712	17.22	0.21	50
2.482	0.0083	740.9	-0.0912	27.22	0.23	60
5.255	0.0199	1385.3	-0.1412	37.22	0.28	70
16.376	**0.0626**	**43053**	**0.0**	**0.0**	**1.25**	**295**

وبالتطبيق في القانون

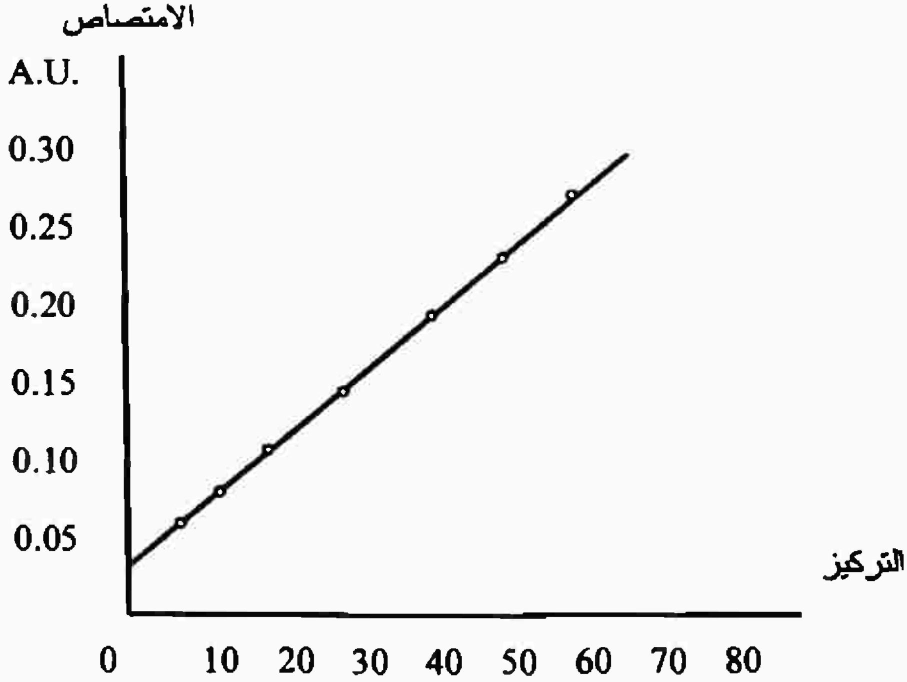
$$\mathbf{R} = \frac{\sum (X_i-\bar{X})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i-\bar{X})^2 \sum (y_i-\bar{y})^2}}$$

نحصل علي

$$\mathbf{R} = \frac{16.376}{\sqrt{4305.3 \times 0.0626}}$$

$$= \frac{16.376}{16.417} = \mathbf{0.9975}$$

وقيمة معامل الارتباط هذه تشير الـي تـرابط وعلاقـة قويـة جـداً بـين التركيـز والامتصاصية ، وعند رسم هذه العلاقة بيانياً نلاحظ أن معظم النقاط تقع علـي خـط مستقيم ، كما في الشكل التالي :



معامل الترابط بين التركيز والامتصاصية

معادلة الميل The Slope: -

يفترض معامل الارتباط بين متغيرين أن هناك علاقة بين هذين المتغيرين ، ويعني هذا أن العلاقة الجبرية بين المتغيرين يمكن أن يعبر عنها بمعادلة خطية (معادلة خط مستقيم من الدرجة الأولي) فإذا كان هناك معامل ارتباط (**R**) بين المتغيرين **Y, X** فإن العلاقة الخطية بين هذين المتغيرين تكتب علي النحو التالي :

$$Y = a \times + b$$

وتعتمد قيمة **a** علي معامل الارتباط بين المتغيرين **X , Y** معامل الارتباط بين المتغيرين بقيمة المتغير **Y** إذا ما عرفت قيمة **X** سابقاً ،ومعامل الارتباط **R** بين المتغيرين ، ويمكن حساب قيمة **a** من العلاقة :

$$a = \frac{\delta y}{\delta x} \times R$$

حيث δy الانحراف المعياري للمتغير Y ، δx الانحراف المعياري للمتغير X , R معامل الارتباط بين المتغيرين Y , X وتعطي قيمة b من العلاقة :

$$B = \bar{y} - a \bar{X}$$

حيث $\bar{y}$ ، $\bar{X}$ هما الوسط الحسابي لقيم المتغير Y ، ولقيم المتغير X علي الترتيب ، مع ملاحظة أن الخط المرسوم

$y = a\times + b$ يجب أن يمر بالنقطة ($\bar{y}$ ، $\bar{X}$)

مثال (9) :-

احسب الانحراف المعياري للمتغيرين (Y , X) ومعامل الارتباط وقيم b,a للنتائج التالية : -

التركيز : (X) ng/ml	10	25	40	50	60	80	100
الامتصاصية (y)	0.78	0.63	0.48	0.42	0.33	0.19	0.11

الحـــــل :-

نضع هذه القيم في الجدول التالي :

التركيز ng/ml (x)	الامتصاصية (y) A.U.	$X_i - \bar{X}$	$y_i - \bar{y}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(y_i - \bar{y})(X_i - \bar{X})$
10.0	0.11	-42.1	-0.31	1772.4	0.0961	13.05
25.0	0.19	-27.1	-0.23	734.4	0.0529	6.23
40.0	0.33	-12.1	-0.09	146.4	0.0081	1.09
50.0	0.24	-2.1	0.00	4.4	0.000	0.00
60.0	0.48	7.9	0.06	62.4	0.0036	0.47
80.0	0.63	27.9	0.21	778.4	0.0441	5.86
100.0	0.78	47.9	0.36	2294.4	0.1296	17.24
المجموع 365	2.94	0.0	0.0	5792.8	0.3344	43.94

الوسط الحسابي للتركيز ($\bar{X}$) = 52.1 نانوجراماً / لتراً

الوسط الحسابي للامتصاصية ($\bar{y}$) = 0.42 وحدة امتصاص

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum(Xi-\bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{5792.8}{6}}$$

$$= 31.07$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum(yi-\bar{y})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.3344}{6}}$$

$$= 0.236$$

معامل الارتباط R :

$$R = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

$$R = \frac{43.94}{\sqrt{5792.8 \times 0.3344}} = \frac{43.94}{44.01}$$

$$R = 0.9984$$

$$a = \frac{\delta y}{\delta x} \times R = \frac{0.236}{31.07} \times 0.9984$$

$$\therefore a = 0.0076$$

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

$$= 0.42 - 0.0076 \times 52.1$$

$$= 0.42 - 0396 = 0.024$$

إذا تصبح معاملة الخط المستقيم علي النحو التالي :

$$y = a \times + b$$

$$y = 0.0076 \times + 0.024$$

" الأسئلــــــة "

1- اذكر الأخطاء الناتجة عن طريق طبيعة طريقة التحليل .

2- اذكر الأخطاء الناتجة عن التشغيل .

3- اذكر الأخطاء الشخصية في عملية التحليل .

4- اكتب مذكرات مختصرة عن :

أ - الوسط الحسابي .

ب - الوسيط الحسابي .

ج - المنوال .

د - مقاييس التشتت .

هـ - المدي .

و - الانحراف المعياري .

ز - الانحراف المعياري .

5- إشرح عملية التوزيع الطيفي .

6- أنكر الشرح إختيار Q .

7- وضح كل مما يأتي :

أ - الإرتباط .

ب - معادلة الميل .