

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

obeikandi.com

الباب الثاني

الأخطاء ومعالجة نتائج التحليل

Errors and treatment of Analytical Date

تعد جميع النتائج المخبرية معرضة للأخطاء ولن القيم المقیسة 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 المقیسة ضرورة لا بد منها حتى يمكن الحصول على 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 تسمى بالأخطاء العشوائية وهي تتبع قوانين الاحتمالات

الاطءاء المحددة : -

وهي الاخطاء التي يمكن تعيين وتحديد مصادرهما وتسمى 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 المخبرية.
- 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 نوبان 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 ونوبانه.
- 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 أخرى
- تأثير الخطأ المحدد علي نتيجة التحليل :-

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 الطرق التي يمكن الاستعانة 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 التركز حول قيمة معينة ، وهذا الميل نحو تلك القيمة هو ما يسمى بالنزعة المركزية لهذه البيانات وتسمى 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 رياضياً فإن :-

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

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

مثال (1)

احسب الوسط الحسابي للنتائج التالية :

25.7 , 26.0 , 25.3 , 26.1 , 25.4 , 25.7

الحل :

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

$$25.7 = \bar{X}$$

الوسيط الحسابي : Median

وهو مقياس آخر من مقاييس النزعة المركزية الشائعة الاستعمال ، ويمكن تعريفه علي أنه القيمة التي تتوسط التوزيع ، فإذا كان لدينا النتائج 2 ، 7 ، 16 ، 20 ، 25 ، 27 ، ومرتبّة ترتيباً تصاعدياً فإن وسيط هذه المشاهدات هو النتيجة 18 ، حيث إن هناك ثلاث نتائج تقل عنها ، وثلاث نتائج أخرى 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 .

المنوال : Mode

وهو القيمة الأكثر شيوعاً ، وتكراراً في المشاهدات ، أو النتائج المتحصل عليها فمثلاً النتائج التالية 1.55 ، 1.53 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.55 ، 1.52 ، 1.55 ، 1.56 ، وعليه فإن المنوال لهذه النتائج هو 1.55 حيث إنها القيمة التي تكررت أكثر من بقية القيم .

مقاييس التشتت : Measures of Dispersion

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 إحدى المجموعتين متقاربة

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

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 :-
المدى ، الانحراف المتوسط ، الانحراف المعياري .

المدى : Range (w)

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

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

هما علي التوالي 27 ، 30.5

فيكون المدى (w) = 30.5 - 27 = 3.5

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

الانحراف المتوسط : Mean Deviation

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

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

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

مثال (2) :

احسب الانحراف المتوسط للنتائج التالية :

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

الحل :

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

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

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

Standard Deviation : الانحراف المعياري

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 $\sum (X_i - \bar{X})^2$ يمثل مجموع مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي ، وعند ذلك يمكن حساب التباين الذي يرمز له بالرمز δ^2 (سيجما تربيع) من العلاقة التالية :

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

والانحراف المعياري هو الجذر التربيعي للتباين ويرمز له بالرمز

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

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 .

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

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

مثال (3) :

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

الحل :

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

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

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

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

مثال (4) :

في تحليل محتوى عينة صخرية من كربونات الكالسيوم CaCO_3 سجلت النتائج التالية: 60 ، 65 ، 70 ، 73 ، 80 ، 75 ، 64 ، 70 % أوجد من ذلك المدى ، والاتحراف المعياري المتوسط ، والاتحراف المعياري .

الحل

من الجدير بالذكر أن هناك اصطلاحين هامين في المعالجات الإحصائية للنتائج ، هما الدقة **Accuracy** والأحكام **precision** وتعرف دقة قراءة ما بأنها مقدار تباعد القراءة عن القيمة الحقيقية ، كما يقدر الأحكام 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 أخرى ، أخذت بنفس الظروف وببنفس الطريقة التي أخذت بها القراءة الأولى .
الدقة في القراءة غالباً ما توضع علي شكل الخطأ المطلق رياضياً

$$E = X_i - X_t$$

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

مثال (5) :

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

المحاولة :	X_3	X_2	X_3
% للكوريد :	24.39	24.19	24.36

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

الحل :

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

$$E = X_i - \bar{X}$$

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

$$X_i = \bar{X} \text{ حيث}$$

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

$$(PPT) = \frac{100 \times 0.05}{24.36} = 2.05\% \text{ - 2 جزئين لكل ألف جزء (PPT)}$$

تصنيف الأخطاء : Classification of Errors

تصنف الأخطاء التي نوعين رئيسيين هما الأخطاء المحددة

Determinante Errors والأخطاء غير المحددة **Indeterminante 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 ، أو عدم القدرة علي تمييز 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 :

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

$$Z = \frac{X_i - M}{\delta} \quad \text{وبفرض أن}$$

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

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) وهناك جداول معدة لتبين المساحة تحت هذا المنحني والمحصورة بين $Z = -\infty$ الي Z حيث Z مقدار موجب ، أي المساحة تحت المنحني الواقعة الي يسار القيمة المعيارية X .

مثال (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 ، والانحراف 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 .

الحل :-

(1) نحول القيم الخام الي قيم معيارية باستخدام القانون

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

ف نجد أن القيمة المعيارية للتركيز 185 نانوجراماً / لتراً =

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

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 .

$$3.90 = 3000 \times \frac{0.13}{100}$$

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 هذه النتيجة خاطئة ، ولكن كيف يمكن إهمال هذه النتيجة أو اعتمادها ؟ ولإجراء 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 $(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ ولإختبار أقل نتيجة تطبق العلاقة:

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

وعند اختبار أعلى 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 $>$ الحسابية فتلغى 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 حذف إحداهما تطبق الإختبار علي القيمة التي تليها ، وهكذا .

مثال (7) :

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

0.1014 , 0.1018 , 0.1015 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059

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

الحل :

ترتيب القيم تصاعدياً :

0.1014 , 0.1015 , 0.1018 , 0.1019 , 0.1021 , 0.1025 , 0.1059
 X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6 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 القيمة المثالية من جدول قيم Q المثالية عند مستوى الثقة 90 %
عندما يكون عدد القراءات يساوي 7 نجد أن Q المثالية تساوي 0.15

$Q_{\text{الحسابية}} < Q_{\text{المثالية}}$ ∴

إذا هذه القيمة أكبر من القيمة المثالية، وعليه تحذف هذه القراءة ، ونختبر القيمة التي
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 هذه القيمة مع القيمة المثالية من الجدول (4.13) عندما يكون عدد القراءات يساوي 6 ؛ حيث حذفت القيمة العليا نجد أن :

$$Q \text{ المثالية تساوي } 0.56$$

$$Q \text{ الحسابية } > Q \text{ المثالية}$$

وعليه فإت القيمة 0.1025 تثبت .

ونختبر القيمة الصغرى (القيمة 0.1014)

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

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

نجد أن Q المثالية = 0.56 وعليه فإن :

$$Q \text{ الحسابية } > Q \text{ المثالية}$$

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 ، وتسمى العلاقة بين متغيرين بالارتباط ، وتقاس درجة العلاقة بين متغيرين يأخذ من القيم المحصورة بين (1- ، 1+) فإذا رمزنا لمعامل الارتباط بالرمز R فإن [R ∈ (-1, +1)]

ومن السهل تكوين فكرة عن العلاقة بين متغيرين بيانياً ؛ حيث يمكن رسم الإحداثيين X و y الذين يمثلان المتغيرين ، ويسمى الشكل الناتج شكل الإنتشار ، فإذا أمكن تمثيل مجموعة النقاط الممثلة للمتغيرين في هذا الشكل بخط مستقيم - حيث تكون

هذه 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 الارتباط 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 الارتباط الطرددي ، ويكون الارتباط سالباً إذا كان التغيير في إحدي الظاهرتين يسير في اتجاه معاكس لإتجاه التغير في الظاهرة الأخرى ، أي إذا زادت قيمة أحد المتغيرين قلت قيمة المتغير الثاني ، ويدعى 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 باستخدام العلاقة الرياضية التالية :

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

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

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

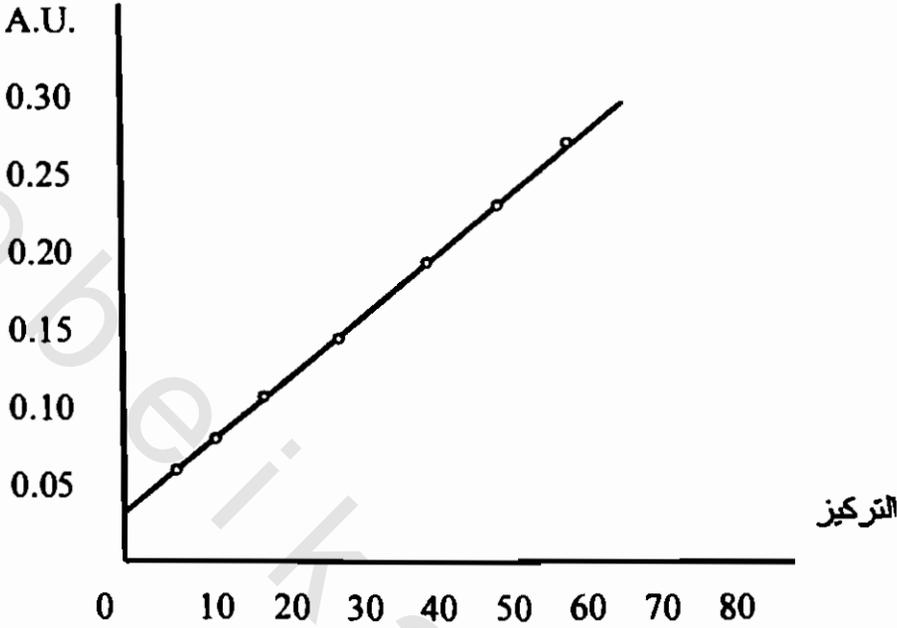
نحصل علي

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

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

وقيمة معامل الارتباط هذه تشير الي ترابط وعلاقة قوية جداً بين التركيز والامتصاصية ، وعند رسم هذه العلاقة بيانياً نلاحظ أن معظم النقاط تقع علي خط مستقيم ، كما في الشكل التالي :

الامتصاص



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 الأولى) فإذا كان هناك معامل ارتباط (R) بين المتغيرين Y, X فإن العلاقة الخطية بين هذين المتغيرين تكتب علي النحو التالي :

$$Y = a \times X + b$$

وتعتمد قيمة a علي معامل الارتباط بين المتغيرين Y, X 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 ، وقيم المتغير X على الترتيب ، مع ملاحظة أن الخط المرسوم

$$y = ax + b \text{ يجب أن يمر بالنقطة } (\bar{X}, \bar{y})$$

مثال (9) :-

احسب الانحراف المعياري للمتغيرين (Y, X) ومعامل الارتباط وقيم a, b

للنتائج التالية :-

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

الحل :-

نضع هذه القيم في 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)
13.05	0.0961	1772.4	-0.31	-42.1	0.11	10.0
6.23	0.0529	734.4	-0.23	-27.1	0.19	25.0
1.09	0.0081	146.4	-0.09	-12.1	0.33	40.0
0.00	0.000	4.4	0.00	-2.1	0.24	50.0
0.47	0.0036	62.4	0.06	7.9	0.48	60.0
5.86	0.0441	778.4	0.21	27.9	0.63	80.0
17.24	0.1296	2294.4	0.36	47.9	0.78	100.0
43.94	0.3344	5792.8	0.0	0.0	2.94	المجموع 365

الوسط الحسابي للتركيز $(\bar{X}) = 52.1$ نانوجراماً / انترأ
 الوسط الحسابي للامتصاصية $(\bar{y}) = 0.42$ وحدة امتصاص

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

$$= 31.07$$

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

$$= 0.236$$

معامل الارتباط R :

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

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

$$R = 0.9984$$

$$a = \frac{\delta_y}{\delta_x} \times R = \frac{0.236}{31.07} \times 0.9984$$

$$\therefore a = 0.0076$$

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

$$= 0.42 - 0.0076 \times 52.1$$

$$= 0.42 - 0.396 = 0.024$$

إذا تصبح معاملة الخط المستقيم علي النحو التالي :

$$y = a \times + b$$

$$y = 0.0076 \times + 0.024$$

" الأسئلة "

- 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 - المدى .
 - و - الانحراف المعياري .
 - ز - الانحراف المعياري .
- 5- اشرح عملية التوزيع الطيفي .
- 6- اذكر الشرح إختيار Q .
- 7- وضع كل مما يأتي :
 - أ - الارتباط .
 - ب - معادلة الميل .