الفصل الثاني

المعالجة الاحصائية للمعلومات في الكيمياء التحليلية

ان الحسابات الاحصائية للنتائج الكثيرة ذات أهمية بالغة في كثير من المجالات التطبيقية والميدانية . والكيمياء التحليلية أحد هذه المجالات وفي تطبيقاتها تعتمد كثيراً على استخدام الاحصاء في معالجة المعلومات الكثيرة التي يتم الحصول عليها من التجارب المختلفة و للوصول الى نتائج صحيحة أكثر دقة يجب اتباع الطرق الاحصائية في معالجتها . وحتى نتفادى وقوع الأخطاء العملية المصاحبة لاجراء تلك التجارب فان معالجة العينة يحتاج الى طرق سهلة وواضحة من الناحية الحسابية لتطبيقها للوصول الى النتيجة الصحيحة وسنرى أهمية ذلك من خلال الأمثلة والمسائل والطرق المختلفة لمعالجة المعلومات والتعرف على الأخطاء ودقة النتائج ومدى صحة التجارب العملية .

٢-١ الأرقام المعنوية Significant Figures :

ويمكن تعريف الأرقام المعنوية بأنها الأرقام التي لها تأثير في الحسابات والتي تؤثر على الدقة أو الصواب في القيمة المقاسة أو هي الأرقام التي لها معنى ومدلول حسابي ومن المهم التأكد من تلك الأرقام المعنوية فمثلاً العدد 372.6 والذي يمكن كتابته على الشكل 3.726×10^2 يحتوي على أربعة أرقام معنوية والعدد 3.726×10^{-4} والذي يمكن كتابته على الشكل 0.0003726 فهو أيضاً يحتوي على أربعة أرقام معنوية أما الأصفار على يسار الرقم 3 هي فقط للدلالة على مكان العلامة العشرية

Decimal point ولايعتبر الصفر رقماً معنوياً الا اذا وقع في منتصف العدد الحسابي أو في نهايته من الجهة اليمنى بعد العلامة العشرية ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

مثال ١-٢ :

حدد العدد الصحيح للارقام المعنوية في التالي :

أ) 8.302×10^{-6} ب) 500.0 جـ) 1.53 د) 60.3

الحل :

أ) العدد 8.302×10^{-6} يحتوي على أربعة أرقام معنوية .

ب) العدد 500.0 يحتوي أيضاً على أربعة أرقام معنوية .

والصفر يمين الخانة العشرية يعتبر معنوياً لأنه يقع يمين العلامة العشرية .

جـ) العدد 1.53 يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية .

د) العدد 60.3 يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية والصفر في منتصف العدد يعتبر رقماً معنوياً لأن حذفه يؤثر على القيمة الحسابية للعدد .

١-١-٢ التقريب : Rounding off

يمكن مثلاً أن نحتاج بالنسبة للعدد 80.63 والذي يحتوي على أربعة أرقام معنوية وخانتين عشريتين الى ثلاثة أرقام معنوية منها فقط أو خانة عشرية واحدة والسؤال كيف نتعامل مع الرقم الأخير 3 وذلك عن طريق ما يعرف بعملية التقريب وهي اذا كان الرقم المراد تقريبه أقل من خمسة فانه يحذف كما في هذه الحالة أما اذا كان الرقم عبارة عن خمسة أو أكثر من خمسة فانه يحذف ويضاف واحد للخانة العشرية التي قبله .

مثال ٢-٢ :

قرّب كل من العددين 10.32 و 10.36 الى خانة عشرية واحدة ؟

الحل : بالنسبة للعدد 10.32 فان الرقم 2 أصغر من الخمسه فيتم حذفه ويصبح العدد المقرب يساوى 10.3 محتوياً على ثلاثة أرقام معنوية وذلك لا يؤثر على القيمة الحسابية للعدد .

أما العدد 10.36 فان الرقم 6 أكبر من الخمسه فيتم حذفه ويضاف واحد الى الرقم الذى قبله وهو 3 ليصبح 4 ويكون العدد المقرب يساوى 10.4 والزيادة التي طرأت على الخانة العشرية التي بعد الرقم المقرب لا تؤثر كثيراً على العدد و قيمته الحسابية .

٢-١-٢ الجمع والطرح Addition and Subtraction :

في عمليات الجمع والطرح وحتى يتم ذلك يجب أن تكون الاعداد الداخله في تلك العمليات محتويه على نفس العدد من الخانات العشريه ولتحديد عدد الارقام المعنوية يتم ذلك باجراء عملية التقريب أولا ثم تتم عملية الجمع أو الطرح وبعد ذلك قد يكون عدد الارقام المعنوية في العدد الناتج اكثر أو أقل من الاعداد الداخله في العملية الاساسية . اذاً المهم هو توحيد الأرقام وذلك بتوحيد الخانات العشرية أو الأسس ، ثم يتم الجمع أو الطرح بالخطوة الثانية .

مثال ٣–٢ :

أتمم عمليات الجمع والطرح التالية :–

أ –

$$\begin{array}{r} 2.362 \times 10^{-3} \\ +1.247 \times 10^{-3} \\ \hline \end{array}$$

ب –

$$\begin{array}{r} 0.1764 \\ +0.086 \\ \hline \end{array}$$

جـ –

$$\begin{array}{r} 3.13 \times 10^{-2} \\ -2.38 \times 10^{-2} \\ \hline \end{array}$$

د –

$$\begin{array}{r} 0.5160 \\ -0.43723 \\ \hline \end{array}$$

الحل :

في حالة الجمع :

أ –

$$\begin{array}{r} 2.362 \times 10^{-3} \\ +1.247 \times 10^{-3} \\ \hline 3.609 \times 10^{-3} \end{array}$$

أربعة أرقام معنوية

ب –

$$\begin{array}{r} 0.1764 \\ +0.086 \\ \hline 0.262 \end{array}$$

ثلاثة أرقام معنوية

بالنسبة للفقرة (أ) من السؤال فان الخانات العشرية توحد وبعدها تتم العملية مباشرة ونحصل على النتيجة أما الفقرة (ب) ففيها يتم تقريب العـــدد 0.1764 اولا الى 0.176 ومن ثم تتم عملية الجمع .

في حالة الطرح :

جـ –

$$\begin{array}{r} 3.13\times10^{-2} \\ -\ 2.38\times10^{-2} \\ \hline 0.75\times10^{-2} \end{array}$$

رقمين معنويين

د –

$$\begin{array}{r} 0.5160 \\ -\ 0.43723 \\ \hline 0.0788 \end{array}$$

ثلاثة أرقام معنوية

بالنسبة للفقرة (جـ) فان عملية الطرح تتم مباشرة لان الاعداد تحتوى على نفس العدد من الخانات العشرية أو الارقام المعنوية أما الفقرة (د) من السؤال ففيها يجب أن تتساوى خانة العددين العشريتين وقبل عملية الطرح تتم عملية تقريب العدد 0.43723 ليصبح 0.4372 ثم تتم عملية الطرح لتصبح النتيجة 0.0788 محتوية فقط على اربعة ارقام معنوية .

٣–١–٢ الضرب والقسمة Multiplication and Division :

إن عملية الضرب والقسمة تعتمد على ما يعرف بالعدد المفتاحي Key number وهو العدد الموجود ضمن العملية والذى يحتوى على أقل عدد من الارقام المعنوية حيث يتم تقريب النتيجة الى عدد مساو له من الأرقام المعنوية ويمكن ملاحظة ذلك في المثال الآتى :

مثال ٤ –٢ :

أ – $\dfrac{34.60}{2.96287}$

ب – $4.3179\times10^{12}\times3.6\times10^{-19}$

جـ – $\dfrac{45.63\times0.6481}{1.9689}$

د – $\dfrac{26.34\times192}{101.3\times0.3233}$

الحل :

أ -

$$\frac{34.60}{2.96287} = 11.67787 = 11.68$$

النتيجة تحتوى على أربعة أرقام معنوية أسوة بالرقم المفتاحي 34.60 الذى يحتوى على نفس العدد من الأرقام المعنوية (أربعة).

ب - $4.3179 \times 10^{12} \times 3.6 \times 10^{-19} = 1.5544 \times 10^{-6}$

يتم الضرب اولاً ثم بالتقريب نحصل على

$= 1.6 \times 10^{-6}$

ويحتوى الجواب على رقمين معنويين كما فى الرقم المفتاحي 3.6 مع ملاحظة أن النتيجة لاتتأثر بالأسس .

جـ -

$$\frac{45.63 \times 0.6481}{1.96891} = 15.0268 = 15.03$$

أيضا الرقم المفتاحي يحتوى على أربعة أرقام معنوية 45.63 وبذلك تحتوى النتيجة على نفس العدد من الأرقام المعنوية.

د -

$$\frac{26.34 \times 192}{101.8 \times 0.3233} = 153.6609 = 154 \text{ or } 153._7$$

بما أن الرقم المفتاحى يحتوى على ثلاثه أرقام معنوية فان النتيجـــة يمكـــن أن تكون مقربة الى 154 أو يمكن كتابتها $153._7$ ويكتب الرقم 7 نازلا دالاً على شكة لأن الرقم المقرب مكرراً في هذه الخانة العشرية .

٤-١-٢ اللوغريثمات Logarithms :

في حالة ايجاد اللوغريثم للعدد أو عكسه مثلا اذا كان لوغاريثم العدد a هو b والذى يمكن كتابته على الشكل التالي :

$$a = 10^b \quad \text{or} \quad \text{Log } a = b$$

حيث يسمى (a) بمقابل اللوغاريثم أو عكسه Anti logarithm لـــلرقم b وان ناتج اللوغريثم يحتوى على الجزء العشرى mantissa والعدد الصحيـــح character أي مثلا للعدد 339 فان :

$$\text{Log } 339 = \underset{\text{character}}{2} \,.\, \underset{\text{mantissa}}{530}$$

ويجب في النتيجة أن يتساوى عدد الأرقام المعنوية في الجـــزء العشـــري(530) Mantissa مع عدد الأرقام المعنوية في العدد نفسه (339) أي يحتوي على 3 أرقـــام وكل الأصفار في الجزء العشرى فى ناتج اللوغاريثم تعتبر معنويه ولفهم ذلك نلاحـــظ الأمثله الآتية :

مثال ٥ -٢ :

أوجد عدد الأرقام المعنوية في ما يلى :

أ - الرقم الهيدروجينى لمحلول ، به تركيز أيون الهيدروجين يساوى

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ب - لوغاريثم العددين 1.12 , 13.3

الحل :

أ – يعطى تركيز الرقم الهيدروجيني للمحلول بالقانون :

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1.8 \times 10^{-4} = 3.75$$

لاحظ أن عدد الأرقام المعنوية في الجزء العشرى (mantissa) للاجابه 0.75 هو نفسه كما في العدد الاساسى 1.8 رقمين معنويين .

ب – لايجاد اللوغاريثم للعددين 1.12 أولا يكون

$$\text{Log } 1.12 = 0.049$$

وللرقم 13.3 يكون اللوغاريثم

$$\log 13.3 = 1.124$$

لاحظ في الحالتين الجزء العشرى لناتج اللوغاريثم يحتوى على ثلاثه أرقام معنوية (كل الاصفار في الجزء العشرى تعتبر معنوية) كما هو في العدد المطلوب أيجاد اللوغاريثم له.

٢-٢ الأخطاء وطرق التعبير عن النتائج :
Errors and Ways of Expressing Results

إن حسابات الكيمياء التحليلية تعتمد على النتائج العملية التى نحصل عليها من التجارب نتيجة لقياسات عديدة تعتمد بدورها على ظروف مختلفه قد تؤثر على تلك النتائج بخطأ موجب أو سالب و يمكن تقسيم تلك الأخطاء الناتجه الى أخطاء منتظمة Determinate (Systematic) Errors وهي التى تعزى الى اسباب حقيقيه ثابته وتكون ناتجة من اسباب واضحه مثل أخطاء في الآلة أو طرق التشغيل أو المشغل نفسه وهذه الاخطاء يمكن تلافيها وتصحيحها أما النوع الثاني وهي الأخطاء العشوائية Indeterminate (Random) Errors وهي اخطاء تنتج عن أسباب غير ثابته أو عشوائية وغير مقصودة ومن الصعب تلافيها أو التخلص منها الا أنه يمكن تقليلها باجراء تجارب عديدة للتأكد من القيمة المقاسة وهي عادة تتبع ما يعرف بمنحنى التوزيع العادى أو توزيع جاوس ويمكن التعبير عن تلك الاخطاء بالقيمة المطلقة أو النسبية .

١-٢-٢ طرق التعبير عن الدقة : Accuracy

الدقة accuracy وهي المقياس لمدى التقارب او التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية المعروفة أو بمعنى آخر مقياس لصغر قيمة الخطأ عند مقارنه القيمتين . وهناك عدة طرق للتعبير بها عن الدقة مثل الخطأ المطلق Absolute Error ويعرف بأنه الفرق بين القيمة الحقيقية μ والقيمة المقاسة x ويأخذ نفس وحدات القياس . واذا كانت هناك قياسات عديدة فانه يمكن أخذ الخطأ المطلق المتوسط بأخذ متوسط الفرق بين كل من القيمة المقاسه وبين القيمة الحقيقيه أما الخطأ النسبى المطلق أو المئوى وهو عبارة عن قيمة الخطأ المطلق أو المتوسط نسبة الى القيمة الحقيقية ويضرب ذلك فى مائة ليكون بالنسبة المئوية كما يمكن التعبير عنه بوحدات أخرى مثل الجزء من الألف ويمكن فهم ذلك من الامثله التالية :

مثال ٦-٢ :

تم تحليل عينة قياسية في مختبر للجودة النوعيه لفحص محتواها من الكالسيوم بطريقه طيف الامتصاص الذرى وكانت نتيجة التحليل عبارة 18.32 ppm علما بأن التركيز القياسى الحقيقى للكالسيوم في العينة عبارة عن 18.53 ppm . أحسب الخطأ المطلق والخطأ النسبى المئوي وبالجزء من الألف ؟

الحل :

الخطأ المطلق عبارة عن الفرق بين القيمة المقاسة (x) والقيمة الحقيقيــة ( ) أي أن :

$$\text{Absolute Error} = \mu - x$$

$$= 18.53\ \text{ppm} - 18.32\ \text{ppm} = +0.21\ \text{ppm}$$

أما الخطأ النسبى المئوى يعطى بضرب الخطأ المطلق نسبة الى القيمة الحقيقيه في مائة وذلك كما يلى :

$$\%\ \text{Relative error} = \frac{0.21 \times 100\ \%}{18.53} = 1.13\ \%$$

والخطأ النسبى بالجزء من الألف فيعطى بضرب الخطأ المطلق نسبة الى القيمة الحقيقية × ١٠٠٠٪. هكذا

$$‰\ \text{relatove error} = \frac{0.21 \times 1000\ ‰}{18.53} = 11.33\ \text{ppt}\ (‰)$$

أو يعطى بضرب الخطأ النسبي المئوي مباشرة في عشرة .

٢-٢-٢ طرق التعبير عن الأنضباطية : Precision

الأنضباطية precision هي مقياس لمدى أنضباط القيمة المقاسة عند تكرار التجربة وهناك طرق عديدة يمكن أن نعبر بها عن انضباطية نتائج التحليل الكيميائي مثل متوسط الانحراف المطلق average deviation وهو عبارة عن متوسط فروق كل قيمة مقاسة عن المتوسط ويعطى بالعلاقه :

(٢-١) الانحراف المتوسط المطلق = مجموع فروق القراءات (x_i) عن المتوسط ($\bar{x}_1$) / عدد القراءات (N)

$$\text{Absolute Average deviation (a.d)} = \frac{\sum (xi - \bar{x})}{N}$$

حيث أن x_i تمثل القيمة المقاسة و $\bar{x}$ تمثل المتوسط وتعطى بقسمة مجموع القيم المقاسه x_i على عدد القراءات (N) .

أما الانحراف المتوسط النسبي نحصل عليه بضرب قيمة الأنحراف المتوسط المطلق نسبة الى قيمة المتوسط في ١٠٠٪ أي أن

(٢-٢) الانحراف المتوسط النسبي المئوي = الانحراف المتوسط × ١٠٠٪ / متوسط القراءات

$$\text{eviation} = \frac{\text{abs. average deviation (a.d)} \times 100\,\%}{\text{mean } (\bar{x})}$$

مثال ٧-٢ :

أحسب الانحراف المتوسط والانحراف المتوسط النسبى للقياســـات المتكـــررة التالية لتركيز أيون الفلوريد في الماء

11.34, 11.36 , and 11.01 µg/ml

الحل :

بما أن الأنحراف المتوسط المطلق يعطى بالعلاقة التالية :

$$\text{absolute average deviation (a.d)} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})}{N}$$

ولحل المسأله يجب ترتيب خطوات الحل حتى يسهل تطبيقها كالتالى :

(أولاً) : نوجد المتوسط $\bar{x}$ بقسمة مجموع القراءات على عددها أى أن

$$\text{Mean } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{N}$$

اذن

المتوسط = مجموع القراءات / ٣

$$= \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3}$$

$$\text{Mean}(\bar{x}) = \frac{11.34 + \mu g/ml + 11.36\ \mu g/ml + 11.01\ \mu g/ ml}{3}$$

$$= 11.24\ \mu g/ml$$

وكذلك فان ايجاد تجميع فروق قيمة x_i عن المتوسط $\bar{x}$ يعطى كما يلى :

x_i (µg/ml)	$x_i - \bar{x}$ (µg/ml)
11.34	0.10
11.36	0.12
11.01	0.23

$$\Sigma(x_i - \bar{x}) = 0.45$$

∴ الأنحراف المتوسط المطلق يساوى حاصل قسمة تجميع فروق قيمة $(x_i - \bar{x})$ على عدد القراءات (N)

$$\text{absoluts average deviaion (a.d)} = \frac{0.45}{3} = 0.15\ \mu g/ml$$

والانحراف المتوسط النسبى المئوى ويعطى بقسمة قيمة الانحراف المتوسط المطلق على المتوسط وبالضرب فى ١٠٠٪

$$\%\ \text{relative average deviation}\ (\%\ \text{a.d}) = \frac{\text{a.d}}{\text{mean}(\bar{x})} \times 100\%$$

$$= $$

$$= \frac{0.15\ \mu g/ml \times 100\ \%}{11.24\ \mu g/ml} = 1.34\ \%$$

أما الانحراف المعيارى Standard deviation فيعتبر طريقه أخرى للتعبير عن انضباطية نتائج التحليل كقياسات متكررة لنفس العينة ويأخذ الرمز σ وهو عبارة عن الجذر التربيعى لمربع مجموع اختلافات القيمه المقاسه x_i عن القيمة الحقيقية μ مقسوما على عدد لانهائى من القراءات N وذلك كالتالى :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (٢-٣)$$

ولعدد محدد من القراءات (عادة أقل من 30) في تجربة كيميائية معينه مثلاً فان الانحراف المعيارى يرمز له بـ S ويعطى بقسمة مجموع الاختلافات للقيمة المقاسه x_i عن المتوسط $\bar{x}$ مقسوما على درجة الحريه N-1 أى عدد القراءات ناقصاً واحد ويعطى بالعلاقة :

$$\text{الانحراف المعيارى} = \frac{\text{الجذر التربيعى لمربع مجموع الاختلافات}}{\text{درجة الحرية (عدد القراءات - ١)}} \qquad (٢-٤)$$

أو

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \qquad (٢-٥)$$

ونلاحظ استخدام المتوسط بدلا عن القيمة الحقيقية وكذلك فان قيمة N تنقص واحد وهى تعرف بدرجة الحريه والتى لاتختلف كثيرا في حالة عدد لانهائى من

القراءات أو بمعنى آخر فان قيمة σ , S لايختلفان كثيرا في حالة وجود عدد كبيرمن القياسات أكبر من 30 قراءة .

كذلك لايجاد انضباطية المتوسط عن طريق الانحراف المعيارى Standard deviation of the mean (S, mean) فانه يعطى بقسمة قيمة الانحراف المعيارى على الجذر التربيعى لعدد القراءات $\sqrt{N}$ أي أن

$$(٢-٦) \quad \text{الانحراف المعيارى للمتوسط} = \frac{\text{الانحراف المعيارى}}{\text{جذر عدد القراءات}}$$

والذى يعرف احيانا بالخطأ القياسى Standard error كذلك يمكن التعبير عن الانحراف المعيارى كنسبة مئوية % relative standard deviation (% RSD) ويطلق عليه معامل الاختلاف coefficient of variation ويعطى بقسمة قيمة الانحراف المعيارى على المتوسط $\bar{x}$ وبالضرب في ١٠٠٪ كما يلي :

$$(٢-٧) \quad \text{الانحراف المعيارى النسبى أو معامل الاختلاف} = \frac{\text{الانحراف المعيارى}}{\text{المتوسط}} \times ١٠٠\%$$

$$\text{\% Relative st. deviation (coefflicient of variation) \% RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

ولتطبيق تلك القوانين لايجاد قيم الانضباطيه في نتائج تجارب الكيمياء التحليلية نـــأخذ المثال التالى :

مثال ٨–٢ :

عينة من التربه تم تحليل الماغنسيوم فيها وكانت نتائج التحليل المتكرره عنـــــد معالجة العينة بطريقه الهضم المبتل wet digestion وباستخدام جهاز الامتصاص الـــذرى عبارة عن :

21.12 ppm , 21.18 ppm & 21.23 ppm

أحسب التالى :

أ – الانحراف المعيارى Standard deviation

ب – الانحراف المعيارى للمتوسط standard deviation of the mean

ج – الانحراف المعيارى النسبى المئوى للمتوسط % relative standard deviation of the mean

د – معامل الاختلاف Coefficient of variation (%RSD)

الحل :

يتم حساب المتوسط x أولا للقراءات ثم ترتب المعلومات بحيث يسهل ايجاد القيمة للإختلافات $(x_i - x)$ ومربعها $(x_i - x)^2$ وتجميع هذه الاختلافـــات حيـــث أن المتوسط وهو عبارة عن مجموع قيم القراءات على عددها يعطى كالتالي :

$$\text{mean } (\bar{x}) = \frac{\Sigma x_i}{N}$$

ويساوي بعد التعويض عن القيم

$$\frac{21.12 + 21.18 + 21.23 \text{ ppm}}{3} = \frac{63.53 \text{ ppm}}{3}$$

$$\bar{x} = 21.18 \text{ ppm}$$

وكذلك يمكن ترتيب المعلومات كالتالى :

القراءة	الاختلاف عن المتوسط	مربع الاختلافات عن المتوسط
x_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
21.12	0.06	0.0036
21.18	0.00	0.0000
21.23	0.05	0.0025

$\sum x_i = 63.53, \quad \sum(x_i - \bar{x})^2 = 0.0061$

أ – لإيجاد الانحراف المعيارى standard deviation (s) وهو عبارة عن الجذر التربيعى لمربع مجموع الاختلافات مقسوما على درجة الحريه أو يساوي

$$\text{Standard devation , s} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.0061}{3-1}} = 0.055 \text{ ppm}$$

ب - بالنسبة للإنحراف المعيارى للمتوسط يعطى بقسمة قيمة الانحراف المعيارى على جذر عدد القراءات كالتالى :

standard deviation of the mean , s (mean)

$$= \frac{S}{\sqrt{N}} = \frac{0.055}{\sqrt{3}} = 0.032 \text{ ppm}$$

جـ - الانحراف النسبى المئوى للمتوسط يعطى بضرب الانحراف المعيارى للمتوسط مقسوما على المتوسط في مائه كما يلى :

$$\% \text{ RSD(mean)} = \frac{\text{S (mean)}}{\bar{x}} \times 100\ \%$$

$$= \frac{0.032 \times 100\%}{21.18} = 0.15\%$$

د - معامل الاختلاف (C.V) أو الانحراف المعيارى النسبى المئوى (%RSD) يعطى بقسمه الانحراف المعيارى على المتوسط وبالضرب في ١٠٠٪ كما يلى :

$$\% \text{ RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.055}{21.18} \times 100\% = 0.26\%$$

مثال ٩–٢ :

حللت عينات مكررة لعسر الماء وكانت النتائج كالتالي :

104.2 ppm , 104.8 ppm , 103.1 ppm & 104.3 ppm

أحسب ما يلي :

أ – الانحراف المعيارى Standard deviation

ب – الانحراف المعيارى للمتوسط standard deviation of the mean

ج – الانحراف المعيارى النسبى المئوى للمتوسط % relative standard deviation of the mean

د – معامل الاختلاف Coefficient of variation (%RSD)

الحل :

يتم حساب المتوسط $\bar{x}$ أولا للقراءات ثم ترتب المعلومات بحيث يسهل ايجاد القيمة للإختلافات $(x_i - \bar{x})$ ومربعها $(x_i - \bar{x})^2$ وتجميع هذه الاختلافات علمـــاً بـــأن المتوسط عبارة عن مجموع قيم القراءات على عددها يعطى كالتالي :

$$\text{mean } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{N}$$

وبالتعويض نحصل على

$$\bar{x} = \frac{104.2 + 104.8 + 103.1 + 104.3 \text{ ppm}}{4} = \frac{416.4 \text{ ppm}}{4}$$

$$= 104.1 \text{ ppm}$$

وكذلك يمكن ترتيب المعلومات كالتالى :

مربع الاختلافات عن المتوسط	الاختلاف عن المتوسط	القراءة
$(x_i - \bar{x})^2$	$(x_i - \bar{x})$	x_i
0.01	-0.1	104.2
0.49	0.7	104.8
1.0	-1.0	103.1
0.04	0.2	104.3

$\sum x_i = 416.4$, $\sum(x_i - \bar{x})^2 = 1.54$

أ – لإيجاد الانحراف المعيارى standard deviation (s) وهو عبارة عن الجذر التربيعى لمربع مجموع الاختلافات مقسوما على درجة الحريه أو يساوي

$$\text{Standard devation , s} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{154}{4-1}} = 0.716 \text{ ppm}$$

ب – بالنسبة للإنحراف المعيارى للمتوسط يعطى بقسمة قيمة الانحراف المعيارى على جذر عدد القراءات كالتالى :

standard deviation of the mean , s (mean)

$$= \frac{S}{\sqrt{N}} = \frac{0.716}{\sqrt{4}} = 0.358 \text{ ppm}$$

جـ – الانحراف المعياري النسبى المئوى للمتوسط يعطى بقسمة الانحراف المعيارى للمتوسط على المتوسط في مائه كما يلى :

$$\% \text{ RSD(mean)} = \frac{\text{S (mean)}}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$= \frac{0.358 \times 100\%}{104.1} = 0.344\ \%$$

د – معامل الاختلاف (C.V) أو الانحراف المعيارى النسبى المئوى (%RSD) يعطى بقسمه قيمة الانحراف المعيارى على المتوسط وبالضرب في ١٠٠٪ كما يلى :

$$\% RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.716}{104.1} \times 100\% = 0.688\ \%$$

٣ – ٢ الأخطاء المتتابعة Propagation of Errors :

كما ظهر سابقا بالنسبة للأرقام المعنوية وتحديدها في العمليات المختلفه فان كل عدد تصاحبه قيمة معينة من الشكه النسبيه فى رقمه الاخير نفترض أنها على الاقل تساوى 1 ± ومن معرفة قيمة الشكه في كل عدد من الأعداد الداخله في العمليات الحسابيه المختلفه مثل الجمع والطرح أو القسمه والضرب أو غيرها يمكن عندها تحديد الشكه في الاجابه وعليه فإن الأخطاء التى فى كل عملية حسابية تتناقل أو تتابع خلال سلسلة من الخطوات الحسابيه بشكل مطلق أو نسبى ويمكن تحديد ذلك في العمليات المختلفه التالية :

١-٣-٢ الجمع والطرح :

بأعتبار عملية الجمع والطرح التالية والتى تحتوى على الأعداد الداخله فيها مع قيمة معينه للشكة

$$(54.06 \pm 0.07) + (5.13 \pm 0.01) - (11.68 \pm 0.02) = 47.51\ (\pm ?)$$

والشكة المصاحبة للاعداد كاخطاء عشوائية هي عبارة عن انحرافات معينة للأعداد . ولعمليات الجمع والطرح فان الشكه المطلقه تأتى متراكمه أى أن الخطأ المحتمل يعبر عنه بالجذر التربيعى لمجموع عوامل الاختلافات (s^2) أو مربع الانحرافات المعيارية وعليه للمعادلة التالية :

$$a = b + c - d$$

فان الأختلاف المطلق يكون عبارة عن

$$S_a^2 = S_b^2 + S_c^2 + S_d^2$$

نأخذ مربع الانحرافات المعيارية ومن ثم نأخذ الجذر التربيعى تكون قيمة الشكة المطلقة (s_a) عبارة عن

$$S_a = \sqrt{S_b^2 + S_c^2 + S_d^2} \qquad (٢-٨)$$

وللمثال أعلاه يطبق هذا القانون لايجاد الشكه المطلقه كالتالى :

$$S_a = \sqrt{(\pm 0.07)^2 + (\pm 0.01)^2 + (\pm 0.02)^2}$$

$$= \sqrt{\pm 54 \times 10^{-4}} = \pm 7.3 \times 10^{-2}$$
$$= 0.073 \approx 0.01$$

وعليه تكون الاجابه متضمنه الشكه المطلقه عباره عن 47.51 ± 0.07

والرقم 0.07 عبارة عن الشكه المطلقه في الاجابه واذا اردنا ان نعبر عنها بالشكه النسبيه وهي الشكة المطلقة لنتيجة جمع الاعداد الصحيحة تكون النتيجة كالتالى :

$$\pm \frac{0.07}{47.51} \times 100\% = \pm 0.15\%$$

مثال ١٠-٢ :

حللت عينة من البترول ثلاثه مرات لفحص محتواها من النيكل وكانت نتائج التحليل بالجزء من الألف للعينة عبارة عن 12.756 ± 0.004 , 12.315 ± 0.003 and 12.460 ± 0.003 فما هو متوسط تركيز النيكل في العينة وما هى قيمة الشكه المطلقه والنسبية في قيمته .

الحل : بما أن المتوسط لنتائج التركيز الثلاثة يعطى بالعلاقه التالية :

$$\text{Mean } (\bar{x}) = \frac{(12.756 \pm 0.004) + (12.315 \pm 0.003) + (12.460 \pm 0/003)}{3}$$

فان الشكة المطلقة S_a في عملية الجمع تلك تكون عبارة عن

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.004)^2 + (\pm 0.003)^2 + (\pm 0.003)^2} = 5.8 \times 10^{-3}\ ppm$$

∴ المتوسط $\bar{x}$ عباره عن

$$\bar{x} = 12.510 \pm 0.006$$

أما الشكة النسبيه $(s_a)_{rel}$ في المتوسط فهى عباره عن

$$(S_a)_{rel} = \frac{0.006 \times 100\%}{12.510} = 0.048\ \%$$

من الملاحظ طالما طلب المتوسط فيجب قسمة القراءات على عددها .

٢-٣-٢ الضرب والقسمة : Multiplication and Division

في حالة عمليات الضرب والقسمه فان قيمة الشكة النسبية تعطى بالجذر التربيعى لمجموع عوامل الاختلاف ونلاحظ من الناحية العملية تشابهاً بين طريقة الضرب والقسمة مع طريقة الجمع والطرح والفارق الوحيد هو أخذ القيمة النسبية للعملية وتكون عمليه الضرب والقسمه على الشكل التالي :

$$a = \frac{b \times c}{d}$$

فان مربع الشكة النسبية يمكن إيجادها بجمع عوامل الاختلاف كما يلي :

$$(S_a^2)_{rel} = (S_b^2)\,rel + (S_c^2)\,rel. + (S_d^2)\,rel$$

أو أن أخذ الجذر التربيعي يعطى الشكة النسبية كالتالي :

$$(S_a)rel = \sqrt{(S_b{}^2 rel + (S_c{}^2)rel + (S_d{}^2)rel} \qquad (٢-٩)$$

ولعملية الضرب والقسمة التالية :

$$\frac{(24.33 \pm 0.02)\,(113.2 \pm 0.2)}{3.412 \pm 0.00} = 807.20 \pm (?)$$

فان الشكة النسبية لكل عدد على حده هي عباره عن :

$$(S_b)_{rel} = \frac{\pm 0.02}{24.33}\ ,\quad (S_c)_{rel} = \frac{\pm 0.2}{113.2}\ ,\quad (S_d)_{rel} = \frac{\pm 0.006}{3.412}$$

ومن ذلك فان الشكه النسبيه في الأعداد المختلفة تساوي :

$$(S_b)_{rel} = \pm 0.0008\ ,\ (S_c)_{rel} = \pm 0.0018\ ,\ (S_d)_{rel} = \pm 0.0018$$

ومن ذلك فان الشكة النسبية في الاجابة عبارة عن :

$$(S_a)rel = \sqrt{(\pm 0.0008)^2 + (\pm 0.0018)^2 + (\pm 0.0018)^2}$$

$$= \pm 2.7 \times 10^{-3}$$

والشكه المطلقه تعطى بحاصل ضرب قيمة الشكة النسبية في قيمة النـاتج النهـائي كمـا يلي :

$$S_a = 807.20 \times (\pm 2.7 \times 10^{-3}) = \pm 2.18$$

وعليه فان المتوسط لتركيز النيكل فى العينة يكون عبارة عن :

$$\text{Mean}\ (\bar{x}) = 807.20 \pm 2.18$$

٣-٣-٢ الأسس Exponents :

في حالة الأسس فان الاخطاء في نتيجة عملية بها أس مثلاً كما فى الحالة العامة

$$a = b^c$$

عبارة عن الشكلة النسبية وتعتمد قيمة الشكه النسبية على قيمة الأس فاذا كان الرقم مرفوع لأس c مثلاً فان قيمة الشكة النسبية تكون عبارة عن قيمة ذلك الأس مضروباً في قيمة الشكة المصاحبة لذلك الرقم أي أن

$$(S_a)_{rel} = c\,(S_b)_{rel} \qquad (٢-١٠)$$

أي ضرب الأس في الشكة للرقم المرفوع اليه وتكون خطوات الحل كما يلي :

١- استخراج الخطأ النسبي وذلك بقسمة الخطأ المطلق على القيمة الحقيقية .

٢- استخراج الشكة النسبية وذلك بضرب الأس في قيمة الشكة .

٣- النتيجة النهائية تكون القيمة العددية (زائداً أو ناقص) الشكة النسبية .

وكمثال على ذلك نأخذ العملية التالية :

مثال ١١-٢ :

أوجد النتيجة للعملية التالية مصحوبه بقيمة الشكه المطلقه فيها :

$$(6.8 \pm 0.3)^2 = 46.2\ (\pm ?)$$

الحل :

في هذا المثال فان الرقم مرفوع لأس ثنائى لذلك فان قيمة الشكة تتضاعف

وعليه وبما أن الخطأ النسبى فى الرقم 6.8 عبارة عن

$$\text{relative error} = \frac{0.3}{6.8} = 0.044$$

وبذلك تكون الشكة النسبية في الاجابة عباره عن الضعف أى تساوى

$$(S_a)_{rel} = 0.044 \times 2 = 0.088$$

والشكه المطلقه عباره عن

$$S_a = 0.088 \times 46.2 = \pm 4.1$$

وبذلك تكون الاجابه عباره عن

$$= 46.2 \pm 4.1$$

$$= 46 \pm 4$$

٤-٣-٢ اللوغريثمات : Logarithms

وحيث أن الحالة العامه لشكل اللوغريثمات يمكن كتابتها على النحو التالي :

$$b = 10^a$$

أي أن

$$a = \log b$$

وبعد إجراء العمليات الحسابيه وباستخدام علاقات رياضية أخرى تم الوصـــول الى أن الشكه المطلقه في (a) تساوى الشكة النسبية في (b) مضروبا في الرقم 0.434 أى أن

$$S_a = 0.434\,(S_b)_{rel} \qquad (٢-١١)$$

ويمكن فهم ذلك من المثال التالى :

مثال ١٢ -٢:

أوجد الرقم الهيدروجينى لمحلول تركيز أيون الهيدروجين به يساوى
$(2.4 \pm 0.20) \times 10^{-4}$ M

الحل : الرقم الهيدروجينى يعطى بالعلاقة

$$pH = -\log [H^+]$$

$$= -\log [(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}]$$

$$= -(-4 + 0.38) = 3.62 \pm (?)$$

وذلك نتيجة لأخذ اللوغاريثم للأس العشري ناقص العدد الصحيح

ويمكن ايجاد الشكه النسبيه في تركيز أيون الهيدروجين كالتالى :

$$(Sb)_{rel} = \pm \frac{0.2 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-4}} = \pm\ 0.083$$

وذلك نتيجة لقسمة الخطأ على العدد

وباستخدام العلاقة التالية فان الشكة المطلقة تساوي

$$S_a = 0.434\,(S_b)_{rel}$$

$$= 0,434\,(\pm\ 0.083) = \pm\ 0.036$$

اذن الرقم الهيدروجيني يساوي

$$pH = 3.62 \pm 0.04$$

٤-٢ حد الثقة Confidence Limit :

إن الدقة والانضباطية لنتائج التحليل الكيميائى يمكـــن أن تحددهـــا قيمـــة الإنحراف المعيارى لمجموعة من القياسات و قيمة متوسط هذه القياسات ($\bar{x}$) ومـــدى قربها من القيمة الحقيقيه يحدد بواسطة مدى الثقه confidence interval وحدود هـــذا المدى تسمي بحدود الثقه Confidence Limits و يعطى بالعلاقة التالية :

$$\text{Confidence Limit} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad (٢-١٢)$$

أى أن حد الثقه يعطى بقيمة المتوسط مضاف اليها أو مطروح منهـــا قيمـــة ضرب الانحراف المعيارى للمتوسط واختبار t حيث أن t عباره عن معامل احصـــائى يعتمد على عدد درجات الحرية N - 1 = وقيم t عند مستويات ثقه ودرجات حريـــه مختلفه معطاة في الجدول رقم (٢-١) و S هو الانحراف المعيارى للمتوسط .

جدول رقم (٢-١) : **قيم t عند درجات حرية ومستويات ثقه مختلفة .**

γ^{*}	90 %	95 %	99 %	99.5 %
1	6.314	12.706	63.657	127.32
2	2.920	4.303	9.925	14.089
3	2.353	3.182	5.841	7.453
4	2.132	2.776	4.604	5.598
5	2.015	2.571	4.032	4.773
6	1.943	2.447	3.707	4.317
7	1.895	2.365	3.500	4.029
8	1.860	2.306	3.355	3.832
9	1.833	2.262	3.250	3.690
10	1.812	2.228	3.169	3.581
15	1.753	2.131	2.947	3.252
20	1.725	2.086	2.845	3.153
25	1.708	2.060	2.787	3.078
∞	1.645	1.960	2.576	2.807

γ = N-1 = degree of freedom

مثال ١٣-٢:

حللت عينة من سبيكة لفحص النسبة المئوية للحديد فيها فكانت نتائج التحليل المتكررة الثلاثة عبارة عن % 83.43 ,83.58% ,83.50% فإذا كانت قيمة الانحراف المعيارى (s) تساوي 0.075 ففى أى مدى تقع القيمة الحقيقية اذا كنت واثق بمقدار 95% .

الحل : لمعرفة المدى الذي تقع فيه القيمة الحقيقية يطبق القانون الآتي :

$$\text{Confidence Limit} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

يجب أولا إيجاد قيمة المتوسط ($\bar{x}$) وهو عبارة عن :

$$\text{Mean}(\bar{x}) = \frac{83.50\% + 83.58\% + 83.43\%}{3}$$

$$= 83.40\%$$

ومن الجداول فان قيمة t لدرجتين من الحرية (3-1=2 =) وعند مستوى ثقه 95% تساوى 4.303 وبما أن قيمة الانحراف المعيارى تساوى 0.075 فان حد الثقه يمكن ايجاده كالتالي :

$$\text{Confidence Limit} = 83.40 \pm \frac{4.303 \times 0.075}{\sqrt{3}}$$

$$= 83.40 \pm 0.19\%$$

وعليه فان القيمة الحقيقيه لمتوسط نسبة الحديد في السبيكة تقع في المدى التالى

83.21% — 83.59%

٥-٢ الأختبارات القياسية للطرق التحليلية :

إن ايجاد اسلوب علمى مقبول لمقارنة نتائج طريقه جديده بطريقه معتمدة مهم جدا في الكيمياء التحليلية أو حتى لفحص نتيجة لنفس الطريقه وهناك عـــدة طـــرق اختبارية متبعه لذلك الغرض مثل طريقه اختبار أف The F- Test وطريقه اختبار تـــي The t -Test ويستخدم الاختبارين لفحص نتائج طريقه جديده مقارنة باخرى قياســية ومعتمدة أما طريقه اختبار كيو Q-Test فتستخدم لفحص نتائج نفس الطريقه وعـــن طريقها يتم استبعاد النتائج الشاذه وسوف نتعرض هنا لهذه الطرق كل على حده .

١-٥-٢ طريقه اختبار إف The F-Test Method :

وهي طريقه لمقارنة طريقتين من طرق التحليل والتأكد من وجود فـــرق في انضباطية الطريقتين مثلا ويتم ذلك عن طريق العلاقه التالية :

$$\text{The F-test} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad (٢-١٣)$$

أى أن اختبار F يعطى بحاصل قسمة مربع الانحراف المعيارى للطريقه الأولى على مربع الانحراف المعيارى للطريقه الثانيه ويجب دائما وضع القيمة الكبيره للانحراف المعيـــارى لأحدى الطريقتين في البسط حتى تكون قيمة F دائما أكبر من الوحده وبعد حســـاب قيمة اختبار F عند مستوى الثقه المطلوب حيث ان درجات حريـــه الطريقتـــين يتـــم تحديدهما (N- 1 =) ومن قيمة F التي في الجداول فاننا نحكم بتلك الثقه على أنه يوجد أو لايوجد فرق واضح بين دقة الطريقتين أو ان الطريقه الجديده مقبولة أو غير مقبولة وهناك جداول خاصه بقيم F عند درجات حريه ومستويات ثقه مختلفه كمـــا يظهـــر ذلك من الجدول رقم (٢-٢) .

ونصل الى نتيجة صلاحية أي طريقة بعد حساب قيمة F ومن ثم مقارنتها بالقيمـــــة المجدولة

المجدولة F > F المحسوبة   الطريقة مرفوضة

المجدولة F < F المحسوبة   الطريقة مقبولة

جدول رقم (٢-٢) : **قيم F عند مستوى ثقه 95% .**

v1 / v2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84

مثال ١٤-٢:

تم قياس تركيز الحديد في عينة ما بطريقه الامتصاص الذرى (AAS) وبطريقـــه طيـــف الامتصاص اللونى Spectrophotometry وكانت نتائج التحليل كما في الجدول الآتى :

AAS Fe, µg/ml	Spectrophotometric Fe, µg/ml
10.9	9.20
10.1	10.5
10.6	9.70
11.2	11.5
9.70	9.30
10.0	10.1
	11.2

وضح اذا كان هناك فرق بين انضباطية الطريقتين ؟

الحل :

يجرى اختبار أف لتحديد المطلوب وذلك عن طريق العلاقه

$$F\ test = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

ويتم ايجاد مربع الانحراف المعيارى للطريقتين كالتالى :

مربع الانحراف المعيارى (s) للطريقه AAS والذى يعطى بالعلاقة :

$$S_1^2 = \frac{\Sigma(xi - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{1.67}{6-1} = 0.334$$

ومربع الانحراف المعياري للطريقه الطيفيه اللونية بنفس الطريقه يساوى :

$$S_2^2 = \frac{6.53}{8-1} = 0.933$$

∴ اختبار F يعطى بقسمة مربع الانحراف المعيارى للطريقه الثانيـة (أكـبر قيمـة) علـى مربع الانحراف المعيارى للطريقه الأولى ونحصل على قيمة اختبار F

$$\therefore \text{The F test} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{0.933}{0.334} = 2.79$$

ومن الجداول فان قيمـة F عنـد مسـتوى ثقـه 95% و لدرجـة حريـه $\gamma_1 = 7$ و $\gamma_2 = 5$ تساوى 4.88 وهي أكبر من القيمة المحسوبه وعليه فانـه لايوجـد اختـلاف واضـح بـين انضباطيه الطريقتين .

٢-٥-٢ طريقة أختبار تى The student t test :

وتستخدم هذه الطريقه أيضا لمقارنة نتائج طريقتين تحليليتين مقارنة احصائية احداهما تكون جديده والأخرى قياسية وهناك ثلاثه أنواع لتطبيق هذا الاختبار .

اختبار تى عنما تكون قيمة القراءه الحقيقية (μ) معروفة :

وحيث أن القيمة الحقيقية التى تقع ضمن حدود الثقه يتم ايجادها بالعلاقة :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad (٢-١٤)$$

فمن تلك العلاقه يمكن ايجاد قيمة t بالعلاقه

$$\pm t = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{s} \qquad (٢-١٥)$$

وبعد حساب قيمة t لنتائج الطريقه المراد اختبارها يتم مقارنتها مع قيمة t في الجدول رقم (١-٢) فاذا كانت قيمة t المحسوبه أكبر من قيمة t في الجدول فانه يوجد اختلاف احصائى بين القيمة المقاسة والحقيقية واذا كانت أقل فتكون الطريقة صحيحة.

مثال ١٥-٢:

تمت في تجربة ما معايرة كربونات الصوديوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك . فاذا كانت التراكيز المولارية التى تم ايجادها من تكرار المعايره واجراء الحسابات لكربونات الصوديوم هي عبارة عن الأتى :

0.1034, 0.1038, 0.1032 and 0.1030 M

فاذا كان التركيز الحقيقى عبارة عن 0.1024 M فهل يوجد اختلاف احصائى بين التركيز الحقيقى والقيم المقاسه لتركيز كربونات الصوديوم ؟

الحل :

في هذه التجربه يجب استخدام اختبار تى عندما تكون القيمة الحقيقيه معروفه ويتم في هذه الحالة تطبيق طريقه الاختبار التاليه :

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

ويتم ايجاد قيمة t فاذا كانت أقل من القيمة التى في الجداول فيكون ليس هناك اختلاف أحصائى اما اذا كانت أكبر فهذا يدل على وجود اختلاف احصائى بين القيمة الحقيقيه للتركيز والقيم المقاسه في التجربة وحتى يتم ذلك يجب ايجاد قيمة المتوسط $\bar{x}$ وكذلك قيمة الانحراف المعيارى ومن ثم يطبق القانون .

المتوسط $\bar{x}$ عبارة عن

$$\text{mean } (\bar{x}) = \frac{0.1034 + 0.1038 + 0.1032 + 0.1030\text{M}}{4}$$

$$= 0.1034 \text{ M}$$

ولايجاد الانحراف المعيارى نطبق العلاقة

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

مربع الاختلاف عن المتوسط	الاختلاف عن المتوسط	القراءات
$(x_i - \bar{x})^2$	$x_i - \bar{x}$	x_i
0.0000	0.0000	0.1034
1.6×10^{-7}	0.0004	0.1038
4×10^{-8}	0.0002	0.1032
1.6×10^{-7}	0.0004	0.1030

$$\Sigma(x_i - x)^2 = 3.6 \times 10^{-7}$$

$\therefore$ الانحراف المعيارى يساوي

$$s = \sqrt{\frac{3.6 \times 10^{-7}}{3}} = 3.46 \times 10^{-4}\ M$$

وعليه فان اختبار t يعطى القيمة التالية حيث أن القيمة الحقيقيه μ تساوى 0.1024

$$\pm t = \frac{(0.1034 - 0.1024)}{3.46 \times 10^{-4}} \sqrt{4} = \pm 5.780$$

وهذه هي قيمة t ± المحسوبه ومن الجداول وعند حد ثقه 95% فان قيمة t لثلاث درجات من الحريه $(v = 4 - 1)$ تساوى 3.182 ونلاحظ أن قيمة t المحسوبه عند هذه الظروف أكبر من قيمة t القياسية فهناك أذن اختلاف احصائى بين القيم المقاسه للتركيز وبين القيمه الحقيقية وعليه فان الطريقة خطأ .

اختبار تى المزدوج Paired t test :

ويجرى هذا الاختبار عندما تكون القيمة الحقيقية غير معروفة ويستخدم عندما نقوم بتحليل عينة مجهوله بواسطة طريقتين مختلفتين وفى هذه الحاله تستبدل قيمة μ الحقيقية بالمتوسط للطريقه الأخرى كما نستبدل جذر عدد القراءات $\sqrt{N}$ بجذر المحصلة لعدد القراءات للتجربتين والذي يساوي :

$$\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \qquad (٢-١٦)$$

كذلك يستخدم ما يعرف بالانحراف المعيارى المشترك Pooled standard deviation (Sp) بدلا عن الانحراف المعيارى s وبذلك تكون العلاقه التى نحصل منها علي قيمة اختبار t المزدوج آخذه الشكل التالي :

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{SP} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \qquad (٢-١٧)$$

أى أن اختبار t المزدوج يعطى بحاصل قسمة الفرق بين متوسط الطريقتين على الانحراف المعيارى المشترك ومضروبا ذلك في محصلة اعداد القراءات للطريقتين وكذلك فان الانحراف المعيارى المشترك يعطى بالعلاقة التالية :

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1}-\bar{x}_1)^2+\sum(x_{12}-\bar{x}_2)^2.....\sum(x_{ik}-\bar{x}_k)^2}{N-K}} \qquad (٢-١٨)$$

حيث أن N عبارة عن مجموع عدد القراءات الكلية في كل الطرق و k هى عدد الطرق و $x_1, x_2, ... x_k$ تمثل المتوسط لقراءات كل طريقه بينما $x_{i1}, x_{i2}, ... x_{ik}$ هي قراءات كل طريقه وكمثال على ذلك :

مثال ١٦-٢ :

محللين في احدى مختبرات الجودة النوعيه قاما بتحليل عينة من الماء لاختبار مطابقة نتائجها بالمواصفات القياسية فكانت النتائج المتكرره لتحاليل كل منهما كما في الجدول أدناه بالنسبة لتركيز الماغنسيوم بالجزء من المليون (ppm)

Test 1	Tset 2
0.826	0.682
0.810	0.655
0.880	0.661
0.865	

أحسب الانحراف المعيارى المشترك (sp) لهذه النتائج وهل هناك فرق احصائى بين نتائج طريقتى المحللين.

الحل :

أولا لحساب الانحراف المعيارى المشترك Sp نطبق القانون

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

وكذلك يتم اولا ايجاد المتوسط في كل اختبار كالتالى :

$$1)\ \text{Mean}(\bar{x}_1) = \frac{0.826 + 0.810 + 880 + 0.865}{4} = 0.845\ \text{ppm}$$

$$2)\ \text{Mean}(\bar{x}_2) = \frac{0.682 + 0.655 + 0.661}{3} = 0.666\ \text{ppm}$$

وحتى نسهل عملية ايجاد Sp وحل المسألة نرتب المعلومات حسب الجدول الآتى :

x_{i1}	$x_{i1} - \bar{x}_1$	$(x_{i1} - \bar{x}_1)^2$	x_{12}	$x_{i2} - \bar{x}_2$	$(x_{i2} - \bar{x}_2)^2$
0.826	0.019	0.00036	0.682	0.016	0.00026
0.810	0.035	0.00123	0.655	0.011	0.00012
0.880	0.035	0.00123	0.661	0.005	0.00003
0.865	0.020	0.00040			Σ 0.00041
		Σ = 0.00322			

وبما أن عدد الاختبارات $k = 2$ وعدد القراءات في كل اختبار عبارة عن $N_2 = 3, N_1 = 4$
وتكون قيمة N المشتركة عبارة عن 7 وعليه فان الانحراف المعيارى المشترك يساوى

$$S_P = \sqrt{\frac{0.00322 + 0.00041}{4+3-2}} = \sqrt{0.00073}$$

$$= \quad 0.027$$

ويمكن الآن تطبيق اختبار تى المزدوج لفحص الاختلاف الاحصائى للاختبارين باستخدام القانون التالى :

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{Sp}\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

وبالتعويض نحصل على قيمة t كالتالي :

$$\pm t = \frac{0.845 - 0.666}{0.027}\sqrt{\frac{4x3}{4+3}} = 8.68$$

وان قيمة t التى في الجدول وعند مستوى ثقه 95% ولخمس درجات من الحريه

$(\gamma = 3 + 4 - 2)$ عباره عن 2.571 وهي أقل من قيمة t المحسوبه .

∴ هناك اختلاف احصائى بين نتائج طريقتى المحللين والطريقة خطأ .

اختبار تى للعينات المتعددة t Test with multiple samples :

ويستخدم هذا الاختبار لفحص دقة طريقه جديده مقارنة بطريقه معتمده أخرى مقارنة احصائية وقيمة t تحسب عن طريق القانون التالي :

$$t = \frac{\bar{D}}{sd}\sqrt{N}$$

والفرق هنا أن القراءات المأخوذة من التجارب قراءات مختلفة لعينات مختلفة وليست لتراكيز مختلفة لعينة واحدة . وهذا هو الاختلاف عن الطرق السابقة .

حيث أن Di عبارة عن الفرق بين قراءة كل عينة بالطريقتين واعتبار هذا الاختلاف هو القراءة الجديدة بغض النظر عن الاشارة و $\bar{D}$ عبارة عن المتوسط لكل هذه الاختلافات ويتم استخدام ذلك ايضا لحساب الانحراف المعيارى والذى هو sd في هذه الحالة

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum(D_i - \bar{D})^2}{N-1}}$$

والذى يستخدم لحساب قيمة t ويمكن شرح ذلك من خلال هذا المثال :

مثال ١٧–٢ :

في دراسة لتقدير الحديد في عينات مختلفه مـــن العصـــير المعلـــب بطريقتـــى الامتصاص الذرى وطريقه أخرى قياسيه كانت نتائج التحليل عبارة عن :

Sample	**AAS** Fe, ppm	**Standard Method** Fe, ppm
A	9.0	7.5
B	18.2	15.5
C	17.5	14.3
D	14.2	12.2
E	11.0	9.0
F	10.1	8.5
G	12.2	9.8
H	10.0	8.4

فهل هناك اختلاف احصائى بين الطريقتين ؟

الحل :

لتحديد وجود اختلاف احصائى بين الطريقتين يطبق اختبار تى في حالـــة العينـــات المتعدده والذى تعطى قيمته بالعلاقه :

$$t = \frac{\bar{D}\sqrt{N}}{sd}$$

ويتطلب ذلك حساب sd باستخدام العلاقة

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N-1}}$$

أولاً نحسب الفرق لقراءة عينة واحدة بين الطريقتين وهذ يعتبر D_i ومن ثم نحسب المتوسط لقراءة الاختلاف $\bar{D}$ وهى عبارة عن متوسط هذا الاختلاف ويأتى بالعلاقة التالية :

$$\bar{D} = \sum D_i \,/\, N$$

ولايجاد ذلك كله يتم حساب القيمة التالية :

مربع هذا الاختلاف $(D_i - \bar{D})^2$	اختلافات D_i عن المتوسط $(Di - \bar{D})$	اختلاف قراءتى نفس العينة D_i	قراءة الطريقه القياسية $\times_{i2}$	قراءة الطريقه المراد إختبارها $\times_{i1}$
0.36	0.6	1.5	7.5	9.0
0.36	0.6	2.7	15.5	18.2
1.21	1.1	3.2	14.3	17.5
0.01	0.1	2.0	12.2	14.2
0.01	0.1	2.0	12.2	11.0
0.25	0.5	1.6	8.5	10.1
0.09	0.3	2.4	9.8	12.2
0.25	0.5	1.6	8.4	10.0
$\sum = 2.54$		$\sum = 16.8$		

حيث أن قيمة المتوسط $\bar{D}$ تم ايجادها كما يلى :

نلاحظ أن مجموع القراءات ΣD_i يؤخذ في الاعتبار الاشارات اذا كانت موجبة أو سالبة قبل أخذ قيمة المتوسط .

$$\bar{D} = \frac{\Sigma D_i}{N} = \frac{16.8}{8} = 2.1$$

وعليه فان قيمة الانحراف المعيارى Sd تساوى

$$sd = \sqrt{\frac{2.54}{8-1}} = 0.602$$

وقيمة اختبار t تعطى بالعلاقه :

$$t = \frac{\bar{D}\sqrt{N}}{sd} = 2.1\left(\frac{\sqrt{8}}{0.602}\right) = 9.87$$

أما قيمة t في الجدول عند مستوى ثقه 95% ولسبع درجات من الحرية تساوى 2.365 وهى أصغر من قيمة t المحسوبه وبهذا يوضح وجود اختلاف احصائى بين الطريقتين .

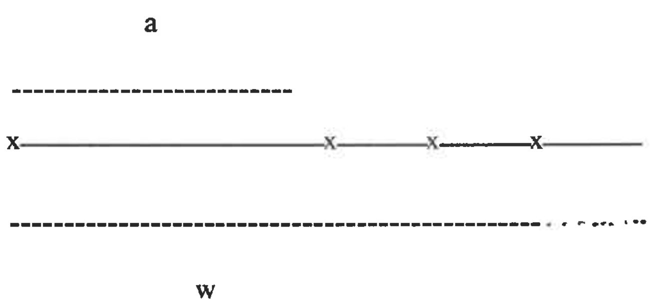
٣-٥-٢ طريقة اختبار كيو Q-Test :

عند تكرار القياس لنفس العينة لمعرفة تركيز أحد مكوناتها مثلا فان مجموعة القياسات المتحصل عليها تكون قيمة احداها أو أكثر بعيدة جدا أو شاذة بمعنى آخر ومثل هذه النتائج تحتاج الى قرار كى نحدد انها خاطئه حتى يتم استبعادها أو الاحتفاظ بها وهذا يتحقق عن طريق اختبار Q والذى يوجد عن طريق المعادله التاليه :

$$Q = a / w \qquad (٢-١٩)$$

حيث أن a تمثل الفرق بين القيمة المقاسه الشاذه وأقرب قيمة لها بين النتائج و w تمثل الفرق بين أصغر واكبر قيمتين تحتويهما النتائج .

أى أن اختبار كيو يعطى بحاصل قسمه هاتين القيمتين والشكل التالى يوضح كيفيه حساب قيمة Q بعد ترتيب القياسات تصاعديا أو تنازليا على النحو الآتى :



وبعد ايجاد قيمة Q بالحساب يتم مقارنتها بقيمة Q في الجدول رقم (٣-٢) والذى يشتمل على قيمة Q لعدد من النتائج المتكرره عند مستويات ثقه مختلفه فاذا كانت قيمة Q المحسوبه أكبر أو تساوى القيمة التى فى الجدول فيفضل استبعاد هذه القيمة المقاسه . والطريقة تتم بالترتيب التسلسلي للقراءات ومن ثم معرفة القيمة الشاذة من خلال تطبيق قانون Q .

جدول رقم (٣-٢) : **قيم Q لعدد من النتائج المتكرره عند مستويات ثقه مختلفه .**

Number of Observations	Q
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41
∞	0.40

والمثال التالى يوضح كيفيه تطبيق ذلك :

مثال ١٨-٢:

في تجربة لتقييس محلول برمنجنات البوتاسيوم كانت قيمة المولاريه المكررة عبارة عن :

1.0563 , 1.0540 , 1.0535 and 1.0519 M

هل يمكن أعتماد كل هذه القيم المقاسة ؟

الحل : لأخذ قرار بشأن الاحتفاظ أو استبعاد احد تلك النتائج يطبق عليها اختبـــار Q بالقانون

$$Q = a / w$$

حيث أن a هو الفرق بين القيمة الشاذه وأقرب قيمة لها و w تمثل الفرق بين أعلى وأقل قيمتين ولتطبيق ذلك ترتب القراءات تصاعديا كما يلى

1.0519 M , 1.0535 M , 1.0540 M, 1.0563 M

ومن ذلك فان الفرق (a) بين النتيجة الشاذه 1.0519 وأقرب قيمة لها 1.0535 هو عبارة عن

$$a = 1.0535 - 1.0519 = 0.0016 \text{ M}$$

وقيمة w وهى الفرق بين أعلى وأقل قيمتين هو عبارة عن

$$w = 1.0563 - 1.0519 \text{ M} = 0.0044 \text{ M}$$

∴ قيمة Q تساوى

$$Q = \frac{0.0016 \text{ M}}{0.0044} = 0.364$$

وبما أن قيمة Q في الجدول عند مستوى ثقه 90% تساوى 0.76 وهى أكبر من قيمة Q المحسوبه 0.36 فعليه يمكن الاحتفاظ بهذه النتيجة ولاتستبعد وهي صحيحة .

٦-٢ التقليل التربيعى الخطى : Linear Least Squares

في الكيمياء التحليلية عادة ماتحتاج التحاليل المختلفة الى عمل منحنى قياسي مستقيم ويتم رسمه بناء على نتائج تجربة عملية ويجب أن تقع هذه النقاط عمليا على الخط المستقيم تماما ولكن الذى يحكم ذلك هى معادلة الخط المستقيم

$$y = m\,x + b \qquad (٢-٢٠)$$

حيث أن y عباره عن المتغير التابع أو المرتبط غير الحر و x هو المعامل الحر أو المستقل و b تمثل قاطعا على محور y وعلى سبيل المثال في تجارب الامتصاص الطيفى فان y تمثل الامتصاص و x تمثل التركيز وان المطلوب هنا هو ايجاد قيمة m و b وذلك عن طريق أفضل خط مستقيم والذى تكون فيه قيم الانحراف المعيارى للنقاط أقل ما يمكن وتلك الطريقه تعرف بطريقه التقليل التربيعي method of least squares ولتلك المعادلة أى معادلة الخط المستقيم تعطى هذه الطريقه بايجاد مربع الاختلافات

$$s = \Sigma(y_i - y_1)^2 = \Sigma\{y_i - (mx_i + b)\}^2 \qquad (٢-٢١)$$

حيث أن y_i هى القيمة المقاسه و y_1 هي القيمة للخط المستقيم بافتراض عدم وجود خطأ في قيمة x . وباستخدام الحسابات اللازمه وحل تلك المعادله فانه يمكن الحصول على :

$$m = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} \qquad (٢-٢٢)$$

وأيضا

$$b = \bar{y} - m\,\bar{x}$$

ويمكن تحويل شكل المعادله أعلاه الى صيغة أسهل وهي :

$$m = \frac{\text{مجموع مضروب } x_i y_i - \text{مضروب مجموع } x_i \text{ مجموع } y_i / \text{عدد القراءات}}{\text{مجموع مربع } x_i - \text{مربع مجموع } x_i / \text{عدد القراءات}}$$

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \{(\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\sum x_i^2 - \{(\sum x_i)^2/n\}} \quad (٢-٢٣)$$

حيث أن n تمثل عدد النقاط المراد رسم الخط المستقيم منها . ويمكن تطبيق ذلك من خلال المثال التالى :

مثال ١٩-٢:

في تجربة طيفيه لايجاد تركيز الحديد في عينة ما باستخدام الكاشف 1,10 phenanthroline تم قياس تراكيز متزايده من الحديد لرسم الخط المستقيم أو المنحنى القياسى منها . فاذا كانت النتائج المتحصل عليها من تلك التجربه هي كما يلي :

التركيز (ppm)	الامتصاص
0.0	0.0
2.9	0.2
6.1	0.4
11.2	0.8
21.6	1.6

أوجد أفضل خط مستقيم يمكن عمله باستخدام طريقه التقليل التربيعى ثم أوجد تركيز الحديد في أحدى العينات اذا كانت قيمة الامتصاص فيها تساوى 7.7 ؟

الحل : للحل يجب استخدام القوانين

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \{(\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\sum x_i^2 - \{(\sum x_i)^2/n\}}$$

وكذلك $b = y - mx$

وذلك لايجاد قيمة m و b أولا ثم استخدامها في معادلة الخط المستقيم لايجاد قيمة التركيز ثانيا . وحتى يتم ذلك يجب ترتيب المعلومات وايجاد القيمة التاليه :

x_i	y_i	x_i^2	$x_i\ y_i$
0.000	0.00	0.0000	0.00
0.200	2.9	0.0400	0.58
0.400	6.1	0.1600	2.44
0.800	11.2	0.6400	8.96
1.600	21.6	2.5600	34.56
$\Sigma = 3.00$	$\Sigma = 41.8$	$\Sigma = 3.400$	$\Sigma = 46.54$

ومن ذلك فان عدد النقاط (n) تساوى 5 والمتوسط $\bar{x}$ عبارة عن

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{n} = \frac{3.000}{5} = 0.6000$$

والمتوسط ($\bar{y}$) عبارة عن

$$\bar{y} = \frac{\Sigma y_i}{N} = \frac{41.8}{5} = 8.36$$

وقيمة $(\Sigma x_i)^2 = 9.000$

وبعد ذلك يمكن تطبيق المعادلة لايجاد افضل خط مستقيم كالتالي :

$$m = \frac{46.54 - \{(3.000\times 41.8/5\}}{3.400 - (9.000/5)} = 13.41$$

$$b = 8.36 - (13.41 \times 0.600) = 0.314$$

∴ المعادله هى $y = 13.4\,x + 0.3$

ولاستخدام ذلك لايجاد تركيز الحديد في العينه كالتالي:

$$7.7 = 13.4\,x + 0.3$$

$$\therefore x = 0.552 \text{ ppm}$$

٧ – ٢ معامل الأرتباط Correlation Coefficient :

إن معامل الارتباط والذى يرمز له عادة بالرمز (r) يعتبر مقياساً لمدى ارتباط قيم x وقيم y ببعضها وحتى يمكن أن نحكم هل العلاقه خطيه أو غير ذلك وتعطى قيمته بالعلاقه التالية :

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - n\bar{x}^2)(\sum y_i^2 - n\bar{y}^2)}} \qquad (٢-٢٤)$$

ولتسهيل المعادلة

$$r = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2\right]\left[n\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2\right]}} \qquad (٢-٢٥)$$

معامل الارتباط = $\dfrac{\text{عدد القراءات مضروبة في مجموع مضروب } x_i y_i - \text{ مضروب } x_i \text{ في مجموع } y_i}{\text{الجذر التربيعي لعدد القراءات في مجموع مربع } xi - \text{ مربع مجموع } xi \text{ مضروبة في عدد القراءات في مجموع مربع } yi - \text{ مربع مجموع } yi}$

ويمكن أعتبار أنه عندما تصل قيمة (r) الى (1) فان ذلك يعنى أن هناك ارتباط تام بين x و y وعندما تكون قيمته صفرا فهذا يدل على عدم وجود ارتباط بين x و y وكمثال على ذلك .

مثال ٢٠-٢:

لتقدير النيكل في عينات مختلفه من البترول الخام بطريقه الحرق المبتل وجهاز الامتصاص الذرى تم عمل المنحنى القياسى عن طريق التراكيز التاليه مقابل امتصاصها الذرى :

الأمتصاص ABS	التركيز بالـــ ppm
yi	xi
0.000	0.00
0.086	2.00
0.153	4.00
0.265	6.00
0.320	8.00

احسب معامل الارتباط بين x و y لتلك النتائج ؟

الحل :

يتم تطبيق العلاقه التاليه في هذا المثال :

$$r = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[n\sum x_i^{\,2} - (\sum x_i)^2\right]\left[n\sum x_i^{\,2} - (\sum y_i)^2\right]}}$$

وحتى يتم ايجاد قيمة معامل الارتباط فانه يلزم ايجاد القيمة التالية :

xi	yi	xi^2	yi^2	xi yi
0.00	0.000	0.00	0.0000	0.000
2.00	0.086	4.00	0.0074	0.172
4.00	0.153	16.00	0.0234	0.612
6.00	0.265	36.00	0.0702	1.590
8.00	0.320	64.00	0.1024	2.560
Σ = 2.00	Σ= 0.824	Σ = 120.00	Σ = 0.2034	Σ = 4.934

طريقة الحل :

١- من قيمة y_i , x_i نوجد قيم المتوسط $\bar{x}$ وكذلك $\bar{y}$

٢- نحسب مضروب $x_i y_i$

٣- نجمع كل من قيمة x_i و y_i و $x_i y_i$ و x_i^2 و y_i^2

٤- نعوض في المعادلة لنحصل على قيمة معامل الارتباط

هذا ويجب ان نلاحظ ان معامل الارتباط يجب ان لايزيد عن واحـد والا فان الحل غير صحيح .

وبعد ذلك يتم استخدام تلك القيم في العلاقه أعلاه كالتالى :

$$r = \frac{5 \times 4.934 - 20.0 \times 0.824}{\sqrt{[5 \times 120.0 - (20 \times 20)][5 \times 0.2034 - (0.824)^2]}} = 0.99$$

وهذا يدل على وجود ارتباط شبه تام بين قيم x و y .

٨-٢ مسائل :

- الأرقام المعنوية :

١ - حدد الأرقام المعنوية في كل من الأعداد التالية :

أ - 0.421 ب - 3.8×10^{-3} ج - 4.5×10^{6}

د - 0.00300 هـ - 5000.0 و - 370.24

الجواب : أ (3) ، ب (2) ، ج (2,7) ، د (3) ، هـ (5) ، و (5) .

٢ - أحسب لأقرب رقم معنوى صحيح نـاتج اضافه الـتراكيز التاليـه مـن أيـون الهيدروجين عند خلط محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه 4.15×10^{-3} M مـع محلـول آخـر تركـيز ايـون الهيدروجـين بـه يسـاوى 20.5×10^{-4} M ؟

الجواب : $(6.20 \times 10^{-3}$ M$)$

٣ – أحسب الوزن الجزيئي لكبريتات الرصاص $PbSO_4$ من خلال عملية الجمع للاوزان الذريه التاليه الى أقرب رقم معنوى صحيح ؟

Pb	=	207.190
S	=	32.0640
O	=	15.9994
O	=	15.9994
O	=	15.9994
O	=	15.9994

الجواب = (303.25)

٤ – أعطى الاجابه لعملية الضرب والقسمه التاليه الى أقصى عدد من الأرقام المعنوية محددا العدد المفتاح ؟

$$\frac{71.26 \times 0.2741 \times 0.24741 \times 0.10600 \times 100\%}{2.3378}$$

الجواب (العدد المفتاحي هو 71.26 ، النتيجة = 21.91 %)

٥ – أحسب ناتج العمليات التالية الى أعلى عدد من الأرقام المعنوية ؟

$$\frac{(47.5 / 23.23 \times 100.0) + 26.12}{4.41}$$

الجواب (52.3)

٦ – أوجد الرقم الهيدروجيني لمحلول تركيزه 2.4×10^{-11} M من حمض الهيدروكلوريك محددا اجابتك الى العدد الصحيح من الأرقام المعنوية ؟

الجواب : (11.38)

– الأخطاء والانحرافات وطرق التعبير عن النتائج :

٧ – حللت عينة قياسية من ماء البحر تحتوى على 102meq/L من الفلوريد . فاذا كانت نتيجة التحليل مرتين عبارة عن 100,102 meq/L أوجد مايلى :

أ – المتوسط (mean $\bar{x}$)

ب – الخطأ المطلق (absolute error)

جـ – الخطأ النسبى المئوى (% Relative error)

د – الخطأ بالجزء من الالف (‰ Relative error)

الجواب : أ – (101meq/L) ، ب (-1meq/L) ، ج (-0.98%) ، د (-9.8 ‰)

٨ – اذا كانت نتائج التحليل لأيون الصوديوم في عينة من التربة كالتالى :

Na^+ , µg/g = 25.67 , 25.69, 26.03

أحسب الانحراف المتوسط وبالنسبة المئوية وبالجزء من الألف ؟

الجواب : (6.2‰ , 0.620% , 0.16 µg/g)

٩ – النتائج المتكروه الآتيه تخص كمية الحديد فى احدى العينات وقد تم الحصول عليها في إحدى المختبرات الجيولوجيه :

20.22 , 20.28 , 20.31 and 20.33 ppm

أوجد ما يلى :

أ - الانحراف المعيارى standard deviation

ب - معامل الاختلاف coefficient of variation

جـ - الانحراف المعيارى للمتوسط standard deviation of the mean

د - الانحراف المعيارى النسبى للمتوسط % relative standard deviation of the mean

الجواب أ- (0.048 ppm) ، ب- (0.24 %) ، جـ- (0.024 ppm) ، د- (0.118 %)

- الشكة والأخطاء المتتابعة :

١٠ - في تجارب تحليل متشابه لفحص محتوى ثلاثه شحنات من النحاس كانت النتائج كالتالى : 4.0 ± 0.004 , 3.0 ± 0.003 and 5.0 ± 0.005 kg

أحسب قيمة الشكه المطلقه والنسبيه في متوسط كمية النحاس ؟

الجواب : (0.18 % , ± 0.007 kg)

١١- أحسب الرقم الهيدروجينى pH لمحلول من حمض الهيدركلوريك تركيزه $(4.6 \pm 0.3)\times10^{-4}$ M ؟ الجواب : (3.34 ± 0.03)

١٢ -أحسب مساحة قطعة أرض دائرية الشكل نصف قطرها يساوى 96.5 ± 0.2m؟

الجواب : $(29240 \pm 120)\,m^2$

١٣ – أوجد تركيز أيون الهيدروجين المولاري في محلول رقمه الهيدروجيني يساوى

(7.17 ± 0.03) ؟ الجواب : $(6.8 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ M

– حد الثقة والاختبارات القياسية للطرق التحليلية :

١٤ – في تجربة لتحديد كمية النيكل في أحد المشتقات البترولية كانت قيمة التراكيز التى تم الحصول عليها هي

6.044 , 6.047 , 6.041 , 6.049 , 6.043, 6.050, 6.045 and 6.044 μg/g

فاذا كنت واثق بمقدار 95% وبافتراض عدم حدوث أخطاء مقررة ففي أى مدى تقع قيمة متوسط التراكيز ؟ الجواب : (6.042 - 6.048)

١٥ – في تجربتين وبتكرار التحليل لتقدير الفضة بطريقة وزنيه وأخرى بطريقه الامتصاص الذرى كانت النتائج التى تم الحصول عليها كما في الجدول الآتى، فهل هناك فرق في الانضباطية بالنسبة للطريقتين ؟

AAS	Gravimetric
Ag (μg/ml)	Ag, μg/ml
0.92	1.09
1.05	1.01
0.97	1.06
1.15	1.12
1.16	0.97
0.93	1.00
1.01	
1.12	

الجواب (قيمة F المحسوبه (2.80) أقل من قيمة F في الجدول (4.88) وهذا يدل على عدم وجود فرق في الانضباطيه بالنسبة للطريقتين)

١٦ – عينة قياسية من زيت وقود الماكينات تركيز الرصاص فيها يساوى 0.1024 µg/g تم تحليلها في أحدى المختبرات فتم الحصول على النتائج التالية 0.1034, 0.1038, 0.1032 and 0.1030 µg/g هل هناك فرق أحصائى بين التراكيز التى تم الحصول عليها وبين التركيز القياسى للرصاص في العينة ؟

الجواب (قيمة t المقاسة 5.0 وهي أكبر من قيمة t في الجداول (3.182) عند مستوى ثقه 95% وهذا يدل على وجود اختلاف احصائى بين القيم المقاسه والتركيز القياسى للرصاص) .

١٧ – طريقه جديده لتقدير الفانيديوم في البترول الخام تمت دراستها باستخدام جهاز الـ ICP/MS وعولجت العينة عن طريق تكون المحلول المستحلب Emulsion والحقن المباشر وتمت مقارنة النتائج التى تم الحصول عليها مقابل طريقة قياسيه أخرى والجدول التالى يوضح النتائج المتكرره بالطريقتين فهل هناك أختلاف احصائى بينهما

New method = 20.10 , 20.50 , 18.65, 19.25, 19.40 and 19.99µg/g

Standard method = 18.89 , 19.20 , 19.00 , 19.70 and 19.40 µg/g

الجواب : قيمة t في الجدول لتسع درجات من الحريه عند ثقه 95% تساوى 2.262 وهى أكبر من قيمة t المحسوبه (1.012) وهذا يدل على عدم وجود اختلاف احصائى في النتائج بالطريقتين) .

١٨ – تم الحصول على النتائج التالية عند تقدير الماغنيسيوم في عدة عينات من مياه الشرب بطريقتين احداهما طيفيه والأخرى قياسية فهل يوجد اختلاف احصائى بين الطريقتين ؟

Sample	Spectroscopic Mg, µg/ml	Standard Mg, µg/ml
A	0.90	0.75
B	1.82	1.55
C	1.75	1.43
D	1.42	1.22
E	1.10	0.90
F	1.01	0.85
G	1.22	0.98
H	1.00	0.84

الجواب (قيمة t المحسوبه تساوى 3.572 وهي أكبر من قيمة t في الجدول عند مستوى ثقه % 95 والتى تساوى 2.365 وعليه فان الطريقتين مختلفتين احصائيا)

١٩ – في تجربة لتقدير الحديد في عينة من العصمير المعلب كانت نتائج التحليل المتكرره عبارة عن : 0.098 , 0.100 , 0.103 and 0.109 µg/ml

هل يتم اعتماد القيمه 0.109 أم يتم استبعادها ؟

الجواب (من الحسابات Q = 0.55 وهي أصغر من قيمة Q في الجداول القياسية عند مستوى ثقه 90% والتى تساوى 0.76 لذلك لايتم استبعاد هذه القيمة المقاسه).

– التقليل التربيعي الخطي ومعامل الارتباط :

٢٠ – القياسات التالية تم الحصول عليها في تجربة لايجاد تركيز الكادميوم في عينة من التربه بطريقه الهضم بواسطة الماء الملكى واستخدام جهاز الامتصاص الذرى ،

الامتصاص ABS	التركيز µg/g
0.041	0.1
0.082	0.2
0.123	0.3
0.164	0.4
0.063	Sample

أوجد التقليل التربيعى الخطى ثم أحسب تركيز الكادميوم في العينة المعطاة في الجدول ؟ الجواب ($y = 0.41x + 0$ ، تركيز الكادميوم يساوى 0.154 µg/g)

٢١ – تم تحليل عينات من الجازولين في أحدى مختبرات شركات البترول لقياس تركيز الرصاص المضاف على هيئة رباعى الالكيل باستخدام منحنى قياسى تم

رسمه بتراكيز مختلفة مقابل الامتصاص في جهاز الامتصاص الذري وكانت تلك النتائج كما يلى :

الامتصاص ABS	التركيز µg/g
0.004	0.20
0.014	2.00
0.390	20.00
0.520	40.00
0.974	200.00

أحسب معامل الارتباط (r) لهذا المنحنى القياسى ؟ الجواب (r = 0.917) .

٢٢ – النتائج التالية تم الحصول عليها في تجربة لايجاد تركيز الكروميوم باستخدام جهاز مطياف الكتلة– البلازما ذات الحث المزدوج ICP/MS ؟

Intensity (ions/sec.)	Conc. ppm
2400	0.1
4600	0.2
6620	0.3
8760	0.4
4520	Sample

أوجد قيمة :

أ- معامل الارتباط (الجواب 0.9999)

ب- التقـــليل التربيعي الخطى (الجواب $y = 21100\,x + 320$)

جـ- تركيز الكروميوم في العينة (الجواب 0.199 ppm)

٩-٢ حلول المسائل :

١- الأرقام المعنوية هي الأرقام التي لها تأثير على الحسابات وبالتالي تؤثـر على الدقة او الصواب في القيمة المقاسه ولها معنى ومدلول حسابي .

أ- العدد 0.421 يحتوي على ثلاثه أرقام معنويه والصفر يسار العلامه العشريه ليس له معنى .

ب – العدد 3.8×10^{-3} به رقمين معنويين ويمكن كتابته على الشكل 0.0038 وهو يشتمل على رقمين عشرين حيث أن الاصفار يمين العلامه العشريه ليست ارقاماً معنويه وانما فقط لتحديد مكان العلامه العشريه .

جـ – العدد 4.5×10^{6} يمكن القول انه يحتوي على رقمين عشرين أو كتابته على الشكل 4500000 وحيث أن الأصفار يمين العدد ذات قيمه ومعنى فإن العدد وعلى هذه الصوره أيضاً يحتوي على سبعة أرقام عشريه .

د- العدد 0.00300 يحتوي على صفرين يمين الرقم ثلاثه وهي ذات معنى وصفرين يسار . الرقم ثلاثه فقط لتحديد العلامة العشريه وبالتالي فإن العدد به ثلاثه ارقام معنويه .

هـ- أما العدد 5000.0 فيحتوي على خمسة ارقام معنويه حيث أن الصفر الذي يقع في يمين العلامة العشرية ونهاية العدد يعتبر معنوياً .

و- أما العدد 370.24 يحتوي على خمسة ارقـام معنويـه والصفـر الـذي يقـع في منتصف العدد يعتبر معنوياً .

٢- لحساب ناتج إضافة التراكيز كالتالي :

$$4.15 \times 10^{-3}\ M + 20.5 \times 10^{-4}\ M$$

أو يمكن كتابة ذلك على النحو

$$4.15 \times 10^{-3}\ M + 2.05 \times 10^{-3}\ M = 6.2 \times 10^{-3}\ M$$

٣- لحساب الوزن الجزيئي لكبريتات الرصـاص $PbSO_4$ يتـم جمـع الأوزان الذريـة كما يلي :

$$207.19 + 32.064 + 15.9994 + 15.9994 + 15.9994 + 15.9994$$

وحيث أن نتائج عملية الجمع يساوي 303.2516

وحتى يتم كتابة الجواب الى اقرب رقم معنوي صحيح نلاحظ الى الرقـم المفتـاحي وهو الذي يشتمل على أقل عدد من الأرقام المعنويـه يمـين العلامـة العشرية 207.19 ويجب ان تكون الارقام العشريه في الاجابـه هـي نفسـها و عليـه فـإن الاجابـه تكـون 303.25

٤- لإعطاء الاجابه لعملية الضرب والقسمة في هذه المسأله يجب أن تكون العلامـه العشرية في العدد المفتاحي هـي نفسـها في الاجابه وبضـرب العـدد المفتـاحي وهـو العدد الذي يكون عدد الارقام المعنوية يمين العلامه فيه أقل من عددها في الاعداد الاخرى وفي هذه المسألة هو

$$\frac{71.26 \times 0.27414 \times 0.24741 \times 0.10600 \times 100\ \%}{2.3378}$$

key number = 71.26

وحيث أن الاجابه عباره عن

$= 21.91142455\%$

أما الاجابه لاقرب رقم معنوي صحيح أو لأقصى عدد من الأرقام المعنويه تساوي

$= 21.91\%$

٥- وبنفس الطريقة في المسأله السابقة فإن ناتج العملية التالية:

$$\frac{[(47.5 / 23.23) \times 100.0] + 26.12}{4.41} = 52.2895622$$

ونظراً لأن الرقم المفتاحي هو المحدد لعدد الارقام المعنوية وهنا يشتمل على رقم واحد يمين العلامة العشرية وهو 47.5 فيمكن كتابة الاجابه على النحو التالي ألى اقصى رقم معنوي صحيح 52.3 .

٦- بما أن الرقم الهيدروجيني يتم إيجاده بإستخدام العلاقة :

$$pH = - \log [H^+] = - \log 2.4 \times 10^{-11}\ M = 11.38021124$$

ويجب أن يساوي الجزء العشري للإجابه في ارقامه المعنوية عدد الأرقام المعنوية في العدد نفسه 2.4 وهي رقمين . وعليه فإن الإجابه تصبح 11.38 بعد صحيح الارقام المعنوية .

-الأخطاء والانحرافات وطرق التعبير عن النتائج :

٧- (أ) لإيجاد متوسط تركيز الفلوريد $\bar{x}$ يتم ذلك بجمع نتيجتي التحليل ثم بالقسمة على إثنين كما يلي :

$$\text{Mean } (\bar{x}) = \frac{100\ meq/L + 102\ meq/L}{2} = 101\ meq/L$$

(ب) الخطأ المطلق يحسب بإيجاد الفرق بين متوسط قيم التراكيز وبين القيمة الحقيقية (μ) لمحتوى الفلوريد في ماء البحر أي أن

$$\text{Absolute error} = \mu - x = 101\ meq/L - 102\ meq/L = -1\ meq/L$$

(جـ) وللتعبير عن الخطأ المطلق بالنسبة المئوية يتم ذلك بقسمة الخطأ المطلق على القيمة الحقيقية وبالضرب في مائة كالتالي :

$$\%\ \text{Relative error} = \frac{-1\ meq/L}{102\ meq/L} \times 100\% = -0.98\%$$

(د) وحتى يتم التعبير عن الخطأ بالجزء من الألف يتم مباشرة بضرب نسبة الخطأ المئوية في ألف أو بقسمة قيمة الخطأ على القيمة الحقيقية وبالضرب في ‰ 1000 كالتالي

$$\%\ \text{Relative error} = \frac{-1\ meq/L}{102\ meq/L} \times 1000‰ = -9.8‰$$

٨- الأنحراف المتوسط المطلق يعطي بحاصل تقسيم مجموع فروق القراءات (xi) عن المتوسط $\bar{xi}$ على عدد القراءات : وبما أن عدد القراءات = ٣ نوجد المتوسط كالتالي :

$$\bar{x} = \frac{25.67 + 25.69 + 26.03\ (\mu g/g)}{3} = 25.80\ \mu g/g$$

وحتى تسهل عملية الحسابات نرتب المعلومات كما يلي :

xi (µg/g)	$x_i - \bar{x}$ (µg/g)
25.67	0.13
25.69	0.11
26.03	0.23

$$\sum |x_i - \bar{x}| = 0.47$$

ومن ذلك فإن قيمة الانحراف المتوسط المطلق تساوي

$$\% \text{ absolute average deviation (a.d.)} = \frac{0.47}{3} = 0.16 \ \mu g/g$$

وللتعبير عن الانحراف المتوسط المطلق بالنسبة المئوية يكون عبارة عن تقسيم قيمته على المتوسط $\bar{x}$ وبالضرب في مائة كما يلي :

$$\% \text{ relative average deviation } (\% \text{ a.d}) = \frac{0.16}{25.80} \times 100\% = 0.62\%$$

وقيمته معبراً عنها بالجزء من الألف تأتي كما يلي :

$$‰ \text{ relative average deviation } (‰ \text{ a.d}) = \frac{a.d}{\bar{x}} \times 1000 ‰ = \frac{0.16}{25.80} \times 1000 ‰ = 6.2 ‰$$

٩- (أ) الانحراف المعياري (s) يعطي بالعلاقة

$$S = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N - 1}$$

أي بأخذ الجزر التربيعي لمجموع مربع الاختلافات عن المتوسط $(x_i - \bar{x})$ مقسوماً على عدد القراءات ناقصاً واحد اي درجة الحرية (N - 1) و قيمة المتوسط $\bar{x}$ تعطي كما يلي

mean , $\bar{x} = (20.22 + 20.28 + 20.31 + 20.33\ (ppm) / 4 = 20.29\ ppm$

حيث أن عدد القراءات = 4 يمكن ترتيب المعلومات كالتالي لسهولة طريقة الحل :

Xi (ppm)	$(Xi - \bar{x})$ ppm	$(Xi - \bar{x})^2$
20.22	0.07	0.0049
20.28	0.01	0.0001
20.31	0.02	0.0004
20.33	0.04	0.0016

$\Sigma 0.0070$

ومن ذلك فإن قيمة الانحراف المعياري تساوي

$$s = \sqrt{\frac{0.0070}{4-1}} = 0.048\ ppm$$

(ب) أما معامل الاختلاف RSD % فيعطى بقسمة الانحراف المعياري على المتوسط وبالضرب في المائه كما يلي:

$$\%\,RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.048\ ppm}{20.29\ ppm} \times 100\,\% = 0.24\,\%$$

(جـ) الانحراف المعياري للمتوسط يعطى بقسمة الانحراف المعياري على الجذر التربيعي لعدد القراءات أي يساوي

$$S(mean) = \frac{S}{\sqrt{N}} = \frac{0.048}{\sqrt{4}} = 0.024\,ppm$$

(د) الانحراف المعياري النسبي المتوسط يعطى بقسمة الانحراف المعياري للمتوسط على المتوسط وبالضرب في مائة أي :

$$\%\,RSD(mean) = \frac{S(mean)}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.024}{20.29} \times 100\% = 0.118\,\%$$

– الشكة والأخطاء المتتابعة :

١٠– بمعرفة أن قيمة المتوسط لمحتوى شحنات النحاس يعطى كالتالي :

$$\bar{x} = \frac{(4.0 \pm 0.004) + (3.0 \pm 0.003) + (5.0 \pm 0.005)(kg)}{3}$$

فإن قيمة الشكة المطلقة Sa في عملية الجمع تعطى بالقانون

$$Sa^2 = Sb^2 + Sc^2 + Sd^2$$

وبالتالي فإنه بهذه المسألة وفي عملية الجمع تلك تكون قيمة Sa تساوي :

$$Sa^2 = (\pm 0.004)^2 + (\pm 0.003)^2 + (\pm 0.005)^2$$

ومن ذلك فإن :

$$Sa = \sqrt{5x10^{-5}} = 7.1x10^{-3}\ Kg$$

اذن المتوسط عباره عن :

$$\bar{x} = 4.0 \pm 0.007$$

اما الشكه النسبية ستعطي بقسمة قيمة الشكه المطلقه على قيمة المتوسط وبالضرب في مائة كالتالي :

$$(Sa)\ rel = (0.007/4.0) \times 100\ \% = 0.18\ \%$$

١١– بما أن الرقم الهيدروجيني يعطى بالعلاقة

$$pH = -\log [H^+]$$

وحين أن تركيز ايون الهيدروجين في هذه المسأله عباره عن :

$$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$$

فإن

$$pH = -\log [(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}]$$

وبإيجاد الشكة النسبية في تركيز ايون الهيدروجين :

$$(Sb)\ rel = \pm \frac{0.3 \times 10^{-4}}{0.3 \times 10^{-4}} = \pm 0.065\ \%$$

وبإستخدام العلاقه التاليه لايجاد الشكه المطلقة Sa أي أن

$$(Sa)\ rel = 0.434\ (Sb) rel$$

يمكن الوصول الى التالي أي قيمة الشكة المطلقة Sa

$$(Sa)\ rel = 0.434\ (\pm 0.065) = \pm\ 0.028$$

ومن ذلك فإن قيمة الرقم الهيدروجيني يساوي

$$pH = 3.34 \pm 0.03$$

١٢ – إن مساحة الدائرة (A) تعطى بضـرب النسبه التقريبيه $\pi = 3.14$ في مربع نصف القطر (r) أي بالتعويض نحصل على

$$A = \pi r^2 = 3.14\ (96.5 \pm 0.2)^2$$

تعطى مساحة الدائرة بالقانون $A = \pi r^2$

أي نتيجة لحاصل ضرب النسبة التقريبية $\pi = 3.14$ في مربع نصف القطر (r) فعليه وبالتعويض عن قيمة نصف القطر نوجد المساحة كما يلي :

$$A = 3.14\ (96.5 \pm 0.2)^2$$

$$A = 3.14\ [\,9312\ (\pm ?\ )\,] = 29241\ (\pm ?)$$

والخطأ النسبي يساوي

$$\text{relative error} = \pm 0.2 / 96.5 = \pm 0.0021$$

وحيث أن الخطأ النسبي في الاجابة يتغير حسب الأس وفي حالة التربيع يتضاعف وبالتالي يكون

$$(Sa) rel = C\ (Sb)\ rel$$

حيث أن C تمثل الأس وبالتالي فان

$$(Sa)rel = 2 (\pm 0.0021) = \pm 0.004$$

ومن ذلك فان قيمة Sa تساوي

$$(Sa) = 29241 \times (\pm 0.004) = 117$$

وعلى ذلك فان مساحة القطعة الدائرية تساوي

$$A = 29241 \pm 117\ m^2$$

أو يمكن كتابتها على الشكل

$$A = 29240 \pm 120\ m^2$$

أو على الشكل

$$(2.9241 \pm 0.012) \times 10^4\ m^2$$

١٣- لايجاد تركيز الهيدروجين $[H^+]$ في محلول رقمه الهيدروجيني يساوي

$$pH = (7.17 \pm 0.03)$$

علماً بأن

$$pH = -\log [H^+]$$

ومن ذلك فإن قيمة $[H^+]$ تحسب بإيجاد مضاد اللوغريثم أي أن

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-7.17 \pm 0.03} = 10^{-7.17 \pm 0.03} \times 10^{-8} M = 6.761 \pm (\pm ?) \times 10^{-8}\ M$$

وبما أن الشكه النسبيه للأسس تعطى بالعلاقة

$$Sa = 0.434\ (S_b)$$

$$(Sb)\ rel = (\pm 0.065/ 0.434) = \pm\ 0.07$$

ومقدار الشكة المطلقة يساوي

$$(Sa) = 6.761 \times (\pm 0.07) = \pm\ 0.47$$

اذن تركيز أيون الهيدروجين يساوي

$$[H^+] = (6.761 \pm 0.47) \times 10^{-8} \quad M$$

$$[H^+] = (6.8 \pm 0.5) \times 10^{-8} \quad M$$

– حد الثقة والاختبارات القياسية للطرق التحليلية :

١٤ – يتم ايجاد ومعرفة المدى الذي تقع فيه قيمة متوسط تراكيز النيكل ($\bar{x}$) في احدى المشتقات البترولية باستخدام علاقة حد الثقة التالية :

$$\text{Confidence limit} = \bar{\chi} \pm ts / \sqrt{N}$$

ويتم أيجاد قيمة المتوسط والانحراف المعياري لقيم التراكيز وتطبق بعد ذلك في تلك العلاقة .

اولاً يوجد المتوسط كما يلي :

$$x = \frac{6.044 + 6.047 + 6.041 + 6.049 + 6.043 + 6.050 + 6.045 + 6.044}{8} = 6.045 \ \mu g/g$$

ولايجاد قيمة الانحراف المعياري نطبق ما يلي

xi	xi- $\bar{x}$	(xi - $\bar{x}$)^2
6.044	0.001	0.000001
6.047	0.002	0.000004
6.041	0.004	0.000016
6.049	0.004	0.000016
6.043	0.002	0.000004
6.050	0.005	0.000025
6.045	0.000	0.000000
6.044	0.001	0.000001
		Σ = 0.000067

حيث أن قيمة N= 8 فإن الانحراف المعياري يعطى بالعلاقة :

$$S = \sqrt{\frac{\sum(xi - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.000067}{8-1}} = 0.003$$

ومن جداول قيم t عند حد ثقة 95% فإن قيمة t لسبع درجات من الحريه = N - 1 = 8-1 تساوي t = 2.365 ومن ذلك يمكن التعويض عن المعلومات في قانون حد الثقه كما يلي :

$$\text{confidence limit} = 6.045 \pm (2.365 \times 0.003)\sqrt{8} = 6.045 \pm 0.003\ \mu g/g$$

ويمكن حينئذ التعبير عن المدى بالشكل :

6.042 μg/g - 6.048 μg/g

١٥- يجري اختبار F لتحديد وجود فرق في انضباطية الطرق التحليلية المستخدمة ويطبق عن طريق العلاقه :

$$\text{Ftest} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

وذلك عن طريق حاصل قسمة مربع الانحراف المعياري للطريقتين التحليليتين .

ونوجد اولاً الانحراف المعياري للطريقة الاولى كالتالي حيث أن المتوسط عباره عن :

$$\bar{x}1 = \frac{1.09 + 1.01 + 1.12 + 0.97 + 1.00}{6} = 1.04\ \mu g/ml$$

ومن ذلك فإن :

$xi1$	$xi1 - \bar{x}i1$	$(xi1 - \bar{x}i1)^2$
1.09	0.05	0.0025
1.01	0.03	0.0009
1.06	0.02	0.0004
1.12	0.08	0.0064
0.97	0.07	0.0049
1.00	0.04	0.0016
		$\Sigma = 0.0167$

وحيث ان عدد القراءات يساوي ٦ فان الانحراف المعياري لهذه الطريقة يساوي

$$S_1 = \sqrt{\frac{xi_1 - \bar{x}}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.0167}{6-1}} = 0.058 \mu g / ml$$

والانحراف المعياري للطريقة الاخرى يعطى بنفس الطريقة هذه حيث نوجد اولاً المتوسط كما يلي

$$\bar{x}2 = \frac{0.92 + 1.05 + 0.97 + 1.15 + 1.16 + 0.93 + 1.01 + 1.12}{8} = 1.04\ \mu g/g$$

ثم ترتب المعلومات كالتالى

× I2	(×i2- $\bar{x}$ i2)	(×i2- $\bar{x}$ i2)^2
0.92	0.12	0.0144
1.05	0.01	0.0001
0.97	0.07	0.0049
1.15	0.11	0.0121
1.16	0.12	0.0144
0.93	0.11	0.0121
1.01	0.03	0.0009
1.12	0.08	0.0064
		Σ= 0.0653

ومن ذلك فان قيمة الانحراف المعياري يساوي

$$S_2 = \sqrt{\frac{0.0653}{8-1}} = 0.097 \mu g / ml$$

وبعد ذلك نطبق أختبار F كالتالي حيث تكون قيمة الانحراف المعياري الاكبر هي S1 و الاخرى هي S2 اي ان

$$F = \frac{(S_1)^2}{(S_2)^2} = \frac{(0.097)^2}{(0.058)^2} = 2.80$$

وحيث ان قيمة F المحسوبة عبارة عن 2.80 وهي اقل من قيمة F التي في الجدول عند $v1 = 7$, $v2 = 5$ تساوي 4.88 وهذا يدل على عدم وجود فرق في إنضباطية الطريقتين التحليليتين المستخدمتين .

١٦- في هذه المسالة يتم استخدام اختبار t عندما تكون القيمة الحقيقية معروفة لمعرفة وجود اختلاف احصائي بين التركيز الحقيقي والقيم المقاسة لتركيز الرصاص في عينة زيت وقود الماكينات وذلك بالعلاقة

$$\pm t = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{5}$$

ويتم ايجاد المتوسط x اولا كالتالي

$$\bar{x} = \frac{0.1034 + 0.1038 + 0.1032 + 0.1030}{4}\ \mu g/g = 0.1034\ \mu g/g$$

ثم نوجد الانحراف المعياري وبعد ترتيب المعلومات كالتالي

Xi	$X_1 - \bar{X}$	$(X_1 - \bar{X})^2$
0.1034	0.0000	0.0000
0.1038	0.0002	1.6×10^{-7}
0.1032	0.0002	4.0×10^{-8}
0.1030	0.0004	1.6×10^{-7}
		$\Sigma=3.6\times10^{-7}$

ومن ذلك فان قيمة الانحراف المعياري S يساوي

$$S = \sqrt{\frac{\sum(xi - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{3.6x10^{-7}}{3}} = 0.0004\mu g/g$$

ومن ثم نطبق العلاقة الخاصة باختبار t كالتالي

$$\pm t = (0.1034 - 0.1024)\frac{\sqrt{4}}{0.0004} = 5.0$$

وحيث ان قيمة t المقاسة او المحسوبة (5.0) اكبر من قيمة t في الجداول ($\gamma 1 = 3$) (3.182) عند مستوى ثقة 95% فهذا يدل على وجود اختلاف احصائي بين القيم المقاسة وبين التركيز القياسي للرصاص .

١٧- نطبق في هذه الطريقة اختبار t المزدوج وعندما تكون القيمة الحقيقية غير معروفة وتستخدم العلاقة

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{Sp}\sqrt{\frac{N1N2}{N1 + N2}}$$

اي ان اختبار t المزدوج يعطى بحاصل قسمة الفرق بين متوسط الطريقتين على الانحراف المعياري المشترك ومضروبا في محصلة اعداد القراءات للطريقتين ويوجد الانحراف المعياري المشترك بالعلاقة

$$Sp = \sqrt{\frac{\sum(xi_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum(xi_2 - \bar{x}_2)^2}{N - K}}$$

حيث ان N هي عدد القراءات الكلية بالطريقتين و K عبارة عن عدد الطرق المستخدمة و xi1 , xi2 قراءات الطريقة الاولى والثانية و $\bar{x}1$ و $\bar{x}2$ متوسط قراءات كل طريقة منها

ويتم اولا ايجاد المتوسط للطريقة الاولى ويساوي

$$\bar{x}_1 = \frac{20.10 + 20.50 + 18.65 + 19.25 + 19.40 + 19.99\ \mu g/g}{6} = 19.65\ \mu g/g$$

والمتوسط لقراءات الطريقة الثانية ويساوي

$$\bar{x}_2 = \frac{18.89 + 19.20 + 19.00 + 19.70 + 19.40\ \mu g/g}{5} = 19.44\ \mu g/g$$

وحتى يسهل ايجاد قيمة Sp ترتب المعلومات كالتالي

xi1	(xi1 - $\bar{x}$1)	(xi1- $\bar{x}$1-)^2	xi2	(xi2- $\bar{x}$2)	(xi2- $\bar{x}$)$_2$
0.45	20.10	0.2025	18.89	0.55	0.3025
20.50	0.85	0.7225	19.20	0.24	0.0576
18.65	1.00	1.0000	19.00	0.44	0.1936
19.25	0.40	0.1600	19.70	0.26	0.0676
19.40	0.25	0.0625	19.40	0.0 4	0.0016
19.99	0.34	0.1156			$\Sigma = 0.6229$
		$\Sigma = 2.2631$			

وحيث ان عدد الطرق يساوي K = 2 وعدد القراءات بالطريقتين N = 6 + 5 = 11

فان الانحراف المعياري المشترك يساوي

$$S_P = \sqrt{\frac{2.2631 + 0.6229}{11 - 2}} = 0.566 \mu g / g$$

ويمكن الان تطبيق اختبار t لفحص الاختلاف الاحصائي للطريقتين باستخدام قانون

$$\pm t = \frac{x_2 - x_2}{S_P}\sqrt{\frac{N1N2}{N1 + N2}} = \frac{19.65 - 19.44}{0.566}\sqrt{\frac{5x6}{5 + 6}} = 1.012$$

وقيمة t المحسوبة في هذه المسالة اصغر من قيمة t في الجداول لتسع درجات من الحرية عند ثقة 95 % تساوي 2.262 وهذا يدل على عدم وجود اختلاف احصائي بين نتائج الطريقتين

١٨- في هذه المسالة ولمعرفة وجود اختلاف احصائي بين الطريقة الطيفية المستخدمة لتحليل الماغنسيوم في عينات من مياه الشرب وبين الطريقة القياسية فانه نطبق عليها اختبار t للعينات المتعددة وذلك بالعلاقة

$$t = \frac{\bar{D}\sqrt{N}}{Sd}$$

ويتطلب ذلك ايجاد Di وهي عبارة عن الفرق بين قراءة الطريقة الطبيعية والطريقة القياسية في كل تجربة ومن ذلك نوجد قيمة D وهي عبارة عن متوسط هذا الفرق ويعطى بالعلاقة

$$\bar{D} = \frac{\sum Di}{N}$$

حيث N هي عدد القراءات وكذلك نوجد قيمة الانحراف المعياري وهو في هذه الحالة Sd ونوجد بعد ذلك قيمة t وحتى يسهل عمل ذلك نرتب المعلومات كما يلي حيث ان تمثل قراءات الطريقة الطيفية و xi2 تمثل قراءات الطريقة القياسية

xi1	xi2	Di	$Di - \bar{D}$	$(Di - \bar{D})^2$
0.90	0.75	0.15	0.071	0.0051
1.82	1.55	0.27	0.048	0.0024
1.75	1.43	0.33	0.109	0.0118
1.42	1.22	0.20	0.021	0.0005
1.10	0.90	0.20	0.021	0.0005
1.01	0.85	0.16	0.061	0.0038
1.22	0.98	0.24	0.221	0.0490
		$\Sigma = 1.55$		$\Sigma = 0.2151$

حيث ان

$$\bar{D} = \frac{\sum Di}{N} = \frac{1.55}{7} = 0.221$$

ومن ثم تحسب قيمة الانحراف المعياري Sd بالعلاقة

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum(Di-\bar{D})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.2151}{8-1}} = 0.175 \mu g/ml$$

وبعد حساب قيمة الانحراف المعياري Sd نطبق العلاقة التالية لايجاد قيمة t كما يلي

$$t = \frac{\bar{D}\sqrt{N}}{Sd} = \frac{0.001\sqrt{8}}{0.175} = 3.572$$

وقيمة t المحسوبة هذه 3.572 اكبر من قيمة t في الجداول القياسية لقيم t عند سبعة درجات من الحرية $r = 7$ وعند مستوى 95 % وتساوي 2.365 وعليه فان الطريقتين مختلفتين احصائيا

١٩- حتى يتم اعتماد أو استبعاد قيمة معينة ضمن نتائج او قراءات تجربة تحليلية يطبق اختبار Q والذي ينص على ان

$$Q = a / w$$

اي ان اختبار Q يعطى بقسمة الفرق بين القيمة المراد فحصها واقرب نتيجة لها على الفرق بين اصغر واكبر نتيجة وحتى يتم حل هذه المسالة يجب ترتيب النتائج المعطاة تنازليا او تصاعديا كما يلي

0.098 , 0.100 , 0.103 and 0.109 μg /ml

فاذا كانت القيمة 0.109 هي المراد فحصها فان الفرق بين اعلى قراءة وبين اقرب قيمة لها 0.103 هو a ويساوي

$$a = 0.109 - 0.103 = 0.005\ \mu g/ml$$

والفرق بين اعلى واقل قراءة هو w ويساوي

$$w = 0.109 - 0.098 = 0.011$$

وعلية فان

$$Q\ test = \frac{a}{w} = \frac{0.006}{0.011} = 0.54\ 6$$

وحيث ان قيمة Q لاربع قراءات من الجداول القياسية يساوي 0.76 عند مستوى ثقة 90 % وهذه القيمة اكبر من Q المحسوبة فعليه يفضل عدم استبعاد هذه القيمة المقاسة .

– التقليل التربيعي الخطي ومعامل الأرتياط :

٢٠ – لايجاد قيمة التقليل التربيعي الخطي او ايجاد افضل خط مستقيم يمكن رسمه من خلال تلك النتائج ويتم لذلك ايجاد قيمة الميل وقيمة القاطع b من خلال الطريقتين التاليتين حيث ان الميل

$$m = \frac{\Sigma xi\ yi - (\Sigma xi\ \Sigma yi)/n}{\Sigma xi^2 - (\Sigma xi)^2/n}$$

حيث ان xi و Y تمثل قراءات التراكيز والامتصاص على التوالي و n هي عدد القراءات ولايجاد تلك القيم حتى يتم تعويضها في القانون ترتب المعلومات في الجدول كالتالي

xi	yi	xi^2	xiyi
0.1	0.041	0.01	0.0041
0.2	0.082	0.04	0.0164
0.3	0.123	0.09	0.0369
0.4	0.164	0.016	0.0656
Σ=1.0	Σ= 0.410	Σ= 0.30	Σ=0.1230

ومن ذلك يمكن التعويض عن تلك القيم في المعادلة لايجاد قيمة الميل m حيث ان $1=(Exi)^2$

$$m = \frac{0.123 - (1\times 0.410)/4}{(0.30 - 1)/4} = 0.41$$

وحيث المتوسط لقيم $\bar{x}$ يمكن ايجاده بالعلاقة

$$\bar{x} = \frac{1.0}{4} = 0.25$$

وكذلك المتوسط لقيم $\bar{y}$ يمكن ايجاده بالعلاقة

$$\bar{y} = \frac{0.410}{4} = 0.1025$$

ومن ذلك يمكن ايجاد قيمة b اي القاطع ويساوي

$$b = \bar{y} - m\,\bar{x} = 0.1025 - 0.41 \times 0.25 = 0.0$$

اي ان القاطع يساوي صفر والخط يمر بنقطة الاصل اذن يمكن كتابة معادلة الخط المستقيم على انها تساوي

$$y = mx + b$$
$$y = 0.41\,x + 0$$

وتستخدم هذه المعادلة لايجاد تركيز العينة المعروف قيمة امتصاصها ويساوي كما هو معطى 0.063 كالتالي

$$0.063 = 0.41\,x$$

ومن ذلك فان قيمة x تساوي تركيز الكادميوم في العينة

$$x = \frac{0.063}{0.41} = 0.154\ \mu g/g$$

٢١- بالنسبة لايجاد معامل الارتباط (r) لنتائج تركيز الرصاص في عينة الجازولين وقيم الامتصاص المقابله للمنحنى القياسي يتم ذلك بتطبيق العلاقة

$$r = \frac{\sum xiyi - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum xi^2 - n\bar{x}^2)(\sum yi^2 - n\bar{y}^2)}}$$

لابد من ترتيب المعلومات في الجدول التالي حتى نوجد القيم المطلوبة وهي عبارة عن قراءات التراكيز و n و حتى يسهل إيجاد قيمة وتمثل الامتصاص لتلك القراءات في حين أن $\bar{xi}$,$\bar{yi}$ تمثل المتوسط لقيم xi , yi و كذلك نوجد قيم xi^2 , yi^2 و كذلك حاصل ضرب y من x ونجمع كل من xiyi ونجمع xi^2 ونجمع yi^2 وبمعرفه لن عدد القراءات n = 5

xi	xI^2	yi	yi^2	xiyi
0.20	0.0	0.004	0.000016	0.0008
2.00	4.00	0.014	0.000196	0.028
20.00	400.00	0.390	0.152100	7.80
40.00	1600.00	0.520	0.270400	20.80
200.00	40000	0.974	0.948676	194.8
Σ=262.20	Σ=42004.04	Σ=1.902	Σ=1.371388	Σ=223.4288

ويمكن ايجاد قيمة x بالعلاقة

$$\bar{x} = \frac{\Sigma xi}{n} = \frac{262.20}{5} = 52.44$$

وكذلك قيمة y بالعلاقة

$$\bar{y} = \frac{yi}{n} = \frac{1.902}{5} = 0.3804$$

وكذلك

$$\bar{x}^2 = (52.44)^2 = 2749.95$$

وايضا

$$\bar{y}^2 = (0.3804)^2 = 0.145$$

وبعد توفر تلك المعلومات يمكن التعويض مباشرة في علاقة معامل الارتباط

r لنحصل على

$$r = \frac{223.43 - 5 \times 52.44 \times 0.38}{\sqrt{(42004.04 - 5 \times 2749.95)(1.37 - 5 \times 0.145)}} =$$

$$r = \frac{123.794}{\sqrt{(28254.3)(0.645)}} = 0.917$$

٢٢- (أ) لإيجاد قيمة معامل الإرتباط يتم دلك بالقانون

$$r = \frac{\sum xiyi - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum xi^2 - n\times\bar{x}^2)(\sum yi^2 - n\bar{y}^2)}}$$

و يجب إيجاد قيم كل من المتوسط لقيم التراكيز x و كذلك لقيم الشدة $\bar{y}$ و كدلك مجموع حاصل ضرب $\sum xi\,yi$ و مجموع مربع $\sum xi^2$و مربع متوسط y و مربع متوسط x و علما بأن n=4 و من كل ذلك يتم التعويض في القانون و إيجاد قيمة معامل الإرتباط أولا كمايلي:

xI	x^2i	yi	yi^2	xiyi
0.10	0.01	2400	5760000	240.0
0.20	0.04	4600	21160000	920.0
0.30	0.09	6620	43824400	1986.0
0.40	0.16	8760	76737600	3404.0
Σ=1.00	Σ=0.30	Σ=22380	$\Sigma=1.47482\times10^8$	Σ=6650

و نوجد المتوسط $\bar{x}$ و يساوي

$$\bar{x} = \frac{\Sigma xi}{n} = \frac{1.0}{4} = 0.25$$

و المتوسط لقيم y أي $\bar{y}$ و يساوي

$$\bar{y} = \frac{\Sigma yi}{n} = \frac{22380}{4} = 5595$$

وكذلك يمكن ايجاد كل من $\bar{x}^2$ و $\bar{y}^2$ كالتالي

$$\bar{x}^2 = (0.25)^2 = 0.0625$$

$$\bar{y}^2 = (5595)^2 = 31304025$$

وبعد ذلك يمكن التعويض في القانون مباشرة كما يلي

$$r = \frac{6650 - 4\times0.22\times5595}{\sqrt{(0.30 - 4\times0.0625)(1.47482\times10^8 - 4\times31304025)}}$$

ومن ذلك يمكن ان تصل بعد اجراء جزء من الحسابات الى التالي

$$r = \frac{1055}{\sqrt{(0.05)(22265900)}}$$

$$r = \frac{1055}{\sqrt{1113295}} = \frac{1055}{1055.129} = 0.9999$$

وهذا يدل على ارتباط ممتاز .

(ب) ولإيجاد معادلة افضل خط مستقيم أو التعليل التربيعي الخطي يتم اولا ايجاد الميل mبالعلاقة

$$m = \frac{\Sigma xi\, yi - (\Sigma xi\, \Sigma yi) / n}{\Sigma xi^2 - (\Sigma xi)^2 / n}$$

ويمكن ان نعوض عن تلك الحدود لنحصل على ان

$$m = \frac{6650 - (1.0 \times 22380)\ 4}{0.30 - 0.25} = \frac{1055}{0.05}$$

$$m = 21100$$

ولايجاد قيمة القاطع b نطبق العلاقة

$$b = \bar{y} - m\ \bar{x}$$

ونعوض عن قيم $\bar{x}$, m , $\bar{y}$ لنحصل على ان

$$b = 5595 - 21100 \times 0.25 = 320$$

اذن يمكن كتابة معادلة الخط المستقيم على النحو التالي

$$y = 21100\,x + 320$$

ويمكن استخدام معادلة الخط المستقيم اعلاه في ايجاد تركيز عينة الكادميوم بعد معرفة قيمة الشدة المقاسه وهي تساوي

$$y = 4520 \text{ ions / sec}$$

كالتالي بالتعويض عن دلك مباشرة

$$4520 = 21100 \times +320$$

وبحل تلك المعادلة نحصل على قيمة x والتي تمثل تركيز الكادميوم في العينة المجهولة كالتالي

$$x = \text{conc. of Cd} = \frac{4520 - 320}{21100} = 0.199 \text{ ppm}$$

وهذا يمثل تركيز الكادميوم في العينه .