جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

المادة الكيمياء التحليلية

عنوان المحاضرة : الاختبارات الاحصائية

اسم التدريسي: م.م.ياسمين مطشر خضر

الايميل الجامعي: ykhather@tu.edu.iq

الاختبارت الاحصائية Statistical tests

لا شك بان لعمل التجريبي تنتابه العديد من الاخطاء قد يكون مصدرها ناشئا عن الادوات والاجهزة والتحضيرات او الاهمال ومن الممكن تقسيم الاخطاء الى نوعين :

1- **الخطاء المنهجي** : يمكن تقديره وتتبع مصدره ، وفي بعض الاحيان من الممكن تصحيحه .مثلا الاخطاء الناجمه عن مزان غير قياسي ونتائج هذا النوع من الخطا يكون دائما اقل من القيمة المقبولة .
2- **خطا عشوائي** : لايمكن تقديره ولا تتبع مصدره بدقة وذلك لان ليس له اتجاه محدد . وقد ينشا نتيجة الطابع البشري للشخص الذي يقوم بالتحليل ، ولكن الخبره التحليلية يجعل هذا النوع من الخطا اقل مايمكن.

1- الاصطلاحات والحسابات الاحصائية المهمة المستخدمة في الحسابات التحليلية :

الدقة (Accuracy) التوافق (precision)

الدقة: مقياس لمدى تقارب بين القيم المقاسة مختبريا والقيمة الحقيقية كلما زادت التقارب بين القيم المقاسة والقيمية الحقيقة ازدادت دقة القياسات .

التوافق: مقياس لمدى تقارب نتائج مجموعة مع بعضها ، كلما كان الاختلاف بين القيم العددية صغيرا كلما كان التوافق كبيرا .

<u>طرائق التعبير عن الدقة :</u>

1- **الخطا النسبي** : هو النسبة المئوية للقيمة الناشئة عن قسمة الخطا المطلق علة القيمة الصحيحة .

$$relative\ error = \frac{Absolute\ error}{true\ value} * 100\%$$

2- **الخطا المطلق** : تسمى الفرق بين النتيجة التجريبة والنتيجة الصحيحة بالخطا المطلق

Absolut error = experimental result – true result

طرائق التعبير عن التوافق:

1- الانحراف المعياري stander deviation

من اهم طرق التعبير عن الدقة والذي يعطينا دلالة واضحة عن مدى اتساع النتائج التجريبية التي نحصل عليها بتكرار تجربة ما .

2-بالانحراف المعياري النسبي Relative stander deviation

$$RSD = \frac{sd}{\bar{x}} * 100\%$$

مثال : تم وزن عينة بشكل متكرر ، فتم الحصول على النتائج التالية : 29.8، 30.2، 28.6، 29.7 . احسب المتوسط ، الانحراف المعياري ، الانحراف المعياري النسبي .

الحل /

أولا : لحساب المتوسط يتم جمع القيم والقسمة على عددها وذلك كما يلي :

$$\bar{x} = \frac{29.8 + 30.2 + 28.6 + 29.7}{4} = 29.6$$

ثانيا : لحساب الانحراف المعياري نكون الجدول الجدول

عدد الارقام ذات الدلالة	$(Xi-X)^2$	(Xi −X)	Xi
1	0.04	0.2	29.8
2	0.36	0.6	30.2
3	1.	1	28.6
4	0.01	0.1	29.7
	Σ= 1.41		

$$s = \sqrt{\sum (xi - \bar{x}) 2 / n - 1}$$

$$s = \sqrt{\frac{1.41}{4-1}} = 0.690$$

ثالثا : الانحراف المعياري النسبي

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

الاختبارات ذات الدلالة

في الكثير من الاحيان نتيجة للخبرات المتراكمة او الرغبة في تجاوز بعض سلبيات طريقة ما ، او محاولة لتحسين النتائج التي يمكن الحصول عليها فاننا قد نجرب استخدام طريقة جديدة بدلا من الطريقة القياسية ، ولكن يجب ان يخضع ذلك لمعاير صارمة اذ من البديه يان تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في الاداء .

هناك معياران واضحان ، الا وهما :

1- ان تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في التوافقية بمعنى الانحراف المعياري للطريقتين يجب ان يكون متقاربا . ونستنتج ذلك من تطبيق اختبار F

2- ان تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في قيمة النتائج بمعنى ان تكون النتائج التي نحصل عليها باستخدام الطريقة الجديدة قريبه من نتائج الطريقة القياسية ونستنج ذلك من تطبيق اختبار T,F

اولا/ اختبار F

يعطينا الاختبار فكره عن وجود او عدم وجود فرق احصائي جوهري بين التباين للنتائج التي نحصل عليها با استخدام الطريقة القياسية والجديدة ويمكن حساب قيمته من العلاقة :

$$F = \frac{S^2}{S^2} > 1$$

يجب ان تكون قيمة F اكبر من 1 ، وعلية فالتباين الاكبر يوضع في البسط بغض النظر ما اذا للطريقة الجديدة او القياسية بعد ذلك نقارن قيمة F المحسوبة من العلاقة الاعلاه مع قيمتها المجدولة عند مستوى الثقة المطلوب .

Critical values of $F = s_1^2/s_2^2$ at 95% confidence level

Degrees of freedom for s_2	Degrees of freedom for s_1: 2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48

مثال / في تحليل الذهب طريقة جديدة واخرى قياسية ، اذا كانت التباين للطريقتين 2.34 و 3.62 بالترتيب ، فاذا علمت انه تم الحصول على التباين للطريقة الجديدة عن طريق اجراء 7 تحاليل مكرره ينما تم اجراء 5 تحاليل مكرره باستخدام الطريقة القياسية ، هل هناك فرق احصائي جوهي بين التباين للطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟

الحل في البداية نوجد قيمة F بحيث تكون اكبر من واحد وذلك من العلاقة

$$F = \frac{S^2}{S^2} = \frac{3.62}{2.34} = 1.54$$

حيث ان التباين الاصغر نتج عن 5 تجارب (4 درجات تحرر) والتباين الاكبر نتج عن 7 تجارب (6 درجات تحرر) فيمكن معرفة قيمة الجدولية ويساوي 4.53 حيث ان

$$F\ calc < F\ tab$$

<u>نلاحظ لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين لان F المحسوبة اقل من الجدولية</u>

<u>ثانيا/اختبارT</u>

يمكن تطبيق اختبار t لمعرفة اذا كان هناك اي فرق جوهري احصائي بين النتائج التي حصلنا عليها باستخدام طريقة جديدة وتلك التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة القياسية وهناك ثلاثة احوال قد تصادفنا عند رغبتنا في حساب قيمة T وهي:

1- حساب قيمة في حالة معرفتنا للقيمة الصحيحة للنتيجة
2- في حالة عدم معرفتنا للنتجة الصحيحة
3- في حالة عندما يكون لدينا عينات متعددة ، لا عينة متكررة

<u>اختبار Q</u>

في بعض الاحيان نحصل على نتائج متقاربة لتحليل ما ، عدا نتيجة نشك في مصداقيتها ، وهنا لابد من الاجابة على التساؤل :هل نحتفظ بالقيمة الشاذة او نستبعدها ؟ فاننا نطبق اختبار للاستبعاد

$$Q = \frac{a}{w}$$

A:هو الفرق الموجب بين القيمة الشاذة واقرب قيمة لها

W:هو الفرق الموجب بين القيمة الشاذة وابعد قيمة لها

مثال / في معايرة ما حصلنا على النتائج التالية 15.25،12.24،12.40،1225،12.13 مل يبدو واضحا ان القيمة 15.25 تبدو شاذة ، فهل يتم الاحتفاظ بها ام استعادها ؟ علما بان قيمة Q الجدولية يسار

الحل/ في البداية نقوم بترتيب النتائج تصاعديا او تنازليا

15.25 ،12.40، 12.25 ،12.24، 12.13

$$Q = \frac{a}{w}$$

$$Q = \frac{(15.25 - 12.40)}{(15.25 - 12.13)} = 0.913$$

بما ان قيمة المحسوبة اكبر من قيمة الجدولية فهذا يعني يجب استبعاد القيمة الشاذة .