الجلسة العملية الأولى:

عنوان الجلسة: الأخطاء والمعالجات الإحصائية للمعطيات التحليلية.

مقدمة:

❖ **أنواع الأخطاء المرتكبة خلال القياس:**

1- الأخطاء النظامية: الأخطاء المرتكبة خلال العمل, مصدرها معروف: الجهاز – المحلل- خطوات العمل

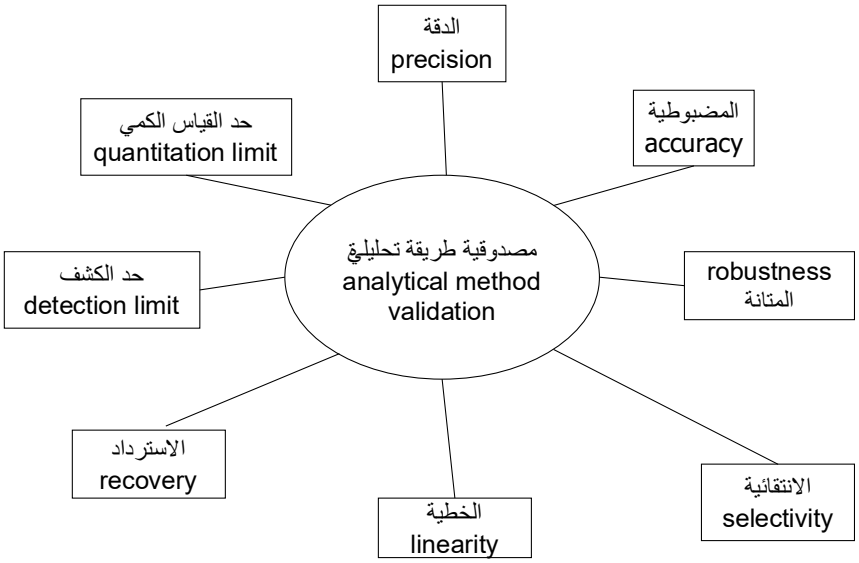
يمكن تصحيحها

تكون باتجاه واحد (زيادة أو نقصان)

2- الأخطاء العشوائية: الأخطاء التي تحدث خلال العمل, لايمكن تحديد مصدرها,

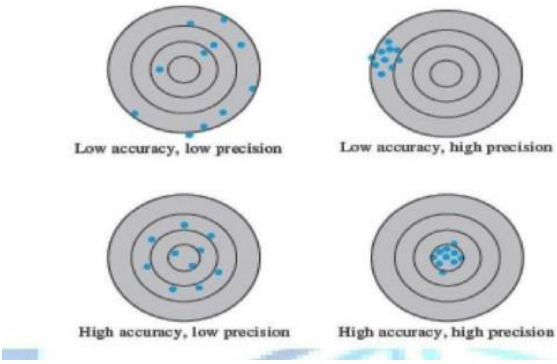
ممكن بالزيادة او بالنقصان.

يمكن تقديرها.



مقدمة:

الدقة precession



- مدى تقارب النتائج من بعضها عند تكرار التجربة ضمن نفس الشروط

- التكرارية (Repeatability)
- الدقة الوسطى (Intermediate precision)
- التناتجية أو قابلية إعادة النتائج (Reproducibility)

- **يعبر عن الدقة بما يلي:**
- الانحراف المعياري (standard deviation, S; SD)
- الانحراف المعياري النسبي (,relative standard deviation, RSD)
- التباين (variance)

الدقة Precesion

- مدى تقارب النتائج من بعضها عند تكرار التجربة ضمن نفس الشروط

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

x_i : القيمة المقاسة
$\bar{x}$: المتوسط الحسابي
n : عدد القياسات
s : الانحراف المعياري

يعبر عن الدقة بما يلي:
- الانحراف المعياري (standard deviation, S; SD)
- الانحراف المعياري النسبي (,relative standard deviation, RSD)
- التباين (variance)

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\ \%$$

CV: معامل التباين
$\bar{X}$: المتوسط الحسابي
S : الانحراف المعياري

مقدمة:
الدقة precession

- مدى تقارب النتائج من بعضها عند تكرار التدربة ضمن نفس الشروط
- تقيم الدقة من خلال معيارين : S
  CV%

مثال: لدى تحديد تركيز الرصاص في عينة دم كانت النتائج كما في الجدول:

0.752	0.756	0.752	0.751	0.760	ppm Pb

S = 0.004
X= 0.754

اختبار فيشر (F-Test)

يستخدم لمقارنة الدقة بين سلسلتي قياس مختلفتين (هل يوجد فرق هام في الدقة بين الطريقتين أو السلسلتين أو بين المحللين؟ هل يمكن مقارنة الانحرافات المعيارية للطريقتين؟)

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad S_1 \geq S_2$$

S2, S1: الانحراف المعياري لسلسلتي القياس

السلسلتين يجب أن تكون خالية من القيم الشاذة (Grubbs-Test)
السلسلتين يجب أن تكون موزعة طبيعياً (gaussian curve)

القيمة المحسوبة f يوجد فرق في الدقة بين السلسلتين ضمن مجال الثقة المعطى أكبر من القيمة في الجدول,

تمرين : أراد مدير أحد المعامل التأكد من دقة طريقة ابتكرها احد العاملين لمحتوى مادة ما . حيث قام بتحليل محلول هذه المادة بطريقتين المبتكرة والقياسية (المعتمدة) فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول :

الطريقة القياسية بـ mg/l	129	131	130	127	125	128	-
المبتكرة/mg	127	125	126	129	131	130	123

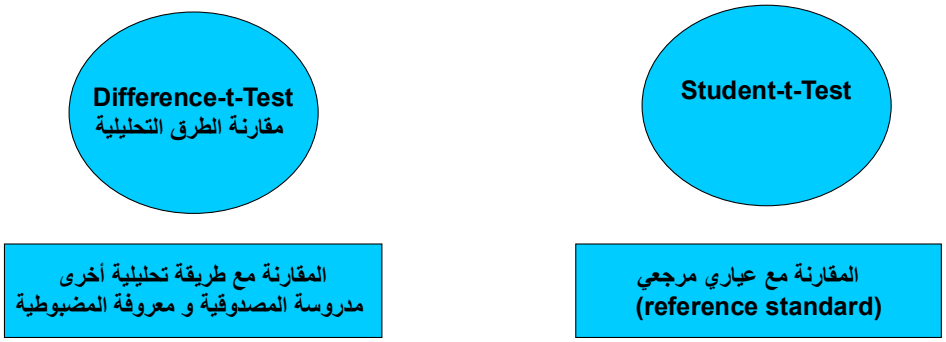
جَامعة
المَنارة
MANARA UNIVERSITY

جدول F (95 %)

f2 \ f1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	2,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77
39	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32

مقدمة:
المضبوطية Accuracy :

هي مدى تقارب نتائج الطريقة المدروسة (المتوسط الحسابي للقياسات) من القيم الحقيقية



مقدمة:
المضبوطية Accuracy :

هي مدى تقارب نتائج الطريقة المدروسة (المتوسط الحسابي للقياسات) من القيم الحقيقية

$$t = \frac{|m - \overline{x}|}{s}\sqrt{n}$$

تمارين: اثناء تقييم دقة طريقة ما قام الطلاب بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pH لعدة عينات، اعطى الطلاب النتائج التالية:

11.5	9.5	9.5	10	9.5	10.1	10.5	9.9	9.5	10.6	9.4	10

المطلوب:

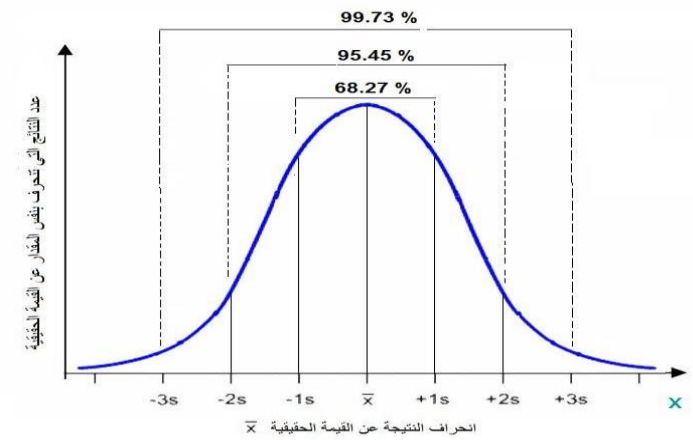
1- احسب الانحراف المعياري
2- الانحراف المعياري النسبي
3- إذا كانت القيمة الحقيقية المرجعية للpH =9.5 هل النتائج مضبوطة؟

t-Tabelle

f	P = 95 %	P = 99 %	P = 99,9 %
1	12,706	63,657	636,619
2	4,303	9,925	31,598
3	3,182	5,841	12,924
4	2,776	4,604	8,610
5	2,571	4,032	6,869
6	2,447	3,707	5,959
7	2,365	3,499	5,408
8	2,306	3,355	5,041
9	2,262	3,250	4,781
10	2,228	3,169	4,587
11	2,201	3,106	4,437
12	2,179	3,055	4,318
13	2,160	3,016	4,221
14	2,145	2,1977	4,140
15	2,131	2,947	4,073
16	2,120	2,921	4,015
17	2,110	2,898	3,965
18	2,101	2,878	3,922
19	2,093	2,861	3,883
20	2,086	2,845	3,850
21	2,080	2,831	3,819
22	2,074	2,819	3,792
23	2,069	2,807	3,767
24	2,064	2,797	3,745
25	2,060	2,787	3,725
26	2,056	2,779	3,707
27	2,052	2,771	3,690
28	2,048	2,763	3,674
29	2,045	2,756	3,659
30	2,042	2,750	3,646
∞	1,960	2,576	3,291

مقدمة:

التوزع الطبيعي- اختبار ديفيد:



$$\frac{R}{S} = PG$$

R: الفرق بين أكبر و أصغر قيمة قياس.
S: الانحراف المعياري

إذا وقعت القيمة المحسوبة PG ضمن الحدود الواردة في جدول ديفيد (بين الحد الأدنى و الأعلى) فإن قيم القياس تعد موزعة طبيعياً ضمن مجال الثقة المعطى (غالباً 99%)

مقدمة:

التوزع الطبيعي- اختبار ديفيد:

$$\frac{R}{S} = PG$$

R: الفرق بين أكبر و أصغر قيمة قياس.
S: الانحراف المعياري

إذا وقعت القيمة المحسوبة PG ضمن الحدود الواردة في جدول ديفيد (بين الحد الأدنى و الأعلى) فإن قيم القياس تعد موزعة طبيعياً ضمن مجال الثقة المعطى (غالباً 99%)

مثال:

29.6	29.1	29.1	29.3	29.4	29.3	29.1

S=0.41

جدول ديفيد

David

N	الحد الأدنى			الحد الأعلى		
	5 %	1 %	0,1 %	5 %	1 %	0,1 %
5	2,15	2,02	1,83	2,83	2,80	2,80
6	2,28	2,15	1,83	3,16	3,16	3,10
7	2,40	2,26	1,87	3,46	3,46	3,34
8	2,50	2,35	1,87	3,74	3,74	3,54
9	2,59	2,44	1,90	4,00	4,00	3,72
10	2,67	2,51	1,90	4,24	4,24	3,88
11	2,74	2,58	1,92	4,47	4,01	3,80
12	2,80	2,64	1,92	4,69	4,13	3,91
13	2,86	2,70	1,93	4,90	4,24	4,00
14	2,92	2,75	1,93	5,10	4,34	4,09
15	2,97	2,80	1,94	5,29	4,44	4,17
16	3,01	2,84	1,94	5,48	4,52	4,24
17	3,06	2,88	1,94	5,66	4,60	4,31
18	3,10	2,92	1,94	5,83	4,67	4,37
19	3,14	2,96	1,95	6,00	4,74	4,43
20	3,18	2,99	1,95	6,16	4,80	4,49
25	3,34	3,15	1,96	6,93	5,06	4,71
30	3,47	3,27	1,97	7,62	5,26	4,89
35	3,58	3,38	1,97	8,25	5,42	5,04
40	3,67	3,47	1,98	8,83	5,56	5,16
45	3,75	3,55	1,98	9,38	5,67	5,26
50	3,83	3,62	1,98	9,90	5,77	5,35
55	3,90	3,69	1,98	10,39	5,86	5,43
60	3,96	3,75	1,98	10,86	5,94	5,51
65	4,01	3,80	1,98	11,31	6,01	5,57
70	4,06	3,85	1,99	11,75	6,07	5,63
75	4,11	3,90	1,99	12,17	6,13	5,68
80	4,16	3,94	1,99	12,57	6,18	5,73
85	4,20	3,99	1,99	12,96	6,23	5,78
90	4,24	4,02	1,99	13,34	6,27	5,82
95	4,27	4,06	1,99	13,71	6,32	5,86
100	4,31	4,10	1,99	14,07	6,36	5,90
150	4,59	4,38	1,99	17,26	6,64	6,18
200	4,78	4,59	2,00	19,95	6,84	6,39
500	5,37	5,13	2,00	31,59	7,42	6,94

اختبار القيمة الشاذة

اختبار غروبس Grubbs-Test

يهدف الاختبار لمعرفة إذا كانت قيمة ما (منحرفة بشكل كبير عن باقي القيم) تمثل قيمة شاذة يجب استبعادها أو هي ناتجة عن خطأ عشوائي

تقارن القيمة Q مع جدول غروبس

Q أكبر مما ورد في الجدول (ضمن مجال الثقة المعطى و غالباً 99%) فإن القيمة المدروسة هي قيمة شاذة باحتمال قدره 99%

كلما كانت الطريقة أكثر دقة كلما كان التعرف على القيمة الشاذة أكثر سهولة

Q أصغر مما ورد في الجدول فلا يوجد قيمة شاذة

3	4.9	5	5.9	6.3	7	10

$$Q = \left| \bar{x} - xi \right| / s$$

xi: القيمة التي يعتقد أنها شاذة عن باقي القيم

المتوسط الحسابي $\bar{x}$:

s: الانحراف المعياري

6=المتوسط الحسابي

2=الانحراف المعياري

Q : 1.98

القيمة Q المدروسة أكبر من الجدول: القيمة شاذة باحتمال قدره 99% (10) ليست قيمة

— Grubbs

$P_{einseitig}$	90 %	95 %	99 %
N			
3	1,148	1,153	1,155
4	1,425	1,463	1,492
5	1,602	1,672	1,749
6	1,729	1,822	1,944
7	1,828	1,938	2,097
8	1,909	2,032	2,221
9	1,977	2,110	2,323
10	2,036	2,176	2,410
11	2,088	2,234	2,485
12	2,134	2,285	2,550
13	2,175	2,331	2,607
14	2,213	2,371	2,659
15	2,247	2,409	2,705
16	2,279	2,443	2,747
17	2,309	2,475	2,785
18	2,335	2,504	2,821
19	2,361	2,532	2,854
20	2,385	2,557	2,884
21	2,408	2,580	2,912
22	2,429	2,603	2,939
23	2,448	2,624	2,963
24	2,467	2,644	2,987
25	2,486	2,663	3,009
26	2,502	2,681	3,029
27	2,519	2,698	3,049
28	2,534	2,714	3,068
29	2,549	2,730	3,085
30	2,563	2,745	3,103

تمرين 1

اثناء تقييم دقة طريقة ما قام الطلاب بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pH لعدة عينات, اعطى الطلاب النتائج التالية:

10	9.4	10.6	9.5	9.00	11.5	9.5	10.0	10.1	10.5

احسب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري النسبي

تمرين2

أثناء تقييم دقة طريقة ما قام طلاب السنة الرابعة بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pHلعدة عينات, اعطى الطلاب النتائج التالية:

4.03	4.23	4.15	3.99	3.95	3.95	3.98	3.90	4.30	4.10	3.95	4.55

احسب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري النسبي

هل النتائج موزعة بشكل طبيعي

هل القيمة X =4.55 قيمة شاذة؟ لماذا؟

تمرين3

تمت مقارنة طريقة الكروماتوغرافيا الغازية مع الطريقة المرجعية من حيث الدقة حيث قام الطلاب بقياس عدة عينات بكلتا الطريقتين.

أعطى الطلاب النتائج الواردة في الجدول التالي:

هل هناك تقارب من حيث الدقة بين الطريقتن؟

Gas chromatography	atomic absorption	
I metal µg/m	metal µg/ml	sample
4.2	4.01	1
3.95	4.01	2
4.2	3.98	3
3.9	3.91	4
4.24	3.9	5
3.89	4.05	6
4.23	3.89	7
	4.08	8

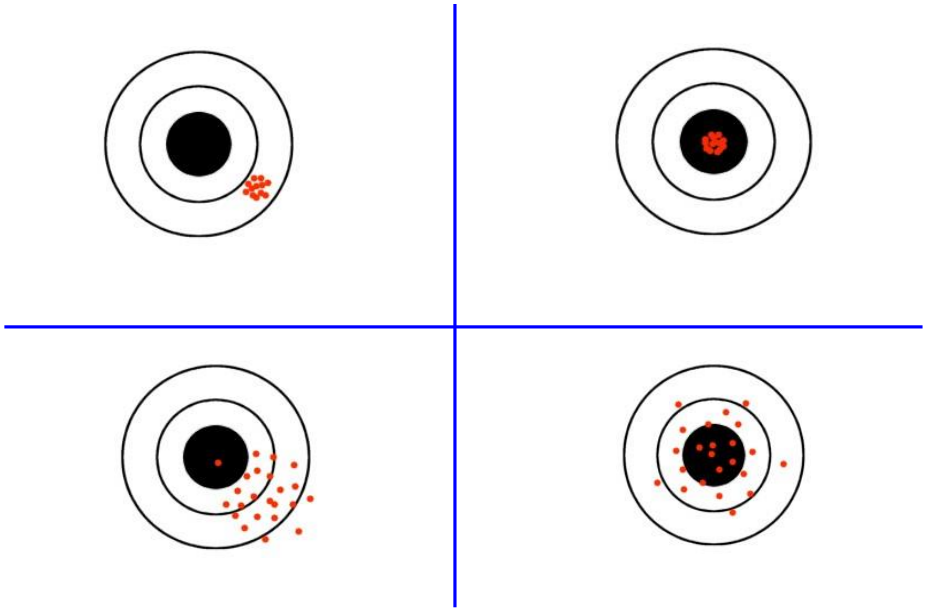
تمرين4

تم توزيع غرامين من مادة ايبوبروفين لكل مجموعة من الطلاب في مخبر الصيدلانيات و طلب من الطلاب إعادة عملية الوزن حيث أعطي الطلاب النتائج التالية:

1.9	1.93	1.79	1.85	1.75	1.91	1.95	1.89	1.90

كيف تحكم على هذه النتائج من حيث الدقة و المضبوطية

تمرين 5



تمرين6

تمرين : أثناء تقييم دقة طريقة ما قام طلاب السنة الرابعة في كلية الصيدلة بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pH لعدة عينات، اعطى الطلاب النتائج التالية:

4.03	4.15	3.99	3.95	3.95	3.98	3.9	4.3	4.1	3.95	4.23

المطلوب:

1- احسب الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي
2- إذا علمت أن العينات محضرة لتكون ذات pH= 3.95 كيف تحكم على النتائج من حيث المضبوطية عند مجال ثقة 95%