مقدمة في الاختبارات الإحصائية

Introduction to Statistical Tests

- **توزيع الأخطاء distribution of errors**
- نعلم أن في الكيمياء التحليلية الكمية **يتوجب في العادة تكرار** التجربة عدة مرات لإمكانية إجراء المعالجة الإحصائية للتأكد من مقدار الأخطاء العشوائية والتي تؤثر على دقة النتائج ومن ثم تتسبب في جعل القيم المقاسة تنحرف وتنتشر وتتوزع حول القيمة الحقيقية. كما تم التطرق سابقا إلى أن الانحراف المعياري s يعطي مقياسا لمدى هذا الانتشار والتوزيع ولكنه لا يدل بذاته على الطريقة التي تتوزع بها النتائج.
- لإيضاح هذا الأمر نأخذ المثال التالي (الجدول ١) والمتعلق بتكرار خمسون تجربة لمحاولة تقدير تركيز النترات في إحدى العينات المائية.

Results of 50 determinations of nitrate ion concentration, in $\mu g/ml$

0.51	0.51	0.51	0.50	0.51	0.49	0.52	0.53	0.50	0.47
0.51	0.52	0.53	0.48	0.49	0.50	0.52	0.49	0.49	0.50
0.49	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.51	0.47
0.51	0.51	0.51	0.48	0.50	0.47	0.50	0.51	0.49	0.48
0.51	0.50	0.50	0.53	0.52	0.52	0.50	0.50	0.51	0.51

الجدول 1 : نتائج خمسين تجربة لتقدير ايون النترات في عينة مائية

$\bar{X} \approx 0.5$ $S = 0.0165$

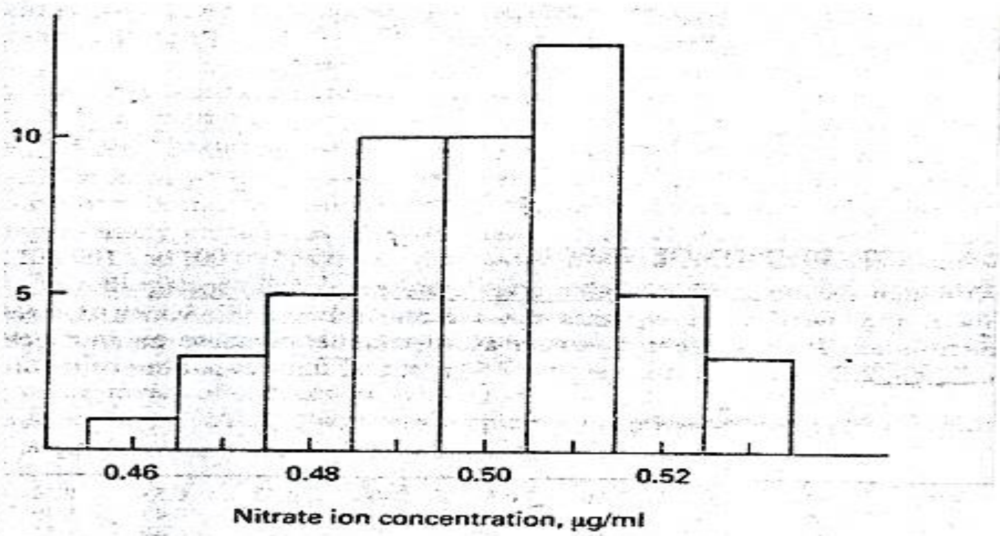
- يلاحظ أن المعلومات المعطاة في الجدول ٢ تكون أسهل في التصور والاستيعاب عندما تم ترتيب القيم على هيئة **الجدول التكراري** frequency table حيث يعطي عدد مرات ظهور القيمة المقاسة.

Frequency table for measurements of nitrate ion concentration

Nitrate ion concentration (μg/ml)	Frequency
0.46	1
0.47	3
0.48	5
0.49	10
0.50	10
0.51	13
0.52	5
0.53	3

الجدول 2: الجدول التكراري لقياسات تركيز النترات

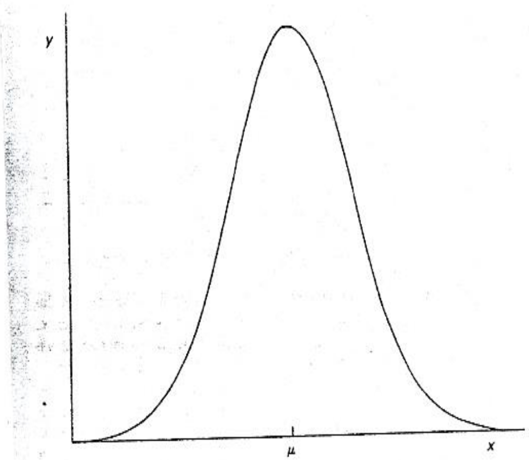
- يلاحظ أنه إذا كانت القيمة الحقيقية هي 0.5 μg/mL فان اغلب القيم تقع حول هذه القيمة.
- وللتسهيل أكثر في عملية توضيح النتائج نستخدم ما يسمى بـ **المدرج التكراري** histogram في الشكل التالي والذي يبين أن القياسات تتوزع بشكل متناظر تقريبا حول المتوسط.



Histogram of the nitrate ion concentration data in Table 2.3.

Fig. 1 المدرج التكراري

- ويمكن الملاحظة ان شكل المدرج التكراري يكون قريبا من شكل الجرس bell shape
- وله التسمية العلمية: منحنى التوزيع الطبيعي Normal distribution أو أحيانا يسمى **منحنى جاوس** Gaussian curve نسبة إلى عالم الرياضيات والإحصاء الفرنسي جاوس الذي كان من أوائل من درس هذا التنوع من البيانات.



The normal distribution, $y = \exp[-(x-\mu)^2/2\sigma^2]/\sigma\sqrt{2\pi}$. The mean is indicated by μ.

Fig. 2 التوزيع الطبيعي
منحنى جاوس

- **التوزيع الطبيعي Normal distribution**
- هذا النوع من المنحنيات أو المدرج التكراري سمي بالتوزيع الطبيعي لأن أغلب الأشياء الطبيعية المقاسة تتبع هذا التوزيع الذي تقع أغلب القيم فيه في المنتصف بينما القيم العالية والمنخفضة تكون محدودة وتقع في الأطراف.
- **أمثلة** الأشياء التي تتبع التوزيع الطبيعي: أطوال الأولاد في الفصل، عدد حبات التفاح على الشجر، درجة ذكاء الأشخاص، عدد الأسماك الموجودة بشبكة الصيد ...الخ
- **ملحوظة:**
- العديد من الظواهر الكيميائية تتبع هي الأخرى منحنى التوزيع الطبيعي مثل: حجم البلورات المتكونة في تفاعل الترسيب، نسبة الناتج لتفاعل عضوي معين، مقدار امتصاص محلول ملون من الطيف، شدة التيار الكهربائي الناتج من اختزال ايونات معدن Zn^{2+}.

- **تنبيه:**
- ١) بحكم أننا في الغالب يصعب أن نتعرف بشكل دقيق على القيمة الحقيقية μ فلهذا يمكن اعتبار المتوسط معبرا وممثلا جيدا عن القيمة الحقيقية.
- ٢) إذا كان لدينا عينة تحتوي على عدد كبير من القراءات (مثل المثال السابق الذي تم فيه تكرار تحليل النترات خمسون مرة) لهذا فإن رمز الانحراف المعياري يتغير من (s) إلى (σ) حيث أن معادلة الانحراف المعياري في هذه الحالة:
- $\sigma = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / N}$
- بمعني أننا استبدلنا (N) بدلا من (N-1) لأن الفرق بينهما ضئيل جدا عندما تكون قيمة N عالية.

- **بالعودة للمثال السابق لتحليل النترات في الماء**
- إذا لم يكن هنالك أخطاء منهجية وفقط توجد أخطاء عشوائية محدودة نجد أن قيمة المتوسط للمجتمع المحلل population يمكن اعتباره ممثلا ومعبرا عن القيمة الحقيقية (μ). ولهذا تكون قيمة المتوسط (القيمة الحقيقية) تقع تحت قمة منحنى التوزيع الطبيعي. ولكن سبق الحديث أن الأخطاء العشوائية تتسبب في تذبذب القراءات وانتشارها حول القيمة الحقيقية ولهذا سوف يكون للقيم المقاسة انحراف معياري يرمز له بالرمز (σ).
- كما هو واضح من الشكل التالي المنحنى الطبيعي متناظر حول قيمة المتوسط (μ) وكلما كانت قيمة الانحراف المعياري (σ) أكبر كان انتشار المنحنى اكبر.

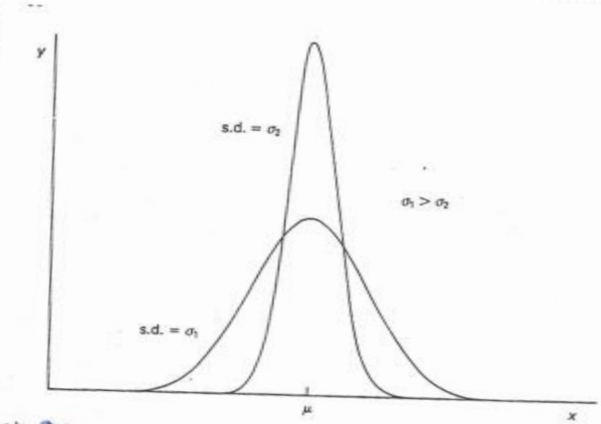
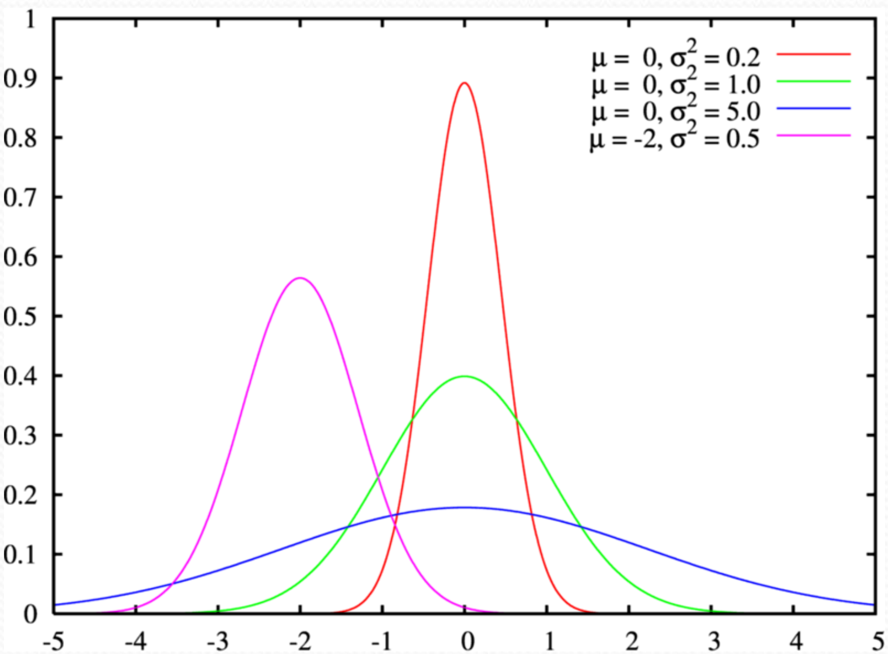


Fig 3 . Normal distributions with the same mean but different values of the standard deviation.



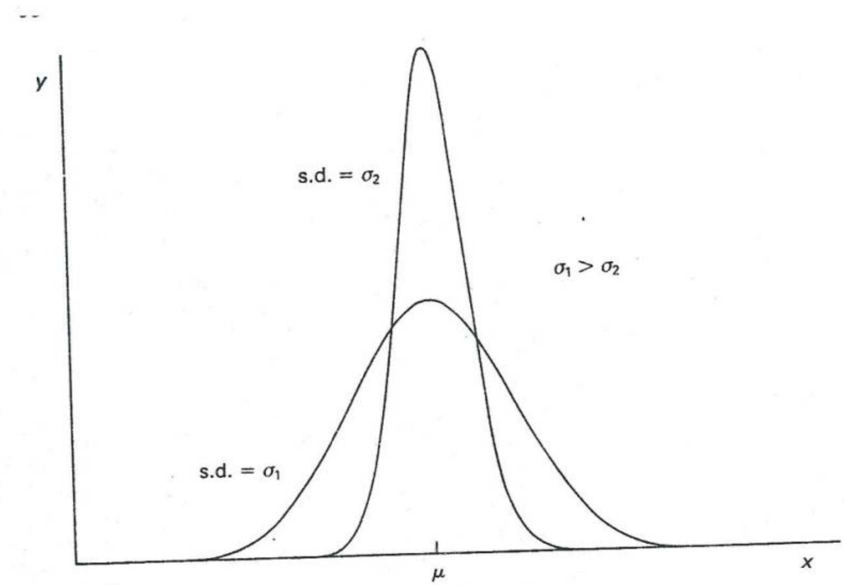
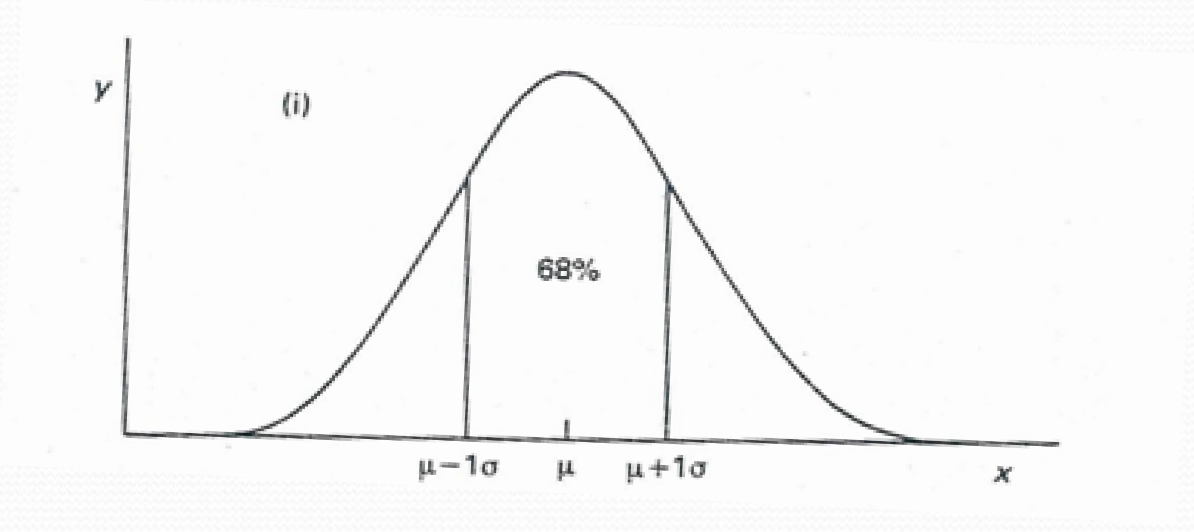


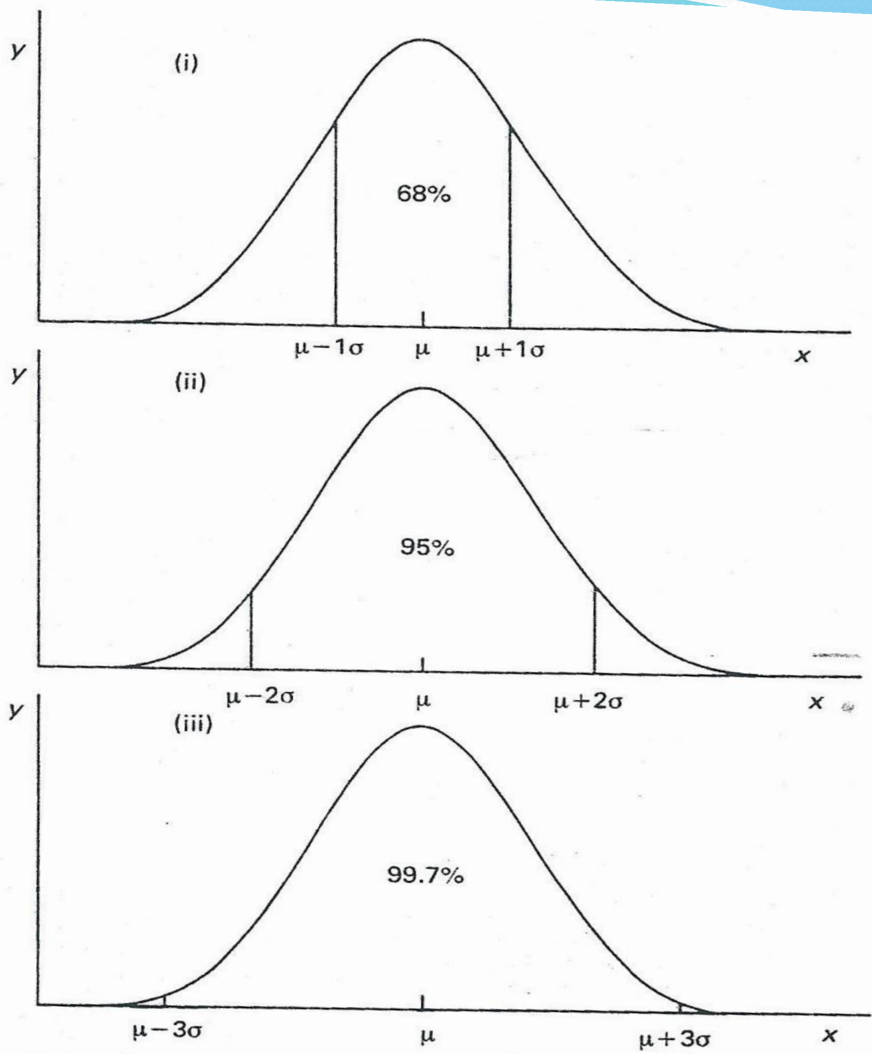
Fig 3 . Normal distributions with the same mean but different values of the standard deviation.

- الشكل التالي يبين أنه مهما كانت قيمة المتوسط (μ) فسنجد أن حوالي الثلثين (68%) من قيم المجتمع أو القراءات تقع ضمن $\pm\ \sigma$ من المتوسط.

- وان نحو (95%) من القيم أو القراءات المقاسة تقع ضمن $\pm\ 2\sigma$ من المتوسط.

- في حين ان نحو (99.7%) من القيم والقراءات تقع ضمن $\pm 3\sigma$ من المتوسط.





Properties of the normal distribution: (i) approximately 68% of values lie within $\pm 1\sigma$ of the mean; (ii) approximately 95% of values lie within $\pm 2\sigma$ of the mean; (iii) approximately 99.7% of values lie within $\pm 3\sigma$ of the mean.

Fig 4

- **المساحة المحسوبة تحت المنحنى:**
- في المثال السابق (تحليل النترات في المياه) نجد أن القيم الرياضية المقابلة للحد الإحصائي:

$$\mu \pm \sigma$$

- $0.50 \pm 0.0165 = 0.483 - 0.517$

وبالعودة للجدول رقم 1 نجد أن 33 قراءة من ضمن 50 قراءة تقع ضمن هذا النطاق (0.483- 0.517) وهو ما نسبته 66% وهي نسبة قريبة جدا من (68%)

وكذلك نجد في الحد الإحصائي: $\mu \pm 2\sigma$

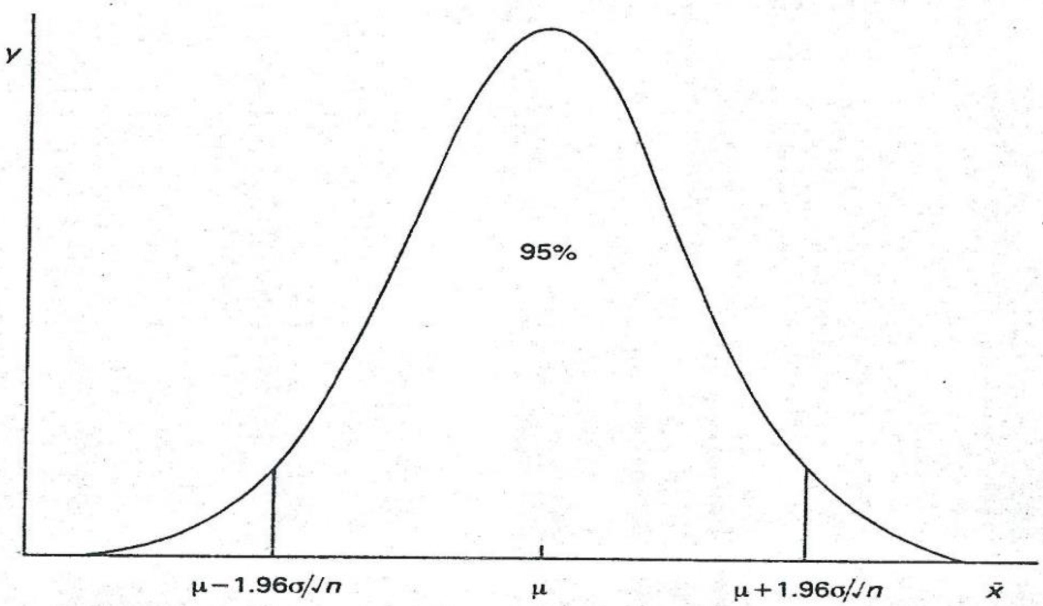
- $0.50 \pm 2\ (0.0165) = 0.467 - 0.533$

- وبالعودة للجدول رقم 1 نجد أن 49 قراءة من ضمن 50 قراءة تقع ضمن هذا النطاق (0.483- 0.517) وهو ما نسبته 98% وهي نسبة قريبة إلى حد ما من (95%)
- وبهذا تم الاثبات أن توزيع القراءات والقياسات في تحليل النترات في مياه الشرب بالفعل هو يتبع توزيع المنحنى الطبيعي.

حدود الثقة confidence limits

- بحكم أن القيمة الحقيقية μ يصعب معرفتها بشكل دقيق إلا في حال تم إجراء عدد لا نهائي من التجارب والقياسات ومن ثم يكون متوسط هذه القراءات اللانهائية هي القيمة الحقيقية. ولهذا سبق التنبيه إلى أننا سوف نستعيض عن القيمة الحقيقية (μ) باستخدام قيمة المتوسط ($\bar{x}$).
- لكن ينبغي التنبيه إلى أنه توجد **حدود** نقيس من خلالها صحة هذ الافتراض أن قيمة المتوسط ($\bar{x}$) يمكن الاستعاضة بها عن القيمة الحقيقية (μ) وهذه الحدود هي ما تعرف بحدود الثقة.
- **حدود الثقة**: المدى الذي يمكن أن نفترض وبشكل مقبول أن القيمة الحقيقية تقع ضمنه. هذا المدى يسمى مدى الثقة confidence interval واحتمال وقوع القيمة الحقيقية ضمن هذا المدى أثناء القياسات يسمى مستوى الثقة confidence level.
- إن حجم هذا المدى interval يعتمد على مدى التأكد والاطمئنان أن القيمة الحقيقية تقع ضمن مدى الثقة المذكور. مقدار مدى الثقة يعتمد على كيفية رغبتنا في التأكد من احتواء هذا المدى على القيمة الحقيقية فكلما زاد التأكد زاد المدى المطلوب.

- **يلاحظ** أن الشكل التالي مشابه للشكل رقم 4 السابق الذكر حيث مع إجراء تعديل طفيف يتمثل في استخدام الانحراف المعياري للمتوسط $(\sigma/\sqrt{n})$ بدلا من الانحراف المعياري التقليدي σ وكذلك استخدام الرقم الرياضي الاكثر دقة 1.96 بدلا من 2



The sampling distribution of the mean, showing the range within which 95% of sample means lie.

Fig. 5

- وعليه سوف نجد أن 95% من القراءات أو القيم تقع ضمن المدى المعطى بالعلاقة التالية:
- $\mu - 1.96\ (\sigma/\sqrt{n}) < \bar{x} < \mu + 1.96\ (\sigma/\sqrt{n})$
- وكما ذكرنا يمكن التعويض والتبديل بين قيمة المتوسط $\bar{x}$ والقيمة الحقيقية $(\mu \leftrightarrow \bar{x})$
- $\bar{x} - 1.96\ (\sigma/\sqrt{n}) < \mu < \bar{x} + 1.96\ (\sigma/\sqrt{n})$
- واجمالا يمكن حساب حد الثقة من المعادلة التالية:
- $C.L. = \pm t\ \sigma/\sqrt{n}$

حيث t هي معامل إحصائي يعتمد على درجة الحرية ومستوى الثقة المرغوب به ويحسب من الجدول التالي:

Table 2.4. Values of t for confidence intervals

Degrees of freedom	Values of t for confidence interval of 95%	99%
1	12.71	63.66
2	4.30	9.92
3	3.18	5.84
4	2.78	4.60
5	2.57	4.03
10	2.23	3.17
20	2.09	2.85
30	2.04	2.75
50	2.01	2.68
100	1.98	2.63

الجدول 3

قيم المعامل الاحصائي t

- **ملاحظة:** عندما يزيد عدد القراءات n تقل قيمة t والحد $\sigma/\sqrt{n}$ وبالتالي يضيق مدى الثقة المحسوب. لذا إذا كررت التجربة عدة مرات تصبح أكثر ثقة في أعطاء نتائج صحيحة ولهذا يكون هامش الخطأ صغير بمعنى أننا أصبحنا أكثر ثقة أن القيمة الحقيقية تقع ضمن المدى المعطى.

- **مثال**: حلل مركب عضوي في الدم بطريقة تحليلية طيفية كررت ثلاث مرات وأعطت النسب التالية:

0.084% 0.089% 0.070%

بناء عليه في أي مدى تقع القيمة الحقيقية للنتيجة عند مستوى ثقة يبلغ 95%

الحل: نعلم أن المتوسط = 0.084% والانحراف المعياري $\sigma = 0.005\%$

ومن الجدول المعطي نستخرج أن قيمة المعامل الإحصائي t عند درجة الحرية 2 ومستوى الثقة 95% تكون t = 4.3

وعليه نعوض في المعادلة: $C.L. \bar{x} \pm t\,\sigma/\sqrt{n}$

- $C.L. = 0.084 \pm 4.3 \times 0.005/\sqrt{3}$
- $= 0.084 \pm 0.012\ \%$
- حد الثقة هو (0.072 – 0.096)
- **تكملة ١** : اعيدي إجراء الحسابات عند مستوى ثقة 99% confidence limit
- $C.L. = 0.084 \pm 9.92 \times 0.005/\sqrt{3}$
- $= 0.084 \pm 0.029$
- حد الثقة (0.055 – 0.113)
- **لاحظي:** عندما زاد مستوى الثقة زاد مدى الثقة.

- **تكملة ٢**: أعيدي إجراء الحسابات عند مستوى ثقة 95% confidence limit ولكن بزيادة عدد مرات تكرار التجربة إلى ٦ قراءات

  - $C.L. = 0.084 \pm 2.57 \times 0.005/\sqrt{6}$
  - $= 0.084 \pm 0.007$
  - حد الثقة الجديد $(0.077 – 0.091)$
  - بدلا من $(0.072 – 0.096)$

- **لاحظي:** عندما زاد عدد القراءات نقص مدى الثقة.

- **استخدام حدود الثقة في الحكم على المصداقية**
- سبق الحديث أنه للحكم على المصداقية (أي خلو القراءات من الأخطاء المنتظمة) نستخدم بعض طرق المعالجة الإحصائية البسيطة مثل الخطأ النسبي والاسترجاع وغيرها. تجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام مفهوم حدود الثقة للحكم على مصداقية النتائج والقياسات التحليلية.
- **مثال:**
- تم اختبار مدى كفاءة عمل جهاز تحليل طيفي وذلك عن طريق قياس الامتصاص عند طول موجة محدد لمحلول يعطي امتصاص قدره $A = 0.470$ فإذا كررت التجربة عشر مرات ووجد أن متوسط الامتصاص كان 0.461 وأن الانحراف المعياري لهذه القراءات العشر يبلغ $\sigma = 0.003$ فأوجدي حد الثقة عند مستوى 95% ثم قرري ما إذا كان يوجد خطأ منهجي ناتج من خلل أو عطل بجهاز التحليل الطيفي.

- **الحل**:

نحسب حد الثقة من المعادلة: $C.L. = \bar{X} \pm t\sigma/\sqrt{n}$

- $C.L. = 0.461 \pm 2.26 \times 0.003/\sqrt{10}$
- $= 0.461 \pm 0.002$
- حد الثقة $(0.459 – 0.463)$

بما أن قيمة امتصاص القيمة الحقيقية للمحلول المعلوم معلومة مسبقا أنها = 0.470 وحيث أن هذه القيمة لا توجد ضمن مدى الثقة المحسوب (0.459 – 0.463) فهذا يشير إلى انه من المرجح وجود خطأ منهجي بجهاز التحليل الطيفي أثر على مصداقية النتائج وحرفها عن قيمها المقبولة.

- **استخدام حد الثقة لتحديد عدد مرات تكرار التجربة:**
- **مثال**: كم مرة نحتاج أن نكرر إجراء تجربة تقدير كمية عنصر النيكل في سبيكة معدنية ليصبح مقدار حد الثقة عند 95% يساوي ± 0.0026 ppm Ni
- علما بأن متوسط القيم المتكررة 6.044 ppm والانحراف المعياري 0.0031 والمعامل الاحصائي
- $t = 2.36$
- **الحل:**
- نستخدم معادلة حد الثقة $C.L. = \bar{x} \pm t\,\sigma/\sqrt{n}$
- وبالتعويض بالحدود والقيم المعطاة: $= 6.044 \pm 0.0026$

ومنه $0.0026 = t\,\sigma/\sqrt{n}$

- $\sqrt{n} = 2.36 \times 0.0031 / 0.0026$
- $\sqrt{n} = 2.81$

ومنه نجد أن $n = 7.9 = 8$

- **واجب (٢):**
- تم تقدير كمية عنصر الزنك في عينة سبيكة برونز باستخدام معايرات التعقيد والتي أعطت النتائج التالية:
- 28.23%   28.19%   28.25%   28.17%   28.30%

- أ) إذا علمت أن الانحراف المعياري للقيم السابقة يبلغ $s = 0.05$ فاحسبي قيمة حد الثقة confidence limit الذي تقع ضمنه القيمة الحقيقية لكمية الزنك عند مستوى ثقة 95%.
- ب) أعيدي حساب حد الثقة عند مستوى ثقة 99% وكذلك أعيدي حساب مستوى الثقة إذا كان عدد القراءات تسع قراءات.

الاختبارات المعنوية Significance Tests

- المعالجة الإحصائية السابقة كانت متعلقة بتقييم النتائج التحليلية التي يتحصل عليها المحلل الكيميائي بشكل منفصل عن غيره من الأشخاص (أو باستخدام تقنية تحليلية منفصلة عن غيرها) وكنا نقوم بتنفيذ **مقارنة مستقلة** بمعنى أننا كنا مثلا تقيم كفاءة أداء المحلل الكيميائي بالرغم من استخدامه جهاز أو تقنية تحليلية معروفة.
- ولكن في بعض الحالات توجد حاجة لإجراء **مقارنة مزدوجة** مثل:
- **الحالة الأولى**: في بعض الحالات وخصوصا في مجال الأبحاث في الكيمياء التحليلية يتم غالبا حصول تطوير لطريقة تحليلية جديدة ولهذا لا بد من مقارنة النتائج التحليلية المتحصل عليها من الطريقة الجديدة أو المطورة developed مع تلك النتائج المضمون مصداقيتها وصحتها لأنها متحصل عليها من طرق قياسية أو مرجعية reference تكون مقبولة (accepted).

- **الحالة الثانية**: للحكم على نتائج المحلل/الجهاز/المختبر A تتم المقارنة مع نتائج محلل/ جهاز/ مختبر B
- ولهذا توجد حاجة للحكم هل يوجد اختلاف معنوي أو جوهري significance بين الطريقتين الجديدة والمطورة (الحالة الأولى) أو مختبرين أو جهازين أو محللين مختلفين (الحالة الثانية) وذلك يتم باستخدام ما نسميه الاختبارات المعنوية وهنا نستخدم المعالجة الإحصائية لذلك.
- ولهذا نحن في حاجة لتطبيق اختبار إحصائي يبين أن الفرق بين قيمتين X_1 و X_2 هو فرق ذو قيمة معنوية أو انه **اختلاف وتذبذب في القراءات** بسيط يمكن إهماله لأن مصدره من **الأخطاء العشوائية**.
- لهذا يحول السؤال إلى سؤال من نوع : (yes-or-no) question
- مثلا هل يوجد فرق معنوي بين القيمتين : نعم يوجد أو لا يوجد

- **مفهوم الافتراض الصفري Null hypothesis**
- يبين الافتراض الأساسي أنه لا يوجد فرق جوهري بين القيم المقروءة والقيم المعروفة أو قيم الطريقة المطورة وقيم الطريقة المرجعية باستثناء الفرق الذي يعزى إلى التغير العشوائي.
- **الفرضية الصفرية**: تنص على أن الأخطاء العشوائية تعتبر كافية لتفسير الاختلاف الحاصل بين القراءتين المقارن بينهما ونرمز لهذه الفرضية الصفرية بالرمز H_o
- أخيرا في الحكم على صحة الفرضية الصفرية نقرر أن **نقبل** retained أو **نرفض** rejected الفرضية الصفرية
- **متى ترفض الفرضية الصفرية**
- إذا كان احتمال الفرق الملاحظ أو الحاصل أقل من 1 في 20 (0.05 أو 5%) لذا يقال أن الفرق معنوي عند المستوى (0.05 أو 5%). وهذا يعني أن هناك فرصة ضمن 20 فرصة بأننا سنرفض الفرضية الصفرية عندما تكون صحيحة في الواقع.

طريقة اختبار F - test

- طريقة لمقارنة تجربتين ومعرفة ما إذا كان الاختلاف جوهريا ومعنويا بينهما. يشير هذا الاختبار إلى أنه هل يوجد اختلاف جوهري بين طريقتين اعتمادا على مقارنة الانحراف المعياري لهما والحكم **هل يوجد فرق في دقة precision الطريقتين** أي مقارنة الأخطاء العشوائية لمجموعتين من البيانات.
- هذا الاختبار تم تسميته على اسم عالم الإحصاء البريطاني رونالد فيشر **Fischer** وهذا الاختبار مبني على الفرضية الصفرية null hypothesis وهو الافتراض أنه لا يوجد فرق بين دقة الطريقتين.
- يتم حساب هذا الاختبار كالتالي: حيث تعتمد على استخدام مفهوم التباين variance وهو مربع الانحراف المعياري s^2
- اختبار F = مربع الانحراف المعياري للطريقة1 / مربع الانحراف المعياري للطريقة 2
- $\mathbf{F = s^2_1 / s^2_2}$

- **لاحظي:** يجب أن يكون $s^2_1 > s^2_2$
- يجب أن نضع دائما القيمة الكبرى في البسط بصرف النظر هل هي القيمة المطورة أو القيمة المرجعية بمعنى أن العلاقة دائما $F > 1$
- إذا كان الافتراض الصفري صحيح أي أنه لا يوجد فرق بين دقة الطريقتين فهذا يستلزم أن $F = 1$ ولكن نتيجة لوجود الأخطاء العشوائية فإن هذا الافتراض الصفري يكون مرفوضا مما يتسبب في أن $F > 1$
- إذا كان الفرق بين دقة الطريقتين كبيرا وتجاوزت قيم F **قيمة حرجة** معينة تؤخذ من جدول إحصائي خاص عندها نرفض الفرضية الصفرية rejected ونقول أن هنالك فرق جوهري/ معنوي بين دقة الطريقتين.
- تعتمد القيمة الحرجة لاختبار F على حجم كلا من العينتين وعلى مستوى الاحتمالية الذي يتم عنده الاختبار مثلا $p = 0.05$
- إذا كانت قيمة F المحسوبة/التجريبية (calculated/measured) والتي تحسب من المعادلة السابقة **<u>أصغر</u>** **<u>من</u>** قيمة F الحرجة/ المجدولة (critical/tabulated) نحكم بثقة 95% على أنه لا يوجد فرق جوهري بين دقة الطريقتين.

- **مثال:**
- تم تطوير طريقة تحليل طيفية لتقدير كمية الجلوكوز في بلازما الدم ومن ثم تم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج طريقة تحليلية مرجعية إذا علمت ان الانحراف المعياري للطريقة المطورة يبلغ $s_1 = 2.9$ mg/L (والتي كررت ست مرات $n = 6$) وللطريقة المرجعية $s_2 = 2.2$ mg/L (والتي كررت خمس مرات $n =5$)
- وضحي هل هناك فرق بين دقة الطريقتين.
- **الحل:**
- الافتراض الصفري $\mathbf{H_o}$: لا يوجد فرق جوهري بين دقة الطريقتين
- للحكم علي الافتراض الصفري نحسب قيمة $F = s^2_1 / s^2_2$
- $= (2.9)^2/(2.2)^2 = 8.4/4.8 = 1.75$
- بحكم أن قيمة F أكبر من الواحد ننتقل للمرحلة الثانية وهي الحكم هل الفرق بين الطريقتين جوهري (أي هل هناك فرق بين قيمة F المحسوبة وبين قيمة F الحرجة).

- لإيجاد واستخراج قيمة F المجدولة نستخدم قيمة F المتقاطعة بين حد $v_1 = 5$ وبين حد $v_2 = 4$ وفي هذه الحالة تكون قيمة F الحرجة هي $F = 6.25$
- (لاحظي أن v_1 هي درجة الحرية N-1 للصف الأفقي بينما v_2 هي درجة الحرية N-1 للعمود القائم)
- وحيث أن القيمة المحسوبة أقل من القيمة الحرجة / المجدولة ولهذا نستطيع أن نحكم أنه لا يوجد فرق جوهري بين دقة الطريقة المطورة ودقة الطريقة المرجعية.

الافتراض الصفري مقبول H_o retained

- استخدامات اختبار **F- test**
- ١) يستخدم كما ذكرنا للحكم على مدى وجود فرق جوهري بين **دقة** precision طريقتين أو نتائج محللين كيميائيين
- ٢) للحكم ما إذا كانت الطريقة A أكثر دقة من الطريقة B وذلك بحساب النسبة بين قيمة التباين للطريقتين $F = s^2_1 / s^2_2$ بشرط أن تكون قيمة الطريقة التي يعتقد بأنها أكثر دقة في البسط بينما تكون قيمة التباين للطريقة الأقل دقة في المقام وبالتالي نتحقق من صحة $F < 1$
- **مثال:** أراد مدير مختبر التحليل في إحدى المستشفيات أن يقرر ما إذا كان فني المختبر الجديد جدير بالعمل في المختبر أم لا ولهذا طلب منه أن يحلل مجموعة من العينات الطبية كما طلب من محلل مختبر ماهر وخبير أن يحلل نفس العينات. إذا كان الانحراف المعياري لنتائج الفني الجديد تبلغ $s_1 = 0.061$ بحيث أن $(n = 5)$ بينما كان الانحراف المعياري لنتائج المحلل الخبير $s_2 = 0.029$ بحيث أن $(n = 5)$
- ١) قرري ما إذا كان هنالك فرق جوهري في دقة النتائج المتحصل عليها بالطريقتين.
- ٢) هل نتائج المحلل الخبير أكثر دقة من نتائج فني المختبر الجديد؟

- **الحل:**
- الافتراض الصفري $\mathbf{H_o}$: لا يوجد فرق جوهري بين دقة النتائج المتحصل عليها.
- $F = s^2_1 / s^2_2 = (0.061)^2/(0.029)^2 = 4.42$
- وباستخراج قيمة F المجدولة عند $\nu_1 , \nu_2 = 4$ وهي 6.39 وبما أن قيمة F المحسوبة هي أقل من قيمة F المجدولة فعليه الافتراض الصفري مقبول H_o retained ولا يوجد فرق جوهري بين دقة المحللين.
- وللحكم على ما إذا كانت نتائج المحلل الخبير أكثر دقة من نتائج فني المختبر الجديد نتحقق من صحة $F < 1$ عند اشتراط أن تكون قيمة الطريقة التي يعتقد بأنها أكثر دقة في البسط بينما تكون قيمة التباين للطريقة الأقل دقة في المقام:
- $F = (0.029)^2 / (0.061)^2 = 0.23$
- وحيث أن قيمة F أقل من الواحد لذا تم باستخدام المعالجة الإحصائية (الاختبارات المعنوية) إثبات أن نتائج المحلل الخبير أكثر دقة من نتائج فني التحليل الجديد.

واجب (٣):

- باستخدام عمود فصل مطور لتقنية الكروماتوجرافيا الأيونية IC تم التأكد من صحة النتائج التحليلية المتحصل عليها بمقارنة نتائج تحليل كمية عنصر التيتانيوم Ti في سبيكة معدنية بالنتائج المتحصل عليها بالطريقة المرجعية المتعلقة بالتحليل الطيفي الذري AAS كالتالي:

التقنية التحليلية	متوسط القراءات	الانحراف المعياري
الكروماتوجرافيا الايونية	1.51 %	0.029%
التحليل الطيفي الذري	1.48%	0.024%

- إذا علمت أن كلا من الطريقة المطورة والطريقة المرجعية تم تكرارها خمس مرات ($n = 5$) فباستخدام اختبار إحصائي ملائم أحكمي على مدى عدم اختلاف دقة precision الطريقة المطورة عن دقة الطريقة التحليلية المرجعية.

طريقة اختبار الطالب – t (t-student test)

- يستخدم هذا الاختبار للكشف هل طريقة تحليلية (أو نتائج تحليلية) يوجد بها أخطاء منتظمة أو لا بمعني أن هذا الاختبار الإحصائي هو طريقة إضافية للحكم على مصداقية الطريقة التحليلية أو مصداقية النتائج المتحصل عليها.
- **الفكرة العامة لهذا الاختبار**: حتى نستطيع أن نحكم أن طريقة أو جهاز أو محلل كيميائي أو مختبر تحليلي لا يعاني من مشكلة الأخطاء المنتظمة نقوم باستخدام الطريقة التحليلية لتقدير وتحليل عينة مرجعية reference sample تركيبها وتركيز مكوناتها معلوم بشكل جيد بمعنى أننا تقريبا نعرف القيمة الحقيقية μ وعندما نكرر التجربة التحليلية عدد من المرات نتحصل على متوسط القراءات ومن ثم يتم المقارنة بين متوسط القراءات والقيمة الحقيقية (كأننا في الواقع نقارن بين متوسط القراءات لعينتين (comparison of the means of two samples

- **الافتراض الصفري H_o في اختبار الطالب t**: الطريقة التحليلية المستخدمة (أو النتائج التحليلية المدروسة) ذات مصداقية ولا يوجد بها أخطاء منتظمة حيث أنه لا يوجد فرق جوهري بين متوسط القراءات $\bar{x}$ والقيمة الحقيقية μ
- **سبب التسمية:** توصل لهذا الاختبار الإحصائي عالم الإحصاء البريطاني Gosset عندما كان يعمل في مصنع جعة حيث تم توظيفه لإجراء تحاليل إحصائية عن تركيز الكحول في منتج الجعة لذلك المصنع. ومن هذه النتائج توصل لاكتشاف اختباره الإحصائي الشهير هذا ولكن عندما قام بنشر نتائج أبحاثه في عام ١٩٠٨ في إحدى المجلات العلمية لم يكن يستطيع أن ينشره باسمه الصريح كمؤلف لهذا البحث حيث أن هذا يعني أن نتائج مكونات مصنع الجعة سوف تكون معلومة للشركات المنافسة ولهذا عندما قام بإرسال البحث للنشر جعل اسم الباحث هو (الطالب student) ولهذا اشتهر هذا الاختبار الإحصائي بهذا الاسم الغريب (اختبار الطالب -t).

- حساب قيمة **t-test**
- سبق وأن ذكرنا أنه للحكم على وجود الأخطاء المنتظمة (وبالتالي للحكم على المصداقية) نستخدم مفهوم حدود الثقة:
- $C.L. = \bar{x} \pm t\, \sigma/\sqrt{n}$
- وبافتراض عدم وجود أخطاء منتظمة يكون اختلاف متوسط القيم عن القيمة الحقيقية μ صغيرا جدا وهذا يعني انه تقريبا:
- $t\, \sigma/\sqrt{n} \approx 0.0$
- وعليه تقترب قيمة المتوسط $\bar{x}$ من القيمة الحقيقية μ
- وعليه يعاد كتابة معادلة حد الثقة لتصبح:
- $\mu = \bar{x} \pm t\, \sigma/\sqrt{n}$
- وأخيرا لو أعدنا ترتيب المعادلة لكي نحسب منها قيمة t سنحصل على:
- $t = (\bar{x} - \mu)\, \sqrt{n}/s$

- وبعد أن تحسب قيمة t نقارنها بالقيمة المجدولة وإذا لم تتجاوز قيمة t المحسوبة calculated t قيمة حرجة مجدولة tabulated t فعندها يكون الافتراض الصفري مقبول retained وهذا يعني أن لا يوجد فرق جوهري بين متوسط القراءات وبين القيمة الحقيقية مما يشير لمصداقية النتائج وخلو الطريقة التحليلية من الأخطاء المنتظمة.
- **مثال**:
- طريقة تحليل كهربائية مطورة لتقدير الزنك في عينات الخضار الورقية تم تقييم أدائها بتحليل عنصر الزنك في عينة خضار مرجعية تحتوي على 0.082 ppm من عنصر الزنك. إذا أعطت الطريقة المطورة النتائج التالية:
- 0.086   0.087,   0.088,   0.083,
- فاحكمي هل الطريقة المطورة تخلو من الاخطاء المنتظمة أم لا؟

- **الحل:**
- نجري اختبار الطالب t
- الافتراض الصفري H_o : الطريقة ذات مصداقية وخالية من الاخطاء المنتظمة
- نعلم أن قيمة المتوسط والانحراف المعياري هي:
- $s = 0.0022$ ppm $\qquad \bar{X} = 0.086$ ppm
- نحسب قيمة t من المعادلة: $t = (\bar{X} - \mu) \sqrt{n}/s$
- وبالتعويض: $= (0.086 - 0.082) \sqrt{4}/0.0022$
- قيمة t المحسوبة $\qquad$ calculated $t = 3.6$
- بينما قيمة t المجدولة عند مستوى ثقة 95% وعند درجة حرية $n = 4-1$ تكون 3.18
- وبحكم أن قيمة t المحسوبة هي أعلى من قيمة t المجدولة فعليا يكون الافتراض الصفري مرفوض rejected حيث أنه يوجد فرق جوهري بين متوسط القراءات وبين القيمة الحقيقية بمعنى أن الطريقة الجديدة بها اخطاء منتظمة ومصداقيتها ضعيفة.

- **واجب (٤):**
- طريقة تحليل طيفية جديدة تم استخدامها لتحليل عينة مرجعية لسبيكة من البرونز تحتوي على عنصر القصدير بنسبة 0.47% وبتحليل هذه العينة تم الحصول على النتائج التالية:
- 0.45% 0.48% 0.46% 0.60% 0.42% 0.50% 0.41%
- إذا علمت أن قيمة الانحراف المعياري لهذه القيم يساوي $s = 0.064\%$ فاحكمي من ناحية إحصائية عند مستوى الثقة 95% على مدى ملاءمة استخدام هذه الطريقة كطريقة تحليل روتينية لتحليل العينات الصناعية.

اختبار t المزدوج paired t-test

- **ملاحظة**: طريقة اختبار F تقارن بين نتائج طريقتين تحليليتين A و B من حيث هل يوجد فرق جوهري أو اختلاف ملموس بينهما من حيث **دقة الطريقتين** precision ولهذا تم المقارنة بين قيمتي الانحراف المعياري (أو في الواقع قيمة التباين s^2) للحكم على وجود هذا الفرق الجوهري أو لا.
- وعليه توجد طريقة ثانية إضافية للحكم والمقارنة بين نتائج طريقتين تحليليتين A و B (بمعنى المقارنة بين طريقة مطورة وأخرى مرجعية أو المقارنة بين شخصين محللين أو بين مختبرين أو بين عينتين منفصلتين) ولكن هذه المرة نحكم هل يوجد فرق جوهري بين **مصداقية** الطريقتين accuracy ولهذا بدلا من مقارنة الانحراف المعياري للطريقتين نقارن المتوسطات.
- **الافتراض الصفري H_o في اختبار t المزدوج**: لا يوجد فريق جوهري بين مصداقية الطريقة A ومصداقية الطريقة B والاختلاف أو التذبذب البسيط بينهما لو حصل يكون مصدره من الأخطاء العشوائية.

المقصود في هذا الاختبار: هو مقارنة متوسط القراءات للطريقة الأولى بمتوسط القراءات بالطريقة الثانية والتأكد أن حاصل طرحهما لا يختلف عن الصفر بصورة جوهرية: $\overline{X1} - \overline{X2} \approx 0.0$

- **سبب التسمية:**
- سمي كذلك لأن المتوسطين المتحصل عليهما قادمين من قائمة نتائج أو قراءات حصل عليها باستخدام طريقتين تحليليتين مختلفتين A و B ولهذا نجد هنا أن قيمة t المحسوبة يدخل في حسابها وإيجادها كلا من قيمة المتوسطين الأول والثاني فهي قيمة t مزدوجة وليست قيمة مفردة قادمة من طريقة تحليل واحدة فقط.

- **حساب قيمة paired t-test**

- يتم تعديل وتحوير اختبار الطالب t-test من $t = (\overline{x} - \mu)\sqrt{n}/s$ ليصبح:
- $t = (\overline{X1} - \overline{X2})/s_p \sqrt{N_1 \times N_2 / N_1 + N_2}$

- حيث أن s_p هي مصطلح جديد يسمى الانحراف المعياري المشترك pooled standard deviation
- وسمي مشترك لأنه في اختبار الطالب t قيمة t المحسوبة يؤثر عليها قيمة الانحراف المعياري s ولكن في حالتنا الجديدة هذه يوجد اثنين من الانحرافات المعيارية s_1 و s_2 لأننا نستخدم نتائج الطريقتين A و B كلتيهما في حساب قيمة t المزدوجة وهذه القيمة تحسب من المعادلة:
- $s_p = \sqrt{(n_1-1)\, s^2{}_1 + (n_2-1)\, s^2{}_2 / n_1 + n_2 - 2}$
- **لاحظي**: بعد حساب قيمة اختبار t المزدوج تقارن بقيمة t الحرجة مثل ما حصل في الاختبارات السابقة مع مراعاة أن يستخدم جدول القيم باختبار student t-test مع مراعاة أن تكون درجة الحرية تحسب من المعادلة: $n_1 + n_2 - 2$ وغالبا عند مستوى ثقة 95%

- **مثال:**
- عينتين من المشروبات الغازية حللت لتقدير تركيز الألوان الاصطناعية بها للحكم ما إذا كانت العينتين قادمتين من نفس المصنع أم لا. حللت كل عينة ست مرات ووجد أن متوسط القراءات الأولى = 35.0 ppm وانحرافها المعياري $s_1 = 0.19$ ppm ومتوسط القراءات الثانية = 34.8 ppm وانحرافها المعياري $s_2 = 0.18$ ppm
- هل هذه النتائج المتحصل عليها تدل على أي اختلاف بين عينتي المشروبات الغازية؟
- **الحل:**
- الافتراض الصفري H_o : لا يوجد فرق في العينتين وهي قادمة من نفس المصنع حيث أن تركيز الأصباغ في العينتين متقاربتين ولا فرق جوهري بينهما.
- **أولا:** نحسب قيمة الانحراف المعياري المشترك:
- $s_p = \sqrt{(n_1-1)\, s^2_1 + (n_2-1)\, s^2_2 / n_1 + n_2 - 2}$
- $s_p = \sqrt{(6-1)\, 0.19^2 + (6-1)\, 0.18^2 / 6 + 6 - 2} = 0.185$

- **ثانيا**: نطبق معادلة اختبار t المزدوج
- $t = (\overline{X1} - \overline{X2})/s_p \sqrt{N_1 \times N_2 / N_1 + N_2}$
- $t = (35.0 - 34.8)/ 0.185 \sqrt{6 \times 6/ 6 + 6}$
- $= 1.87$
- وبما أن قيمة t المحسوبة (1.87) أقل من قيمة t المجدولة عند درجة حرية (6+6-2 = 10) وعند مستوى ثقة 95% حيث وجد أن قيمة t المجدولة (2.23) وبهذا يكون الافتراض الصفري مقبول retained ولا يوجد اختلاف جوهري بين العينتين ويوجد احتمال بنسبة 95% أن الحكم بأن العينتين من نفس المصنع حكم صحيح.

- **واجب (٥):**
- تم تطوير طريقة تحليل الامتصاص الجزيئي لتقدير أحد المبيدات الحشرية في المياه الجوفية والتي أعطت النتائج التالية:
- التركيز (ppm): 1.16 1.18 1.19 1.19 1.17
- إذا تم تحليل نفس هذه العينة بطريقة تحليل مرجعية (HPLC) وأعطت النتائج التالية:
- التركيز (ppm): 1.20 1.20 1.19 1.21 1.20
- أحكمي من ناحية إحصائية (عند مستوى ثقة 99%) و باستخدام اختبار t المزدوج paired t-test ما إذا كانت نتائج الطريقة التحليلية المطورة مقبولة بالمقارنة مع تلك المتحصل عليها من الطريقة التحليلية المرجعية.

اختبار Q (اختبار استبعاد القيمة الشاذة)
The Q test (rejection of outliers)

- من الأمور الشائعة في التجارب التحليلية أنه إذا تكرر إجراء التجربة عدة مرات يحصل أن توجد قيمة (أو أكثر) من النتائج التحليلية المتحصل عليها تبدو كأنها تختلف بشكل ما عن النتائج الأخرى. وهذه القيمة المشكوك فيها تدعى قيمة شاذة (خارجة عن النطاق العام) outlier
- وهنا لا بد من **اتخاذ قرار حيال** هذه القيمة المختلفة هل يتم رفضها rejected أو نبقيها retained مع ملاحظة أنه لو تجاهلنا هذه القيمة والتي قد تكون خاطئة فإنها حتما سوف تؤثر على قيمة المتوسط والانحراف المعياري. وفي المقابل لو تم ابتداء وبشكل متسرع رفضها وهي في الواقع مقبولة وصحيحة نكون وقعنا في خطأ آخر حيث لم نكن دقيقين تماما في استبعاد قيمة مقبولة (خصوصا إذا كان عدد القراءات في الأصل قليل).
- مصدر هذه القيمة الشاذة قد يكون في الغالب حصول خطأ منتظم عند إجراء هذه القياسات أو التجربة وبالطبع لا تكفي الخبرة أو الحدس العام للحكم على نتيجة محددة أنها شاذة بشكل جوهري عن بقية القيم الأخرى وبالتالي لا نصدر الحكم بالتخمين أو الرأي المجرد ولكن نستخدم اختبار إحصائي ملائم للحكم عليها.

- وتوجد عدة اختبارات إحصائية للحكم على هذه القيم الشاذة من أشهرها اختبار الكيو (يسمى أيضا Dixon's Q test) وهو اختبار بسيط وشائع الاستخدام والتسمية مأخوذة من كلمة Quotient التي تعني حاصل القسمة لأن الاختبار عبارة عن كسر رياضي.
- **طبيعة اختبار Q**
- يتم أولا في هذا الاختبار ترتيب القيم المتحصل عليها تصاعديا أو تنازليا ثم نقارن الفرق بين القيمة المشبوهة suspect value (X_s) وبين اقرب قيمة لها nearest vale (X_n) ومن ثم نقسم الناتج على مدى range القراءات:

Q = | القيمة المشبوهة – اقرب قيمة | / (اكبر قيمة – اصغر قيمة)

- $Q = | X_s - X_n | / \text{Range } (w)$
- بعد ذلك قيمة Q المحسوبة calculated تقارن بقيمة Q الحرجة critical وإذا كانت قيمة Q المحسوبة أكبر من قيمة Q المجدولة فعندها نحكم أن القيمة الشاذة المشكوك فيها يصح استبعادها ورفضها بنسبة ثقة مثلا 95% أي أننا استبعدنا قيمة مشكوك فيها وهي تستحق الاستبعاد.

الافتراض الصفري H_o في اختبار الطالب Q: لا يوجد اختلاف جوهري بين القيمة الشاذة والمشكوك فيها وبقية القيم والقراءات الأخرى.

- **مثال:** عند تحليل عينة من الكالسيت وجد أن نسبة أكسيد الكالسيوم CaO فيها كالتالي:
- 56.08% 55.95% 56.23% 56.04% 56.0%
- يلاحظ أن القيمة 56.23% تبدو غير متوافقة مع بقية القيم. قرري إحصائيا ما إذا كان ينبغي رفضها أو قبولها.
- **الحل:**
- **الافتراض الصفري H_o**: لا يوجد اختلاف جوهري بين قيمة (56.23%) وبقية القيم والقراءات الأخرى.
- أولا نرتب القيم تصاعديا لتصبح: 56.23% 56.08% 56.04% 56.0% 55.95%

وبالتالي تكون اقرب قيمة (56.08%) وأعلى قيمة (56.23%) واصغر قيمة (55.95%) ثم نطبق اختبار Q :

$$Q = |X_s - X_n| / Range = (56.23 - 56.08) / (56.23 - 55.95) = 0.54$$

قيمة Q المجدولة عند مستوى ثقة 95% وعند خمس قراءات تساوي (0.710). وبما أن قيمة Q المحسوبة اقل من قيمتها المجدولة فالافتراض الصفري مقبول والقيمة المشكوك بها يمكن قبولها retained.

- **ملاحظة**:
- ينبغي التعامل بحرص مع اختبار Q إذا كان عدد القراءات صغيرا مثلا ثلاث قراءات فقط فيوجد احتمالية لكون الاستنتاج خاطئ وعليه يفضل إذا كان هنالك إمكانية أن نكرر التجربة مرة إضافية (رابعة) حتى نطمئن أكثر ويكون الاختبار أكثر صحة.
- **مثال**:
- حصلنا على القيم التالية والمتعلقة بتحليل تركيز النترات في عينة مياه جوفية:
- 0.380 0.401 0.403 0.410 mg/L

  القيمة (0.380 mg/L) مشكوك فيها هل يتم رفضها؟
- **الحل**:
- $$Q = |0.38 - 0.401| / (0.410 - 0.380) = 0.7$$
- وبحكم أن قيمة Q المجدولة عند مستوى ثقة 95% وعند أربع قراءات تساوي (0.83). وبما أن قيمة Q المحسوبة اقل من قيمتها المجدولة فالقيمة المشكوك بها يمكن قبولها retained .

- لكن لاحظي أنه بسبب أن عدد القراءات أربع فقط هو عدد منخفض وبسبب وجود هذا الشك فلو تم تكرار التجربة ثلاث مرات إضافية وأعطت النتائج التالية:
- 0.411 0.413 0.400 فهل ما زلنا سنبقي على القيمة المشكوك فيها.
- قيمة Q المحسوبة الجديدة:
- $Q = |0.38 - 0.400| / (0.413 - 0.380) = 0.606$
- أما قيمة Q المجدولة عند مستوى ثقة 95% وعند سبع قراءات فهي (0.57). وبما أن قيمة Q المحسوبة **<u>أعلى</u>** من قيمتها المجدولة فالقيمة المشكوك فيها يجب استبعادها rejected.

- **ملاحظات عامة على اختبار Q**
- ١) نتيجة اختبار Q دائما أقل من الواحد.
- ٢) لا يفضل استخدام اختبار Q إذا كان عدد القراءات أقل من أربعة.
- ٣) إذا كان لدينا ثلاث قراءات اثنتان منها متشابهتان تماما أو أربع قراءات ثلاث متطابقة فهنا لا يمكن استخدام اختبار Q لأنه دائما سوف يعطي نتيجة استبعاد القيمة المشكوك فيها حيث أن قيمة Q دائما هي $(Q = 1)$ وذلك لأن الفرق بين القيمة المشكوك فيها واقرب قيمة لها هو نفسه تماما الفرق بين أعلى قيمة وأقل قيمة وعليه لا نستطيع الحكم الصحيح على النتائج ولا بد من إعادة التجربة.
- ٤) إذا وجد أكثر من قيمة مشكوك فيها نبدأ بالقيمة الأقرب للنتائج الأخرى وإذا رفضت حتما سوف ترفض النتيجة الثانية أما إذا قبلت نحكم على القيمة المشبوهة الثانية بالطريقة التقليدية.

اختبار تحليل التباين
Analysis of Variance (**ANOVA Test**)

- لقد تم في اختبار -t المزدوج (paired t-test) إجراء مقارنة بين متوسطين means ومعرفة ما إذا كان بينهما اختلاف جوهري وذلك للحكم على وجود الأخطاء المنتظمة. وكذلك عرفنا سابقا أنه بإجراء اختبار F (F-test) يمكن المقارنة بين الانحرافات المعيارية standard deviations للحكم على وجود الأخطاء العشوائية.
- **<u>السؤال هنا:</u>** هل يمكن استخدام إحصائي للحكم على وجود أكثر من مصدر وسبب لوجود الأخطاء المنتظمة؟
- والأفضل من ذلك أن نتمكن من الحكم باستخدام إحصائي واحد للحكم على وجود الأخطاء العشوائية والأخطاء المنتظمة في نفس الوقت.
- **<u>تنبيه</u>**: من الناحية العملية التطبيقية قد يوجد أكثر من متوسطين للبيانات التحليلية الكيميائية فعلى سبيل المثال:

لو أريد تحليل تركيز العناصر الكيميائية الثقيلة في عينات من المواد الغذائية مثل الأرز الموجودة بالأسواق المحلية فمن المحتمل وجود تفاوت (ولو ضئيل) عند تكرار تحليل نفس العينة (وهذا قد يرجع للأخطاء العشوائية).

- وكذلك احتمالية تفاوت النتائج لو تم تحليل نفس العينة ولكن بطرق تحليل آلية مختلفة (بطريقة تحليل طيفية وطريقة تحليل كهروكيميائية مثلا).
- بالإضافة لاحتمالية تفاوت في نتائج التحليل إذا كانت عينات الأرز مأخوذة من بلدان مختلفة أو تحليل انتاج سنوات مختلفة (وإن كانت من نفس البلد). وعليه مما سبق سوف يكون هناك عدة متوسطات بيانات means لنتائج تحاليل كيميائية متعددة. تجدر الإشارة إلى أن مصدر وسبب التباين والاختلاف بين قيم متوسط القراءات المختلفة السابقة مصدره إما الأخطاء العشوائية أو بسبب **العامل المتحكم به controlled factor** وأحيانا يسمى العامل ذو التأثير الثابت fixed effect factor وهو في المثال السابق اختلاف طبيعة التربة في البلدان المختلفة التي استورد منها سلعة الأرز أو اختلاف موسم الامطار من سنة لسنة في نفس البلد أو اختلاف الجهاز التحليلي المستخدم. وتجدر الاشارة إلى أن القيم المختلفة الناتجة من العامل المتحكم به (مثل اختلاف تركيز العناصر الثقيلة في كل عينة أرز) هذه الاختلافات تسمى مستوي العامل (factor level).

- **اختبار إحصائي متقدم:**
- وفي مثل هذه الحالات التي يوجد فيها مصادر وعوامل مختلفة تتسبب في تذبذب واختلاف قيم النتائج التحليلية يمكن استخدام **اختبار تحليل التباين Analysis of Variance والمشهور اختصارا (ANOVA)** في تقدير وتحديد الأسباب المختلفة لحصول التغيير وكذلك في التفريق بين الأسباب الناشئة من الأخطاء العشوائية عن تلك الناشئة من العامل المتحكم به السابق الذكر.

كذلك يمكن استخدام تحليل التباين ANOVA في اختبار ما إذا كان يوجد أكثر من مصدر وسبب لحصول التغير العشوائي.

- **تنبيهات عامة**
- **اولا:** بحكم ان اختبار تحليل التباين يهتم بموضوع الحكم ما إذا كان يوجد اختلاف جوهري بين عدة متوسطات means فعليه يكون الافتراض الصفري لاختبار ANOVA (أنه لا يوجد فرق جوهري بين متوسطات القيم المختلفة) بمعنى: $H = \bar{X}_1 = \bar{X}_2 = \bar{X}_3 = \bar{X}_4$

- **ثانيا**: بالرغم من أن اختبار تحليل التباين يهدف به بالدرجة الأولى اختبار ما إذا كان يوجد فروقات جوهرية بين عدة متوسطات فبدلا من استخدام اختبار t- المزدوج نجد أن تصميم اختبار ANOVA قائم على توظيف اختبار F-test والذي له الصيغة العامة: F = a/b حيث كما سوف يتضح لاحقا فإن المبدأ الاساسي في اختبار ANOVA هو مقارنة التغيرات والاختلافات variations بين تباين variance القراءات بين العينات المختلفة (الحد a) وبين تباين القراءات داخل العينة الواحدة (الحد b).
- وكما حصل في جميع الاختبارات المعنوية السابقة فإننا في اختبار ANOVA نقدر قيمة F المحسوبة ونقارنها بقيمة F الحرجة المأخوذة من جدول قيم F (critical values of F).

- **ثالثا**: في الواقع اختبار ANOVA يمكن إجراؤه على عدة مستويات مختلفة في التعقيد ففي ابسط حالات هذا الاختبار المعنوي يتم اختبار اثر عامل واحد single factor مثل اختلاف قيمة الحمضية pH على سرعة التفاعل مع الأخذ في عين الاعتبار كذلك أثر وجود الاخطاء العشوائية وهذا ما يسمى اختبار ANOVA الاحادي (one way ANOVA) أو اختبار ANOVA أحادي العامل (single factor ANOVA)
- علما بأنه في حالات أكثر تعقيدا يمكن إجراء هذا الاختبار الاحصائي المعنوي بالأخذ بعين الاعتبار وجود عوامل متعددة (مثل أثر اختلاف pH وتغير درجة الحرارة ونوع المذيب على سرعة التفاعل) وهذا يسمى اختبار ANOVA متعدد العوامل (multiple factors ANOVA)
- **رابعا**: بحكم أن اختبار ANOVA يحكم بشكل أو آخر على كلا من الأخطاء العشوائية والأخطاء المنتظمة لذا يجب أن يتم استخدام الجداول الإحصائية لقيم اختبار t وقيم اختبار F.

- **مثال تطبيقي لاختبار ANOVA:**
- الجدول التالي يبين النتائج التحليلية لتقدير تركيز عنصر الزنك في عينة خضروات ورقية تم سقايتها بطرق ومياه ري مختلفة:

طريقة الري	التركيز (ppm)			المتوسط mean
A باستخدام مياه جوفيه	52	50	51	51
B باستخدام مياه جوفيه مخزنة لمدة شهر	52	52	53	52.3
C باستخدام مياه سطحية مكشوفة	55	58	56	56.3
D باستخدام مياه ملوثة بالصرف الصحي	59	62	60	60.3
المتوسط الإجمالي overall mean				55

- إحكمي من الناحية الإحصائية ما إذا كان الاختلاف والفرق بين المتوسطات عاليا بدرجة لا يمكن تفسيره كنتيجة فقط لحصول الأخطاء العشوائية.
- **الافتراض الصفري**: لا يوجد فرق جوهري بين متوسط القراءات المختلفة وجميع العينات لها نفس المصدر.

- **الحل**:
- بما أنه يفترض أن جميع العينات لها نفس المصدر (بمعنى أنها تنتمي لنفس المجتمع population) ولهذا تكون قيمة التباين s^2 لهذه القراءات متقاربة ويمكن مقارنتها مع قيمة التباين المرجعية (المجدولة).
- ولحساب قيمة التباين variance s^2 يجب أن يراعى أن يتم ذلك في مستويين مختلفين هما تذبذب واختلاف القراءات داخل العينة نفسها وكذلك تذبذب واختلاف القراءات بين مجمل العينات المتنوعة:
- **أ) التباين داخل العينة (الحد b) within sample variation**
- كما هو معلوم يمكن حساب قيمة الانحراف المعياري من المعادلة:
- $s = \sqrt{\sum (X_i - \bar{x})^2 /(n-1)}$
- وعليه يتم حساب التباين variance باستخدام الصيغة الرياضية:
- $s^2 = \sum (X_i - \bar{X})^2 /(n-1)$

- تباين العينة A $(52-51)^2 + (50-51)^2 + (51-51)^2 /3-1 = 1$
- تباين العينة B $(53-52.3)^2 + (52-52.3)^2 + (52-52.3)^2 / 3-1 = 0.34$
- تباين العينة C $(56-56.3)^2 + (58-56.3)^2 + (55-56.3)^2 /3-1 = 2.34$
- تباين العينة D $(60-60.3)^2 + (62-60.3)^2 + (59-60.3)^2 / 3-1 = 2.34$
- وبحساب المتوسط لقيم التباين المحسوبة السابقة نحصل على قيمة التباين داخل العينة:
- within sample variance $s^2 = (1+ 0.34 + 2.34 + 2.34)/4 = 1.51$
- وتكون قيمة درجة الحرية لهذا النوع من التباين داخل العينة تساوي ثمانية حيث أن لكل عينة درجة حرية تساوي اثنين $(N-1= 3-1= 2)$ وبحكم أن لدينا أربع عينات مختلفة لذا تكون درجة الحرية العاملة:
- $4 \times 2 = 8$

- **ب) التباين بين العينات (الحد a)** variation between samples
- وهنا يتم حساب التباين variance بالجملة بنفس الطريقة السابقة لكن بدلا من أن تكون عينة واحدة فقط تم تكرارها ثلاث مرات ننظر الآن بالجملة إلى أن الاربع عينات المتنوعة الموجودة في المثال وكأنها عينة واحدة مكررة اربع مرات ونحكم الآن هل يوجد اختلاف بين هذه العينات من خلال حساب التبيان variance بنفس المعادلة العامة السابقة:
- $s^2 = n \sum (X_i - \bar{\bar{X}})^2 / (n - 1)$
- حيث أن n هو تكرار القراءة في العينة الواحدة
- متوسط تباين العينة sample mean variance:
- $3\,[(51-55)^2 + (52.3-55)^2 + (56.3-55)^2 + (60.3-55)^2] / 4-1=$
- $= 3\,(53.1)/3 = 53.1$
- وتكون قيمة درجة الحرية لهذا النوع من التباين بين العينات تساوي ثلاثة حيث أن لكل عينة درجة حرية تساوي اثنين (N-1= 4-1= 3).

- وأخيرا يحسب اختبار ANOVA كما ذكرنا من خلال اختبار F كالتالي:
- $F = a/b$
- F = (التباين بين العينات) / (التباين داخل العينة)
- $F = 53.1 / 1.51$
- $= 35.2$

- وبمقارنة قيمة F المحسوبة (35.2) بقيمة F الحرجة في جدول قيم F المجدولة عند درجات حرية ثلاثة وثمانية $(F_{3,8})$ وهي $F_{3,8} = 4.07$ وبحكم أن قيمة F المحسوبة أعلي من قيمة F الحرجة لذا فإن الافتراض الصفري H_o يكون مرفوضا وأن هنالك اختلافات وفروقات جوهرية بين قيم المتوسطات means لا يكفي لتفسيرها بوجود الاخطاء العشوائية فقط.

- **تحديد النتائج المختلفة بالفعل:**
- بعد أن تمكنا في الخطوة السابقة وباستخدام اختبار ANOVA من إجراء مقارنة وحكم بين عدد من متوسطات means القيم وحددنا وجود اختلاف جوهري بينها يبقى السؤال المنطقي الذي يلي ذلك هو الحكم ما إذا كان متوسط واحد أو أكثر من متوسط يختلف بشكل جوهري عن غيره. وتوجد عدة أساليب احصائية لإنجاز ذلك من اشهرها واكثرها استخداما طريقة:
- **الاختلاف الأقل جوهرية** Least Significant Difference (LSD)
- وفي هذه الطريقة يتم مقارنة قيمة الفرق بين قيمتي متوسطين وبين قيمة جوهرية محددة significant result تحسب بواسطة معادلة الاختلاف الأقل جوهرية LSD التالية:
- $LSD = s \sqrt{(2/n)}\ t_{h(n-1)}$
- حيث s قيمة الانحراف المعياري والمحسوبة بأخذ الجذر التربيعي لقيمة التباين داخل العينة (الحد b)
- t القيمة المجدولة للحد tعند درجة الحرية الناتجة من ضرب h عدد العينات في n عدد تكرار القراءات للعينة الواحدة ناقص واحد.

- وللتعويض في معادلة الاختلاف الأقل جوهرية نعلم أن قيمة التباين بين العينات هي $s^2 = 1.51$ وعليه تكون قيمة الانحراف المعياري $s = \sqrt{1.51} = 1.23$
- في حين أن قيمة -t المجدولة $t_{h(n-1)} = 2.31$ وعليه تكون قيمة الحد LSD:
- $LSD = s\sqrt{(2/n)}\, t_{h(n-1)} = 1.23\sqrt{(2/3)}\, 2.31 = 3.48$
- **وبالعودة للمثال السابق** لتحديد قيمة المتوسط المختلف**:**
- يتم أولا ترتيب المتوسطات بشكل تصاعدي كالتالي:
- $A = 51, \quad B = 52.3, \quad C = 56.3, \quad D = 60.3$
- تحسب قيمة الفرق بين المتوسطين A و B $\quad B - A = 52.3 - 51 = 1.3$
- وبما أن قيمة الفرق بين المتوسطين A و B هو 1.3 أقل من قيمة الحد LSD (3.48) لذا **<u>لا يوجد</u>** فرق جوهري بين هذين المتوسطين.

وكذلك الفرق بين المتوسطين C و D هو 4 وبما انه أعلى من قيمة الحد LSD (3.48) لذا **يوجد** فرق جوهري بين هذين المتوسطين.

- **الخلاصة**:
- بما أن الخضروات الورقية في العينة C والعينة D تم سقايتها بمياه إما ملوثة بمياه الصرف الصحي أو مياه مكشوفة عرضة للتلوث فلهذا كان تركيز عنصر الزنك في هذه العينات مختلف بصورة جوهرية عن تركيز عنصر الزنك في بقية العينات غير الملوثة.

- **واجب (٦):**
- تم استخدام ثلاث طرق تحليلية لتقدير عنصر الكالسيوم بوحدة ppm في عينة تربة وفق الجدول التالي:

Repetition No	Colorimetry	EDTA Titrations	Atomic Absorption
1	3.92	2.99	4.40
2	3.28	2.87	4.92
3	4.18	2.17	3.51
4	3.53	3.40	3.97
5	3.35	3.92	4.59

- باستخدام اختبار إحصائي ملائم بيني ما إذا يوجد فرق جوهري بين هذه القراءات وفي حال وجود اختلاف جوهري حددي ما هي التقنية التحليلية التي تعطي نتائج مختلفة.

بحث تطبيقي

- سبق الحديث أن اختبار- t المزدوج واختبار -F كثيرا ما تستخدم في الأبحاث العلمية للحكم على مدى قبول طريقة تحليلية جديدة مطورة developed أو مقترحة proposed ومقارنة النتائج المتحصل عليها بتلك المتحصل عليها من طريقة تحليلية مرجعية reference أو طريقة تحليلية قياسية standard
- أعطي أمثلة لأبحاث علمية منشورة في مجلات علمية محكمة يتم فيها استخدام هذه الاختبارات الإحصائية المشروحة في هذا المقرر:
- t- student test,   paired t- test,   F- test   ANOVA test
- **ملاحظة**:
- يمكن الاستعانة بالموقع العلمي التالي للبحث عن الأبحاث المطلوبة:
- Science Direct: (http://www.sciencedirect.com/)
- المجلات المقترحة:
- *Analytica Chimica Acta,*   *Talanta*