استخدام برنامج Microsoft Excel في المعالجة الإحصائية للبيانات التحليلية الكيميائية

- لبرنامج Excel ضمن باقة برامج Microsoft Office فوائد واستخدامات جمه ومتنوعة في إجراء العمليات الحسابية وعرض البيانات الرقيمة في اشكال توضيحية جذابة ولهذا لا غرابة أن نجد إمكانية استخدام هذا البرنامج لإجراء المعالجة الاحصائية على البيانات الكيميائية التحليلية التي سبق ذكرها مثل الاختبارات المعنوية significant tests وكذلك إجراء عملية التحليل الانحداري regression analysis لرسم منحنى التعيير calibration graph
- وفيما يلي استعراض مختصر لأبرز هذه التطبيقات ومعالجة البيانات:

- **١) حساب الانحراف المعياري Standard deviation**

- اولا إدخال البيانات: لا بد من ادخال جميع البيانات والارقام المراد إيجاد الانحراف المعياري لها في الجدول الالكتروني أو ورقة العمل work sheet والمكون من منظومة من الأعمدة (معنونة بالحروف الانجليزية) ومن الصفوف (معنونة بالأرقام الرياضية) بحيث أن تقاطع أي عمود مع أي صف يسمى الخلية cell وهي المكان المستخدم لكتابة البيانات الرقمية وذلك بعد تنشيطها بالنقر عليها ثم بعد كتابة البيانات فيها يتم الضغط على مفتاح (enter).
- ثانيا حساب الانحراف المعياري باستخدام الدوال: وهذه الدوال هي صيغ ومعادلات رياضية مصممة مسبقا داخل برامج الجداول الالكترونية وذلك لإجراء سلسلة متنوعة جدا من العمليات الحسابية والاحصائية والمالية والهندسية ....الخ

- تتم عملية حساب الانحراف المعياري بعد إدخال البيانات في الجدول الالكتروني عن طريق النقر على أيقونة أو أمر دالة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) سوف يظهر لنا صندوق حوار لتحديد دالة احصائية معينة لذا نختار دالة الانحراف المعياري (STDEV) وذلك بالنقر على هذه الدالة مرتين متتابعتين وسوف يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحمل اسم (وسيطات الدالة) وهنا في الخلية التي تحمل اسم Number 1 يتم كتابة مجال الخلايا التي يراد تطبيق الدالة عليها ويمكن أن يتم ذلك بكل سهولة بكتابة النطاق مثل من الخلية A1 إلى الخلية A5 بكتابة تحديد المجال كالتالي (A1 : A5) أو يمكن كتابتها كالتالي (A1 .. A5) ثم الضغط على ايقونة موافق فيتم انشاء وكتابة النتيجة الحسابية في المكان الذي تم اختياره من قبل لوضع الخلية النشطة وهنا سوف تتم الكتابة داخل هذه الخلية لقيمة الانحراف المعياري المراد حسابه للبيانات قيد الدراسة.

- **ملحوظة ١:** يمكن بنفس الطريقة تقريبا حساب قيم المتوسط للنتائج التحليلية عن طريق استخدام دالة المتوسط (AVERAGE)
- **ملحوظة ٢:** يمكن الوصول إلى دالة الانحراف المعياري (STDEV) من خلال النقر على شريط الادوات على ايقونة (صيغ formulas) ومن ثمن النقر على (دلالات إضافية more functions) واختيار (احصائي statistical) ثم اختيار الدالة STDEV
- **مثال:**
- أعيد تكرار طريقة تحليلية طيفية لتقدير الحديد ست مرات ووجد أنها تعطي القيم التالية:
- 20.3 20.1 19.8 19.6 19.5 19.4 (ppm)
- مما سبق احسبي المتوسط والانحراف المعياري لهذه النتائج التحليلية.
- **الحل:**
- المتوسط : 19.78 ppm
- الانحراف المعياري: 0.35 ppm

- **تمرين:**
- احسبي المتوسط والانحراف المعياري للبيانات التحليلية التالية:
- 151 149 142 147 141 145
- **٢) الاختبار الاحصائي F-test**
- لإجراء اختبار الإف F-test بواسطة برنامج الأكسل يمكن الوصول له كما تم شرحه سابقا بالنقر على أيقونة أو أمر دالة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) سوف يظهر صندوق حوار لتحديد دالة إحصائية معينة لذا نختار دالة الانحراف المعياري (F.TEST) وذلك بالنقر على هذه الدالة مرتين متتابعتين وسوف يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحمل اسم (وسيطات الدالة) ويشتمل على خانتين لإدراج مصفوفتين الأولى Array1 وهي تختص بإدراج نتائج وبيانات الطريقة المرجعية مثلا والمصفوفة الثانية Array2 لإدراج بيانات ونتائج الطريقة المطورة على سبيل المثال. ثم بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يتم اعطاء قيمة F المحسوبة (calculated F)

- **مثال:**
- تم تطوير طريقة تحليل الامتصاص الجزيئي لتقدير أحد المبيدات الحشرية في المياه الجوفية والتي أعطت النتائج التالية:
- التركيز (ppm): 1.18 1.18 1.19 1.19 1.17
- إذا تم تحليل نفس هذه العينة بطريقة تحليل مرجعية (HPLC) وتم الحصول على النتائج التالية:
- التركيز (ppm): 1.20 1.20 1.19 1.21 1.20
- احكمي من ناحية إحصائية باستخدام (اختبار F أو اختبار t المزدوج) ما إذا كانت نتائج الطريقة التحليلية المطورة مقبولة بالمقارنة مع تلك المتحصل عليها من الطريقة التحليلية المرجعية؟
- **الحل:**
- بعد استخدام برنامج الاكسل وباستخدام دالة (F.TEST) نحصل على:
- F = 0.752
- ولكن حسب ما تم الإشارة إليه عند دراسة موضوع اختبار F أن قيمة F المحسوبة يجب أن تكون أعلى من الواحد F>1 لذا يجب أن نقلب قيمة F المحسوبة ببرنامج الاكسل: قيمة F المعدلة: 1/0.752 = 1.33

- **طريقة بديلة لحساب اختبار F-test**

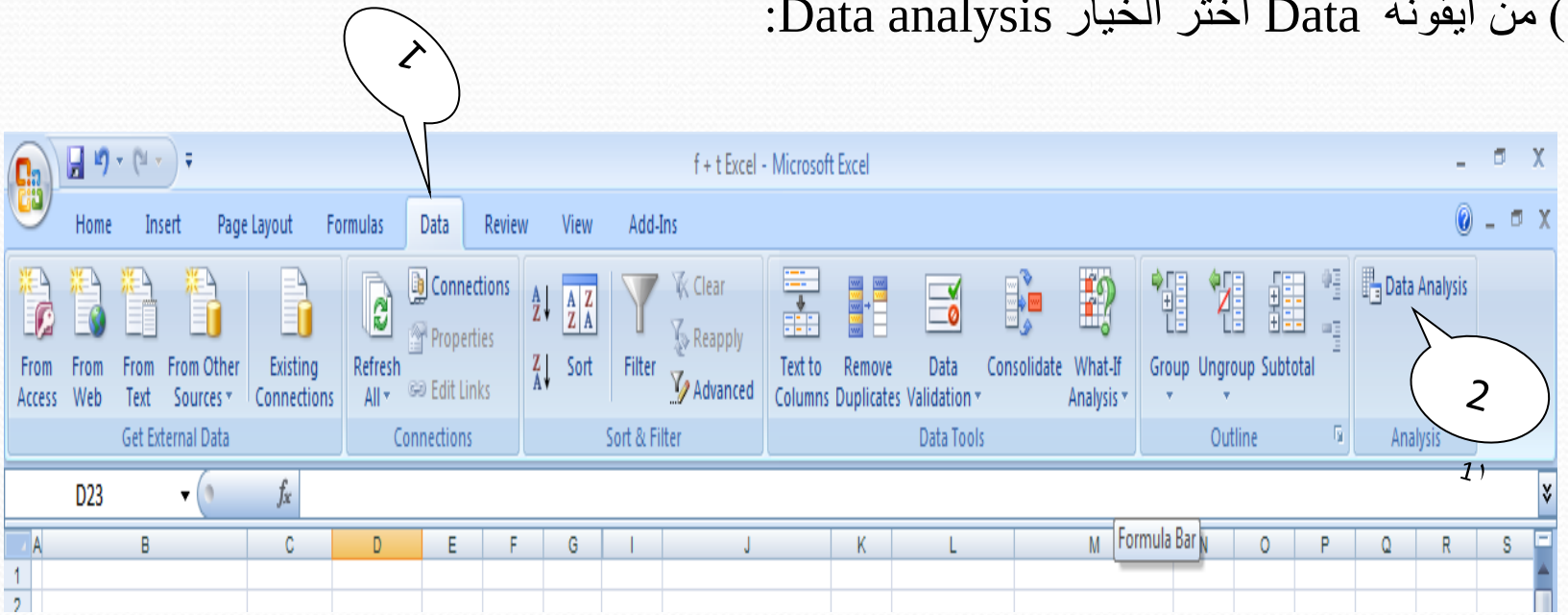
- بحكم أن الطريقة المباشرة سابقة الذكر تتطلب تصحيحها بتعديل قيمة حساب F-test بقلب الناتج المتحصل عليه لذا يفضل (إذا أمكن ذلك) أن نحسب قيمة اختبار F-test بواسطة أيقونة تحليل البيانات (Data Analysis) التي نجدها تحت ايقونة البيانات (Data) على شريط الادوات علما بأن هذه الخدمة التحليلية لا توجد دائما تحت أيقونة البيانات ونحتاج إلى تحميلها أولا.

- **ملاحظة:**

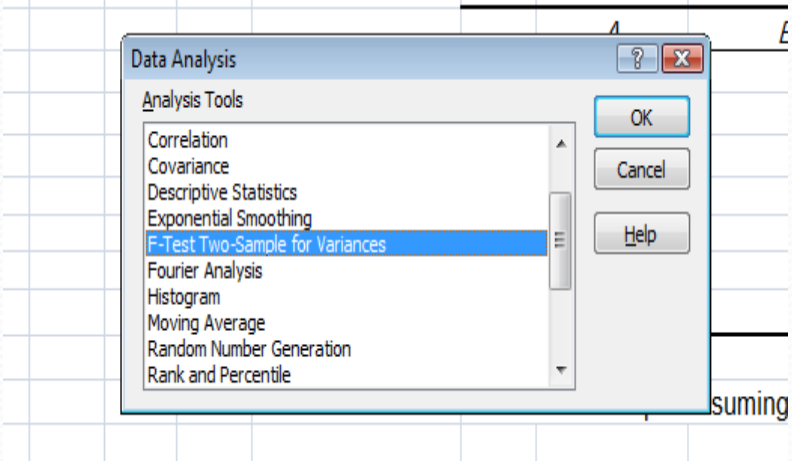
- في حال عدم وجود أيقونة تحليل البيانات (Data Analysis) من الأصل يمكن تحميلها كالتالي:

- من أيقونة (ملف) يتم اختيار (خيارات Excel) ثم اختيار أيقونة (الوظائف الإضافية) ثم في الصندوق الحواري الناتج يتم اختيار الوظيفة (Analysis Toolpak) ثم نضغط على أيقونة (انتقال) في أسفل الصندوق الحواري حيث يظهر لنا صندوق حواري صغير يتم منه اختيار وظيفة (Analysis Toolpak) ثم أخيرا نضغط موافق.

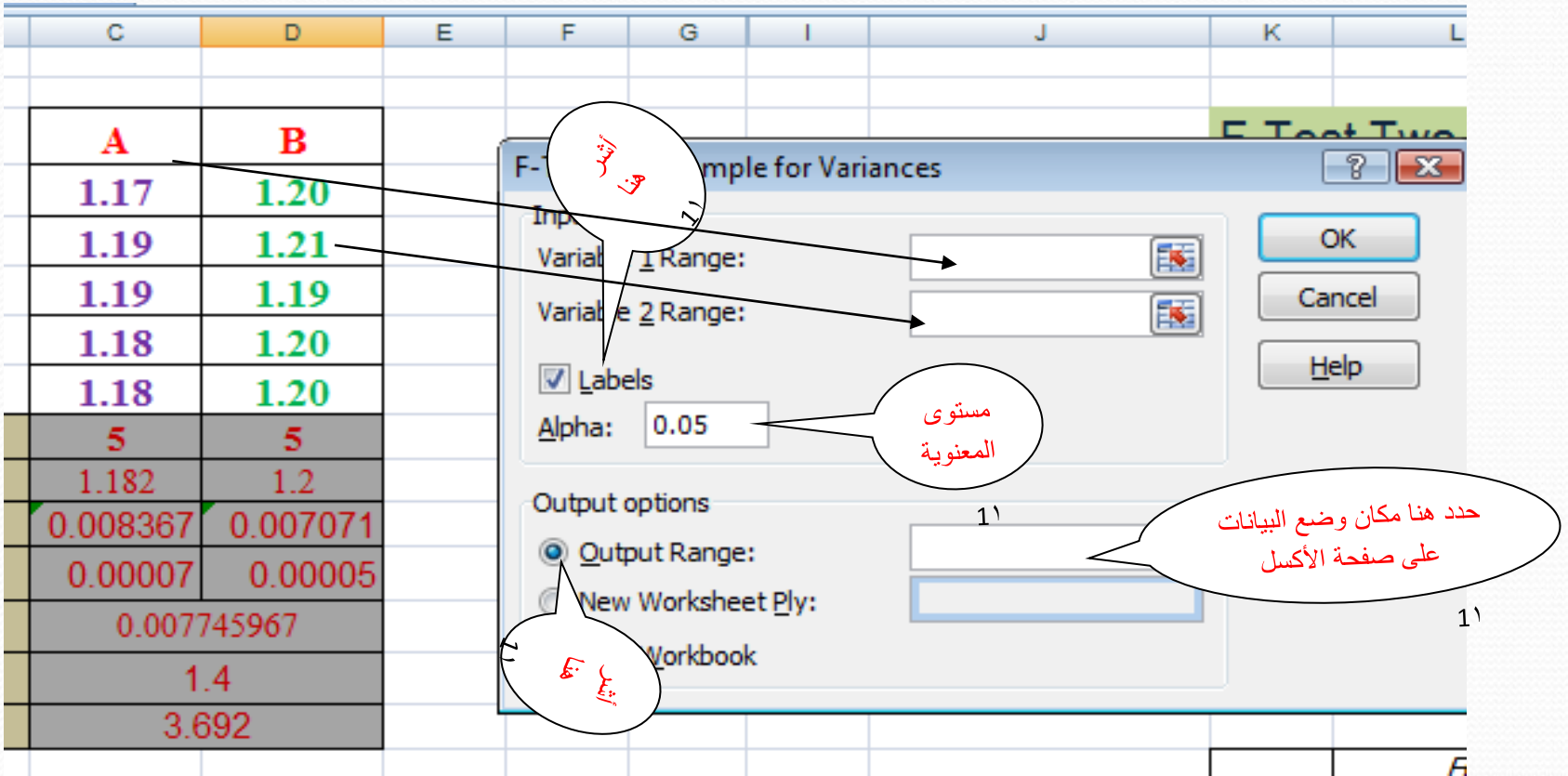
- وبالجملة تتم العملية كالتالي:
- ١) من أيقونة Data أختر الخيار Data analysis:



- ٢) يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحتوي سلسلة من الدوال المختلفة نختار منها دالة اختبار F والتي تحمل الاسم (F-Test Two-Sample for Variance)



- ٣) بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يظهر لنا صندوق الحوار التالي حيث يتم إدخال بيانات الطريقة الاولى في الخلية التي تحمل اسم (Variable 1 Range) بينما بيانات الطريقة الثانية في الخلية التي باسم (Variable 2 Range) مع مراعاة تفعيل ايقونة العلامات Labels وكذلك جعل قيمة Alpha تساوي (0.05). كما يطلب تحديد المكان الذي سوف يتم عرض النتائج عليه (Output Range) ويمكن ذلك باختيار أي خلية ملائمة.

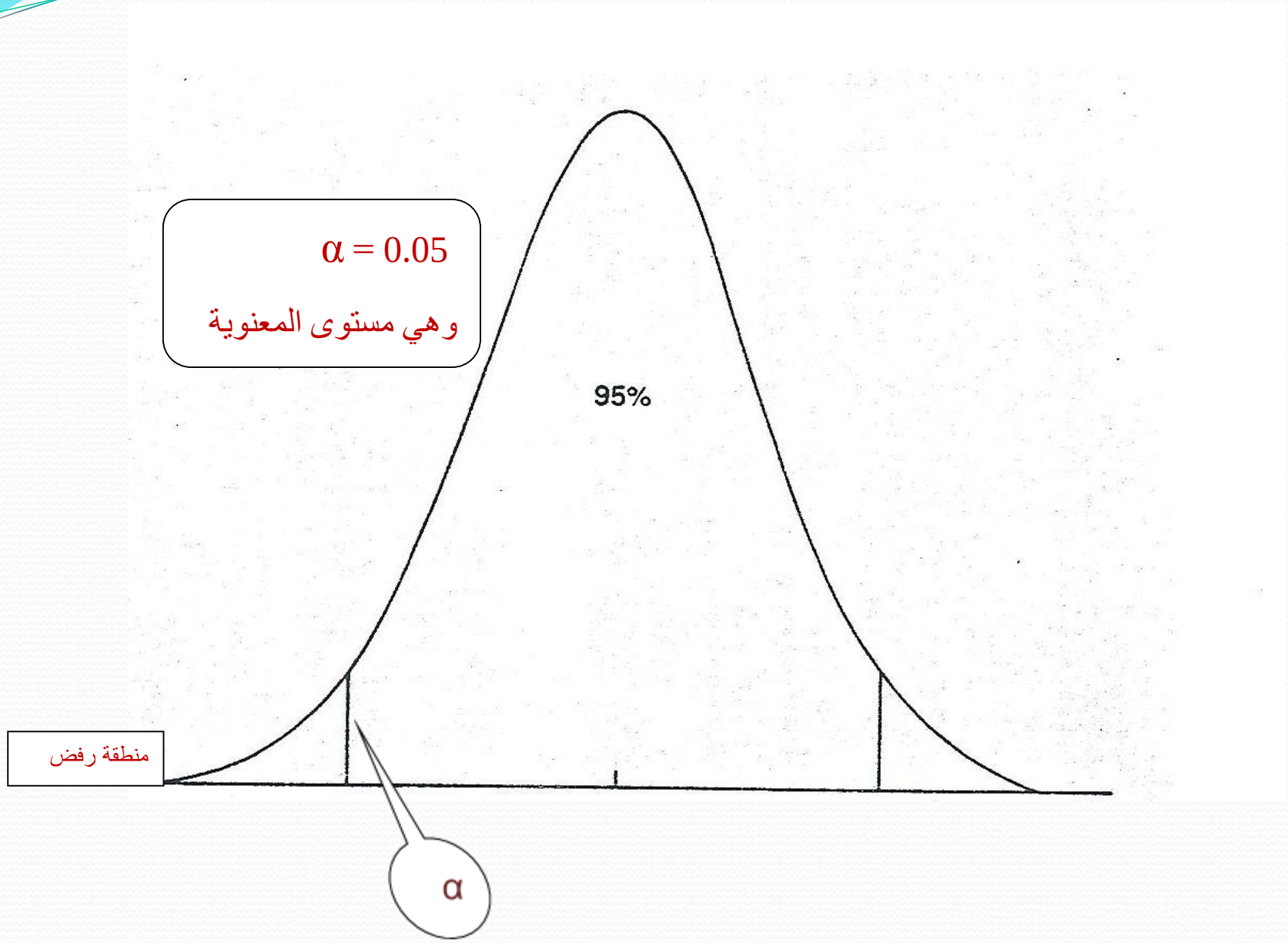


- ٤) وأخيرا بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يظهر جدول يحتوي على نتائج تطبيق اختبار F حيث لا يعطي فقط قيمة F المحسوبة بل كذلك يعطي قيمة F الحرجة (F Critical) بالإضافة لقيم المتوسط والتباين (مربع الانحراف المعياري) وقيمة درجة الحرية df كالتالي:

F-Test Two-Sample for Variances			
		A	*B*
	Mean	1.182	1.2
	Variance	7E-05	5E-05
	Observations	5	5
درجة الحرية	df	4	4
القيمة المحسوبة	F	**1.4**	
	P(F<=f) one-tail	0.376157407	
القيمة الجدولية	F Critical one-tail	**6.388232909**	

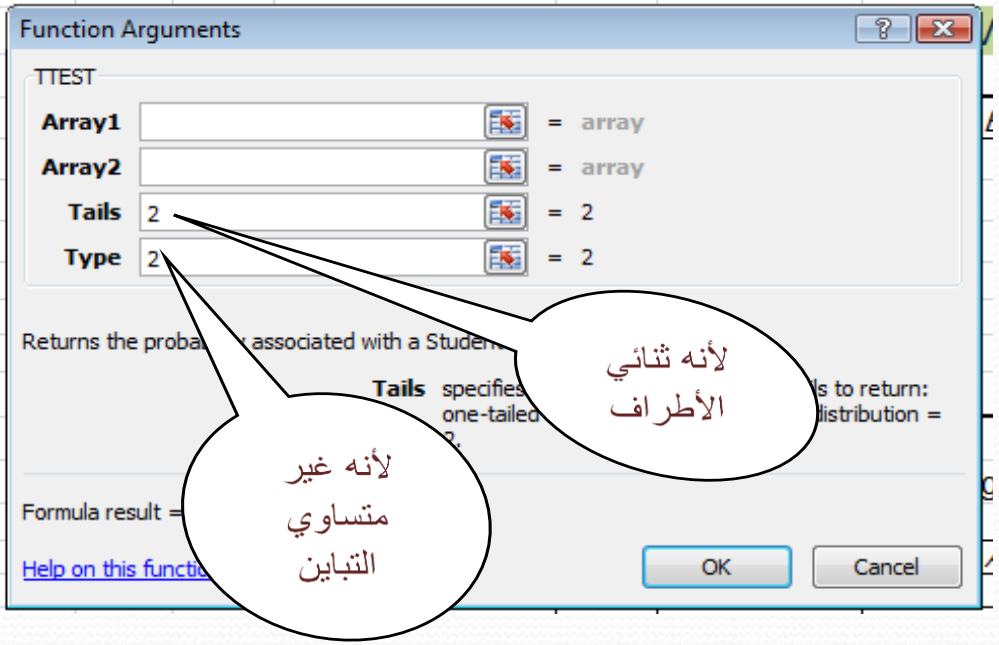
- **٣) الاختبار الإحصائي اختبار التي المزدوج Paired t-test**

- بالرغم من أن برنامج أكسل وتحت أيقونة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) يظهر لنا دالة إحصائية خاصة بإجراء اختبار تي المزدوج (T.TEST) إلا أنه وللأسف الشديد يصعب إجراء اختبار t-test بشكل سليم وواضح حيث أن هذه الدالة مصممة لحساب حد يسمى (القيمة المعنوية لاختبار t) وهي ليست قيمة اختبار t الفعلية التي تم شرحها في المحاضرات. ومن بعد ذلك يتم مقارنة القيمة المعنوية لاختبار t بقيمة مستوى الاحتمالية probability level (غالبا تكون قيمته p = 0.05 وهي القيمة الإحصائية المقابلة لمستوى الثقة 95%) وأحيانا يرمز لهذه القيمة باسم ألفا α alpha = 0.05 وعليه لو كانت القيمة المعنوية لاختبار t اقل من قيمة ألفا α إذا يعتبر الافتراض الصفري مرفوض ويوجد فرق جوهري في مصداقية النتائج التي تمت عملية المقارنة بينها.


α = 0.05
وهي مستوى المعنوية
95%
منطقة رفض
α

نتائج اختبار t-TEST لهذا المثال:

	A	B
	1.17	1.20
	1.19	1.21
	1.19	1.19
	1.18	1.20
	1.18	1.20
N=	5	5
Mean=	1.182	1.2
STDEV=	0.008367	0.007071
S^2	0.00007	0.00005
S_p	0.007745967	
Fبواسطة القانون المحسوبة	1.4	
T بواسطة القانون المحسوبة	3.692	

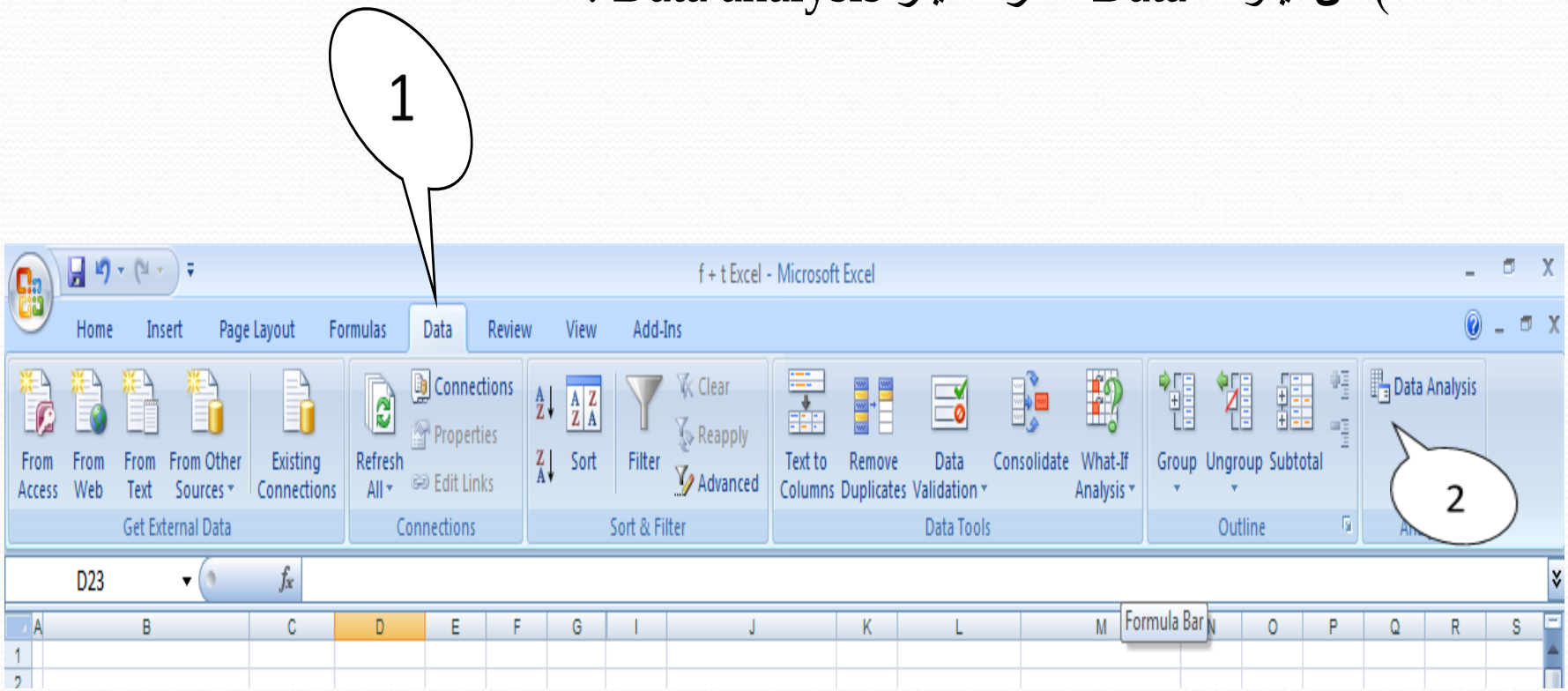


القيمة المعنوية لاختبار t تساوي (0.063) وبحكم ان هذه القيمة اقل بكثير من قيمة ألفا $\alpha = 0.05$ لذا فإنه يوجد فرق جوهري ملموس بين دقة طريقة التحليل الطيفية المطورة وبين دقة الطريقة التحليلية المرجعية (HPLC)

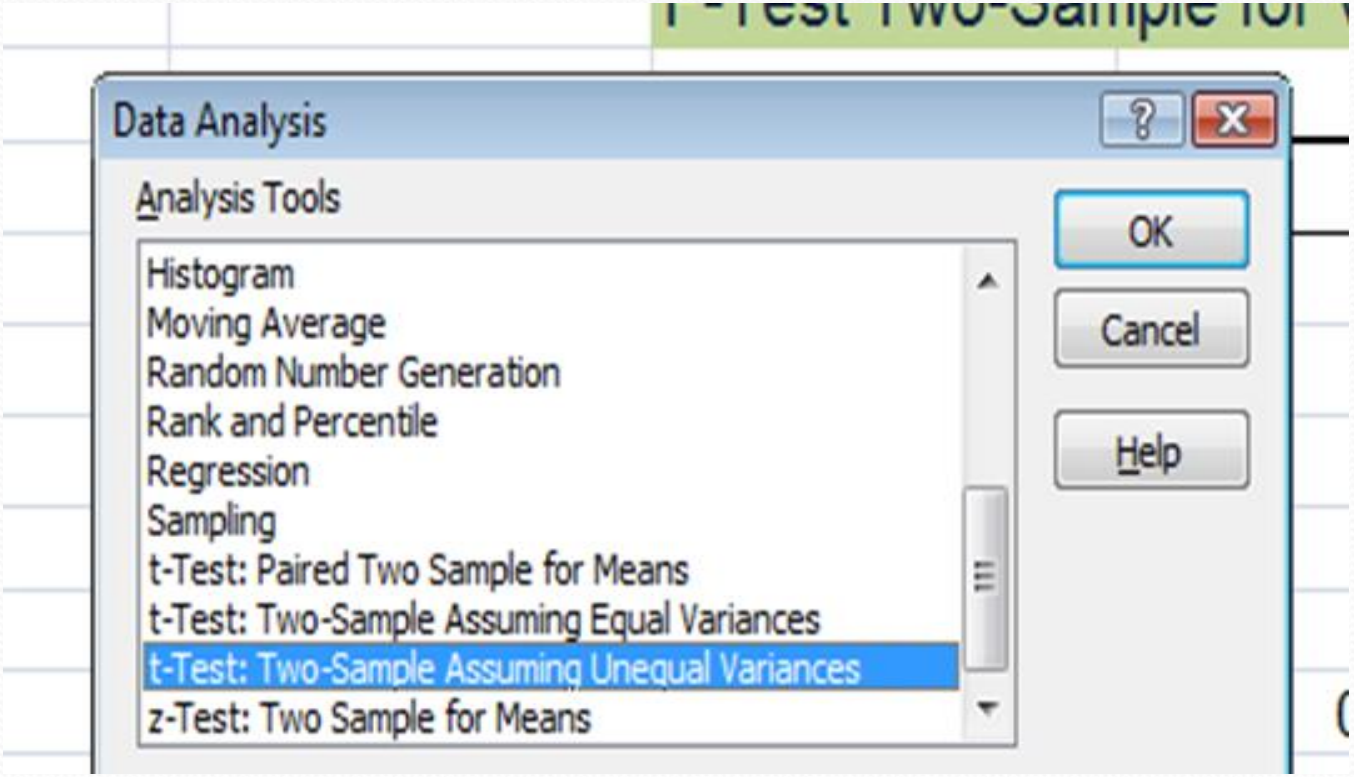
طريقة بديلة لحساب اختبار t-TEST

نظرا للمشاكل والصعوبات وعدم الوضوح في استخدام دالة (T.TEST) لذا نلجأ للطريقة البديلة وذلك بواسطة أيقونة تحليل البيانات (Data Analysis) التي نجدها تحت ايقونة البيانات (Data) على شريط الادوات (في حال وجودها في البرنامج):

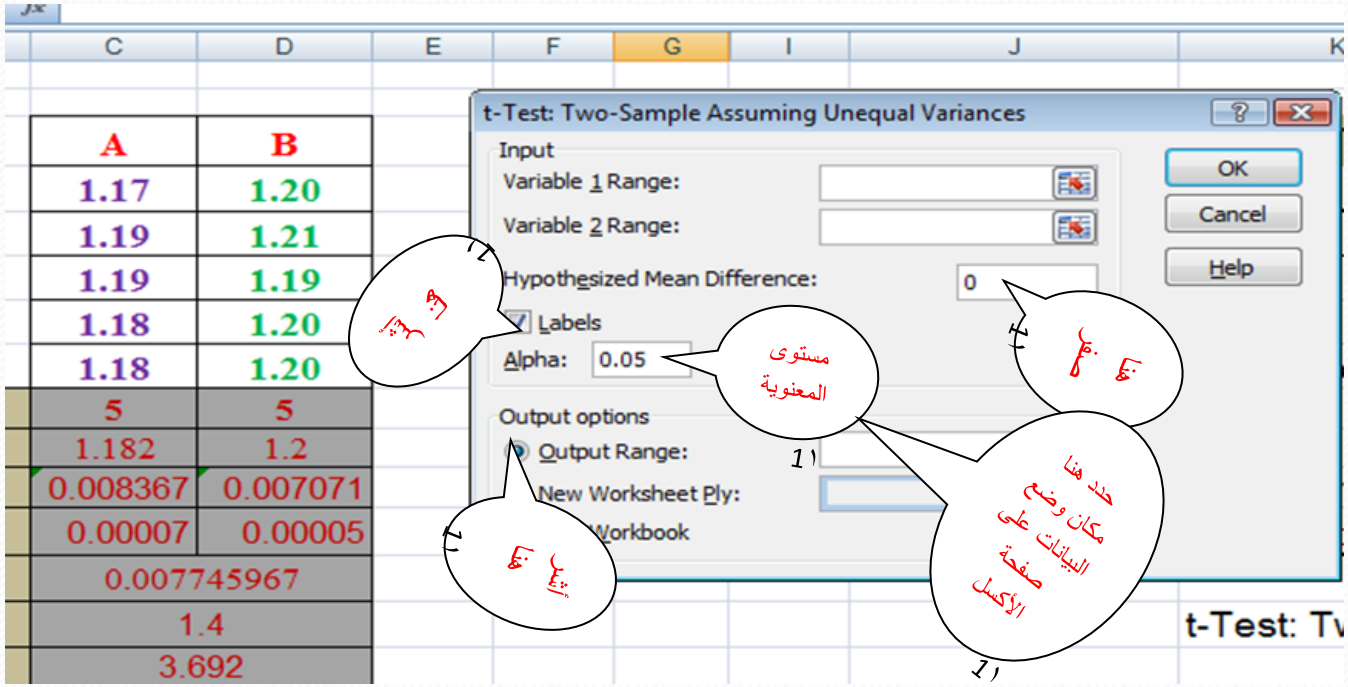
١-) من أيقونة Data أختر الخيار Data analysis :



٢-) يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحتوي على سلسلة من الدوال المختلفة نختار منها دالة اختبار t-test والتي تحمل الاسم (t-Test: Two-Sample)



٣-) بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يظهر لنا صندوق الحوار التالي حيث يتم إدخال بيانات الطريقة الاولى في الخلية التي تحمل اسم (Variable 1 Range) بينما بيانات الطريقة الثانية في الخلية التي باسم (Variable 2 Range) مع مراعاة تفعيل ايقونة العلامات Labels وكذلك جعل قيمة Alpha تساوي (0.05) وجعل قيمة الفرق الافتراضية بين المتوسطات تساوي (0). كما يطلب تحديد المكان الذي سوف يتم عرض النتائج عليه (Output Range) ويمكن ذلك باختيار اي خلية ملائمة.



٤-) وأخيرا بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يظهر جدول يحتوي على نتائج تطبيق اختبار t-Test حيث ليس فقط يعطي قيمته المحسوبة (t Stat) بل كذلك يعطي قيمة t الحرجة (t Critical) كالتالي:

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

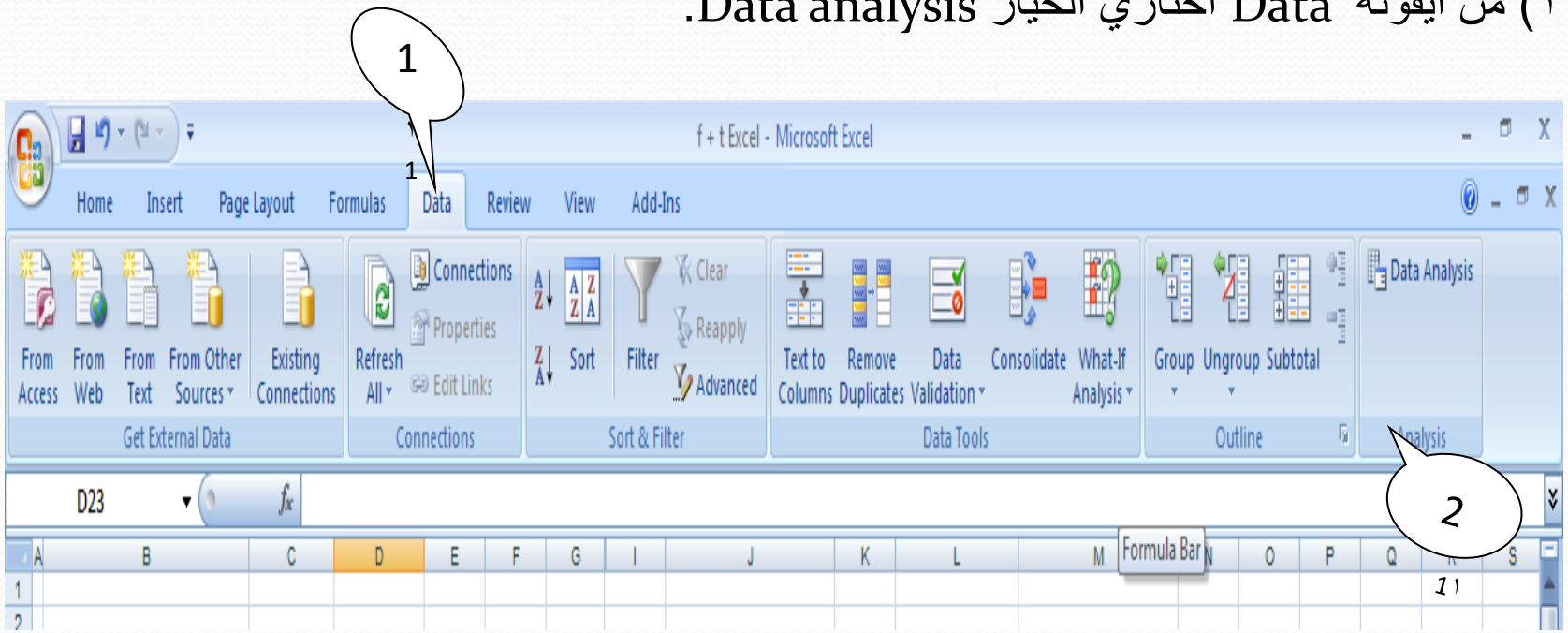
	B	*A*
Mean	1.2	1.182
Variance	5E-05	7E-05
Observations	5	5
Hypothesized Mean Dif	0	
df (درجة الحرية)	8	
t Stat (القيمة المحسوبة)	**3.674234614**	
P(T<=t) one-tail	0.003135531	
t Critical one-tail	1.859548033	
P(T<=t) two-tail (المعنوية أو الاحتمال المشاهد)	**0.006271062**	
t Critical two-tail (القيمة الجدولية)	**2.306004133**	

- **ملاحظة:** وهنا مرة أخرى نجد أن الافتراض الصفري لاختبار t-TEST مرفوض وأنه يوجد فرق جوهري بين الطريقة الطيفية المطورة وبين الطريقة المرجعية الكروماتوجرافية.

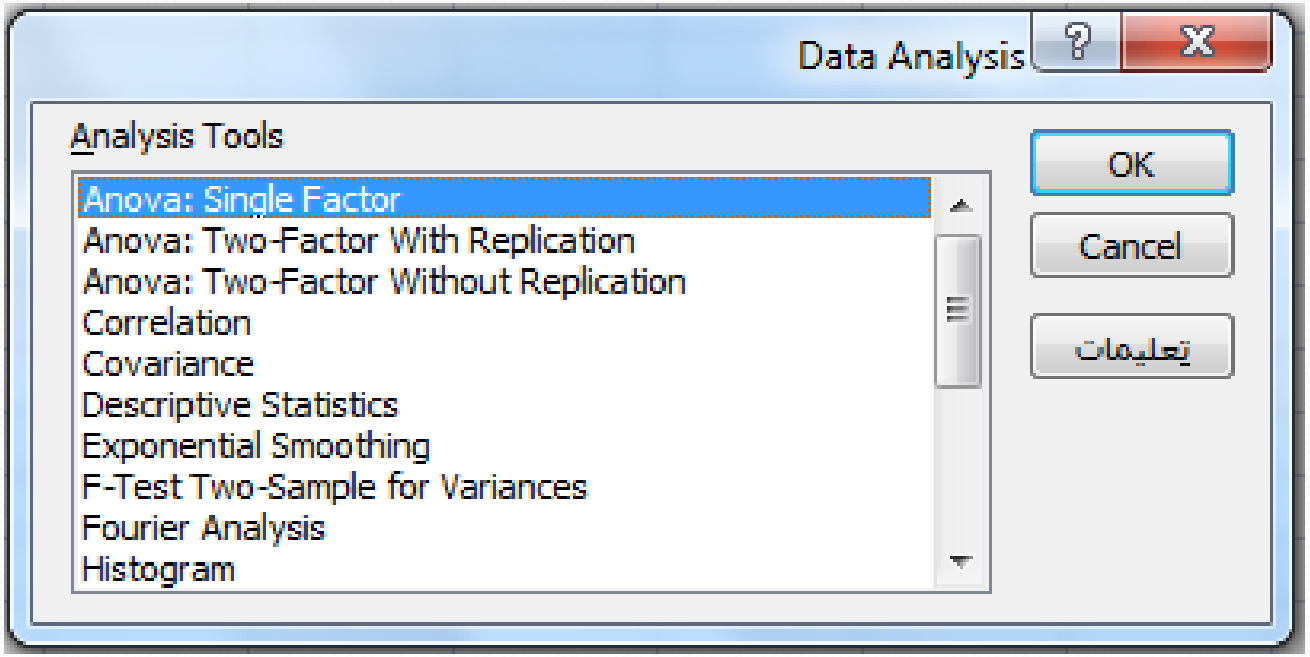
- **٤-) الاختبار الاحصائي ANOVA**

- وذلك بواسطة أيقونة تحليل البيانات (Data Analysis)التي نجدها تحت ايقونة البيانات (Data)على شريط الادوات (في حال وجودها في البرنامج):

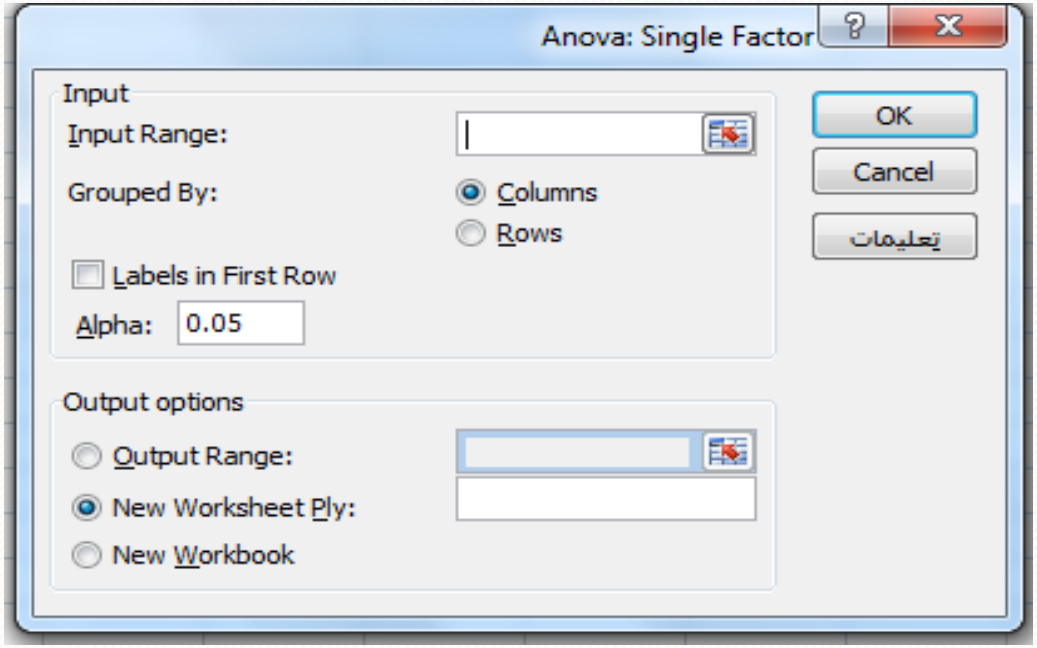
- ١) من أيقونة Data اختاري الخيار Data analysis:



٢) يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحتوي سلسلة من الدوال المختلفة نختار منها دالة اختبارt-test والتي تحمل الاسم (Anova: Single Factor)



- ٣) بعد النقر على أيقونة موافق (OK) يظهر لنا صندوق الحوار التالي حيث يتم إدخال بيانات الطريقة الأولى في الخلية التي تحمل اسم (Input Range) وذلك بعد تظليل واختيار جميع الأعمدة التي تحتوي على نتائج طرق التحليل المختلفة. وطريقة تجميع البيانات Grouped by نختار على شكل أعمدة (Columns) مع مراعاة **عدم** تفعيل ايقونة العلامات Labels وكذلك جعل قيمة Alpha تساوي (0.05) وجعل قيمة الفرق الافتراضية بين المتوسطات تساوي (0). كما يطلب تحديد المكان الذي سوف يتم عرض النتائج عليه وذلك باختيار (New Worksheet).



- **5-) حساب معادلة الانحدار الخطي ببرنامج الاكسل**
- سبق الحديث أن معادلة الانحدار الخطي linear regression equation تكتب بالصيغة العامة وفق الدالة التالية: $Y = m X + b$
- ونحتاج الآن أن نعرف كيف يوظف برنامج الاكسل لحساب قيمة الميل m وقيمة القاطع b بل وكذلك حساب قيمة معامل الارتباط r
- أولا: حساب قيمة الميل slope : m
- تتم عملية حساب ميل منحنى التعيير calibration graph بعد إدخال البيانات في الجدول الالكتروني عن طريق النقر علي أيقونة أو أمر دالة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) سوف يظهر لنا صندوق حوار لتحديد دالة إحصائية معينة لذا نختار دالة (SLOPE) وذلك بالنقر علي هذه الدالة مرتين متتابعتين وسوف يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحمل اسم (وسيطات الدالة) وهنا في الخلية التي تحمل اسم Known_y's يتم إدخال بيانات المتغير المقاس Y (المتغير غير المستقل dependent variable) وهو قيمة الإشارة المقاسة من الجهاز (مثل الامتصاصية أو شدة التيار الكهربائي مثلا). بينما في الخلية التي تحمل اسم Known_x's يتم فيها إدخال بيانات المتغير المستقل X (independent variable) وهو غالبا تركيز المادة المحللة.

- وبالنقر على ايقونة موافق (OK) تظهر قيمة الميل m المحسوبة.

- ثانيا: حساب قيمة القاطع intercept : b

- تتم عملية حساب قيمة قاطع ميل منحنى التعيير على محور الصادات بعد إدخال البيانات في الجدول الالكتروني عن طريق النقر على أيقونة أو أمر دالة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) سوف يظهر لنا صندوق حوار لتحديد دالة إحصائية معينة لذا نختار دالة الانحراف المعياري (INTERCEPT) وذلك بالنقر على هذه الدالة مرتين متتابعتين وسوف يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحمل اسم (وسيطات الدالة) وهنا في الخلية التي تحمل اسم Known_y's يتم إدخال بيانات المتغير المقاس Y بينما في الخلية التي تحمل اسم Known_x's يتم فيها إدخال بيانات المتغير المستقل X. وبالنقر على ايقونة موافق (OK) تظهر قيمة القاطع b المحسوبة.

- ثالثا: حساب قيمة معامل الارتباط correlation coefficient : r

- تتم عملية حساب قيمة معامل الارتباط (لتحديد مدى العلاقة الخطية) لمنحنى التعيير بعد إدخال البيانات في الجدول الالكتروني عن طريق النقر على أيقونة أو أمر دالة (f_x) وباختيار فئة (إحصاء) سوف يظهر صندوق حوار لتحديد دالة احصائية معينة لذا نختار دالة الانحراف المعياري (CORREL) وذلك بالنقر على هذه الدالة مرتين متتابعتين وسوف يظهر بعد ذلك صندوق حوار يحمل اسم (وسيطات الدالة) وهنا في الخلية التي تحمل اسم Array1 يتم ادخال بيانات المتغير المستقل X بينما في الخلية التي تحمل اسم Array2 يتم فيها ادخال بيانات المتغير المقاس Y . وبالنقر على ايقونة موافق (OK) تظهر قيمة معامل الارتباط r المحسوبة.

- **مثال:**
- لقياس تركيز أحد المبيدات الحشرية في المنتجات الزراعية وباستخدام أحد الطرق الطيفية تم قياس تراكيز متزايدة من المبيد لرسم المنحنى القياسي من النتائج التالية:

التركيز (ppm)	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
الامتصاص	0.116	0.281	0.567	0.880	1.08

- باستخدام برنامج الاكسل احسبي قيمة الميل والقاطع لمعادلة الانحدار الخطي لهذه القيم وكذلك احكمي على مدى العلاقة الخطية بين المتغير المستقل X والمتغير المقاس Y من حساب قيمة معامل الارتباط.

- **الحل:**

- قيمة الميل: $m = 0.109$
- قيمة القاطع: $b = 0.014$
- قيمة معامل الارتباط: $r = 0.998$

- **6-) رسم منحنى التعيير باستخدام برنامج الاكسل**

- فيما سبق تم حساب قيم حدود معادلة الانحدار الخطي (قيمة الميل وقيمة القاطع) باستخدام برنامج الاكسل ولكن في بعض الحالات يهمنا كذلك أن نرسم افضل خط يمر بنقاط منحنى التعيير وهذا يتم كالتالي:

- ١-) بعد ادخال بيانات قيمة المتغير المستقل X وقيمة المتغير المقاس Y على ورقة العمل (work sheet) يتم من على شريط الادوات النقر على ايقونة إدراج (Insert) ومن ثم يتم اختيار ايقونة (مخططات مبعثر) ثم اختيار (مبعثر بعلامات فقط) يظهر على سطح ورقة العمل مخطط شكل منحنى التعيير.

- ٢-) بعد توجيه مؤشر السهم إلى التماس مع إحدى نقاط منحنى التعيير والنقر على إحدى هذه النقاط يتم تفعيل هذه النقاط (تصبح كل نقطة موجودة داخل مربع صغير) ثم بعد ذلك وبالنقر على الزر الايمن للماوس (مع مراعاة أن يكون مؤشر السهم ما زال ملتصقا بإحدى نقاط منحنى التعيير) يظهر صندوق حواري مستطيل نختار منه أيقونة (إضافة خط اتجاه) حيث يظهر صندوق حواري كبير يحمل عنوان: تنسيق خط الاتجاه وهنا نختار من خيارات خط الاتجاه النوع (خطي) واخيرا بالنقر على ايقونة اغلاق (close) يظهر على سطح ورقة العمل شكل مخطط منحنى التعيير ومبين عليه الآن افضل خط يمر بنقاط ذلك المنحنى.

- **تمرين:**
- كمية عنصر الكروم في إحدى العينات الصناعية قدرت بواسطة تقنية الامتصاص الذري اللهبي والتي أعطت النتائج التالية:

التركيز (ng/mL)	60	45	30	15	0.0
الامتصاص	0.562	0.496	0.437	0.377	0.311

- باستخدام برنامج الاكسل احسبي قيمة الميل والقاطع ومعامل الارتباط لمعادلة الانحدار الخطي وكذلك ارسمي شكل مخطط منحنى التعيير.