

مقرر ٦٥٣ كيم

تقييم البيانات التحليلية وضمان الجودة العلمية

Evaluating Analytical Data and Quality Assurance

• المراجع:

- 1-) "Statistics for Analytical Chemistry", J.C. Miller.
- 2-) " Analytical Chemistry", R. Kellner.
- 3-) "Quality in the Analytical Chemistry Laboratory", E. Prichard.

• توزيع الدرجات:

- Midterm Exam (30)
- Oral Presentation (10)
- Writing essays and homework (20)
- Final exam (40)

Semester Outline Schedule

| Topic | Week |
|--|------|
| Introduction to statistical for chemical analysis | 1 |
| The nature and origin of errors. | 2 |
| Confidence limits | 3 |
| Application of statistical tests. | 4-6 |
| Calibration and Standardization of analytical methods | 7-8 |
| Standard addition method and Internal standard method | 9 |
| Characteristics of analytical performance | 10 |
| Quality Assurance: validation and Accreditation | 11 |
| Application of Excel programme for statistical evaluation of analytical data | 12 |

متطلبات مقرر ٦٥٣ كيم

أولاً: إلقاء محاضرة علمية مصغرة presentation (لمدة ٢٠-٣٠ دقيقة)

(١-) الاختبار الإحصائي اختبار مربع كاي The Chi square test

(٢-) استخدام برنامج SPSS لإجراء المعالجة الإحصائية للبيانات التحليلية الكيميائية

(٣-) مبادئ تصميم التجارب العلمية:

principles of experimental designs (factorial or simplex optimization)

ثانيا: تقديم بحث/ تقرير مكتوب report (في حدود ١٠-٢٠ صفحة)

(١- ضمان جودة التحليل الكيميائي باستخدام مفهوم:

Good Laboratory Practice (GLP)

(٢- شهادة الاعتماد ISO/17025 الخاصة بكفاءة وجودة مختبرات التحليل العلمية

• ISO/ 17025 Competence of testing and calibration laboratories

(٣- مفهوم chemometrics (وخصوصا Multivariate approach)

الإحصاء والكيمياء (أهمية الإحصاء في الكيمياء)

كما هو معلوم أغلب عمل المحلل الكيميائي هو الحصول على معلومات كمية quantitative data مثلا كم هو تركيز عنصر الكالسيوم في عينة من الحليب.

عند استخدام طريقة تحليل كيميائية تقليدية (مثل معايير التعقيد) أو طريقة تحليل آلي (مثل تقنية الانبعاث الطيفي الذري AES) سوف نجيب على التساؤل السابق بإعطاء:

نتائج results أو بيانات/ معلومات data على شكل معلومة رقمية مثلا:
عينة الحليب تحتوي على 80 ppm من عنصر Ca

الخطوة التالية

- بعد الحصول على نتائج التحليل الكمي نحتاج الآن إلى تقييم **evaluate** المعلومات والنتائج المتحصل عليها من التجارب التالية في المحورين التاليين:
 - **المحور الأول: مصدقية النتائج accuracy**
 - بمعنى إلى أي حد/ درجة نحن متأكدين من أن التجربة التحليلية المنفذة أعطتنا قيمة مقاسة measured value قريبة من القيمة الحقيقية true value ؟
 - هل هذه العبارة صحيحة $measured\ value = true\ value$
 - **المحور الثاني: صحة الطريقة validity**
 - بمعنى إلى أي درجة نحن متأكدين من أن القيمة أو النتيجة المتحصل عليها هي نفسها (أو تكون مختلفة) عن القيمة المتحصل عليها لنفس العينة حلت بواسطة جهاز/ مختبر/ فني/ زمن آخر
 - هل هذه العبارة صحيحة $measured\ value\ 1 = measured\ value\ 2$

● هذا المحور الثاني مهم في الأمور التالية:

● (١-) مجال القوانين والتشريعات الدولية المنظمة لوجود أو عدم وجود مواد كيميائية في عينة ما لأن المعلومات أو البيانات من مختبرات متعددة ينبغي أن تقارن وان تقيم.

● (٢-) للحكم على صحة طريقة أو منهجية تحليلية معينة validity of analytical methodology بمعنى كيفية التأكد من أن طريقة تحليلية مطورة developed لقياس تركيز هرمون النمو في الدم هي طريقة صحيحة valid عند مقارنتها بطريقة علمية مرجعية وقياسية reference method

ما هي أسباب الشك

- ما هي الأسباب للاحتمالية أن أي من مصداقية أو صحة الطريقة التحليلية يوجد بها شك في دقتها uncertainty (لماذا لا نعتمد مباشرة أن تركيز الكالسيوم في عينة الحليب هو 80 ppm ولا نتشكك في صحة هذه القيمة والنتيجة العلمية)
- المبرر والدافع لذلك
- يرجع ذلك إلى أن أي طريقة تحليل كيميائية لا يمكن أو يستحيل أن تخلو من أي مصدر للخطأ errors فحتى إذا تخلصت الطريقة من ما يسمى بالأخطاء النظامية في طبيعة الطريقة أو الجهاز أو طريقة التنفيذ فإن الطريقة لا يمكن ان تخلو تماما مما يسمى بالأخطاء العشوائية غير معروفة المصدر وبالتالي لا يمكن تلافيها.
- لذا فإن وجود هذه الأخطاء في أي تحليل كيميائي يلقي بظلال من الشك في مصداقية accuracy ودقة precision وكذلك صحة validity الطريقة ولهذا نحتاج أن ندرس تقييم هذه الأخطاء ونقدر هل هي صغيرة وهامشية يمكن إهمالها وتجاهلها أم أنها كبيرة ومؤثرة وبالتالي تتسبب في التأثير على مصداقية النتائج المتحصل عليها.

طريقة الحل (للحكم على جودة النتائج)

- إذا كان هنالك شك في النتائج فالحل المنطقي والبسيط أن نعيد تكرار التجربة أكثر من مرة ومن ثم نقارن النتائج المتحصل عليها من تحليل الحليب على سبيل المثال:
80 ppm, 81 ppm, 81 ppm, 79 ppm,
- ومن الواضح أنه نتيجة لوجود عدد من القيم فيمكن أن نعالج هذه القيم إحصائياً وعن طريق توظيف واستخدام مفاهيم وقوانين علم الإحصاء نستطيع (كما سيتضح لاحقاً خلال هذا المقرر) الحكم الدقيق هل توجد أخطاء في التجربة أو لا ومن ثم التمكن من الحكم على مصدقية ودقة وصحة الطريقة والنتائج التحليلية.
- **مفتاح الحل:** هو تكرار التجربة أكثر من مرة وأحياناً لعدة عينات ومن التقييم والمعالجة الإحصائية (عنوان هذه المقرر) نحكم هل هناك خطأ في التجربة وهل طريقة التحليل الجديدة مختلفة عن الطريقة المرجعية.
- باختصار المطلوب إجراء **اختبارات إحصائية statistical test** للحكم على النتائج والبيانات التحليلية المتحصل عليها.

أنواع الأخطاء في التحليل الكمي Types of Errors

- سبق وأن أشرنا بأن المعالجة الإحصائية لبيانات التجارب العلمية التحليلية تساعد على الحكم على مدى دقة ومصداقية النتائج العلمية المتحصل عليها ومن ثم مدى إمكانية اعتمادنا عليها (مثل نتائج التحاليل في المختبرات الطبية ومدى ثقة الطبيب في استخدامها لتشخيص المرض ومتابعة علاجه)
- كذلك سبق الإشارة إلى أن تجربة علمية أو نتائج تحليلية يصعب أن تخلو من أي شكل من أشكال الأخطاء.

- وإجمالاً التحاليل الكيميائية تتأثر بشكل أساسي بثلاثة أنواع من الأخطاء هي:

الأخطاء العشوائية

الأخطاء المنتظمة

الأخطاء الفادحة

أولاً: الأخطاء الفادحة gross errors

- وهي أخطاء فاحشة وواضحة وكبيرة

- وهي تحدث نادراً وبصورة غير متكررة

- وبسبب فداحة هذه الأخطاء فهي تؤثر كثيراً على البيانات مما يجعلها غير مقبولة وبهذا تهمل تماماً.

- وبسبب فداحة هذه الأخطاء فإنه يمكن اكتشاف هذه النوع من الأخطاء بسهولة.

مثال: لو تم تحليل عينة دم رجل وجاءت النتائج بأنه حامل

- لو تم تحليل محتوى حبة تمر من عنصر السيلينيوم Se ووجد أنه 0.5 g بدلا 5 mg

ثانيا: الأخطاء المنتظمة systemic errors

- وهي كذلك تعرف بالأخطاء المحددة determinate errors (لأنه يمكن تحديدها ومعرفة سببها ومقدارها) وهذا النوع من الأخطاء هو الذي يسبب اختلاف القيمة المقاسة عن القيمة الحقيقية (يجعل متوسط قراءات معينة يختلف عن القيمة الحقيقية).
- خصائص هذا النوع من الأخطاء:
 - هذا النوع من الأخطاء يكون دائما في اتجاه واحد عندما نكرر التجربة حيث أنها تتسبب في إعطاء قيم إما عالية (+ve) دائما أو منخفضة (-ve) دائما. ولهذا يسمى هذا النوع من الأخطاء أيضا بأنها أحادية الاتجاه unidirectional.
 - هذا النوع من الأخطاء يؤثر علي المصدقية accuracy
 - في الغالب قيمتها ثابتة تقريبا ولا تختلف بشكل كبير وحاد

مصادر الأخطاء المنتظمة

- كما يتضح من إسم الأخطاء المنتظمة أن لها صفة (تكرارية الحدوث) وكأنها أمر (منتظم) الحصول والتكرار ومرجع ذلك أن لها أسباب ومصادر تؤدي إلى حصولها.
- في الواقع توجد عدة احتمالات لوقوع هذه الأخطاء ولهذا يمكن تقسيمها إلى الأنواع التالية:
- **١- أخطاء آلية instrumental errors**
- وهي ناتجة عن عطل في الأجهزة أو الأدوات العلمية المستخدمة في التجربة وقد يكون ذلك خلل أصلي عند صناعة الأجهزة/ الأدوات أو ناتجة من عدم معايرة الأجهزة وإعادة ضبطها.
- مثلا في المعايرات الحجمية السحاحة أو الدورق القياسي قد يكون تصنيعه خاطئ فيعطي دائما (وبالتالي خطأ متكرر ومنتظم) حجم أكبر من المسجل عليه.
- كذلك الأجهزة العلمية الآلية أو الأجهزة الالكترونية قد يكون بها خلل أو عطل أو تتأثر بارتفاع الحرارة وبهذا تعطي قراءات خاطئة (+ve أو -ve)

٢- أخطاء الطريقة method errors

- مصدر هذا النوع من الأخطاء أن الطريقة التحليلية المتبعة تعاني من خطأ منهجي وأصلي فيها.

فمثلا الطريقة القائمة على تفاعل كيميائي معين مثل معايرات الترسيب قد تكون تتطلب قيمة حمضية pH معينة (مثلا طريقة موهر تشترط pH 7-10) وعندما لا يتم ضبط الحمضية بدقة قد لا يكتمل تفاعل الترسيب أو يكون بطيء. ولهذا نقع في خطأ في اتجاه سلبي (-ve) دائما لأن المادة المحللة لم يكتمل تفاعلها بمعنى أننا قدرنا جزء منها فقط (تركيز ناقص).

مثال آخر في تقنية الامتصاص الطيفي قد توجد شوائب أو مركبات أخرى تمتص عند طول الموجه λ_{max} وهذا ينشأ عنه ظاهرة التداخل interference مما يتسبب في قياس المادة المحللة بأعلى من تركيزها الأصلي (خطأ في اتجاه ايجابي +ve) لأننا نقيس الشوائب والمواد المتداخلة وكأنها المادة المحللة قيد الدراسة.

- إجمالاً هذا النوع من الأخطاء هو أصعب وأخطر أنواع الأخطاء في التحليل والسبب في ذلك انه في بعض الأحيان يصعب الكشف عن وجوده ومن ثم الانتباه له لتلافيه.

٣- أخطاء التشغيل operative errors

- من المناسب الإشارة إلى أن هذا النوع من الأخطاء أحيانا تدعى بالأخطاء الشخصية **personal errors** وذلك لأننا نجد في العديد من التحاليل الكيميائية يتم إجراء أخذ قياسات وقرارات أو اتخاذ أحكام شخصية من قبل المحلل analyst الكيميائي.
- مثل تقرير أنه قد تم بالفعل تغير لون الدليل البصري عند نقطة النهاية في معايرات الأحماض والقواعد. وعليه لو كان المحلل الكيميائي مصاب بمشكلة عمى الألوان فقد يقع في خطأ شخصي يتمثل في عدم تحديده الدقيق لحجم المحلول الكاشف عند نقطة النهاية فقد يزيد كمية إضافية منه حتى يبدأ يستشعر تغير اللون. كذلك بعض الأشخاص يقيس كمية الكاشف في السحاحة بصورة زائدة أو ناقصة أو لا يحسن أخذ قراءة مؤشر إبرة الميزان أو يكون بطيء في حركة يده فيستخدم كميات زائدة من المحلول الكاشف قبل إغلاق السحاحة.
- أما الأخطاء التشغيلية فقد تحدث أثناء عمل وتأدية عملية التحليل ومن أمثلة ذلك الخطأ عند وزن المواد والكواشف الكيميائية أو إذابتها أو إجراء المعايرة بالسحاحة أو إجراء تفاعلات إنتاج المركبات الملونة في طرق التحليل الطيفي أو أخذ القراءات والقياسات من الأجهزة العلمية (البعض يخطأ في التفريق بين الرقم 0 والرقم 5) أو إجراء الحسابات الرياضية.

التخلص أو تقليل مشكلة الأخطاء المنتظمة

- الكثير من هذه الأخطاء المنتظمة يمكن تجنبه لوجودها واكتشافها (ولهذا سميت أخطاء محددة) وغالبا ما يمكن التخلص منها أو تقليل أثرها ويتم ذلك كالتالي:
- يمكن التخلص من الأخطاء الآلية عند طريق الصيانة المستمرة للأجهزة التحليلية وبمعايرة calibration الأدوات والأجهزة العلمية المستخدمة (مثل المعايرة الدورية لجهاز pH meter)
- أخطاء الطريقة يمكن التخلص منها أو تقليلها بالفحص الدقيق لكل خطوة من خطوات التجارب العلمية كما ينصح باستخدام مبدأ المحلول الخالي blank solution أو طرق الفصل للتخلص من الشوائب والمتداخلات.
- أما أخطاء التشغيل والأخطاء الشخصية فغالبا يمكن التغلب عليها بالممارسة والمران واكتساب الخبرة مع تحلي المحلل الكيميائي بالحرص والدقة في تنفيذ الأعمال وإجراء التجارب.

ثالثا: الأخطاء العشوائية random errors

- وهي أخطاء مستقلة عما سبق وهي أخطاء بالجملة لها الخصائص التالية:
- أخطاء ترافق جميع القياسات والتحليل الكيمائية ويصعب جدا التخلص منها بشكل تام.
- تنتج عن عوامل وأسباب كثيرة غير متحكم بها كما يصعب تحديد هذه الأسباب ولذا يعرف هذا النوع باسم الأخطاء غير المحددة indeterminate لأنه يصعب في الغالب تحديد مصدرها.
- سميت أخطاء عشوائية لأنها في جميع الاتجاهات (ليست أحادية الاتجاه) فكثيرا ما تعطي قيم متذبذبة (+ve و -ve معا) قيم زائدة أو قيم منخفضة.
- يؤثر هذا النوع من الأخطاء على دقة precision وتكرارية reproducibility النتائج التحليلية.

● مصدرها

- الأخطاء العشوائية هي محصلة لمجموعة من الأخطاء الصغيرة (مثلا تشوش الجهاز، تغير درجة الحرارة، تغير شدة التيار الكهربائي للجهاز، دقة إجراء عملية المعايرة أو إرهاق وعدم تركيز طفيف من الباحث... الخ) التي بمجموعها وتداخلها مع بعضها البعض ينتج تأثير تراكمي يحرف النتائج المقاسة حول متوسط القيم سلباً أو إيجاباً.

● تحديدها والكشف عنها

- كما ذكر سابقا فإن التعرف علي مصدرها والكشف عن سببها أمر صعب ولكن وبحكم أن تذبذبها أو انحرافها حول متوسط القيم يتبع التوزيع العشوائي للقيم الإحصائية فلهذا يمكن دراستها باستخدام مبادئ علم الإحصاء.
- بمعنى أنه وبالرغم أنه لا يمكن التخلص التام منها إلا أننا يمكننا أن نحكم هل قيمة ومقدار هذه الأخطاء العشوائية كبير وغير محتمل (وبالتالي يتم إلغاء ورفض النتائج) أو أن مقدار هذه الأخطاء العشوائية صغير وهامشي ويمكن تجاهلها وقبولها كما هي.

مفهوم الدقة والمصداقية

Precision and Accuracy

- سبق أن ذكرنا بأن الأخطاء المنتظمة تؤثر على مصداقية النتائج التحليلية بينما الأخطاء العشوائية تؤثر على دقة تلك النتائج فما المقصود بهذه المصطلحات مع أنها في الاستخدام العادي للغة (العربية والانجليزية على حد سواء) توحي بمعاني متقاربة ومترادفة.

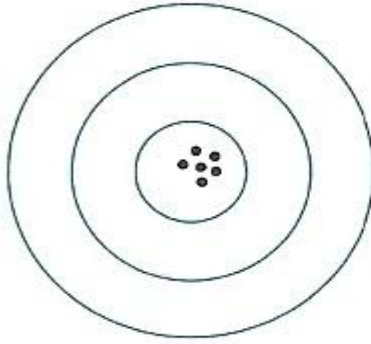
● المصداقية Accuracy

- يقصد بها مدى قرب القراءات المقاسة (أو متوسط القراءات في الواقع) measured values من القيمة الحقيقية true value (أو القيمة المقبولة accepted)
- أو بمعنى آخر هي مقياس لصغر قيمة الخطأ عند مقارنة القيمتين السابقتين وكلما صغر هذا الخطأ دل على مصداقية القراءات.
- وفي الواقع الأخطاء المنتظمة تؤثر على المصداقية وتتسبب في انحراف الجهاز الآلي أو الطريقة التحليلية أو المحلل الكيميائي من تقدير القيمة الحقيقية.

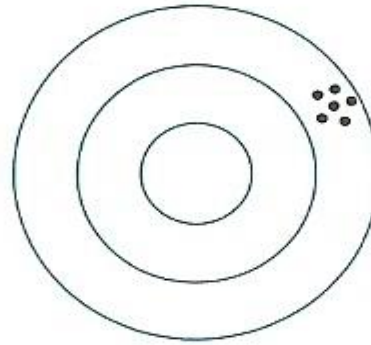
● الدقة Precision

- تقيس مدى تقارب القراءات المقاسة من بعضها البعض بغض النظر عن قربها أو بعدها عن القيمة الحقيقية.
- بمعنى آخر نحن نقيس مدى تكرارية الطريقة reproducibility والأخطاء العشوائية تؤثر على تكرارية القراءات والنتائج وبالتالي تؤثر على الدقة وهذا يظهر في تذبذب القراءات بشكل طفيف إيجاباً وسلباً حول متوسط القيم المقاسة.
- إذا كان الفرق والتذبذب بين القيم صغيراً دل على الدقة العالية للنتائج.

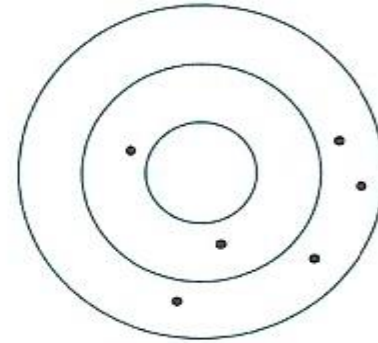
- وحتى نفهم العلاقة (أو الفرق) بين الدقة والمصداقية يلاحظ المثال التالي عن لعبة الرماية



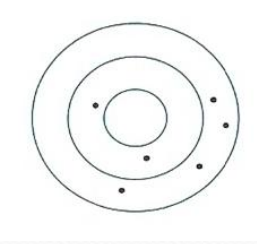
3



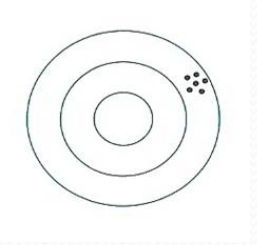
2



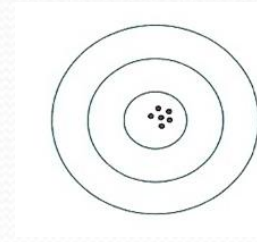
1



- (-١) مصداقية منخفضة، دقة منخفضة
- رجل مبتدئ/ هاوي
- يوجد خطأ منهجي وأخطاء عشوائية كبيرة



- (-٢) دقة عالية لكن مع مصداقية منخفضة
- رجل أحول (أو البندقية غير موزونة)
- يوجد خطأ منهجي



- (-٣) دقة عالية ومصداقية عالية
- رجل محترف
- اخطاء عشوائية ضئيلة جدا

طرق التعبير عن المصداقية

Ways of expressing accuracy

- سبق وأن ذكرنا أن المصداقية كمصطلح علمي تشير إلى مدى قرب القياسات والقراءات من القيمة الحقيقية وأن هذه المصداقية تتأثر كثيرا بالأخطاء المنتظمة والتي تحرف القراءات المقاسة عن القيمة الحقيقية.

- توجد عدة طرق للحكم evaluation وللتعبير expression عن مدى مصداقية نتائج أو قياسات تحليلية معينة ومن هذه الطرق:

الخطأ المطلق absolute error

- وهو عبارة عن الفرق بين القيمة الحقيقية true value والقيمة المقاسة measured value بغض عن الإشارة (له نفس وحدات القياسات):

- $| \text{القيمة الحقيقية} - \text{القيمة المقاسة} | = \text{الخطأ المطلق}$

$$E = | X_i - \mu | \quad \bullet$$

- مع ملاحظة إذا كان هناك عدة قياسات وقراءات يؤخذ المتوسط \bar{X} بدلا من X_i

● وبالتأكيد كلما صغرت قيمة الخطأ المطلق (تكون قيمته قريبة من الصفر)

● $|\bar{X} - \mu| \approx 0$ دل ذلك على المصدقية العالية للنتائج المقاسة وبالتالي سلامتها من الأخطاء المنتظمة.

● لكن الإشكال عندما نريد أن نقارن بين طريقتين مختلفتين فإن الرقم المجرّد للخطأ المطلق قد لا يكون كافياً بحد ذاته:

● مثلاً أيهما أفضل الخطأ المطلق $E_A = 0.2$ للقياسات $(X_i = 10.2, \mu = 10)$ أما الخطأ المطلق $E_B = 0.5$ للقياسات $(X_i = 100.5, \mu = 100)$

● قد تكون الإجابة المستعجلة (والمضللة) أن الطريقة A أفضل من الطريقة B وذلك لأن الخطأ المطلق $E_A = 0.2$ أصغر من الخطأ المطلق $E_B = 0.5$

● ولكن هذا الحكم على مصداقية الطريقتين A و B غير سليم ولهذا نحتاج طريقة بديلة للحكم على المصدقية هي:

● الخطأ النسبي relative error

● وهو قيمة الخطأ المطلق نسبة إلى القيمة الحقيقية معبرا عنها بالنسبة المئوية. وهذه الطريقة ولا شك أكثر فائدة وأكثر دقة في الحكم على المصدقية من طريقة الخطأ المطلق:

$$● \quad | \text{الخطأ المطلق} | / \text{القيمة الحقيقية} \times 100 = \text{الخطأ النسبي}$$

$$● \quad E_r = | \bar{X} - \mu | / \mu \cdot 100$$

● وبالرجوع للمثال السابق نحسب الخطأ النسبي للطريقتين A و B فتصبح:

$$● \quad \text{Method A: } E_r = | 10.2 - 10 | / 10 \cdot 100 = 2\%$$

$$● \quad \text{Method B: } E_r = | 100.5 - 100 | / 100 \cdot 100 = 0.5\%$$

● وبهذا يتضح أن الطريقة B أكثر مصداقية من الطريقة A عندما استخدمنا طريقة الخطأ النسبي في الحكم على المصدقية بينما نتائج استخدام الخطأ المطلق كانت **مضللة** misleading عند مقارنة المصدقية للطريقتين.

● **ملحوظة:** القيم المقبولة للخطأ النسبي أن تكون أقل من 5% (مصدقية مقبولة)

● إذا كانت قيمة الخطأ النسبي أقل من 2% فالطريقة (النتائج) ذات مصداقية عالية.

● طريقة الجزء من ألف (ppt) part per thousand

- يمكن أن يعبر عن الخطأ النسبي E_r بوحدات أخرى غير النسبة المئوية فمثلا وحدات الجزء من الالف تمثل التجربة التحليلية أو النتائج العلمية ذات المصدقية العالية مثل 1% وهذا يعني ان نسبة الخطأ هي: واحد في المائة

● نسبة الخطأ هذه هي نفسها لو عبر عنها بأنها: عشرة في الالف

● وعليه يمكن حساب طريقة الجزء من الالف من القانون التالي:

$$\bullet \text{ ppt} = \left| \bar{x} - \mu \right| / \mu \cdot 1000$$

● أو يمكن حسابها بكل بساطة من القانون التالي:

$$\bullet \text{ ppt} = E_r \times 10$$

● طريقة الاسترجاع (الاسترداد) recovery

- من الطرق البديلة للحكم والتعبير عن مصداقية الطريقة التحليلية أو النتائج العلمية هي طريقة الاسترجاع (وأحيانا تسمى المصدقية النسبية relative accuracy) حيث نحصل عليها بكل بساطة من حاصل قسمة القيمة المقاسة على القيمة الحقيقية (القيمة المعلومة التي تضاف مثلا للمحلول الخالي) ونضرب الناتج في 100

- $100 \times \frac{\text{القيمة الحقيقية/القيمة المقاسة}}{\text{القيمة الحقيقية}} = \text{\% الاسترجاع}$

- $\text{Recovery \%} = \bar{X} / \mu . 100$

● ملحوظة:

- القيم المقبولة للاسترجاع يجب أن تكون في المدى % 98-102

● مثال توضيحي:

● عينة لبلازما الدم تحتوي على 200 mg/L من عنصر الصوديوم حلت بإحدى الطرق

الطيفية فوجد أن متوسط تراكيز الصوديوم هو $\bar{x} = 197 \text{ mg/L}$

● احكمي على مدى مصداقية النتائج التحليلية السابقة عن طريق حساب الخطأ المطلق

والخطأ النسبي والجزء من الألف والاسترجاع

● الحل:

$$E = |\bar{X} - \mu| = |197 - 200| = 3$$

● الخطأ المطلق

$$E_r = |\bar{x} - \mu| / \mu \cdot 100 = 3/200 \times 100 = 1.5\%$$

● الخطأ النسبي

$$\text{ppt} = E_r \times 10 = 1.5 \times 10 = 15 \text{ ppt}$$

● الجزء من الألف

$$\text{Recovery \%} = \bar{x} / \mu \cdot 100 = 197/200 \times 100 = 98.5\%$$

● الاسترجاع

طرق التعبير عن الدقة

Ways of expressing precision

- دقة الطريقة التحليلية تعبر عن مدى قرب القراءات من بعضها البعض عندما تتم هذه القراءات في نفس الظروف وتوجد عدة طرق للتعبير عن الدقة يجمعها أننا في الأصل نعمل عدة قياسات متكررة لنفس الكمية أو العينة ولهذا نستخدم مفاهيم الإحصاء الأساسية للحكم على مدى انتشار وتوزيع القيم والنتائج (تشتتها).
- لمقارنة القيم مع بعضها البعض وبالتالي الحكم على الدقة نستخدم:
- **المتوسط mean :**
- مجموع القراءات مقسوم على عددها:
- $\bar{x} = \sum X_i / n$ = المتوسط / عدد القراءات
- ملاحظة:
- قيمة المتوسط بحد ذاتها قد لا تفيد كثيرا

- الأفضل استخدام المدى **range** فهو يعطي مؤشر أقوى لانتشار وتشتت القيم وبعدها عن بعضها البعض
- المدى = أعلى قيمة - أقل قيمة

$$\text{Range} = X_{\max} - X_{\min}$$

● مثلاً:

- القراءات : 2, 6, 10 متوسطها: 6 (بالرغم من تباعدها وتشتتها الواضح)
- القراءات : 5, 6, 7 متوسطها: 6 (بالرغم من تقاربها الشديد)
- وهذا المثال السابق يبين بشكل واضح ان المتوسط كقيمة مجردة لا تكفي للحكم على الدقة بينما لو تم استخدام المدى:
- القراءات : 2, 6, 10 مداها: $\text{range} = 10 - 2 = 8$ (قيم متشتتة)
- القراءات : 5, 6, 7 مداها: $\text{range} = 7 - 5 = 2$ (قيم متقاربة)

● الانحراف المعياري standard deviation

- وهي من أهم الطرق المستخدمة التي يستخدمها العلماء والإحصائيين لقياس الدقة وذلك باستخدام المعادلة المعروفة:

$$s = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / N - 1} \quad \bullet$$

- حيث N عدد القراءات، \bar{X} المتوسط، X_i القراءات المفردة
- لياحظ أن الحد $N - 1$ يدعى درجة الحرية degree of freedom
- مثال:

- أعيد تكرار طريقة تحليلية طيفية لتقدير الحديد ست مرات ووجد أنها تعطي القيم التالية أدناه،
أحسبي الانحراف المعياري لها:

● 19.4 (ppm) 19.5 19.6 19.8 20.1 20.3

• الحل:

$$s = 0.35$$

• لاحظي:

- (-1) قيمة الانحراف المعياري السابقة صغيرة 0.35 مما يوشر أن القيم والقراءات التحليلية السابقة متقاربة وهذا يدل على أن دقة الطريقة التحليلية عالية وبالتالي هي خالية من الأخطاء العشوائية الكبيرة.
- (-2) المتوسط والانحراف المعياري يأخذ نفس وحدات units القراءات (مثلا M, ppm, mL, mg)
- (-3) مربع الانحراف المعياري s^2 يدعي التباين variance وهي وحدة إحصائية هامة سوف نستخدمها لاحقا (في اختبار F).

الانحراف المعياري النسبي

relative standard deviation (RSD%)

سبق أن ذكرنا ان صغر قيمة الانحراف المعياري يدل على دقة النتائج التحليلية وتقارب القراءات والقياسات من بعضها البعض، لكن توجد مشكلة في حال أردنا أن نقارن دقة طريقتين مختلفتين من خلال مقارنة الانحراف المعياري لكلا منها فأحيانا تكون النتائج مضللة misleading كما سبق توضيحه.

إن طريقة الانحراف المعياري النسبي هي حاليا أفضل وأدق الطرق الإحصائية للحكم على مدى دقة نتائج التحليل الكيميائي كما أنها تعطي مؤشر عالي على تكرارية reproducibility النتائج والقراءات العلمية وهي أسلوب ملائم للحكم بين طريقتين من خلال الحكم على أيهما أدق precise

$100 \times \frac{\text{الانحراف المعياري}}{\text{المتوسط}} = \text{الانحراف المعياري النسبي}$

$$\text{RSD\%} = (s/\bar{X}) \times 100$$

لاحظي: النتائج التحليلية تكون ذات دقة وتكرارية جيدة إذا كانت قيمة الانحراف المعياري RSD% اقل من 5%

قيمة الانحراف المعياري النسبي للمثال السابق: $\text{RSD\%} = (0.35/19.8) \times 100 = 1.77\%$

● مثال:

● طريقة تحليل طيفية استخدمت لتحليل كمية من النحاس تبلغ 50 mg ووجد أن الانحراف المعياري للقراءات يبلغ 2 mg وعند مقارنتها بطريقة تحليل كهربائية لتقدير كمية من النحاس تبلغ 80 mg وجد أن الانحراف المعياري لها يساوي 2.5 mg . احكمي أي من الطريقتين التحليليتين أكثر دقة precision

● الحل:

● من الواضح أن المقارنة الأولية بين الطريقتين بناء على قيمة الانحراف المعياري فقط قد تعطي انطباع أن الطريقة الطيفية أكثر دقة من الطريقة الكهربائية نظرا لأن الانحراف المعياري لها أصغر من الانحراف المعياري للطريقة الكهربائية لكن الطريقة الأصح للمقارنة بينهما هي اخذ القيم النسبية وليس القيم المطلقة (وذلك بعد مراعاة اعتبار أن القيمة الحقيقية تعبر عن قيمة المتوسط)

● الطريقة الطيفية $RSD\% = (2/50) \times 100 = 4\%$

● الطريقة الكهربائية $RSD\% = (2.5/80) \times 100 = 3.1\%$

● وبالتالي تبين أن الحكم الأكثر صحة أن طريقة التحليل الكهروكيميائية أكثر دقة من طريقة التحليل الطيفية.

• واجب (١):

- التراكيز التالية تم الحصول عليها كنتيجة لتحليل عينة حمض HCl (تركيزها 0.109 مولار) عن طريق المعايرات الحجمية بواسطة قاعدة مناسبة:
- التركيز المولاري (M): 0.1095 0.1091 0.1096 0.1097
- أ-) عبري عن مدى مصداقية accuracy نتائج هذه الطريقة التحليلية الحجمية بحساب الخطأ المطلق والخطأ النسبي وقيمة الجزء من الألف ppt؟
- ب-) أحكمي على مدى دقة precision هذه النتائج المتحصل عليها بحساب المتوسط والمدى والانحراف المعياري النسبي %RSD؟