



الإحصاء في الكيمياء التحليلية

تأليف

جي. سي. ميللر و جي. إن. ميللر

ترجمة

الدكتور عبد العزيز بن محمد الوهيد

أستاذ الكيمياء التحليلية المشارك

كلية العلوم - جامعة الملك سعود

مراجعة

الدكتور / محمد أمير فايز أبو كلام

أستاذ الإحصاء المشارك

قسم الإحصاء - كلية العلوم

جامعة الملك سعود

الدكتور / عبد الله عبد الله حجازي

أستاذ الكيمياء العضوية

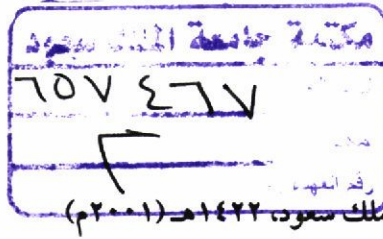
قسم الكيمياء - كلية العلوم

جامعة الملك سعود

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص.ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية





هذه ترجمة عربية مصرح بها لكتاب:

Statistics for Analytical Chemistry, 2nd ed.

By: J. C. Miller and J. N. Miller.

Copyright © J. C. Miller and J. N. Miller/Ellis Horwood Limited, 1988.

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

ميللر جي . سي .

الإحصاء في الكيمياء التحليلية . جي . سي . ميللر ، جي . ان . ميللر .

ترجمة : عبدالعزيز بن محمد الوهيد . الرياض .

... ص : ٢٤ × ١٧ سم

ردمك : ٧ - ٢٢٢ - ٣٧ - ٩٩٦٠

١ - الكيمياء التحليلية ٢ - الإحصاء أ - ميللر ، جي . سي . (م . مشارك)

ب - الوهيد ، عبدالعزيز بن محمد (مترجم) ج - العنوان

٢١ / ٥٠٠٨

ديوي ٥٤٣ ، ٠٨

رقم الإيداع : ٢١ / ٥٠٠٨

ردمك : ٧ - ٢٢٢ - ٣٧ - ٩٩٦٠

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة شكّلها المجلس العلمي بالجامعة ،
وقد وافق المجلس العلمي على نشره . بعد اطلاعه على تقارير المحكمين .
في اجتماعه السابع عشر للعام الدراسي ١٤١٩ / ١٤٢٠ هـ الذي عُقد بتاريخ
١ / ٢ / ١٤٢٠ هـ الموافق ١٦ / ٥ / ١٩٩٩ م .

النشر العلمي والمطابع ١٤٢٢ هـ



تقديم المترجم

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على رسولنا محمد وعلى آله وصحبه وسلم إلى يوم الدين وبعد ..

تلقيت - كما تلقي غيري من الزملاء أساتذة الجامعة - دعوة مباركة من مركز الترجمة في الجامعة يرغب منا وبمحثنا على الإسهام في إرجاع العلوم إلى العربية مرة أخرى عن طريق الترجمة . وفكرت فيما أختار من العلوم كي أساهم في نقله إلى لغتنا الحبيبة ، وكان من الطبيعي أن يكون مجال تفكيري في مجال تخصصي بصفة عامة - الكيمياء - وهو أمر أيسر عليّ وأسرع في التنفيذ ، ولكنني آثرت أمراً آخر رأيت أنه أكثر أهمية وأقل حظاً في المكتبة العربية . ذلكم أن الكيمياء بصفة عامة والكيمياء التحليلية بصفة خاصة ينقصها مرجع خاص بالتطبيقات الإحصائية في مجالها .

وبالرغم من أنني لست متخصصاً بالإحصاء ، إلا أنني استعنت بالمتخصصين في هذا المجال والإفادة من معرفتهم التخصصية فيما يتعلق بالمصطلحات والفهم ذي البعد الإحصائي ، فقام سعادة الدكتور محمد أمير فايز أبو كلام ، بمراجعة شاملة من منطلق إحصائي بحث ، مما يخرج بالترجمة بشكل أقرب - إن لم يكن مطابقاً - لما أراد المؤلف ، فله مني الشكر والامتنان .

وكي لا أكون منفرداً وحدي بالحكم على مصطلح ما ، طلبت ممن هو أضلع مني بالعربية والتخصص معاً كي يشاركني حمل هذه المسؤولية ، فعرضت الأمر على سعادة الأستاذ الدكتور عبد الله بن عبد الله حجازي فاستجاب - على كثرة انشغالاته - فقام مشكوراً بمراجعة كل فقرة فيه وحرص - جزاه الله خيراً - أن يتأكد من صياغة العبارة بأسلوب عربي رصين ، ولم يكتف بذلك ولكنه كان يشجعني طوال الطريق بالمتابعة والسؤال ، ويذكرني بأن هذا العمل خدمة لدين الله قبل كل شيء فله من الله الأجر والثوبة ومني عظيم الشكر والامتنان .

ولا يفوتني أن أشكر الجندي المجهول في هذا العمل ، ذلكم هو الأستاذ محمد بن عبد الرحمن دمشقي ، الذي مازال يلح علي ويشجعني أن أواصل العمل في الكتاب ، ويقوم بطباعته وتصحيح الأجزاء تبعاً ، فأشكره شكراً جزيلاً على جهده معي وأسأل الله أن يكثر من المخلصين أمثاله للغتنا الحبيبة .

كما لا يفوتني أن أتوجه بالشكر للقسم الذي تبنى واحتضن هذا العمل وهو قسم الكيمياء ممثلاً برئيسه ومجلسه الموقر . وكذلك مجلس مركز الترجمة الموقر ، الذي يضطلع برسالة في غاية الأهمية لأمتنا وديننا ولغتنا .

لقد أكد بعض المتخصصين في مجالي الكيمياء والإحصاء بالأهمية العلمية والفائدة التطبيقية لهذا الكتاب ، مما يفيد بإذن الله طلاب الكيمياء عموماً وطلاب الإحصاء خصوصاً .

أسأل الله تعالى أن يكون عملي هذا في سبيل خدمة دينه ورفعته لغة كتابه ، وأن يكون خالصاً لوجهه تعالى ، وأن يكون علماً ينتفع به إلى قيام الساعة .

تقديم المؤلفين للطبعة الثانية

إن القبول الشائع الذي لاقاه كتابنا في طبعته الأولى، قد شجعنا أن نقوم بإخراج طبعة ثانية مزيدة ومنقحة. وإنا نشكر أولئك الذين نبهونا إلى بعض الأخطاء في الطبعة الأولى وأشاروا إلى بعض التطورات الممكنة. وعلى رأس هؤلاء البروفسور / دي ثوريون برنز، في انتشار الأخطاء. وكذلك نشكر / جي. إي. كوليك على ملاحظاته البناءة في مجال المصطلحات.

إن أهم التعديلات الرئيسة التي طرأت في هذه الطبعة تكمن في الجزء الجديد (الرابع) والذي يتناول لأول مرة المحاولات التعاونية (Collaborative trials) ويغطي بشكل واسع عملية أخذ العينة ومخططات التحكم (Control Charts) وتوجد كذلك مادة إضافية في الخطأ من النوع الأول والخطأ من النوع الثاني والاستخدام المتتابع لاختبارات الأهمية، والطرق اللامعلمية، ومنحنيات المعايرة غير الخطية. وتم التوسع في مناقشة التعرف النمطي والتصميم العاملي (factorial design). وأيضاً تم التفصيل في حلول بعض المسائل.

ومرة أخرى نشكر الناشرين ومحرري السلسلة الدكتورين: بوب شالمرز وميري ميسون، ومحرر مجلة "المحلل" السيد فيل ويستون على مساعدتهم الإضافية، وتعاونهم لإصدار هذه الطبعة.

تقديم المؤلفين للطبعة الأولى

قد لا يكون هناك مبرر كاف لإضافة كتاب جديد في الإحصاء إلى العدد الكبير الموجود حالياً. ولكن تبقى الحقيقة المحزنة أن هناك العديد من العلماء الأكفاء يهملون أهم طرق الإحصاء الأساسية. بل ومن المذهل أن الكيميائيين التحليليين والذين يزاولون أكثر العلوم كمية، لا يقلون سوءاً في عدم الاهتمام بهذا العلم. ولذا فإنه من المؤمل أن يساعد هذا الكتاب أولئك العلماء التحليليين الذين يرغبون في تصميم تجاربهم بطريقة سليمة، ويستنبطون أكثر ما يستطيعون من نتائج تجاربهم. وكذلك قصد به أن يكون ذا فائدة للعدد المتزايد من الطلاب المتخصصين في الكيمياء التحليلية، وأيضاً الذين يستخدمون الطرق التحليلية بشكل روتيني في مختبراتهم.

وهناك سببان آخران زادا من حماسنا لكتابة هذا الكتاب؛ أحدهما الاستفادة الكبرى من الإلكترونيات الدقيقة - على هيئة حاسبات دقيقة وآلات حاسبة يدوية - في الإحصاء، وقد جعلت هذه الحوسبات أطول وأعقد العمليات الإحصائية تتم بيسر وسهولة، والسبب الآخر هو التطور السريع للطرق الكيمومترية الجديدة، بما في ذلك التعرف النمطي والمثلوية وطرق التنقية الرقمية وطرق التمثيل وغيرها... وجميعها أصبحت عملية، وذلك عن طريق تطوير الوسائل الحاسوبية. وسيعطي الجزء الأخير من هذا الكتاب على الأقل نبذة موجزة عن هذه الطرق الإحصائية الجديدة. ولم نضمن كتابنا هذا أي برامج كومبيوتر، وذلك بسبب صعوبة أن تعمل هذه البرامج

ي

على جميع الأجهزة المشهورة من جانب، ومن جانب آخر، فإن هذه البرامج متوافرة بشكل كبير مع شروحاتها المستفيضة .

إن توافر هذه الطاقة الحاسوبية الهائلة تجعل من الطبيعي أن يقوم العالم التحليلي بتطبيق الإحصائية بشكل مستمر وسليم . ولكي لا نجعل هذا الكتاب مطولاً، ولكي نظهر الجانب العملي أكثر، فإننا لم نعمد إلى الإسهاب في تفاصيل الخلفيات النظرية للاختبارات الإحصائية، ولكننا حاولنا أن نبين للمحلل العملي أيّاً من الاختبارات تناسب طبيعة الهدف الذي يسعى إليه في مختبره .

يوجد العديد من الأمثلة المحلولة والتمارين للقارئ في نهاية كل جزء، وأغلبها يعتمد على البيانات المأخوذة من الأبحاث المنشورة في المجلة العلمية The Analyst . إننا نشكر بعمق المحرر (فيل ويستون) للسماح لنا باستخدام هذه المجلة المتميزة، ونشكر كذلك الزملاء والأصدقاء والعائلة لمساعدتهم لنا خلال عمل هذا الكتاب، ونشكر مصادر الجداول الإحصائية المذكورين على وجه التعيين في الإضافات (الملاحق)، ونشكر محرر السلسلة الدكتور / بوب شالمرز وناشرنا على تعاونهم .

جي. سي. ميللر و جي. إن. ميللر

إبريل ١٩٨٤م

المحتويات

الصفحة

هـ.....	تقديم المترجم.....
ز.....	تقديم المؤلفين للطبعة الثانية.....
ط.....	تقديم المؤلفين للطبعة الأولى.....
ف.....	قائمة الرموز.....

الفصل الأول : مقدمة

١.....	(١.١) المسائل التحليلية.....
٢.....	(١.٢) الأخطاء في التحليل الكمي.....
٥.....	(١.٣) أنواع الأخطاء.....
١١.....	(١.٤) الأخطاء العشوائية والمنهجية في التحليل المعايري.....
١٩.....	(١.٥) معالجة الأخطاء المنهجية.....
٢٥.....	(١.٦) تخطيط التجارب وتصميمها.....
٢٧.....	(١.٧) الحسابات والحاصيات الآلية في الحسابات الإحصائية.....
٣١.....	(١.٨) قائمة المراجع ذات العلاقة.....
٣٢.....	(١.٩) تمارين.....

الصفحة

الفصل الثاني : الأخطاء في التحليل التقليدي - إحصائيات القياسات المكررة

٣٥	(٢.١) الوسط والانحراف المعياري
٣٨	(٢.٢) توزيع الأخطاء
٤٣	(٢.٣) توزيع المعاينة للمتوسط
٤٦	(٢.٤) حدود الثقة بالنسبة للمتوسط
٥٠	(٢.٥) عرض النتائج
٥٢	(٢.٦) استخدامات أخرى لحدي الثقة
٥٤	(٢.٧) شيوع الأخطاء العشوائية
٥٩	(٢.٨) انتشار الأخطاء المنهجية
٦٠	(٢.٩) قائمة المراجع ذات العلاقة
٦١	(٢.١٠) تمارين

الفصل الثالث : اختبارات المعنوية

٦٥	(٣.١) مقدمة
٦٦	(٣.٢) مقارنة متوسط تجريبي بقيمة معروفة
٦٧	(٣.٣) مقارنة المتوسطين لعينتين
٧١	(٣.٤) اختبار t للأزواج
٧٣	(٣.٥) اختبارات ذات اتجاه (جانب) واحد وذات اتجاهين (جانبيين)
٧٦	(٣.٦) اختبارات F - في مقارنة الانحرافات المعيارية
٧٩	(٣.٧) الشواذ
٨٣	(٣.٨) تحليل التباين

الصفحة

٨٤.....	مقارنة عدد من المتوسطات..... (٣,٩)
٨٩.....	الحسابات العددية لتحليل التباين..... (٣,١٠)
٩١.....	اختبار مربع - كاي..... (٣,١١)
٩٤.....	اختبار طبيعة التوزيع..... (٣,١٢)
٩٧.....	نتائج من اختبارات المعنوية..... (٣,١٣)
١٠٠.....	قائمة المراجع ذات العلاقة..... (٣,١٤)
١٠١.....	تمارين..... (٣,١٥)

الفصل الرابع : ضبط الجودة والمعاينة

١٠٧.....	مقدمة (مدخل)..... (٤,١)
١٠٨.....	المعاينة..... (٤,٢)
١١٠.....	فصل وتقدير التباين باستخدام تحليل التباين..... (٤,٣)
١١٣.....	فن (خطة) المعاينة..... (٤,٤)
١١٤.....	المحاولات المشتركة - مقدمة..... (٤,٥)
١١٥.....	مخططا عينة ثنائية..... (٤,٦)
١١٧.....	التحضير لمحاولة مشتركة..... (٤,٧)
١٢٠.....	حسابات في محاولات مشتركة..... (٤,٨)
١٢٥.....	مخططات التحكم..... (٤,٩)
١٣٥.....	قائمة المراجع ذات العلاقة..... (٤,١٠)
١٣٥.....	تمارين..... (٤,١١)

الصفحة

الفصل الخامس : أخطاء في التحليل الآلي والانحدار والارتباط

- (٥,١) التحليل الآلي..... ١٣٩
- (٥,٢) خطوط التعيير في التحليل الآلي..... ١٤١
- (٥,٣) معامل ارتباط العزم الجذائي..... ١٤٤
- (٥,٤) خط انحدار y على x ١٥٠
- (٥,٥) أخطاء في الميل وفي نقطة تقاطع خط الانحدار..... ١٥٢
- (٥,٦) حساب التركيز..... ١٥٥
- (٥,٧) حدود الاكتشاف أو (التبيّن)..... ١٥٩
- (٥,٨) طريقة الإضافات القياسية..... ١٦٤
- (٥,٩) استخدام خطوط الانحدار في مقارنة الطرق التحليلية..... ١٦٧
- (٥,١٠) خطوط الانحدار الموزونة..... ١٧٤
- (٥,١١) الانحدار المنحني..... ١٨١
- (٥,١٢) قائمة المراجع ذات العلاقة..... ١٩٠
- (٥,١٣) تمارين..... ١٩٠

الفصل السادس: طرق سريعة وغير معلمة

- (٦,١) مقدمة..... ١٩٥
- (٦,٢) الوسيط..... ١٩٦
- (٦,٣) اختبار الإشارة..... ١٩٨
- (٦,٤) اختبار والد- ولفوفيتس للأشواط..... ٢٠٢
- (٦,٥) اختبارات قائمة على مدى البيانات..... ٢٠٤

الصفحة

٢٠٨	(٦.٦) اختبار ويلكوكسن لإشارة الترتيب
٢١٢	(٦.٧) اختبار ويلكوكسن لمجموع الرتب والطرق المتعلقة به
٢١٨	(٦.٨) اختبارات لا معلمية على أكثر من عيتين
٢٢٣	(٦.٩) ترابط الرتب
٢٢٥	(٦.١٠) طرق الانحدار اللامعلمية
٢٢٩	(٦.١١) اختبار كولموغوروف لجودة مرور الخط بالنقاط
٢٣٥	(٦.١٢) الخاتمة
٢٣٦	(٦.١٣) قائمة المراجع ذات العلاقة
٢٣٦	(٦.١٤) تمارين

الفصل السابع: تصميم تجاري والأمثلة والتعرف النمطي

٢٤١	(٧.١) مقدمة
٢٤٢	(٧.٢) العشوائية
٢٤٣	(٧.٣) تكوين القطاعات
٢٤٤	(٧.٤) تحليل التباين ذو الاتجاهين
٢٤٩	(٧.٥) المربعات اللاتينية
٢٥٠	(٧.٦) تصاميم متشعبة وتصاميم متقاطعة التصنيف
٢٥١	(٧.٧) تأثير متبادل (فعل متبادل)
٢٥٩	(٧.٨) مقارنة بين التصميم العاملي والتصميم الإفرادي
٢٦٠	(٧.٩) التصميم العامل والحالة الأمثلية
٢٦٦	(٧.١٠) قصور طريقة التصميم الإفرادي بالنسبة لعملية الأمثلية

الصفحة

٢٦٩.....	(٧.١١) طريقة الصعود الأشد.....
٢٧٣.....	(٧.١٢) الأمثلة باستخدام السيمبلكس.....
٢٧٧.....	(٧.١٣) التعرف النمطي.....
٢٨١.....	(٧.١٤) طرق التعلم المراقب.....
٢٨٤.....	(٧.١٥) طرق التعلم غير المراقب.....
٢٨٧.....	(٧.١٦) قائمة المراجع ذات العلاقة.....
٢٨٨.....	(٧.١٧) تمارين.....

٢٩٣.....	حل المسائل.....
----------	-----------------

الملاحق

٣٢١.....	الملحق رقم (١): ملخص الاختبارات الإحصائية.....
٣٢٤.....	الملحق رقم (٢): الجداول الإحصائية.....

ثبت المصطلحات العلمية

٣٣٧.....	أولا: عربي - إنجليزي.....
٣٥٤.....	ثانيا: إنجليزي - عربي.....
٣٧١.....	كشاف الموضوعات.....

قائمة الرموز المستخدمة في الكتاب

a	تقاطع خط الانحدار
b	ميلان خط الانحدار
c	عدد الأعمدة في تحليل التباين ذي الاتجاه الثنائي
C	معامل التصحيح في تحليل التباين ثنائي الاتجاه
F	نسبة تباينين
F_R	نسبة المدى
h	عدد العينات في تحليل التباين ذي الاتجاه الواحد
μ	المتوسط الحسابي للمجتمع
M	عدد الإشارات السالبة في اختبار متسلسلات والد - ولفوفيتس
n	حجم العينة
N	عدد الإشارات الموجبة في اختبار متسلسلات والد - ولفوفيتس
N	العدد الكلي للقياسات في تحليل التباين ذي الاتجاه الثنائي
V	عدد درجات الحرية
$P(r)$	احتمال r
Q	ديكسونز Q يستخدم في اختبار القيم الشاذة

r	معامل ارتباط العزم الجدائي
r	عدد الصفوف في تحليل التباين ذي الاتجاه الثنائي
ρ	معامل ارتباط سيرمان للرتب
s	الانحراف المعياري
$S_{y/x}$	الانحراف المعياري لباقي y عند x
s_b	الانحراف المعياري لميلان خط الانحدار
s_a	الانحراف المعياري لتقاطع خط الانحدار
$S_{(y/x)w}$	الانحراف المعياري لباقي y عند x في خط انحدار موزون
S_{x_0}	الانحراف المعياري لقيمة x المقدرة باستخدام خط الانحدار
s_B	الانحراف المعياري لعينة لا على التعيين
S_{xE}	الانحراف المعياري لقيمة x مقدرة استدلالاً
S_{sow}	الانحراف المعياري لقيمة x مقدرة باستخدام التراجع الموزون
σ	الانحراف المعياري لمجتمع
σ_0^2	تباين القياس
σ_1^2	تباين اقتناء العينة
t	الكمية المستخدمة في حساب حدي الثقة وفي اختبار الأهمية للمتوسط [انظر المقطع رقم (٤, ٢)]
T	المجموع الكلي في تحليل التباين
T_d	الكمية المستخدمة في اختبار الأهمية للمتوسط [انظر المقطع رقم (٥, ٦)]
T_1 و T_2	إحصائيتان مستخدمتان في اختبار ويلكوكسون لمجموع الرتب
w	المدى
w_i	وزن معطى لنقطة على خط الانحدار

الإحصاء في الكيمياء التحليلية

ق

\bar{x}	المتوسط الحسابي لعينة
x_o	قيمة x المقدرة باستخدام خط الانحدار
x_E	قيمة x مقدرة استدلالاً
\bar{x}_w	المتوسط الحسابي الموزون للقيم
x^2	الكمية المحسوبة لاختبار جودة انطباق الخط على النقاط
\bar{y}	قيم y المستنبطة بواسطة خط الانحدار
\bar{y}_w	المتوسط الحسابي الموزون لقيم y
y_B	قيمة قراءة العينة الخالية
Z	المتغير الطبيعي القياسي