

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 2

เนื้อหาประจำบท

- เลขนัยสำคัญ
- ความแม่นยำและความเที่ยง
- ความคลาดเคลื่อนและความเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- ช่วงความเชื่อมั่น
- การตัดข้อมูลที่สงสัยออก
- การทดสอบวิธีวิเคราะห์

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. สามารถประเมินผลการวิเคราะห์ทางเคมีเพื่อตรวจสอบความแม่นยำและความเที่ยงได้
2. สามารถประเมินผลการวิเคราะห์ทางเคมีเพื่อตรวจสอบหาความคลาดเคลื่อนและความเบี่ยงเบนมาตรฐานได้
3. สามารถบอกชนิดของความคลาดเคลื่อนในข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการทดลองได้
4. สามารถทดสอบความมีนัยสำคัญของผลการวิเคราะห์ได้
5. สามารถตัดข้อมูลที่สงสัยที่ได้จากผลการวิเคราะห์ออกได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายและสรุปสาระสำคัญ
3. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร ตำรา และสื่ออื่น ๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. แบบทดสอบ

บทที่ 2

การวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมี

(Analytical Data for Chemistry)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารที่สนใจในตัวอย่าง ๆ ข้อมูลที่ได้มักเป็นชุดข้อมูลเชิงตัวเลขเสมอ ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ออกมาในรูปของตัวเลขหรือชุดข้อมูลนั้นย่อมมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้น โดยอาจจะเป็นความคลาดเคลื่อนจากอุปกรณ์ สารเคมี วิธีการวิเคราะห์ เครื่องมือ รวมทั้งจากผู้ทำการทดลองเอง เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ จำเป็นต้องใช้หลักทางสถิติร่วมกับการประเมินผลของข้อมูล เพื่อให้ทราบถึงความคลาดเคลื่อน ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน สามารถตัดข้อมูลที่แตกต่างจากชุดข้อมูลที่ทำซ้ำในการทดลองทิ้งได้ และสามารถบอกความแตกต่างของกระบวนการหรือวิธีทดสอบที่ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบกันว่า ผลการทำสอบที่ได้นั้นมีความเหมือนหรือแตกต่างกันหรือไม่ ที่ค่าความเชื่อมั่นเท่าใด ดังนั้น ผู้ทำการทดลองจำเป็นต้องมีความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับหลักทางสถิติ เพื่อที่จะสามารถใช้ในการจัดการกับข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองและรายงานผลได้อย่างถูกต้อง เช่น การตัดข้อมูลบางค่าที่มีความผิดปกติทิ้ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ระดับความเชื่อมั่นของข้อมูล ค่าความแม่นยำ และค่าความเที่ยง เป็นต้น

เลขนัยสำคัญ

เลขนัยสำคัญ (significant figure) หมายถึง กลุ่มตัวเลขทุกตัวที่แสดงความน่าเชื่อถือที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด ซึ่งนำมาเขียนโดยประกอบด้วยตัวเลขที่ทราบค่าแน่นอน (certain figures) และตัวเลขที่ไม่สามารถทราบค่าที่แน่นอน (uncertain figures) ซึ่งจะเขียนไว้เป็นตำแหน่งสุดท้าย

1. การพิจารณาจำนวนเลขนัยสำคัญ

จำนวนเลขนัยสำคัญจะเท่ากับจำนวนตัวเลขที่ปรากฏที่ไม่ใช่เลข 0 ในกรณีที่ข้อมูลมีเลขศูนย์เลขศูนย์อาจไม่จำเป็นต้องเป็นเลขนัยสำคัญ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของเลขศูนย์นั้น ดังที่ประสิทธิ์ มุกดา (2547 : 17-18) และคงศักดิ์ บัดดาฤทธิ์ (2558 : 90-95) ได้สรุปเป็นหลักในการพิจารณาจำนวนของเลขนัยสำคัญได้ดังนี้

1.1 ตัวเลขข้อมูลชุดใด ๆ ที่ไม่มีเลขศูนย์เข้ามาเกี่ยวข้องจะมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่ากับจำนวนของตัวเลขที่ปรากฏ ตัวอย่างเช่น

43 57 9.2 11	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
5.67 437 44.7	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
98765 43.219	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

1.2 ตัวเลขของข้อมูลชุดใด ๆ ที่มีเลขศูนย์เป็นตัวเลขที่บอกถึงตำแหน่งทศนิยม เลขศูนย์นั้นไม่นับเป็นเลขนัยสำคัญ ตัวอย่างเช่น

0.02	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	1
0.069	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
0.367	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3

1.3 ตัวเลขของข้อมูลชุดใด ๆ ที่มีเลขศูนย์ที่อยู่ระหว่างตัวเลขอื่น ๆ เลขศูนย์นั้นนับเป็นเลขนัยสำคัญตัวอย่างเช่น

40.5	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
1702	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	4
20.001	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

1.4 ตัวเลขของข้อมูลชุดใด ๆ ที่มีเลขศูนย์อยู่หลังตัวเลขอื่น ๆ เลขศูนย์นั้นนับเป็นเลขนัยสำคัญด้วยตัวอย่างเช่น

40	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
40.0	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
400.0	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	4
44.400	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

กรณีที่เลขศูนย์อยู่หลังตัวเลขอื่น ซึ่งเป็นเลขศูนย์ที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องมือโดยตรง เลขศูนย์นั้นจะนับเป็นเลขนัยสำคัญ แต่ถ้าเลขศูนย์ได้จากการเปลี่ยนแปลงหน่วยเลข ศูนย์นั้นจะไม่นับเป็นเลขนัยสำคัญ เช่น ในการชั่งน้ำหนักตะกอนของตัวอย่างมีน้ำหนัก 1.50 กรัม เลข 0 ที่อยู่ท้ายเลข 5 นับเป็นเลขนัยสำคัญ เนื่องจากเป็นค่าที่อ่านได้โดยตรงจากเครื่องชั่ง โดยมีจำนวน เลขนัยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว

2. การปัดตัวเลขนัยสำคัญ

ผลที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด มักจะมีการนำมาคำนวณข้อมูลต่างๆ และผลที่ได้จากการคำนวณนี้จะต้องมีการปัดตัวเลขทุกครั้ง เพื่อให้คำตอบที่ได้รับกษาจำนวนเลขนัยสำคัญ ซึ่งมีหลักเกณฑ์ในการปัดตัวเลขดังนี้คือ (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2553 : 30)

2.1 ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดมากกว่า 5 ให้ปัดขึ้น ตัวอย่างเช่น

21.87 ให้ปัดเป็น 21.9

11.238 ให้ปัดเป็น 11.24

2.2 ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดน้อยกว่า 5 ให้ปัดทิ้ง ตัวอย่างเช่น

8.563 ให้ปัดเป็น 8.56

178.352 ให้ปัดเป็น 178.35

2.3 ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดเท่ากับ 5 พอดี มีหลักเกณฑ์ในการพิจารณาดังนี้

ถ้าตัวเลขข้างหน้าเป็นเลขคี่ให้ปัดขึ้น ตัวอย่างเช่น

8.75 ให้ปัดขึ้นเป็น 8.8

7.155 ให้ปัดขึ้นเป็น 7.16

ถ้าตัวเลขข้างหน้าเป็นเลขคู่ให้ปัดทิ้ง ตัวอย่างเช่น

7.25 ให้ปัดทิ้งเป็น 7.2

45.565 ให้ปัดทิ้งเป็น 45.56

2.4 ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดเป็นเลข 5 และมีเลขอื่น ๆ มาต่อท้ายเลข 5 (ยกเว้นเลข 0) จะต้องปัดเลข 5 ขึ้นเสมอ ไม่ว่าข้างหน้าเลข 5 จะเป็นเลขคู่หรือเลขคี่ ตัวอย่างเช่น

10.1051 ให้ปัดเป็น 10.11

20.1959 ให้ปัดเป็น 20.20

3. หลักการคำนวณเลขนัยสำคัญ

การรายงานผลการวิเคราะห์ ผลที่ได้จากการคำนวณจะต้องพิจารณาเลขนัยสำคัญ ด้วยเสมอ โดยมีนัยสำคัญเท่ากับค่าที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด ที่นำมาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นผลการทดลองจะต้องพิจารณาถึงผลลัพธ์ที่ได้ว่าควรมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่าไร โดยหลักสำคัญ ที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณเกี่ยวกับตัวเลขนัยสำคัญ ได้แก่ ค่าความไม่แน่นอนของการวัด การบวก ลบคูณ และหารเลขนัยสำคัญ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ (นภดล ไชยคำ และคณะ, 2546 : 18-20)

3.1 การบวกลบเลขนัยสำคัญ การบวกลบเลขนัยสำคัญ มีหลักในการคำนวณคือ เมื่อนำตัวเลขมาบวกลบกันแล้ว ผลลัพธ์ที่ได้จะต้องมีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับข้อมูลที่มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด หรือผลลัพธ์ที่ได้จะต้องมีเลขนัยสำคัญเท่ากับจำนวนข้อมูล ที่มีทศนิยมน้อยที่สุด

ตัวอย่างที่ 2.1 จงหาผลลัพธ์ของ $(12.5 - 4.76) + (15.324)$

วิธีทำ การหาค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (AU) ของข้อมูลทุกชุดดังนี้

$$12.5 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ} \quad \pm 0.1$$

$$4.76 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ} \quad \pm 0.01$$

$$15.324 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ} \quad \pm 0.001$$

การหาผลลัพธ์ของการบวก ลบ ตัวเลขทั้งหมด สามารถทำได้ดังนี้

วิธีที่ 1 นำตัวเลขมาทำการบวกลบกัน โดยปัดให้มีทศนิยมเท่ากับจำนวนตัวเลขที่มีทศนิยมน้อยที่สุดดังนี้

$$(12.5 - 4.76) + (15.324) = 23.1$$

วิธีที่ 2 ทำการบวกลบตัวเลขทั้งหมดแล้วจึงทำการปัดทศนิยมให้คำตอบที่ได้มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับตัวเลขที่มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด

$$(12.5 - 4.76) + (15.324) = 23.064$$

ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุดเท่ากับ ± 0.1 ดังนั้นผลลัพธ์ = 23.1

3.2 การคูณหารเลขนัยสำคัญ ผลลัพธ์ที่ได้จากการคูณหารเลขนัยสำคัญต้องแสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลขชุดที่แสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

ตัวอย่างที่ 2.2 จงหาผลลัพธ์ของ $(50.3 \div 11.87) \times 8.357$

วิธีทำ การหาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ของข้อมูลเป็นดังนี้

$$50.3 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ} \quad \pm \frac{0.1}{50.3} = 0.00199$$

$$11.87 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ} \quad \pm \frac{0.01}{11.87} = 0.00084$$

$$8.357 \quad \text{ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ} \quad \pm \frac{0.001}{8.357} = 0.00012$$

หาผลลัพธ์ของการคูณ หาร ตัวเลขทั้งหมด

$$(50.3 \div 11.87) \times 8.357 = 35.41340$$

นำเอาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ที่มีค่ามากที่สุดมาคูณกับผลลัพธ์ที่ได้

$$35.41340 \times 0.0077 = 0.07047$$

ผลลัพธ์ที่ได้มีตัวเลขแรกที่ไม่ใช่เลข 0 คือ เลข 7 ซึ่งเป็นทศนิยมตำแหน่งที่ 2 คำตอบที่ได้จากการคำนวณจะต้องมีตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอนที่ทศนิยมตำแหน่งที่ 2 ดังนั้นผลลัพธ์ของ $(50.3 \div 11.87) \times 8.357$ มีค่าเท่ากับ 35.41

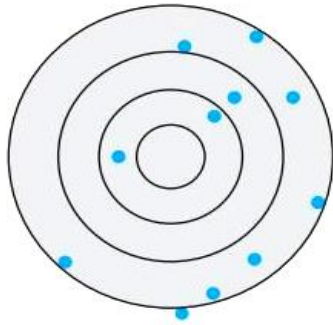
ความแม่นยำและความเที่ยง

ความแม่นยำ (accuracy) เป็นค่าที่แสดงถึงความสอดคล้องของข้อมูลที่ได้ออกจากการวิเคราะห์ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าจริง (true value) หรือค่าที่ยอมรับได้ (accepted value) ว่ามีความใกล้เคียงกันมากน้อยเพียงใด หากค่าที่ได้จากการทดลองเท่ากับหรือใกล้เคียงกับค่าจริงมากเท่าใดยิ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีการตรวจสอบหรือในกระบวนการทดลองนั้นมีความถูกต้อง แต่ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงนั้นเราไม่ทราบค่าที่เราสนใจนั้นมีปริมาณเท่าไร ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของข้อมูลจำเป็นต้องทำการทดลองเทียบกับวิธีมาตรฐาน (standard method) หรือวิธีที่ได้มีการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีแล้ว หรือเปรียบเทียบกับสารอ้างอิงมาตรฐาน (สรวุฒิ สมนาม, 2557 : 29; Fifield, F.W. & Kealey, D., 2000 : 13)

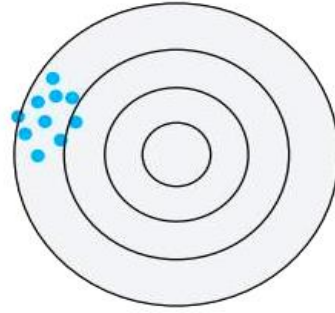
ความเที่ยง (precision) สามารถพิจารณาได้จากข้อมูลที่ได้ออกจากการวิเคราะห์โดยการซ้ำ ๆ กันหลาย ๆ ครั้ง และผลที่ได้จากการทำซ้ำนั้นมีความใกล้เคียงกันมากน้อยเพียงใด ซึ่งหากผลการวิเคราะห์ที่ได้จากการทำซ้ำมีความใกล้เคียงกันหรือเท่ากันมากเท่าใด แสดงว่าผลการทดลองนั้นมีความเที่ยงสูง (เกียรติศักดิ์ พลสงคราม, 2554 : 35; Fifield, F.W. & Kealey, D., 2000 : 14) ส่วนการแสดงความเที่ยงมักจะแสดงด้วยค่า Relative standard deviation (RSD) ดังนี้ (ประหยัด สละกลาง, 2550 : 6)

$$RSD = \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน} / \text{ค่าเฉลี่ยของข้อมูล}$$

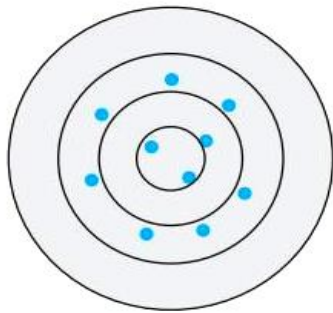
ความสัมพันธ์ระหว่างความถูกต้องกับความเที่ยง แสดงดังรูปที่ 2.1 เมื่อกำหนดให้จุดศูนย์กลางเป็นวงกลมแทนค่าจริง จุดสี่ฟ้าแทนค่าที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้ง ซึ่งผลการทดลองแต่ละครั้งมีความแตกต่างกันโดยพิจารณาดังนี้ ภาพประกอบที่ 2.1 (ก) ความแม่นยำและความเที่ยงต่ำ ภาพประกอบที่ 2.1 (ข) ความแม่นยำต่ำแต่ความเที่ยงสูง ภาพประกอบที่ 2.1 (ค) ความแม่นยำสูงแต่ความเที่ยงต่ำ ภาพประกอบที่ 2.1 (ง) มีทั้งความแม่นยำและความเที่ยงสูง ซึ่งผลการทดลองที่ดีควรจะได้ข้อมูลเป็นในลักษณะนี้



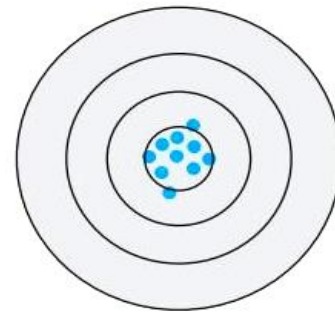
(ก) ความแม่นยำต่ำ ความเที่ยงต่ำ



(ข) ความแม่นยำต่ำ ความเที่ยงสูง



(ค) ความแม่นยำสูง ความเที่ยงต่ำ



(ง) ความแม่นยำสูง ความเที่ยงสูง

ภาพประกอบที่ 2.1 ความแม่นยำและความเที่ยง

ที่มา : ดัดแปลง Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F. J. & Crouch, S.R. (2013 : 85)

ในการวิเคราะห์ทางเคมีแต่ละครั้งถึงแม้จะเลือกอุปกรณ์ สารเคมี วิธีการทดลอง เครื่องมือ หรือผู้วิเคราะห์ที่มีความเชี่ยวชาญ เพื่อลดความผิดพลาดหรือความคลาดเคลื่อนของผลการทดลอง ซึ่ง สราวุฒิ สมนาม (2557 : 31) และศิริพร จันทศิริ (2557 : 17) ได้อธิบายถึง ค่าที่ได้จากการทดลอง (E_i) ยังคงเกิดความคลาดเคลื่อนขึ้นไม่มากก็น้อย ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากความคลาดเคลื่อน (error) โดยผู้วิเคราะห์หรือผู้ทำการทดลองต้องทราบค่าจริงหรือค่าที่ยอมรับได้ (μ) ซึ่งความคลาดเคลื่อนจากค่าจริงที่เกิดขึ้นกับการทดลองแต่ละครั้งเรียกว่า ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (absolute error, E) ดังแสดงในสมการ 2.1

$$E = E_i - \mu \quad (2.1)$$

ถ้าค่า E ที่ได้มีค่าเป็นลบแสดงว่าค่าที่ได้จากการทดลองน้อยกว่าค่าจริง สำหรับค่า E ที่เป็นบวกแสดงว่าค่าที่ได้จากการทดลองมากกว่าค่าจริง หากค่า E ที่ได้มีค่าน้อยแสดงว่าผลการทดลองเกิดความคลาดเคลื่อนหรือความผิดพลาดน้อยผลการทดลองมีความถูกต้องสูง และถ้านำ

ข้อมูลทั้งหมดที่ได้จากการวิเคราะห์ไปหาค่าเฉลี่ย (\bar{X}) แล้วนำมาคำนวณหาร้อยละหรือเป็นส่วนใน พันล้านส่วน (ppt) ความคลาดเคลื่อนจากค่าจริงจะได้ค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (relative error, E_r) ดังแสดงในสมการ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

$$E_r = \frac{O - A}{A} \times 100\% \quad (2.2)$$

$$E_r = \frac{O - A}{A} \times 1000 \text{ ppt} \quad (2.3)$$

ตัวอย่างที่ 2.3 ตัวอย่างสารมาตรฐานทองแดงประกอบด้วยทองแดง 98.6% เมื่อนำมาวิเคราะห์พบปริมาณทองแดง 99.0% จงคำนวณหาความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ในหน่วยร้อยละ

วิธีทำ จาก $E = E_i - \mu$ และ $E_r = \frac{O - A}{A} \times 100\%$

$$E = 99.0 - 98.6 = 0.4$$

$$E_r = \frac{99.0 - 98.6}{98.6} \times 100\% = 0.4\%$$

ความคลาดเคลื่อนและความเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ความคลาดเคลื่อน

ความคลาดเคลื่อนในการทดลองหรือการวิเคราะห์ข้อมูลเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้เสมอ ซึ่งหากมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นจะส่งผลกระทบต่อความถูกต้องและความเที่ยงตรงของผลการวิเคราะห์ นั้น ๆ โดยความคลาดเคลื่อนสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณี ดังต่อไปนี้ (นงนิตย์ มรกต, 2541 : 15-19; สราวุฒิ สมนาม, 2557 : 35-40)

1. ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ (determinate error)

เป็นความคลาดเคลื่อนที่ผู้วิเคราะห์สามารถตรวจสอบหาสาเหตุและแก้ไขคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งผลของความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นนี้อาจจะส่งผลทางด้านบวกหรือลบก็ได้ ซึ่งเกิดจากสาเหตุต่าง ๆ ได้แก่

ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากอุปกรณ์ (instrumental error) ซึ่งอาจจะเกิดขึ้นตั้งแต่การเลือกใช้เครื่องแก้วที่ไม่ได้สอบเทียบมาตรฐาน เครื่องชั่งที่ไม่ได้ตรวจสอบความเที่ยงก่อนการชั่ง รวมทั้งการทำความสะอาดอุปกรณ์และสภาพแวดล้อมขณะใช้อุปกรณ์

ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากผู้ปฏิบัติงาน (personal error) โดยส่วนใหญ่แล้วมักเกิดจากผู้ปฏิบัติงานหรือผู้วิเคราะห์ยังไม่มีความเชี่ยวชาญและขาดประสบการณ์ รวมทั้งความละเอียดรอบคอบ ความตั้งใจ และความซื่อสัตย์ในการบันทึกผลการวิเคราะห์ด้วย

ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากวิธี (error of the method) อาจเกิดขึ้นเนื่องจากรีเอเจนต์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์ไม่เป็นไปตามทฤษฎี การเลือกใช้เกรดของสารเคมีไม่เหมาะสม สารบางตัวไม่เสถียร เป็นต้น

อย่างไรก็ตามความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ สามารถตรวจสอบได้หลายวิธี ดังนี้

การวิเคราะห์สารมาตรฐาน ทำได้โดยการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (standard reference materials) ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ซึ่งต้องเลือกวัสดุอ้างอิงมาตรฐานที่มีองค์ประกอบโดยรวมใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง โดยสามารถหาซื้อได้ทั้งหน่วยงานของรัฐและเอกชน เช่น NIST (National Institute of Standard and Technology)

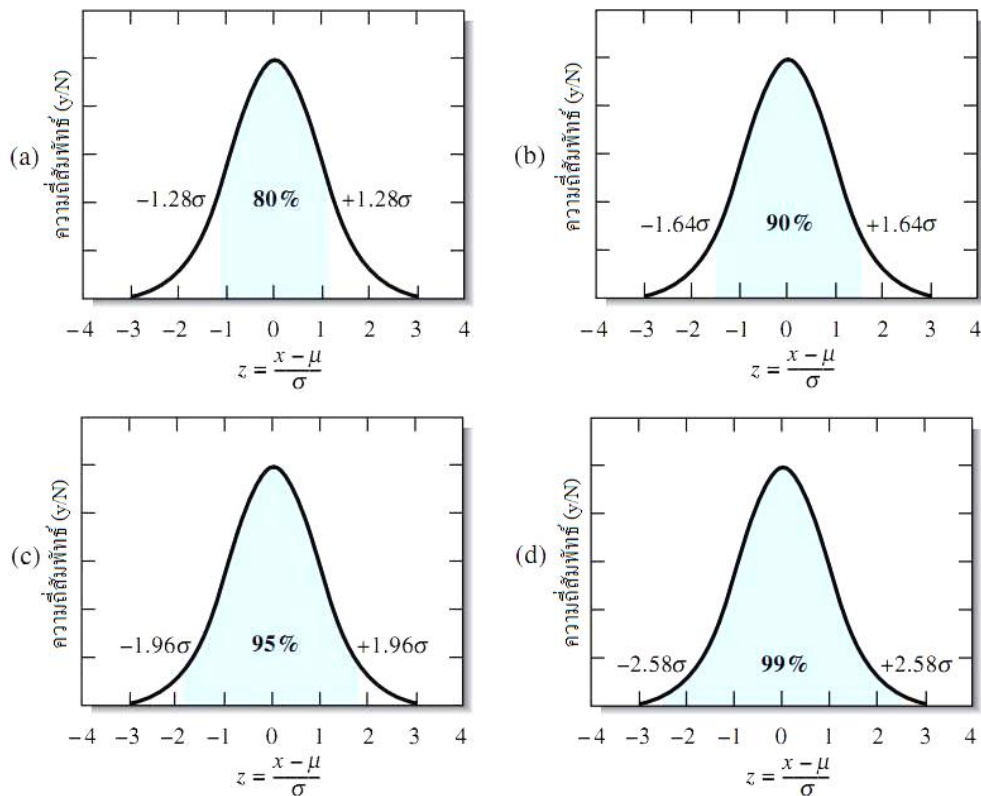
การวิเคราะห์แบล็งค์ เป็นสารที่เตรียมเหมือนกับตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ แต่ไม่มีสารที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในสารละลายแบล็งค์ เมื่อวิเคราะห์แบล็งค์เสร็จแล้วนำผลการวิเคราะห์ที่ได้มาหักล้างกับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง ซึ่งสามารถลดความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากสารรบกวนได้

2. ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมไม่ได้ (interminate error)

เป็นความคลาดเคลื่อนที่หาสาเหตุได้ยาก เนื่องจากเกิดจากบางตัวแปรที่ไม่สามารถควบคุมได้ ส่วนใหญ่เกิดกับงานหาปริมาณ โดยสามารถแก้ไขได้โดยการทำซ้ำ ๆ และวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้งและนำค่าที่ได้ไปวิเคราะห์ผลทางสถิติ หากค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จะทำให้ข้อมูลที่ได้มีความคลาดเคลื่อนน้อยลง นอกจากนี้ค่าความคลาดเคลื่อนสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในทางบวกและทางลบเมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองต่าง ๆ มาสร้างกราฟจะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟการกระจายแบบปกติ (normal distribution curve) หรือ กราฟเกาส์เซียน (gaussian curve) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.1

จากภาพประกอบที่ 2.2 ให้พื้นที่ใต้กราฟ (peak area) แทนค่าที่ได้จากการวัดซ้ำอนันต์ครั้ง ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ หมายความว่าค่าที่ได้มีโอกาสเกิดขึ้นภายในพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด เท่ากับ 100 แต่ถ้าค่าที่ได้มีโอกาสปรากฏภายในพื้นที่ใต้กราฟ 80

เปอร์เซ็นต์ หมายความว่า ค่าที่วัดได้มีโอกาสอยู่ในพื้นที่นั้นเพียง 80 เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ทั้งหมด ซึ่งจะเรียกว่ามีค่าความเชื่อมั่น 80 เปอร์เซ็นต์ (80% confidence limit) จากเส้นโค้งการผิดพลาดปกติ จะพบว่าเมื่อต้องการหาค่าจริง (μ) ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ จากค่าที่ได้จากการทดลอง (X) ถ้าจะให้มีความเชื่อมั่นสูงพบว่าค่าจริงมีโอกาสเป็นไปได้หลายค่าและถ้าความเชื่อมั่นค่า μ ที่แท้จริงมีโอกาสเป็นไปได้น้อยค่า



ภาพประกอบที่ 2.2 กราฟการกระจายแบบปกติหรือกราฟเกาส์เซียน

ที่มา : ดัดแปลงจาก Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 125)

ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD หรือ S) เป็นค่าที่พิจารณาการกระจายตัวของข้อมูล ในการรายงานผลการทดลองเป็นค่าเฉลี่ย ควรแสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดลองด้วย เนื่องจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสามารถบอกการกระจายตัวของข้อมูลได้ดี โดยสามารถคำนวณหาได้จากรากที่สองของค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยยกกำลังสอง (Christian, G.D., 2004 : 74) ดังสมการ

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{N}} \quad \text{ใช้ในกรณีที่การทดลองหรือข้อมูลมากกว่า 10 ครั้ง} \quad (2.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad \text{ใช้ในกรณีที่การทดลองหรือข้อมูลน้อยกว่า 10 ครั้ง} \quad (2.5)$$

เมื่อ	S	=	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	N	=	จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง
	\bar{X}	=	ค่าเฉลี่ย
	X_i	=	ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้ง

ช่วงความเชื่อมั่น

สราวุฒิ สมนาม (2557 : 49) และ Kenkel, J. (2003 : 10) ได้อธิบายถึงจำนวนครั้งของการวิเคราะห์ส่วนใหญ่จะมีจำนวนไม่มาก จึงทำให้ไม่ทราบค่าเฉลี่ย (\bar{X}) ที่ได้จากข้อมูลทั้งหมดจะเข้าใกล้ค่าจริงมากน้อยเพียงใด ซึ่งในทางสถิติต้องมีการประมาณช่วงที่ค่าจริงจะตกอยู่ตรงนั้น โดยหากจากค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ช่วงความเชื่อมั่น และขีดจำกัดของช่วงดังกล่าว เรียกว่า เขตจำกัดของความเชื่อมั่น (confidence limit) ส่วนค่าความเป็นไปได้ที่ค่าจริงตกอยู่นั้น เรียกว่า ระดับความเชื่อมั่น (confidence level)

ถ้าให้ค่า Z หมายถึง แฟลคเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่น เมื่อความเชื่อมั่นต่ำช่วงที่อยู่ในค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะน้อย และเมื่อความเชื่อมั่นสูงช่วงที่อยู่ในค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะมาก ค่า Z ที่แสดงในตารางที่ 2.1 จะพบว่าระดับความเชื่อมั่นต่ำจะมีค่า Z น้อย ค่าที่แท้จริงมีโอกาสเป็นได้น้อยค่า ถ้าระดับความเชื่อมั่นสูงค่า Z มีค่ามาก ค่าที่แท้จริงมีโอกาสเป็นได้มากกว่า เช่น ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะมีได้หลายค่ามากกว่าค่าเฉลี่ยที่ความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์ เช่น ถ้าระบุความเชื่อมั่นที่ 99 เปอร์เซ็นต์จะได้ค่า $\pm Z\sigma = \pm 2.58\sigma$ หมายความว่า ใน 100 ครั้งมีโอกาสถึง 99 ครั้ง ที่ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงอยู่ในช่วง $\pm 2.58\sigma$ หรือถ้าระบุที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์จะได้ค่า $\pm Z\sigma = \pm 1.96\sigma$ ซึ่งหมายความว่ามีโอกาส 95 ครั้งใน 100 ครั้ง ที่ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงจะอยู่ในช่วง $\pm 1.96\sigma$ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ค่า Z ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ

ระดับความเชื่อมั่น (%)	Z
50	±0.67
68	±1.00
80	±1.28
90	±1.64
95	±1.96
99	±2.58
99.9	±3.29

ที่มา : ดัดแปลงจาก Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 125)

โดยส่วนใหญ่แล้วในทางปฏิบัติ การทำซ้ำมีจำนวนน้อยครั้ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (s) จะถูกนำมาใช้แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจริง (σ) ดังสมการ 2.6 ดังนั้นในกรณีนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองจึงใช้แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริงไม่ได้ แต่สามารถหาช่วงความเชื่อมั่นของข้อมูลได้จากค่า t ดังนี้ (พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒน์กุล, 2551 : 27)

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่นของ } \mu = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \quad (2.6)$$

ตารางที่ 2.2 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ

ระดับชั้น ความเสรี (N-1)	ระดับค่าความเชื่อมั่น (%)						
	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.656	127.321	636.578
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.373
∞	0.674	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.291

ที่มา : ดัดแปลงจาก Daniel, C.H. (2007 : 58)

ตัวอย่างที่ 2.2 ในการหาปริมาณทองแดง ผลการวิเคราะห์นำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้เท่ากับ 0.13 ถ้าต้องการให้มีค่าความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์ เพื่อให้ได้ค่าเฉลี่ยมากกว่าค่าจริง ± 0.05 จะต้องทำการวัดซ้ำทั้งหมดกี่ครั้ง

วิธีทำ จาก $\mu - \bar{X} = \pm 0.05$

ค่า t ที่ 95% Confidence limit ใช้ค่า z เท่ากับ 1.96

$$\sqrt{N} = \frac{1.96}{0.05} \times 0.13 = 5$$

$$N = 25$$

ดังนั้น ต้องทำการวัดซ้ำ ๆ กัน เท่ากับ 25 ครั้ง

ตัวอย่างที่ 2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม พบปริมาณตะกั่วในตัวอย่างดังนี้ 1.3 1.4 1.7 1.6 1.4 1.3 1.5 และ 1.8 ppm จงคำนวณหาช่วงความเชื่อมั่นของข้อมูลชุดนี้ที่ 95 เปอร์เซ็นต์

วิธีทำ

X_i	$ X_i - \bar{X} $	$ X_i - \bar{X} ^2$
1.3	0.2	0.040
1.4	0.1	0.001
1.7	0.2	0.040
1.6	0.1	0.001
1.4	0.1	0.001
1.3	0.2	0.040
1.7	0.2	0.040
1.8	0.3	0.090
Σ	12.0	0.253

$$\begin{aligned} \text{จาก } \bar{X} &= \frac{\sum X_i}{N} = \frac{12.0}{8} = 1.5 \text{ ppm} \\ S &= \sqrt{\frac{0.253}{8-1}} = 0.19 \text{ ppm} \end{aligned}$$

จากตารางที่ 2.2 เมื่อจำนวนครั้งที่ทำการวิเคราะห์เท่ากับ 8 แสดงว่าระดับชั้นความเสรี เท่ากับ 7 พบว่าช่วงความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์ ค่า $t = 2.365$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ช่วงความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์ } \mu &= \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \\ &= 1.5 \pm \frac{2.365 \times 0.19}{\sqrt{7}} \\ &= 1.5 \pm 0.17 \text{ ppm} \end{aligned}$$

การตัดข้อมูลที่สงสัยออก

การวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้งในตัวอย่างเดิม ผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะมีบางค่าที่แตกต่างหรืออาจมีความผิดปกติไปจากค่าอื่น ๆ มาก หากนำค่าที่ผิดปกติเหล่านี้มาคิดค่าเฉลี่ยรวมกับค่าอื่น ๆ จะทำให้ค่าเฉลี่ยที่ได้ไม่ถูกต้อง ดังนั้นจึงต้องพิจารณาว่าตัวเลขดังกล่าวว่า ควรจะตัดทิ้งหรือไม่ โดยสามารถทดสอบได้โดยใช้ ทิวเทสต์ (Q-test) โดยหาค่า Q จากการคำนวณเรียกว่า Q_{cal} แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Q ในตารางที่เรียกว่า Q_{crit} (Bruno, T.J. & Svoronos Paris D.N., 2011 : 794) ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่า Qcrit

จำนวนซ้ำของ การทดลอง	ค่า Qcrit (ตัดทิ้งเมื่อค่า Qcal > Qcrit)		
	ระดับความเชื่อมั่น 90%	ระดับความเชื่อมั่น 95%	ระดับความเชื่อมั่น 99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

ที่มา : ตัดแปลงจาก Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 147)

พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒน์กุล (2551 : 32) อธิบายถึงการตรวจสอบความคลาดเคลื่อนรวบยอด โดยใช้วิธีการทางสถิติในการตัดสินใจว่าจะตัดข้อมูลที่สงสัยทิ้งหรือไม่ โดยการคำนวณค่า Qcal ทำได้โดยจัดเรียงข้อมูลที่ได้จากการวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จากค่าน้อยไปหามาก เช่น $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ ค่าที่ผิดปกติอาจจะเป็นค่าสูงสุด (x_n) หรือค่าต่ำสุด (x_1) ซึ่งสามารถหาค่า Qcal ได้ตามสมการ 2.7 และสมการ 2.8

$$\text{กรณีค่าผิดปกติเป็นค่าที่น้อยที่สุด} \quad Q_{cal} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (2.7)$$

$$\text{กรณีค่าผิดปกติเป็นค่าที่มากที่สุด} \quad Q_{cal} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (2.8)$$

เมื่อทราบค่า Q_{cal} แล้ว นำค่าที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่า Q_{crit} จากตารางที่ 2.3 ถ้า Q_{cal} มากกว่า Q_{crit} ค่าที่สงสัยว่าผิดปกตินั้นสามารถตัดข้อมูลทิ้งได้ แต่ถ้า Q_{cal} น้อยกว่า Q_{crit} ค่าที่สงสัยว่าผิดปกตินั้นไม่สามารถตัดข้อมูลทิ้งได้

ตัวอย่างที่ 2.4 การทดลองซ้ำ 10 ครั้งได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังนี้ 1.5 1.0 1.4 1.8 1.7 1.9 1.3 1.2 1.6 และ 1.8 จากข้อมูลที่ได้จึงแสดงให้เห็นว่าข้อมูล 1.9 และ 1.0 ที่ได้จากการทดลองสามารถตัดข้อมูลทิ้งได้หรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์

วิธีทำ เรียงลำดับข้อมูลจากน้อยไปมากได้ดังนี้ 1.0 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.8 1.9

จากตารางที่ 2.3 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% $Q_{crit} (n = 10) = 0.466$

$$\text{ทดสอบค่าต่ำสุด } 1.0 \quad Q_{cal} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{1.2 - 1.0}{1.9 - 1.0} = 0.22$$

ดังนั้น $Q_{cal} < Q_{crit}$ ข้อมูล 1.0 ไม่สามารถตัดทิ้งได้

$$\text{ทดสอบค่าสูงสุด } 1.9 \quad Q_{cal} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{1.9 - 1.8}{1.9 - 1.0} = 0.11$$

ดังนั้น $Q_{cal} < Q_{crit}$ ข้อมูล 1.9 ไม่สามารถตัดทิ้งได้

การทดสอบวิธีวิเคราะห์

ในงานวิจัยย่อมมีการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ใหม่ ๆ เพื่อให้เกิดองค์ความรู้และพัฒนา งานวิจัยให้เกิดความแตกต่างและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง เมื่อมีวิธีวิเคราะห์ใหม่เกิดขึ้น เพื่อตรวจสอบความเที่ยงตรงของวิธีต้องทำการวิเคราะห์เทียบกับวิธีวิเคราะห์อื่น ๆ ที่เป็นที่ยอมรับ หรือเป็นวิธีมาตรฐานที่ใช้กันในปัจจุบัน ดังนั้นในการวิเคราะห์เทียบกับวิธีอื่นต้องใช้หลักทางสถิติ เพื่อวิเคราะห์ความแตกต่างของข้อมูลว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่ เพื่อสร้างความน่าเชื่อถือให้กับ วิธีใหม่ที่พัฒนาขึ้นมา ซึ่งสามารถทดสอบได้หลายวิธีดังนี้ (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2555 : 37-40)

1. การทดสอบแบบเอฟ (f-test)

เป็นการทดสอบผลการวิเคราะห์สองวิธีว่ามีความแตกต่างกันในทางสถิติหรือไม่ โดยพิจารณาจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นเกณฑ์ เมื่อ S_1 คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลชุดที่ 1 และ S_2 คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลชุดที่ 2 จะสามารถหาค่า f ได้ดังสมการ 2.9

$$f = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.9)$$

การพิจารณาว่าข้อมูลทั้งสองวิธีที่ได้จากการวิเคราะห์สองวิธีว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ สามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบค่า f ที่ได้จากการคำนวณ กับค่า f ในตารางที่ 2.4 เมื่อ V_1 คือ ระดับขั้นความเสรี ของการวิเคราะห์โดยวิธีที่ 1 มีค่าเท่ากับ N_1-1 และ V_2 คือ ระดับขั้นความเสรี ของการวิเคราะห์โดยวิธีที่ 2 มีค่าเท่ากับ N_2-1 ถ้าค่า f ที่ได้จากการคำนวณมากกว่าค่า f ในตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า f ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า f จากตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.4 ค่า f ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์

ระดับขั้นความเสรี (V_2)	ระดับขั้นความเสรี (V_1)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19.00	9.16	19.25	19.30	19.33	19.40	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	4.00	3.87	3.67
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.91	2.77	2.54
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.75	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.83	1.75	1.57	1.00

ที่มา : ดัดแปลงจาก Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 139)

ตัวอย่างที่ 2.5 ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมในน้ำนมด้วยวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธี โดยใช้การทดสอบ f-test เพื่อทดสอบผลการวิเคราะห์สองวิธีว่ามีความแตกต่างกันในทางสถิติหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยผลการทดลองเป็นดังนี้

จำนวนครั้งของการวิเคราะห์	ปริมาณแคลเซียม (ppm)	
	วิธีที่ 1	วิธีที่ 2
1	125	131
2	126	129
3	123	131
4	131	126
5	130	128

วิธีทำ หาค่าเฉลี่ยและค่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลทั้งสองชุดดังนี้

$$\text{ค่าเฉลี่ยของวิธีที่ 1} = 127$$

$$\text{ค่าเฉลี่ยของวิธีที่ 2} = 129$$

หาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสองหรือค่าความแปรปรวน

$$S_1^2 = \frac{\sum(X_i - \bar{X}_1)^2}{N_1 - 1} = \frac{46}{4} = 11.5$$

$$S_2^2 = \frac{\sum(X_i - \bar{X}_1)^2}{N_1 - 1} = \frac{19}{4} = 4.75$$

$$f = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{11.5}{4.75} = 2.42$$

จากผลการคำนวณค่า f ที่ได้มีค่าเท่ากับ 2.42 เมื่อเปรียบเทียบกับค่า f จากตารางพบว่ามีค่าเท่ากับ 6.39 ซึ่งค่าที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า f จากตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์

2. การทดสอบแบบที (t-test)

เป็นวิธีการทดสอบทางสถิติที่ใช้ในการเปรียบเทียบผลการทดลองหรือค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์กับวิธีมาตรฐาน โดยคำนวณค่า t ที่ได้จากการวิเคราะห์แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตารางที่ 2.2 ถ้าค่า t ที่ได้จากการคำนวณมากกว่าค่า t ในตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในการทดสอบแบบที สามารถแบ่งเป็นกรณีได้ดังนี้ (พรพรรณ อุดมกาญจนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒนกุล, 2551 : 27; ปิยะเนตร จันทรธิระติกุล, 2557 : 57)

กรณีที่ 1 เมื่อต้องการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับค่าจริง กรณีนี้ใช้กับผลการวิเคราะห์ 1 ชุดข้อมูล เพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดนั้นกับค่าจริงหรือค่าที่เป็นที่ยอมรับ สามารถคำนวณหาค่า t ได้ดังสมการ 2.10

$$\begin{aligned} \text{จาก } \mu &= \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \\ \pm t &= \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{N}}{S} \end{aligned} \quad (2.10)$$

เมื่อ μ = ค่าที่ยอมรับหรือค่าที่เป็นที่ยอมรับ
 S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์
 t = แฟคเตอร์ที่แสดงไว้ในตาราง
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์
 N = จำนวนครั้งที่ทำการวิเคราะห์

นำค่า t ที่ได้จากการคำนวณมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตารางที่ 2.2 ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ จะสามารถบอกได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริงหรือไม่ ถ้าค่า t ที่ได้จากการคำนวณมากกว่าค่า t ในตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริง

ตัวอย่างที่ 2.6 ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ขึ้นมาใหม่เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในการทดลองได้ทำการสุ่มตัวอย่างมา 10 ตัวอย่าง ผลจากการวิเคราะห์พบว่าได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.5 ppm ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.2 ppm โดยค่าที่แท้จริงเท่ากับ 3.0 หากต้องการระดับความเชื่อมั่นที่ 95 % จงพิจารณาว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ผลถูกต้องหรือไม่

วิธีทำ จาก $\pm t = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{N}}{S}$

$$= \frac{(2.5 - 3.0)\sqrt{10}}{0.2} = 7.9$$

จากผลการคำนวณค่า t ที่ได้มีค่าเท่ากับ 7.9 เมื่อเปรียบเทียบกับค่า t จากตารางพบว่า มีค่าเท่ากับ 2.26 ซึ่งค่าที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t จากตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซนต์

กรณีที่ 2 เมื่อต้องการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของผลการทดลอง 2 ชุด กรณีนี้ใช้กับการเปรียบเทียบข้อมูล 2 ชุด ที่ได้ทดสอบกับตัวอย่างเดียวกัน สามารถคำนวณได้ดังสมการ 2.11

$$\pm t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \quad (2.11)$$

เมื่อ \bar{X}_1, \bar{X}_2 = ค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดที่ 1 และ 2

N_1, N_2 = เป็นจำนวนครั้งที่ทำการทดลองชุดที่ 1 และ 2

S_p = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานรวม (pooled standard deviation)

$$\text{โดยที่ } S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (X_i - \bar{X}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (2.12)$$

ระดับขั้นความเสรี = $N_1 + N_2 - 2$

ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ สามารถนำมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตารางดังนี้ ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t ในตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า t ที่ได้จกตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดไม่แตกต่างกัน

ตัวอย่างที่ 2.7 ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ขึ้นมาใหม่เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยทำการทดลองเปรียบเทียบผลกับวิธีมาตรฐาน จงพิจารณาว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ วิธีวิเคราะห์ทั้งสองให้ผลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยผลจากการวิเคราะห์เป็นดังนี้

จำนวนครั้ง ของการวิเคราะห์	ปริมาณปรอท (ppm)	
	วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่	วิธีมาตรฐาน
1	13	12
2	14	13
3	11	13
4	13	15
5	12	12
6	15	13
7	12	14
	$\bar{X}_1 = 12.9$	$\bar{X}_2 = 13.1$
	$\sum (X_i - \bar{X}_1)^2 = 10.87$	$\sum (X_i - \bar{X}_2)^2 = 6.87$

วิธีทำ คำนวณค่า t

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (X_i - \bar{X}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$$= \sqrt{\frac{10.87 + 6.87}{7 + 7 - 2}} = 0.57$$

ค่า t จากการคำนวณ = 13.12

จากผลการคำนวณค่า t ที่ได้มีค่าเท่ากับ 13.12 เมื่อเปรียบเทียบกับค่า t จากตารางพบว่า มีค่าเท่ากับ 2.45 ซึ่งค่าที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t จากตาราง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์

สรุป

ในการวิเคราะห์ทางเคมีจำเป็นต้องทำการทดลองหรือวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง เพื่อที่จะทำให้การรายงานผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง แม่นยำ เทียบตรง และเพิ่มความน่าเชื่อถือให้กับผลการทดลองนั้น ๆ ด้วย ดังนั้นการใช้หลักทางสถิติในการแปลผลการทดลองหรือคำนวณค่าต่าง ๆ ทางสถิติ อาทิเช่น ความถูกต้องและความเที่ยงตรง ความคลาดเคลื่อนและความเบี่ยงเบนมาตรฐาน ช่วงความเชื่อมั่น การตัดข้อมูลที่สงสัยออก รวมถึงการเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์หรือการทดสอบวิธีวิเคราะห์ โดยหากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง แล้วผลที่ได้ใกล้เคียงกันแสดงถึงความเที่ยงสูงในการวิเคราะห์ ส่วนความถูกต้องในการวิเคราะห์คู่ได้จากค่าที่วิเคราะห์ได้มีความใกล้เคียงกับค่าที่มีอยู่จริง นิยมรายงานในรูปของความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองทางสถิติที่เกี่ยวข้องกับการรายงานผลการทดลองนั้น โดยในการรายงานผลการทดลองจะต้องพิจารณาถึงเขตจำกัดความเชื่อมั่นและระดับความเชื่อมั่นในข้อมูลนั้นด้วย นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการตัดข้อมูลการทดลองบางค่าที่มีความผิดปกติออกได้ ซึ่งเกิดจากการทดลองที่มีความผิดพลาดคลาดเคลื่อน ซึ่งค่าที่ผิดปกติเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อข้อมูลทำให้ผลการทดลองมีความคลาดเคลื่อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติยังสามารถใช้ประเมินผลการวิเคราะห์การวิเคราะห์ที่ได้นั้นว่าแตกต่างจากค่าที่แท้จริงหรือไม่ และแตกต่างไปมากน้อยเพียงใด

คำถามท้ายบทที่ 2

- จงอธิบายความแตกต่างของคำศัพท์ต่อไปนี้
 - accuracy และ precision
 - absolute error และ relative error
 - determinate error และ indeterminate error
- ตัวอย่างสารมาตรฐานตะกั่วประกอบด้วยตะกั่ว 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำมาวิเคราะห์พบปริมาณตะกั่ว 93 เปอร์เซ็นต์ จงคำนวณหาความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ในหน่วยร้อยละ
- ตัวอย่างสารมาตรฐานเหล็กประกอบด้วยเหล็ก 90% เมื่อนำมาวิเคราะห์พบปริมาณเหล็ก 93 เปอร์เซ็นต์ จงคำนวณหาความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ในหน่วยร้อยละ
- ในการหาปริมาณทองแดง ผลการวิเคราะห์นำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้เท่ากับ 0.25 ถ้าต้องการให้มีค่าความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์ เพื่อที่จะให้ได้ค่าเฉลี่ยมากกว่าค่าจริง ± 0.02 จะต้องทำการวัดซ้ำทั้งหมดกี่ครั้ง
- ในการหาปริมาณปรอท ผลการวิเคราะห์นำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้เท่ากับ 0.13 ถ้าต้องการให้มีค่าความเชื่อมั่นที่ 90 เปอร์เซ็นต์ เพื่อที่จะให้ได้ค่าเฉลี่ยมากกว่าค่าจริง ± 0.05 จะต้องทำการวัดซ้ำทั้งหมดกี่ครั้ง
- การวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม พบปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างดังนี้ 1.2 1.4 1.7 1.8 1.4 1.2 1.5 และ 1.8 ppm จงคำนวณหาช่วงความเชื่อมั่นของข้อมูลชุดนี้ที่ 95 เปอร์เซ็นต์
- ข้อมูลของผลการทดลองหนึ่งใช้เป็นดังนี้ 46.76 49.99 51.65 51.13 51.91 52.14 และ 50.56 จงใช้ Q-test ตรวจสอบว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 99 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองที่มีค่าสูงสุด และต่ำสุดว่าสามารถตัดทิ้งได้หรือไม่
- การทดลองซ้ำ 7 ครั้งได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังนี้ 1.4 1.0 1.4 1.6 1.7 1.9 และ 1.8 จากข้อมูลที่ได้จึงแสดงให้เห็นว่าข้อมูล 1.9 และ 1.0 ที่ได้จากการทดลองสามารถตัดข้อมูลทิ้งได้หรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์
- การทดลองหาปริมาณคาร์บอนในโลหะผสมสองวิธีได้ผลการทดลองดังนี้ ร้อยละของ คาร์บอนที่วิเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 คือ 2.23 2.04 2.58 2.39 2.02 และ 2.43 ร้อยละของคาร์บอนที่วิเคราะห์

ด้วยวิธีที่ 2 คือ 2.01 2.32 2.56 3.41 2.00 2.14 2.34 และ 32.21 จงพิจารณาว่าการทดลองทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์

10. วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะปรอทที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาใหม่โดยทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับวิธีวิธีมาตรฐาน ได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

วิธีพัฒนาใหม่ 3.54 3.57 3.10 4.09 3.38 และ 3.01 ppb

วิธีมาตรฐาน 3.58 3.18 2.92 3.36 3.09 และ 3.32 ppb

จงพิจารณาว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ วิธีทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

เอกสารอ้างอิง

- เกียรติศักดิ์ พลสงคราม. (2554). **เคมีวิเคราะห์**. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยพายัพ.
- คงศักดิ์ ปัตตาทุณี. (2558). **ปริมาณวิเคราะห์**. อัญญา : มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา.
- นงนิตย์ มรกต. (2541). **เคมีวิเคราะห์**. มหาสารคาม : มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
- ประหยัด สละกลาง. (2550). การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเครื่องมือ 1. บุรีรัมย์ : มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์.
- ประสิทธิ์ มุกดา. (2547). **เคมีวิเคราะห์**. บุรีรัมย์ : มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์.
- ปิยะเนตร จันทร์ถิระติกุล. (2557). **การวิเคราะห์ทางเคมีเชิงปริมาณ**. มหาสารคาม : ตักสิลาการพิมพ์.
- พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒน์กุล. (2551). **เคมีปริมาณวิเคราะห์ : เทคนิคและการทดลอง**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เรย์มอน แสง. (2546). **เคมี 1**. แปลโดย นภดล ไชยคำ พิรพรรณ พันธมนาวิน และลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์. กรุงเทพฯ : แมคกรอ-ฮิล.
- ศิริพร จันทร์ศิริ. (2557). **เคมีวิเคราะห์ : การวิเคราะห์เชิงปริมาณ**. สงขลา : นำศิลป์โฆษณา.
- ศุภชัย ไข่เทียมวงศ์. (2553). **เคมีวิเคราะห์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สรารุณี สมนาม. (2557). **เคมีวิเคราะห์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Bruno, T.J. & Svoronos Paris D.N. (2011). **Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis 3rd edition**. United States : Taylor & Francis Group.
- Christian, G.D. (2004). **Analytical Chemistry 6th edition**. United States: John Wiley & Sons, Inc.
- Daniel, C.H. (2007). **Quantitative Chemistry Analysis 7th edition**. New York: W.H. Freeman and Company.
- Fifield, F.W. & Kealey, D. (2000). **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. United Kingdom: Blackwell Science Ltd.
- Kenkel, J. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians 4th edition**. United States: Taylor & Francis Group.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013). **Fundamentals of Analytical Chemistry 9th edition**. United States: Cengage Learning Brooks/Cole.

