แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

ความหมายของเทอมต่างๆ ทางสถิติ

เลขนัยสำคัญ

เขตจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูล

การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง

การทดสอบความน่าเชื่อถือของข้อมูล

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกความหมายและคำนวณเกี่ยวกับเทอมต่างๆ ทางสถิติได้
2. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถระบุจำนวนเลขนัยสำคัญและคำนวณเกี่ยวกับเลขนัยสำคัญได้
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกเขตจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างถูกต้อง
4. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถใช้หลักทางสถิติในการตัดสินใจเกี่ยวกับการตัดข้อมูลบางชุดทิ้งได้อย่างถูกต้อง
5. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถเลือกใช้วิธีในการทดสอบความน่าเชื่อถือของข้อมูลได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายและสรุปสาระสำคัญ
3. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบสื่อการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร วารสาร ตำรา และสื่ออื่นๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

.

บทที่ 3
การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

การทดลองหรือการวิเคราะห์ทางเคมี ข้อมูลที่ได้รับไม่ว่าจะเป็น น้ำหนัก ปริมาตร ความเข้มข้น หรือค่าอื่นๆ ซึ่งได้จากการชั่งตวงวัดด้วยอุปกรณ์ที่มีความละเอียด หรือความคลาดเคลื่อนที่แตกต่างกัน ดังนั้นการจัดการข้อมูลในการปฏิบัติการจะต้องให้ความสำคัญในเรื่องของเลขนัยสำคัญของแต่ละชุดข้อมูลที่ได้มาจากเครื่องมือวัดที่แตกต่างกัน รวมถึงเลขนัยสำคัญของข้อมูลหลังจากการนำข้อมูลแต่ละชุดที่มีเลขนัยสำคัญที่แตกต่างกันมาคำนวณแล้ว โดยปกติการทำปฏิบัติการจะมีการทำการทดลองตัวอย่างเดิมหลายๆ ซ้ำ เพื่อให้มั่นใจในข้อมูลที่ได้รับ ยิ่งจำนวนของการทำซ้ำมากเท่าใด ความคลาดเคลื่อนของขอมูลที่ได้ก็จะลดลงส่งผลต่อความถูกต้องของการทำการทดลองที่มากขึ้น

การรายงานผลการทดลองจะต้องนำข้อมูลที่ได้จากการทำปฏิบัติการมาทำการวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ แล้วจึงนำผลการทดลองที่ได้มาสรุปผล เพื่อที่จะให้ได้ผลการทดลองที่มีความน่าเชื่อถือ สามารถสอบกลับไปยังข้อมูลของการทดลองเริ่มต้นได้ การใช้วิธีการทางสถิติมาช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูลจะ ทำให้ผู้ทำการทดลองสามารถตัดสินใจได้ว่าควรจะรายงานผลการทดลองอย่างไร ผลที่ได้มีความผิดพลาดหรือมีความถูกต้องมากน้อยเพียงใด ดังนั้นผู้ทำการทดลองจำเป็นจะต้องมีความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับเทอมต่างๆ ทางสถิติ เพื่อที่จะสามารถใช้ในการจัดการกับข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการทดลอง และรายงานผลได้อย่างถูกต้อง เช่น ค่าเฉลี่ย ค่ามัธยฐาน การตัดข้อมูลบางค่าที่มีความผิดปกติทิ้ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ระดับความเชื่อมั่นของข้อมูล ค่าความถูกต้อง และค่าความเที่ยง นอกจากการปฏัติการการวิเคระห์ตัวอย่างในห้องปฏิบัติการแล้ว ยังมีการปฏิบัติการที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวิธีการทดลอง การเปรียบเทียบผลของการทดลองไม่ว่าจะเป็การเปรียบเทียบผลการทดลองของตัวอย่างเดียวกันแต่ใช้วิธีการทดลองที่แตกต่างกัน หรือวิธีการเดียวกันแต่ทำการทดลองในคนละห้องปฏิบัติการ ซึ่งข้อมูลทางสถิติจะช่วยพิจารณาความคลาดเคลื่อนต่างๆ ที่เกิดขึ้นและทำให้มีความมั่นใจในผลการทดลองมากขึ้นอีกด้วย ดังนั้นการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองทางสถิติจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการปฏิบัติการทางด้านปริมาณวิเคราะห์

ความหมายของเทอมต่างๆ ทางสถิติ

ปกติการวิเคราะห์ทุกครั้งจะต้องทำการทดลองมากกว่า 2 ซ้ำ ดังนั้นการรายงานผลการทดลองอาจจะใช้ค่าเฉลี่ยหรือค่ามัธยฐานก็ได้แต่จะต้องรายงานค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานด้วย เพื่อให้ทราบว่าข้อมูลที่นำมาหาค่าเฉลี่ยมีการเบี่ยงเบนมากน้อยเพียงใด ดังนั้นเทอมต่างๆ ทางสถิติที่มีความสำคัญกับผู้เรียนวิชาเคมีวิเคราะห์ได้แก่ ค่าเฉลี่ย ค่ามัธยฐาน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ค่าความถูกต้อง และ ค่าความเที่ยง

1. ค่าเฉลี่ยหรือค่ามัชฌิมเลขคณิต

ค่าเฉลี่ย (Mean) เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ $\overline{X}$ หาได้จากการนำข้อมูลทั้งหมดมารวมกันแล้วหารด้วยจำนวนครั้งของข้อมูล

$$\overline{X} = \frac{\sum Xi}{N} \qquad (3.1)$$

เมื่อ Xi = ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้ง

$\overline{X}$ = ค่าเฉลี่ยของผลการทดลองทั้งหมด

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

ตัวอย่างที่ 3.1 จงหาค่าเฉลี่ยของข้อมูลต่อไปนี้

13.25 14.67 12.87 12.20 13.92 14.57 14.02

วิธีทำ

$$\overline{X} = \frac{13.25 + 14.67 + 12.87 + 12.20 + 13.92 + 14.57\ \ 14.02}{7} = 13.65$$

2. ค่ามัธยฐานหรือค่าตัวกลาง

ค่ามัธยฐานหรือค่าตัวกลาง (Median) เป็นข้อมูลที่เลือกจากข้อมูลโดยตรง โดยต้องเรียงข้อมูลจากน้อยไปหามากหรือจากมากไปหาน้อยก่อนถ้าจำนวนครั้งของข้อมูลเป็นเลขคี่จะเลือกข้อมูลที่อยู่กลางเป็นค่ามัธยฐาน ส่วนในกรณีที่จำนวนครั้งของข้อมูลเป็นเลขคู่จะต้องนำข้อมูลที่อยู่กลางทั้งสองค่าบวกกันแล้วหารด้วย 2

ตัวอย่างที่ 3.2 จงหาค่ามัธยฐานของข้อมูลต่อไปนี้

92.34 94.56 90.14 91.55 95.32 92.14 93.33

วิธีทำ เรียงข้อมูลจากน้อยไปหามากดังนี้ 90.14 91.55 92.14 92.34 93.33 94.56 95.32

เนื่องจากจำนวนข้อมูลเป็นเลขคี่ ดังนั้นตัวเลขที่อยู่ตรงกลางคือค่ามัธยฐาน = 92.34

ตัวอย่างที่ 3.3 จงหาค่ามัธยฐานของข้อมูลต่อไปนี้

50.24 55.10 53.98 54.59 51.56 53.97

วิธีทำ เรียงข้อมูลจากน้อยไปหามากดังนี้ 50.24 51.56 53.82 53.98 54.59 55.10

เนื่องจากจำนวนข้อมูลเป็นเลขคู่

$$\text{ดังนั้นค่ามัธยฐาน} = \frac{53.82 + 53.98}{2} = 53.90$$

3. ค่าพิสัย

ค่าพิสัย (Range) คือความแตกต่างของผลการทดลองค่าสูงสุดและค่าต่ำสุด ซึ่งจะแสดงให้เห็นช่วงกว้างของข้อมูลทั้งหมด หรือเป็นการวัดการกระจายของข้อมูล และสามารถบอกได้ว่าข้อมูลแต่ละตัวมีความแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด ถ้าข้อมูลชุดใดมีค่าพิสัยมากแสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันมาก แต่ถ้าข้อมูลชุดใดมีค่าพิสัยน้อยแสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันน้อย

$$\text{ค่าพิสัย} = \text{ค่าสูงสุด} - \text{ค่าต่ำสุด} \qquad (3.2)$$

ตัวอย่างที่ 3.4 จงหาค่าพิสัยของข้อมูลต่อไปนี้

29.11 32.45 30.79 28.62 31.89 31.82 33.19 31.23

วิธีทำ ค่าพิสัย = ค่าสูงสุด - ค่าต่ำสุด

= 33.19 – 29.11 = 4.08

4. ค่าเบี่ยงเบนและค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย

ค่าเบี่ยงเบน (Deviation,d) คือ ค่าความแตกต่างของค่าจากการทดลอง (X_i) กับค่าเฉลี่ย ($\overline{X}$) และค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย (Average deviation) เป็นค่าที่แสดงการกระจายของข้อมูล สามารถคำนวณได้โดยนำผลรวมของค่าสัมบูรณ์ของค่าเบี่ยงเบนแต่ละข้อมูล หารด้วยจำนวนครั้งที่ทำการทดลอง ดังสมการ

$$d = |X_i - \overline{X}| \qquad (3.3)$$

$$\overline{d} = \frac{\sum |X_i - \overline{X}|}{N} \qquad (3.4)$$

เมื่อ d = ค่าเบี่ยงเบน

$\bar{d}$ = ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย

$\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ย

X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้ง

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

5. ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standar deviation, SD หรือ S)เป็นค่าที่พิจารณาการกระจายตัวของข้อมูล ในการรายงานผลการทดลองเป็นค่าเฉลี่ย ควรแสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดลองด้วย เนื่องจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสามารถบอกการกระจายตัวของข้อมูลได้ดี โดยสามารถตำนวณหาได้จากรากที่สองของค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยยกกำลังสองดังสมการ

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$ ใช้ในกรณีที่การทดลองหรือข้อมูลมากกว่า 10 ครั้ง (3.5)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$ ใช้ในกรณีที่การทดลองหรือข้อมูลน้อยกว่า 10 ครั้ง (3.6)

เมื่อ S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

$\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ย

X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้ง

6. ค่าความแปรปรวน

ค่าความแปรปรวน (Variance,S^2) คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสอง ซึ่งค่าความแปรปรวนจะแสดงค่าการกระจายตัวของข้อมูล เพื่อพิจารณาว่าข้อมูลแต่ละค่ามีความแตกต่างจากค่าเฉลี่ยมากน้อยเพียงใด ถ้าความแปรปรวนมีค่ามากแสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันมาก แต่ถ้าความแปรปรวนมีค่าน้อยแสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันน้อยด้วย ค่าความแปรปรวนคำนวณได้ดังสมการ 3.7 และ 3.8 ขึ้นอยู่กับจำนวนข้อมูลของการทดลอง

ข้อมูลการทดลองมากกว่า 10 ซ้ำ $$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}$$ (3.7)

ข้อมูลการทดลองน้อยกว่า 10 ซ้ำ $$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}$$ (3.8)

ตัวอย่างที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์จากน้ำตัวอย่างทั้งหมด 6 ซ้ำได้ผลการทดลองดังนี้ 25.82 24.33 23.95 25.47 24.54 26.01 ppm การคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าความแปรปรวนสามารถคำนวณได้ดังนี้

วิธีทำ

X_i	$\lvert X_i - \bar{X} \rvert$	$\lvert X_i - \bar{X} \rvert^2$
25.82	0.80	0.6400
24.33	0.69	0.4761
23.95	1.07	1.1449
25.47	0.45	0.2025
24.54	0.48	0.2304
26.01	0.99	0.9801
Σ 150.12	4.48	3.6740

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} = \frac{150.12}{6} = 25.02 \text{ ppm}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum \lvert X_i - \bar{X} \rvert}{N} = \frac{4.48}{6} = 0.74$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{3.6740}{6-1}} = 0.85$$

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1} = \frac{3.6740}{6-1} = 0.73$$

ค่าทางสถิติต่างๆ ของข้อมูลในการทดลองนี้เป็นดังนี้

ค่าเฉลี่ย = 25.02 ppm

ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย = 0.74

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน = 0.85

ค่าความแปรปรวน = 0.73

7. ความถูกต้อง

ความถูกต้อง (Accuracy) หมายถึง ผลของการทดลองที่มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริง ถ้าค่าที่ได้จากการทดลองใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมาก แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องสูง แต่ถ้าค่าที่ได้จากการทดลองแตกต่างจากค่าที่แท้จริงมาก แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องต่ำ กรณีที่ไม่ทราบค่าที่แท้จริงของสารที่วิเคราะห์ในตัวอย่างสามารถคำนวณค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมากที่สุด เรียกว่าค่าที่ยอมรับ (Accepted value) โดยหาได้จากทำการทดลองหลายๆ ซ้ำ แล้วคำนวณหาค่าเฉลี่ย ค่าความถูกต้องของการวัด สามารถแสดงได้ในเทอมของความผิดพลาดสัมบูรณ์หรือความผิดพลาดสัมพัทธ์ดังนี้

7.1 ความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error) สามารถหาได้จากผลต่างระหว่างค่าที่วัดได้จากผลการทดลองกับค่าที่แท้จริงหรือค่าที่ยอมรับ หรือสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$E = O - A \tag{3.9}$$

เมื่อ E = ความผิดพลาดสัมบูรณ์

O = ค่าที่วัดได้จากผลการทดลอง

A = ค่าที่แท้จริงหรือค่าที่ยอมรับ

7.2 ค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error,RE) ค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์ หมายถึง ความสัมพันธ์ระหว่างความผิดพลาดที่เกิดขึ้นกับค่าจริง การรายงานความถูกต้องอาจรายงานเป็นความผิดพลาดสัมพัทธ์ก็ได้ โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ หรือเป็นส่วนในพันส่วน(Part per thousand, ppt)

$$RE = \frac{O - A}{A} \times 100\% \tag{3.10}$$

$$RE = \frac{O - A}{A} \times 1000 \text{ ppt} \tag{3.11}$$

เมื่อ O = ค่าที่วัดได้จากผลการทดลอง

A = ค่าที่แท้จริงหรือค่าที่ยอมรับ

ตัวอย่างที่ 3.6 สารตัวอย่างโลหะมาตรฐานที่ทราบปริมาณคาร์บอนที่แท้จริงเท่ากับร้อยละ 5.01 เมื่อนำมาวิเคราะห์พบว่ามีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 5.67 ความผิดพลาดของการทดลองสามารถคำนวณได้ดังนี้

วิธีทำ ความผิดพลาดสัมบูรณ์ $E = O - A$

$$= 5.67 - 5.01 = 0.66$$

ค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์ $RE = \dfrac{O - A}{A} \times 1000$

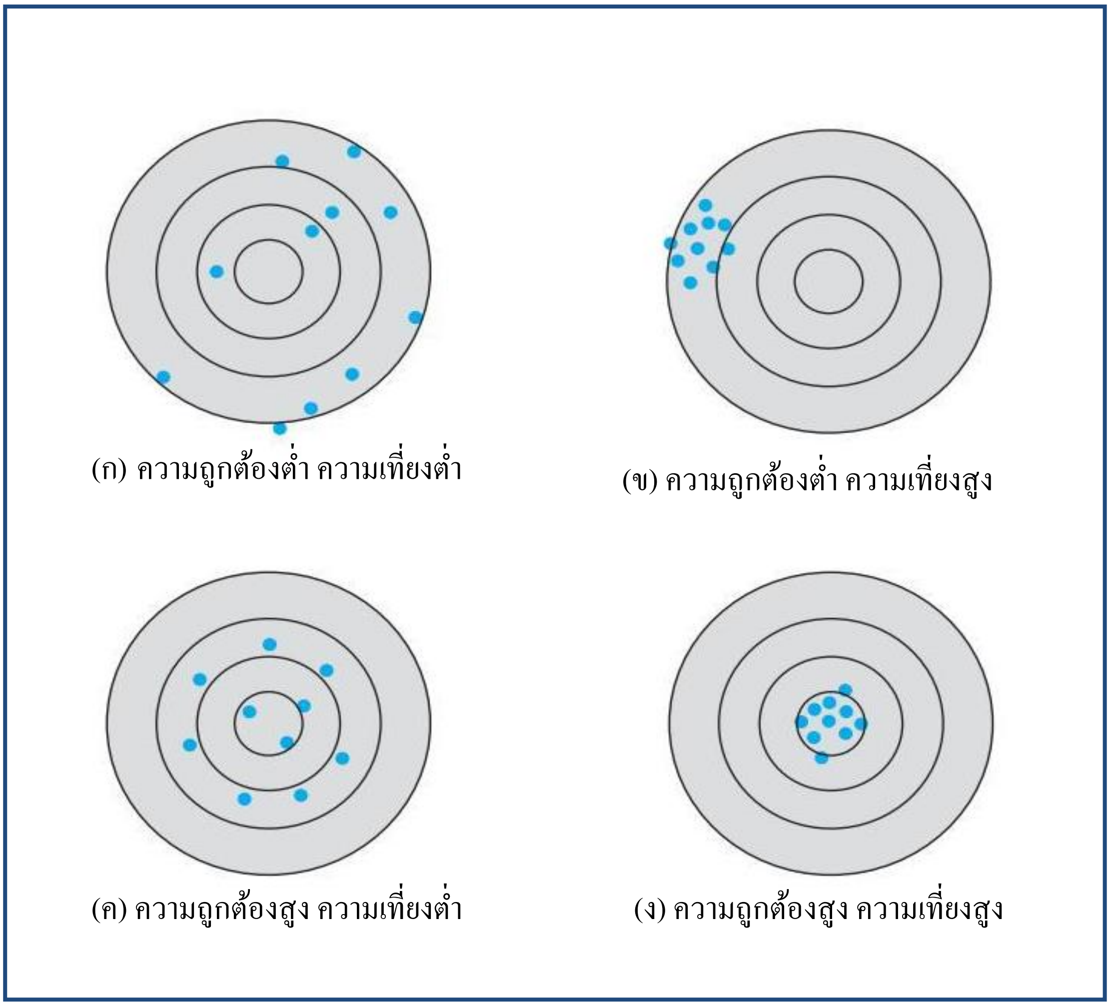
$$= \frac{5.67 - 5.01}{5.01} \times 1000$$

$$= 131.73 \text{ ppt}$$

8. ความเที่ยง

ความเที่ยง (Precision) หมายถึงความแน่นอนในการวัดค่าในการทดลองจากตัวอย่างเดียวกันเมื่อทำการทดลองหลายๆ ซ้ำ ถ้าค่าที่วัดได้เท่ากันหรือใกล้เคียงกันทุกครั้งแสดงว่าการวัดนั้นมีความเที่ยงสูง แต่ถ้าการวัดแต่ละครั้งได้ค่าที่แตกต่างกันมากหรือไม่มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการวัดนั้นมีความเที่ยงต่ำ ค่าความเที่ยงของผลการทดลอง สามารถแสดงได้ในเทอมของค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์ (Absolute deviation) หรือค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (Relative deviation) โดยปกติความแน่นอนของการวัด สามารถแสดงได้ด้วยค่าเบี่ยงเบนของการวัด คือถ้าค่าที่วัดได้มีความเบี่ยงเบนน้อย แสดงว่ามีความเที่ยงในการวัดสูง ในทางตรงข้ามถ้าค่าที่วัดได้มีความเบี่ยงเบนมาก แสดงว่ามีความเที่ยงในการวัดน้อย

ความหมายของค่าความถูกต้องกับค่าความเที่ยงสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 3.1 เมื่อกำหนดให้จุดศูนย์กลางเป้าวงกลมแทนค่าที่แท้จริง จุดสีฟ้าแทนค่าที่วัดได้จากการทดลองแต่ละครั้งผลการทดลองในรูปที่ 3.1 (ก) ความถูกต้องและความเที่ยงต่ำ ผลการทดลองในรูป 3.1 (ข) ความถูกต้องต่ำแต่ความเที่ยงสูง ผลการทดลองในรูปที่ 3.1 (ค) ความถูกต้องสูงแต่ความเที่ยงต่ำ ซึ่งผลการทดลองในลักษณะนี้มักจะเกิดขึ้นจากความบังเอิญ ผลการทดลองในรูปที่ 3.1 (ง) มีทั้งความถูกต้องและความเที่ยงสูง ซึ่งผลการทดลองที่ดีควรจะได้ข้อมูลเป็นในลักษณะนี้

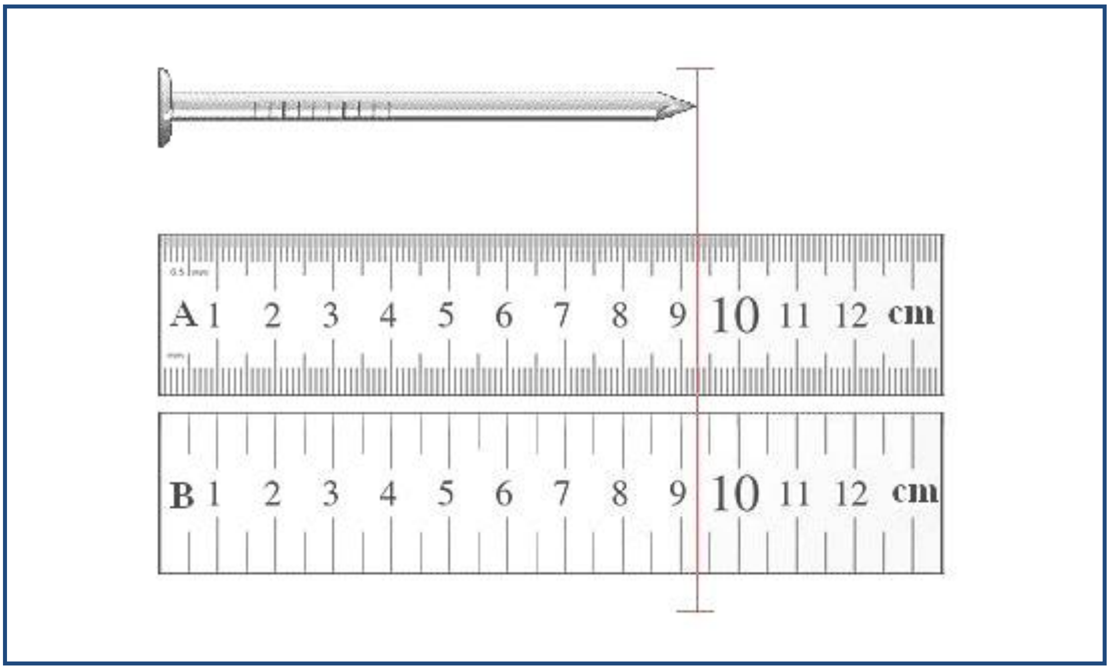


รูปที่ 3.1 ความถูกต้องและความเที่ยง

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

เลขนัยสำคัญ

เลขนัยสำคัญ (Significant figure) หมายถึง ตัวเลขที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด ซึ่งนำมาเขียนโดยประกอบด้วยตัวเลขที่ทราบค่าแน่นอน (Certain figures) และตัวเลขที่ไม่สามารถทราบค่าที่แน่นอน(Uncertain figures) ซึ่งจะเขียนไว้เป็นตำแหน่งสุดท้าย เช่น การวัดความยาวของตะปูด้วยไม้บรรทัดที่มีความละเอียดที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 การวัดความยาวของตะปูด้วยไม้บรรทัดที่มีความละเอียดต่างกัน

จากรูปที่ 3.2 ไม้บรรทัด (A) แบ่งเป็นช่องละ 1 เซนติเมตรและแต่ละช่อง 1 เซนติเมตร แบ่งเป็นช่อย่อยอีก 10 ช่อง ซึ่งแต่ละช่องย่อยจะมีค่าเท่ากับ 0.1 เซนติเมตร เมื่อใช้วัดความยาวของตะปูมีค่าเท่ากับ 9.30 เซนติเมตร แต่เมื่อใช้ไม้บรรทัด (B) ซึ่งแบ่งเป็นช่องละ 1 เซนติเมตรและแต่ละช่อง 1 เซนติเมตร แบ่งเป็นช่องย่อยอีก 2 ช่อง ซึ่งแต่ละช่องย่อยจะมีค่าเท่ากับ 0.5 เซนติเมตร ดังนั้นการอ่านความยาวของตะปูจะอ่านได้ 9.3 เซนติเมตร ซึ่งเลข 3 เป็นค่าโดยประมาณ

1. การพิจารณาจำนวนเลขนัยสำคัญ

จำนวนเลขนัยสำคัญจะเท่ากับจำนวนตัวเลขที่ปรากฏที่ไม่ใช่เลข 0 ในกรณีที่ข้อมูลมีเลขศูนย์ เลขศูนย์อาจไม่จำเป็นต้องเป็นเลขนัยสำคัญ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของเลขศูนย์นั้นโดยสามารถสรุปเป็นหลักในการพิจารณาจำนวนของเลขนัยสำคัญได้ดังนี้

1. ตัวเลขข้อมูลชุดใดๆ ที่ไม่มีเลขศูนย์เข้ามาเกี่ยวข้องจะมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่ากับจำนวนของตัวเลขที่ปรากฏ ตัวอย่างเช่น

87, 57, 9.2, 11	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
5.67, 876, 44.7	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
98765, 43.219	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

2. ตัวเลขของข้อมูลชุดใดๆ ที่มีเลขศูนย์เป็นตัวเลขที่บอกถึงตำแหน่งทศนิยม เลขศูนย์นั้นไม่นับเป็นเลขนัยสำคัญ ตัวอย่างเช่น

0.01	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	1
0.099	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
0.567	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3

3. ตัวเลขของข้อมูลชุดใดๆ ที่มีเลขศูนย์ที่อยู่ระหว่างตัวเลขอื่นๆ เลขศูนย์นั้นนับเป็นเลขนัยสำคัญตัวอย่างเช่น

40.9	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
2703	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	4
10.002	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

4. ตัวเลขของข้อมูลชุดใดๆ ที่มีเลขศูนย์อยู่หลังตัวเลขอื่นๆ เลขศูนย์นั้นนับเป็นเลขนัยสำคัญด้วยตัวอย่างเช่น

90	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	2
90.0	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	3
900.0	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	4
99.900	มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ	5

กรณีที่เลขศูนย์อยู่หลังตัวเลขอื่น ซึ่งเป็นเลขศูนย์ที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องมือโดยตรง เลขศูนย์นั้นจะนับเป็นเป็นเลขนัยสำคัญ แต่ถ้าเลขศูนย์ได้จากการเปลี่ยนแปลงหน่วยเลขศูนย์นั้นจะไม่เป็นเลขนัยสำคัญ เช่น ในการชั่งน้ำหนักตะกอนของตัวอย่างมีน้ำหนัก 1.90 กรัม เลข 0 ที่อยู่ท้ายเลข 9 นับเป็นเลขนัยสำคัญ เนื่องจากเป็นค่าที่อ่านได้โดยตรงจากเครื่องชั่ง โดยมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว

2. การปัดตัวเลขนัยสำคัญ

ผลที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด มักจะมีการนำมาคำนวณข้อมูลต่างๆ และผลที่ได้จากการคำนวณนี้จะต้องมีการปัดตัวเลขทุกครั้ง เพื่อให้คำตอบที่ได้รักษาจำนวนเลขนัยสำคัญ ซึ่งมีหลักเกณฑ์ในการปัดตัวเลขดังนี้คือ

1. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดมากกว่า 5 ให้ปัดขึ้น ตัวอย่างเช่น

22.87	ให้ปัดเป็น	22.9
10.438	ให้ปัดเป็น	10.44

2. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดน้อยกว่า 5 ให้ปัดทิ้ง ตัวอย่างเช่น

9.563	ให้ปัดเป็น	9.56
198.352	ให้ปัดเป็น	198.35

3. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดเท่ากับ 5 พอดี มีหลักเกณฑ์ในการพิจารณาดังนี้

3.1 ถ้าตัวเลขข้างหน้าเป็นเลขคี่ให้ปัดขึ้น ตัวอย่างเช่น

9.75	ให้ปัดขึ้นเป็น	8.8
7.155	ให้ปัดขึ้นเป็น	7.16

3.2 ถ้าตัวเลขข้างหน้าเป็นเลขคู่ให้ปัดทิ้ง ตัวอย่างเช่น

8.25	ให้ปัดทิ้งเป็น	8.2
55.565	ให้ปัดทิ้งเป็น	55.56

4. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดเป็นเลข 5 และมีเลขอื่นๆ มาต่อท้ายเลข 5 (ยกเว้นเลข 0) จะต้องปัดเลข 5 ขึ้นเสมอ ไม่ว่าข้างหน้าเลข 5 จะเป็นเลขคู่หรือเลขคี่ ตัวอย่างเช่น

10.1051	ให้ปัดเป็น	10.11
20.1959	ให้ปัดเป็น	20.20

3. หลักการคำนวณเลขนัยสำคัญ

การรายงานผลการวิเคราะห์ ผลที่ได้จากการคำนวณจะต้องพิจารณาเลขนัยสำคัญด้วยเสมอ โดยมีนัยสำคัญเท่ากับค่าที่ได้จากการชั่ง ตวง วัด ที่นำมาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นผลการทดลองจะต้องพิจารณาถึงผลลัพธ์ที่ได้ว่าควรมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่าไร โดยหลักสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณเกี่ยวกับตัวเลขนัยสำคัญ ได้แก่ ค่าความไม่แน่นอนของการวัด การบวก ลบคูณ และหารเลขนัยสำคัญ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1 ความไม่แน่นอนของการวัด ความไม่แน่นอนของการวัด มีความจำเป็นต้องนำไปใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับการบวกลบคูณและหารเลขนัยสำคัญ โดยปกติข้อมูลที่ได้จากการทดลองทุกครั้งจะต้องมีการนำมาคำนวณก่อนการรายงานผล เมื่อนำมาคำนวณแล้วผลที่ได้จากการคำนวณจะต้องเป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญเหมือนเดิม ในการเขียนรายงานผลตัวเลขตำแหน่งสุดท้ายที่เขียนจะแสดงความไม่แน่นอนของการวัดและความไม่แน่นอนนี้สามารถรายงานได้ 2 แบบ คือ

3.1.1 ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (Absolute uncertainty; AU) เป็นการแสดงความไม่แน่นอนในหน่วยเดียวกันกับหน่วยที่ใช้วัด โดยตัวเลขตัวสุดท้ายที่แสดงจะเป็นตัวเลขที่แสดงถึงความไม่แน่นอน เช่น เมื่อทำการชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างได้น้ำหนักเท่ากับ 1.032 กรัม

ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ของการชั่งเท่ากับ ±0.001 กรัม แสดงว่าน้ำหนักของตัวอย่างที่ชั่งได้มีน้ำหนักอยู่ในช่วง 1.031-1.033 กรัม

3.1.2 ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (Relative uncertainty; RU) เป็นค่าที่แสดงความไม่แน่นอนของการวัดเมื่อเทียบกับปริมาณที่วัดได้ ซึ่งสามารถบอกให้ทราบถึงคุณภาพของค่าที่วัดได้ทั้งหมด สามารถคำนวณหาได้โดยการนำค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการวัดดังสมการ

$$\text{ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์} = \pm \frac{\text{ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์}}{\text{ค่าที่ได้จากการวัด}} \qquad (3.12)$$

3.2 การบวกลบเลขนัยสำคัญ การบวกลบเลขนัยสำคัญ มีหลักในการคำนวณคือ เมื่อนำตัวเลขมาบวกลบกันแล้ว ผลลัพธ์ที่ได้จะต้องมีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับข้อมูลที่มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด หรือผลลัพธ์ที่ได้จะต้องมีเลขนัยสำคัญเท่ากับจำนวนข้อมูลที่มีทศนิยมน้อยที่สุด

ตัวอย่างที่ 3.7 จงหาผลลัพธ์ของ (12.5- 4.76) + (15.324)

วิธีทำ การหาค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (AU) ของข้อมูลทุกชุดดังนี้

12.5	ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ	± 0.1
4.76	ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ	± 0.01
15.324	ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ	± 0.001

การหาผลลัพธ์ของการบวก ลบ ตัวเลขทั้งหมด สามารถทำได้ดังนี้

วิธีที่ 1 นำตัวเลขมาทำการบวกลบกันโดยปัดให้มีทศนิยมเท่ากับจำนวนตัวเลขที่มีทศนิยมน้อยที่สุดดังนี้

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

วิธีที่ 2 ทำการบวกลบตัวเลขทั้งหมดแล้วจึงทำการปัดทศนิยมให้คำตอบที่ได้มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับตัวเลขที่มีค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด

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

ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุดเท่ากับ ±0.1 ดังนั้นผลลัพธ์ = 23.1

3.3 การคูณหารเลขนัยสำคัญ ผลลัพธ์ที่ได้จากการคูณหารเลขนัยสำคัญต้องแสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลขชุดที่แสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

ตัวอย่างที่ 3.8 จงหาผลลัพธ์ของ $(50.3 \div 11.87) \times 8.357$

วิธีทำ การหาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ของข้อมูลเป็นดังนี้

50.3 ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ $\pm \dfrac{0.1}{50.3} = 0.00199$

11.87 ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ $\pm \dfrac{0.01}{11.87} = 0.00084$

8.357 ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ $\pm \dfrac{0.001}{8.357} = 0.00012$

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

เขตจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูล

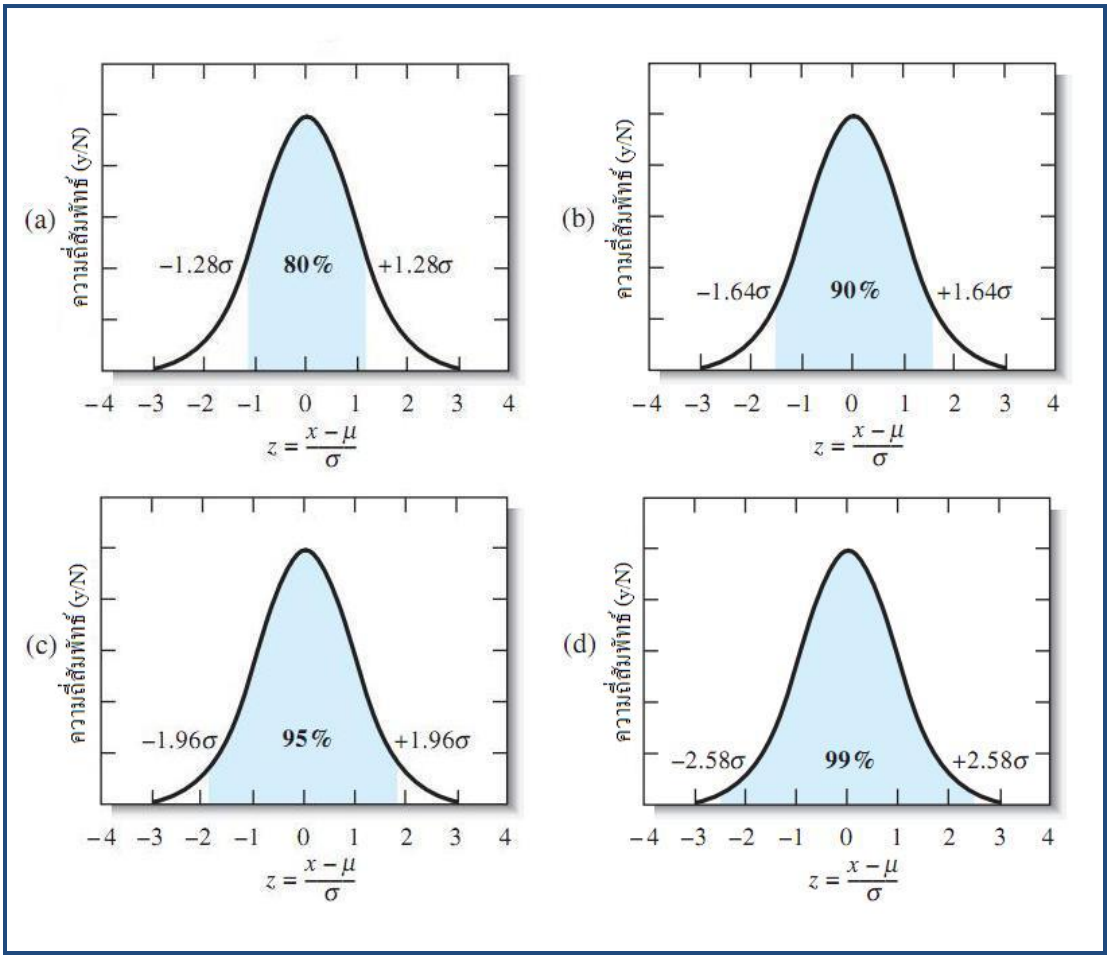
เขตจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูล (Confidence limit) หมายถึง ระดับของความเชื่อมั่น (Confidence level) ในข้อมูลที่ได้จากการทดลอง โดยจะมีความสัมพันธ์กับค่าความถูกต้องหรือค่าความเที่ยงของข้อมูล

การวิเคราะห์หาปริมาณใดๆ ในการการทดลอง ถ้าต้องการหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ, True mean value) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง (σ, True standard deviation) จะต้องทำการทดลองซ้ำถึงอนันต์ครั้ง (∞) ในทางปฏิบัติแล้วไม่สามารถทำได้ โดยทั่วนิยมรายงานค่าที่วัดได้จากการทดลองที่มีการทำซ้ำในรูปของค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ซึ่งทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่าค่าต่างๆ เหล่านั้นมีความถูกต้องกับค่าที่แท้จริงหรือไม่ อย่างไรก็ตามผู้ทำการวิเคราะห์สามารถที่จะคำนวณหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) ได้จากค่าเฉลี่ย ($\overline{X}$) โดยอาศัยหลักทางสถิติ ซึ่งจะบอกถึงขนาดของความเป็นไปได้ (Degree of probability) ที่เรียกว่าเขตจำกัดความเชื่อมั่นและช่วงคำตอบในเขตจำกัดความเชื่อมั่นที่คำนวณได้จะบอกถึงขอบเขตของค่าที่เป็นไปได้เรียกว่าช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval) โดยจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่เป็นจริงมากน้อยเพียงใดนั้นจะขึ้นอยู่กับจำนวนข้อมูลที่ได้จากการทำการทดลองทำซ้ำ ในทางทฤษฎีหากทำการทดลองซ้ำถึงอนันต์ครั้ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลองที่ได้จะมีค่าเท่ากับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง

ซึ่งไม่สามารถคำนวณได้ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดลองซ้ำมากกว่า 20 ครั้ง จะพบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง (σ) ซึ่งค่าทั้งสองสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu_i)^2}{N}} \approx S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

การทำการทดลองหลายๆ ซ้ำ จะทำให้ข้อมูลที่ได้มีความผิดพลาดน้อยลง นอกจากนี้ค่าความผิดพลาดสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในทางบวกและทางลบ โดยจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้เท่าๆ กัน เป็นไปตามกฎของความเป็นไปได้ (Law of probability) เมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองต่างๆ มาสร้างกราฟจะได้กราฟที่เรียกว่าเส้นโค้งการผิดพลาดปกติ (Normal error curve) หรือ (Gaussian distribution curve) ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เส้นโค้งการผิดพลาดปกติ (Normal error curve)

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

จากรูปเส้นโค้งแสดงให้เห็นว่าหากทำการทดลองซ้ำอนันต์ครั้งโอกาสที่จะได้ค่าต่างๆ จากการวัดสามารถแทนได้ด้วยพื้นที่ ที่อยู่ภายใต้เส้นโค้งทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ หมายความว่าค่าที่ได้มีโอกาสเกิดขึ้นภายในพื้นที่ใต้เคอร์ฟทั้งหมด เท่ากับ 100 แต่ถ้าค่าที่ได้มีโอกาส ปรากฏภายในพื้นที่ใต้เส้นโค้ง 80 เปอร์เซ็นต์ หมายความว่าค่าที่วัดได้มีโอกาสอยู่ ในพื้นที่นั้นเพียง 80 เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ทั้งหมด ซึ่งจะเรียกว่าเรียกว่ามีค่าความเชื่อมั่น 80 เปอร์เซ็นต์ (80% Confidence limit) จากเส้นโค้งการผิดพลาดปกติจะพบว่าเมื่อต้องการหาค่าจริง (μ) ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ จากค่าที่ได้จากการทดลอง (X) ถ้าจะให้มีความเชื่อมั่นสูงพบว่าค่าจริงมีโอกาสเป็นได้หลายค่าและถ้าความเชื่อมั่นต่ำค่า μ ที่แท้จริงมีโอกาสเป็นไปได้น้อยค่า ในการหาเขตจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูลสามารถพิจารณาได้สองกรณีดังนี้

1. กรณีที่ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าใกล้เคียงกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง

เมื่อทำการทดลองซ้ำมากกว่า 20 ครั้ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการทดลองจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง ดังนั้นสามารถคำนวณได้ดังสมการ

เขตจำกัดความเชื่อมั่นของ $\mu = X \pm Z\sigma$ สำหรับการทดลองวัดค่า X ซ้ำเดียว (3.13)

เขตจำกัดความเชื่อมั่นของ $\mu = \overline{X} \pm \dfrac{Z\sigma}{\sqrt{N}}$ สำหรับการทดลองวัดค่า X หลายซ้ำ (3.14)

ค่า Z หมายถึง แฟคเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่น เมื่อความเชื่อมั่นต่ำช่วงที่อยู่ในค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะน้อย และเมื่อความเชื่อมั่นสูงช่วงที่อยู่ในค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะมาก ค่า Z ที่แสดงในตารางที่ 2.1 จะพบว่าระดับความเชื่อมั่นต่ำจะมีค่า Z น้อย ค่าที่แท้จริงมีโอกาสเป็นได้น้อยค่า ถ้าระดับความเชื่อมั่นสูงค่า Z มีค่ามาก ค่าที่แท้จริงมีโอกาสเป็นได้มากค่า เช่นที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ค่าเฉลี่ยที่ถูกต้องจะมีได้หลายค่ามากกว่าค่าเฉลี่ยที่ความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์ เช่นถ้าระบุความเชื่อมั่นที่ 99 เปอร์เซ็นต์จะได้ค่า $\pm Z\sigma = \pm 2.58\sigma$ หมายความว่าใน 100 ครั้งมีโอกาสถึง 99 ครั้ง ที่ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงอยู่ในช่วง $\overline{X} \pm 2.58\sigma$ หรือถ้าระบุที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์จะได้ค่า $\pm Z\sigma = \pm 1.96\sigma$ ซึ่งหมายความว่ามีโอกาส 95 ครั้งใน 100 ครั้ง ที่ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงจะอยู่ในช่วง $\overline{X} \pm 1.96\sigma$ เป็นต้น

ตารางที่ 3.1 ค่า Z ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ

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, p. 125)

ตัวอย่างที่ 3.9 ทำการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะโครเมียมในน้ำตัวอย่าง 8 ตัวอย่าง ผลการทดลองแสดงดังตาราง การคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.10 ppm จงคำนวณหาค่าเขตจำกัดความเชื่อมั่นที่ 99 เปอร์เซ็นต์ ของข้อมูล 2.06 ppm ในตัวอย่างที่ 4

ตัวอย่างที่	**จำนวนซ้ำ**	**ปริมาณโลหะโครเมียม(ppm)**	$\overline{X}$	$\sum (X_i-\overline{X})^2$
1	4	1.15, 1.04, 1.11, 1.22	1.130	0.0170
2	4	1.02, 0.96, 0.98, 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13, 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.16, 2.06, 2.12, 1.89, 1.93, 1.95	2.018	0.0611
5	4	0.64, 0.58, 0.49, 0.57	0.570	0.0114
6	5	2.48, 2.44, 2.35, 2.44, 2.70	2.482	0.0685
7	3	1.58, 1.80, 1.64	1.673	0.0259
	$\sum$ 28			$\sum$ 0.2196

วิธีทำ จากตารางที่ 3.1 เขตจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูลที่ 95 เปอร์เซ็นต์ มีค่า Z = 1.96 และที่ 99 เปอร์เซ็นต์ มีค่า Z = 2.58

เขตจำกัดความเชื่อมั่นของ $\mu = X \pm Z\sigma$

จะได้ว่า เขตจำกัดความเชื่อมั่นที่ 99% ของ μ = 2.06 ± 2.58 x0.10

= 2.06 ± 0.26

= มีค่าในช่วง 1.80 ถึง 2.32 ppm

ที่เขตจำกัดความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ คือในการทดลอง 100 ครั้ง จะมี 99 ที่ค่า μ จากการคำนวณจะตรงกับค่าที่แท้จริงนั่นคือจะอยู่ในช่วง 1.80 ถึง 2.32 ppm

2. กรณีที่ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าแตกต่างจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง

การวิเคราะห์หรือทำการทดลองส่วนใหญ่จะไม่ทราบค่าที่แท้จริง ซึ่งค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองจะแตกต่างจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง ดังนั้นในกรณีนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองจึงใช้แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริงไม่ได้ แต่สามารถหาเขตจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูลได้จากค่า t ดังนี้

$$\text{เขตจำกัดความเชื่อมั่นของ } \mu = \overline{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \qquad (3.15)$$

ค่า t จะมีค่าแตกต่างกับค่า Z โดยที่ค่า t จะเป็นแฟคเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่นและระดับขั้นความเสรี (Degree of freedom) โดยมีค่าเท่ากับ N-1 เมื่อ N คือจำนวนครั้งที่ทำการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และเมื่อระดับขั้นความเสรี = ∞ ค่า t จะมีค่าเท่ากับค่า Z

ตารางที่ 3.2 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ

ระดับขั้นความเสรี	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

ตารางที่ 3.2 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ (ต่อ)

ระดับขั้นความเสรี	ระดับค่าความเชื่อมั่น (%)						
	50	**90**	**95**	**98**	**99**	**99.5**	**99.9**
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, p. 58)

ตัวอย่างที่ 3.10 การวิเคราะห์หาปริมาณฟอสเฟตในตัวอย่างน้ำเสีย ผลการวิเคราะห์เป็นดังนี้ 1.4 1.6 1.7 1.8 1.4 1.3 1.5 และ 1.9 ppm จงคำนวณหาเขตจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูลชุดนี้ที่ 95 เปอร์เซ็นต์

X_i	$\lvert X_i - \overline{X} \rvert$	$\lvert X_i - \overline{X} \rvert^2$
1.4	0.175	0.0306
1.6	0.025	0.0006
1.7	0.125	0.0156
1.8	0.225	0.0506
1.4	0.175	0.0306
1.3	0.275	0.0756
1.5	0.075	0.0056
1.9	0.325	0.1056
$\sum$ 12.6	1.4	0.3148

วิธีทำ

$$\overline{X} = \frac{\sum X_i}{N} = \frac{12.6}{8} = 1.6 \text{ ppm}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \overline{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{0.3148}{8-1}} = 0.21 \text{ ppm}$$

จากตารางที่ 3.2 เมื่อจำนวนครั้งที่ทำการวิเคราะห์เท่ากับ 8 แสดงว่าระดับขั้นความเสรีเท่ากับ 7 พบว่าเขตจำกัดความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์ ค่า t = 2. 365 ดังนั้น

เขตจำกัดความเชื่อมั่นที่ 95% ของ $\mu = \overline{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$

$$= 1.6 \pm \frac{2.365 \text{x} 0.21}{\sqrt{7}}$$

$$= 1.6 \pm 0.19 \text{ ppm}$$

การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง

การวิเคราะห์ซ้ำหลายๆ ครั้งของตัวอย่างเดิม ผลที่ได้จากการทดลองจะมีหลายค่าที่มีตวามแตกต่างกัน ผลของการทดลองบางค่าอาจมีความผิดปกติซึ่งแตกต่างไปจากค่าอื่นๆ มาก ถ้านำค่าที่ผิดปกติเหล่านี้มาคิดค่าเฉลี่ยรวมกับค่าอื่นๆ จะทำให้ค่าเฉลี่ยที่ได้ไม่ถูกต้อง ดังนั้นจึงต้องพิจารณาว่าตัวเลขดังกล่าวนั้นควรจะตัดทิ้งหรือไม่สามารถทดสอบได้โดยใช้ Q-test โดยหาค่า Q จากการคำนวณเรียกว่า Qcal แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Q ในตารางที่เรียกว่า Qcrit ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ค่า Qcrit

จำนวนซ้ำของการทดลอง	**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 : (ดัดแปลงจาก Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2013, p. 147)

การคำนวณค่า Qcal สามารถทำได้โดยจัดเรียงข้อมูลที่ได้จากการทดลองซ้ำหลายๆ ครั้ง จากค่าน้อยไปหามาก เช่น x_1 x_2 x_3 ….. x_{n-1} x_n ค่าที่ผิดปกติอาจจะเป็นค่าสูงสุด (x_n) หรือค่าต่ำสุด (x_1) ซึ่งสามารถหาค่า Qcal ได้ตามสมการ 3.16 และสมการ 3.17

กรณีค่าผิดปกติเป็นค่าที่น้อยที่สุด
$$\text{Qcal} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \tag{3.16}$$

กรณีค่าผิดปกติเป็นค่าที่มากที่สุด
$$\text{Qcal} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \tag{3.17}$$

เมื่อคำนวณหาค่า Qcal แล้ว นำค่าที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่า Qcrit จากตารางที่ 2.3 ถ้า Qcal มากกว่า Qcrit ค่าที่ต้องสงสัยว่าผิดปกตินั้นสามารถตัดทิ้งได้ แต่ถ้า Qcal น้อยกว่า Qc ค่าที่ต้องสงสัยว่าผิดปกตินั้นไม่สามารถตัดทิ้งได้

ตัวอย่างที่ 3.11 การทดลองซ้ำ 10 ครั้งได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังนี้ 1.9 1.0 1.8 1.8 1.7 1.5 1.5 1.6 1.6 และ1.7 จงหาว่าข้อมูล 1.9 และ 1.0 ที่ได้จากการทดลองสามารถที่จะตัดทิ้งได้หรือไม่ที่ระความเชื่อมั่น 95%

วิธีทำ เรียงลำดับข้อมูลจากน้อยไปมากได้ดังนี้ 1.0 1.5 1.5 1.6 1.6 1.7 1.7 1.8 1.8 1.9

จากตารางที่ 2.3 ที่ระความเชื่อมั่น 95% Qcrit (n=10) = 0.466

ทดสอบค่าต่ำสุด 1.0 $$Qcal = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{1.5 - 1.0}{1.9 - 1.0} = 0.56$$

ดังนั้น Qcal > Qcrit ข้อมูล 1.0 สามารถตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงสุด 1.9 $$Qcal = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{1.9 - 1.8}{1.9 - 1.0} = 0.11$$

ดังนั้น Qcal < Qcrit ข้อมูล 1.9 ไม่สามารถตัดทิ้งได้

การทดสอบความน่าเชื่อถือของข้อมูล

ในการวิเคราะห์ตัวแปรเดียวกันในสารตัวอย่างเดียวกันด้วยวิธีต่างกันหรือวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกัน หรือด้วยวิธีการเดียวกันแต่ใช้ผู้วิเคราะห์คนละคน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะมีความแตกต่างกัน ดังนั้นจำเป็นต้องตรวจสอบผลที่ได้โดยการนำข้อมูลจากการวิเคราะห์ทั้ง 2 ชุด มาเปรียบเทียบกัน เพื่อพิจารณาว่าข้อมูลของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 ชุดมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ ซึ่งสามารถทดสอบได้หลายวิธีดังนี้

1. การทดสอบแบบเอฟ

การทดสอบแบบเอฟ (F-test) เป็นวิธีการที่ใช้ในการพิจารณาว่าข้อมูล 2 ชุด ที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวแปรเดียวกันในตัวอย่างเดียวกัน ว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยเป็นการเปรียบเทียบค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสองหรือค่าความแปรปรวนของข้อมูลสองชุด เมื่อ S_1 คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลชุดที่ 1 และ S_2 คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลชุดที่ 2 จะสามารถหาค่า F ได้ดังสมการ 3.18

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \tag{3.18}$$

การพิจารณาว่าข้อมูลทั้งสองชุดที่ได้จากการทดลองมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ สามารถทำได้โดยการคำนวณหาค่า F ของข้อมูลที่ได้จากการทดลองนำไปเปรียบเทียบกับค่า F จากตารางค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ ถ้าค่า F ที่ได้จากการคำนวณมีค่ามากกว่าค่า F จากตาราง แสดงค่าผลการทดลองทั้งสองชุดมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า F ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า F จากตารางแสดงว่าผลการทดลองทั้งสองชุดไม่แตกต่างกันจากตารางค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์แสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 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, p. 139)

การอ่านค่า F จากตาราง จะใช้ค่าระดับขั้นความเสรีของเศษ (V_1) และส่วน (V_2) โดยจะเลือกค่าระดับขั้นความเสรีที่มีค่า S^2 มาก จะให้เป็นค่าเป็นเศษ โดยอ่านค่าตามแนวนอนและค่าระดับขั้นความเสรีของ S^2 ที่มีค่าน้อยจะให้เป็นส่วน โดยอ่านค่าตามแนวตั้ง (ค่าระดับขั้นความเสรีเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ V ซึ่งมีค่าเท่ากับ N-1 เมื่อ N คือจำนวนซ้ำที่ทำการทดลอง)

ตัวอย่างที่ 3.12 จงทำการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ของวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธี โดยใช้การทดสอบค่า F เพื่อตรวจสอบว่าผลการทดลองที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยผลการทดลองเป็นดังนี้

จำนวนครั้งของการวิเคราะห์	**ปริมาณคลอไรด์ (ppm)**	
	วิธีการวิเคราะห์ที่ 1	วิธีการวิเคราะห์ที่ 2
1	127	130
2	125	128
3	123	131
4	130	129
5	131	127
6	126	125
7	129	-

วิธีทำ หาค่าเฉลี่ยและค่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลทั้งสองชุดดังนี้

ค่าเฉลี่ยของวิธีที่ 1 = 127

ค่าเฉลี่ยของวิธีที่ 2 = 128

หาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสองหรือค่าความแปรปรวน

$$S_1^2 = \frac{\sum(X_i-\overline{X}_1)^2}{N_1-1} = \frac{50}{7-1} = 8.3$$

$$S_2^2 = \frac{\sum(X_i-\overline{X}_2)^2}{N_1-1} = \frac{24}{6-1} = 4.8$$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{8.3}{4.8} = 1.73$$

ค่า F ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 1.73 เมื่อพิจารณาค่า F จากตารางพบว่ามีค่าเท่ากับ 4.95 ซึ่งค่าที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า F จากตาราง แสดงว่าการทดลองทั้งสองวิธีให้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกัน

2. การทดสอบแบบที

การทดสอบแบบที (t-test) เป็นการทดสอบทางสถิติที่สามารถประยุกต์ใช้กับข้อมูลได้หลายลักษณะดังนี้

2.1 การใช้การทดสอบแบบทีในการพิจารณาว่าวิธีวิเคราะห์มีความผิดพลาดแบบดีเทอร์มิเนทเกิดขึ้นหรือไม่เมื่อทราบค่าจริงหรือค่าที่ยอมรับ เมื่อทราบค่าจริงสามารถใช้การทดสอบแบบทีเพื่อช่วยพิจารณาว่าวิธีวิเคราะห์มีความผิดพลาดดีเทอร์มิเนทเกิดขึ้นหรือไม่ โดยการคิดในแง่ทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นที่กำหนดให้ดังนี้

จาก $$\mu = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$$

$$\pm t = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{N}}{S} \qquad (3.19)$$

เมื่อ μ = ค่าที่ยอมรับหรือค่าเฉลี่ยของวิธีมาตรฐาน

S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

t = แฟคเตอร์ที่แสดงไว้ในตาราง

$\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ยของวิธีที่ทดสอบ

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

นำค่า t ที่ได้จากการคำนวณมาเปรียบเทียบค่า t จากตาราง ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ จะสามารถบอกได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์มีความแตกต่างจากค่าจริงหรือไม่ ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์มีความแตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ไม่แตกต่างจากค่าจริง

ตัวอย่างที่ 3.13 วิธีวิเคราะห์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาใหม่เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยทำการวิเคราะห์จากการสุ่มตัวอย่างมา 10 ตัวอย่าง ผลจากการวิเคราะห์พบว่าได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.5 ppm ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ±0.3 ppm โดยค่าที่แท้จริงเท่ากับ 3.0 ถ้าต้องการระดับความเชื่อมั่นที่ 95 % จงพิจารณาว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ผลถูกต้องหรือไม่

วิธีทำ คำนวณหาค่า t จากสูตร
$$\pm t = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{N}}{S}$$
$$= \frac{(3.5 - 3.0)\sqrt{10}}{0.3} = 1.58$$

ค่า t จากตารางมีค่าเท่ากับ 2.262 ค่า t จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ไม่มีความแตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญ

2.2 การใช้การทดสอบแบบทีในการเปรียบเทียบข้อมูลหรือวิธีวิเคราะห์เมื่อไม่ทราบค่าที่แท้จริง ในกรณีที่ผู้วิเคราะห์ไม่ทราบค่าที่แท้จริงสามารถใช้การทดสอบแบบทีในการเปรียบเทียบข้อมูลหรือวิธีวิเคราะห์ได้ดังนี้

2.2.1 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกันด้วยวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกันด้วยวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี สามารถใช้การทดสอบแบบทีเพื่อทดสอบดูว่าการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีให้ผลการวิเคราะห์เหมือนกันในเชิงสถิติหรือไม่

2.2.2 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ 2 ตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน เป็นการทดสอบว่าตัวอย่างทั้งสองมีองค์ประกอบที่แตกต่างกันในเชิงสถิติหรือไม่

การเปรียบเทียบข้อมูลทั้งสองลักษณะที่กล่าวมาสามารถทำได้ดังนี้

คำนวณค่า t จากสูตร
$$\pm t = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{S_p}\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \quad (3.20)$$

$\overline{X}_1, \overline{X}_2$ = ค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดที่ 1 และ 2

N_1, N_2 = เป็นจำนวนครั้งที่ทำการทดลองชุดที่ 1 และ 2

S_P = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานรวม (pooled standard deviation)

โดยที่
$$S_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(X_i - \overline{X}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2}(X_i - \overline{X}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (3.21)$$

ระดับขั้นความเสรี = $N_1 + N_2 - 2$

เมื่อคำนวณหาค่า t ได้แล้วสามารถนำมาเปรียบเทียบกับค่า t จากตาราง ดังนี้ ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t ที่อ่านได้จากตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า t ที่อ่านได้จากตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดไม่แตกต่างกัน

ตัวอย่างที่ 3.14 วิธีวิเคราะห์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาใหม่เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยทำการทดลองเปรียบเทียบผลกับวิธีมาตรฐาน จงพิจารณาว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์วิธีทั้งสองให้ผลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยผลจากการวิเคราะห์เป็นดังนี้

จำนวนครั้งของการวิเคราะห์	**ปริมาณตะกั่ว (ppm)**	
	วิธีที่พัฒนาขึ้นใหม่	**วิธีมาตรฐาน**
1	13.23	12.70
2	14.27	13.59
3	11.49	13.59
4	13.15	13.01
5	12.90	12.55
6	12.51	12.11
7	12.75	13.45
8	13.83	12.59
9	13.34	-
	$\bar{X}_1 = 13.05$	$\bar{X}_2 = 12.95$
	$\sum (X_i - \bar{X}_1)^2 = 5.63$	$\sum (X_i - \bar{X}_2)^2 = 2.20$

วิธีทำ คำนวณหาค่า t

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

$$= \sqrt{\frac{5.63 + 2.20}{9 + 8 - 2}} = 0.72$$

$$\pm t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{S_p}\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} = \frac{13.05\text{-}12.20}{0.72}\sqrt{\frac{9\text{x}8}{9+8}} = 2.43$$

ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ที่ระดับขั้นความเสรี = 15 ค่า t จากตารางเท่ากับ 2.131 ดังนั้นค่า t จากการคำนวณมีค่ามากกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลการวิเคราะห์โดยวิธีทั้งสองมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

2.3 การใช้การทดสอบแบบทีกับการวิเคราะห์สารตัวอย่าง วิธีนี้เป็นการใช้การทดสอบแบบทีกับผลการวิเคราะห์ที่มีจำนวนตัวอย่างจำนวนมาก เช่น การวิเตราะห์ตัวอย่างที่เป็นงานประจำในห้องปฏิบัติการ นิยมตรวจสอบว่าวิธีที่ได้พัฒนาขึ้นมาใหม่ใช้ได้หรือไม่โดยเทียบกับวิธีที่เป็นที่ยอมรับหรือวิธีมาตรฐาน โดยนำผลการวิเคราะห์ตัวอย่างหลายๆ ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบต่างกันเล็กน้อยมาคำนวณหาความแตกต่างระหว่างผลการวิเคราะห์ของทั้งสองวิธีสำหรับแต่ละตัวอย่าง (D_i) และคำนวณหาค่าเฉลี่ยของความแตกต่างทั้งหมด ($\overline{D}$) แล้วจึงนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาหาค่า t ดังนี้

ใช้สูตร $$t = \frac{\overline{D}}{S_d}\sqrt{N} \qquad (3.22)$$

เมื่อ S_d คำนวณได้จาก $$S_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \overline{D})^2}{N-1}}$$

$\overline{D}$ = ค่าเฉลี่ยของความแตกต่างทั้งหมด

D_i = ค่าความแตกต่างระหว่างผลการวิเคราะห์ของทั้งสองวิธี

N = จำนวนตัวอย่าง

N-1= ระดับขั้นความเสรี

ค่า t ที่คำนวณได้ สามารถนำมาพิจารณาได้ดังนี้ ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า t ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าข้อมูลทั้ง 2 ชุดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตัวอย่างที่ 2.19 วิเคราะห์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาใหม่เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟตในน้ำตัวอย่าง 6 แหล่ง โดยเปรียบเทียบผลกับวิธีมาตรฐาน จงพิจารณาว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์ วิธีทั้งสองให้ผลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยผลจากการวิเคราะห์เป็นดังนี้

วิธีวิเคราะห์พัฒนาขึ้นใหม่	11.5	12.7	17.5	11.2	8.6	และ	10.2	ppm
วิธีมาตรฐาน	11.1	11.9	16.9	10.9	8.7	และ	10.5	ppm

วิธีทำ คำนวณหาค่า t

ตัวอย่างที่	วิธีพัฒนาใหม่	วิธีมาตรฐาน	D_i	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$
1	11.5	11.1	0.4	0.1	0.01
2	12.7	11.9	0.8	0.5	0.25
3	17.5	16.9	0.6	0.3	0.09
4	11.2	10.9	0.3	0.0	0.00
5	8.6	8.7	-0.1	-0.4	0.16
6	10.2	10.5	-0.3	-0.6	0.36
			$\sum D_i = 1.7$		$\sum (D_i - \bar{D})^2 = 0.87$

$$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{N} = \frac{1.7}{6} = 0.3$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{0.87}{6 - 1}} = 0.42$$

$$t = \frac{D}{S_d}\sqrt{N} = \frac{0.3}{0.42}\sqrt{6} = 1.6$$

ที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์ (ระดับขั้นความเสรี = 5) ค่า t จากตาราง = 2.015 ดังนั้นค่า t จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า t จากตารางแสดงว่าผลการวิเคราะห์โดยวิธีทั้งสองไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

สรุป

การวิเคราะห์ทางเคมีโดยปกติจะมีข้อมูลที่ได้จากการทดลองจำนวนมาก จากการทดลองหลายๆ ซ้ำ การนำหลักทางสถิติมาใช้ในการจัดการข้อมูลที่ได้จึงมีจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อที่จะทำให้การรายงานผลสำหรับการวิเคราะห์มีความถูกต้อง แม่นยำ เที่ยงตรงและไม่สูญเสียความสำคัญทางวิทยาศาสตร์ และเป็นที่ยอมรับและเข้าใจตรงกันของบุคคลทั่วไป ข้อมูลของการตรวจวิเคราะห์หลายๆ ซ้ำ แล้วได้ผลที่ใกล้เคียงกันจะแสดงถึงความเที่ยงสูงในการวิเคราะห์ ส่วนความถูกต้องในการวิเคราะห์ หมายถึง ค่าที่สามารถวิเคราะห์ได้มีความใกล้เคียงกับค่าที่มีอยู่จริง นิยมรายงานในรูปของความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์

การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองทางสถิติจากผลการทดลองนั้นจะใช้ตัวเทอมต่างๆ ทางสถิติที่เกี่ยวข้องได้แก่ ค่าเฉลี่ย ค่ามัธยฐาน ค่าพิสัย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ค่าความถูกต้อง และ ค่าความเที่ยง ที่เกี่ยวข้องกับการรายงานผลการทดลอง โดยการรายงานผลการทดลองจะต้องพิจารณาถึงเขตจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูล และระดับความเชื่อมันในข้อมูลนั้นด้วย นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการตัดสินใจในการตัดของมูลการทดลองบางค่าที่มีความผิดปกติ ซึ่งเกิดจากการทดลองที่มีความผิดพลาดคลาดเคลื่อนได้ ซึ่งค่าที่ผิดปกติเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อข้อมูลโดยรวม ทำให้ผลการทดลองมีความคลาดเคลื่อนมากขึ้น การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติยังสามารถใช้ประเมินผลการวิเคราะห์การวิเคราะห์ที่ได้นั้นว่าแตกต่างจากค่าที่แท้จริงหรือไม่ และแตกต่างไปมากน้อยเพียงใด ความเที่ยงของการวิเคราะห์มากหรือน้อย ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความน่าเชื่อถือของผลการทดลอง ทั้งในแง่ของวิธีการ และผู้ปฏิบัติการทดลอง รวมถึงใช้ในการประเมินผลจากการวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกันแต่มีวิธีการที่แตกต่างกัน หรือวิธีการเดียวกันแต่ใช้ผู้ทำการวิเคราะห์คนละคนว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ ข้อมูลการวิเคราะห์ทางสถิติเหล่านี้จะเป็นตัวชี้บอกว่าวิธีการกระบวนกการ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ รวมถึงผู้ทำหน้าที่ในการวิเคราะห์นั้นมีประสิทธิภาพในการทำการวิเคราห์ได้ดีหรือไม่ อันจะส่งต่อความน่าเชื่อถือของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์

คำถามท้ายบท

1. จงบอกจำนวนเลขนัยสำคัญของตัวเลขต่อไปนี้

   1.1) 490.020   1.2) 0.3250

   1.3) 18.00   1.4) 6.02×10^{23}

   1.5) 3.08×10^{-8} 1.6) 1.0×10^{-5}

2. จงหาผลลัพธ์ของการคำนวณโดยอาศัยหลักการเลขนัยสำคัญของตัวเลขต่อไปนี้

   2.1) 19.32-22.04+18.8476   2.2) 0.154+1.768- 0.10

   2.3) 500.342+243.20-167.78   2.4) 12.54x(365.008 ÷ 9.99)

   2.5) (15.06x28.08) + (670.07x39.13)   2.6) (450÷50.132)-(6.9÷0.98)

3. การวิเคราะห์หาปริมาณฟอสเฟตในน้ำตัวอย่าง 10 ซ้ำได้ผลดังนี้ 206.12 194.76 201.56 199.05 205.45 197.26 200.00 203.78 204.75 และ 198.45 มิลลิกรัมต่อลิตรจงคำนวณหาค่าทางสถิติต่างๆ ดังต่อไปนี้

   3.1) ค่าเฉลี่ย   3.2) ค่าตัวกลาง

   3.3) ค่าพิสัย   3.4) ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย

   3.5) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน   3.6) ค่าความแปรปรวน

4. การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กที่มีในปุ๋ยหมักจากดินตะกอนของบ่อบำบัดน้ำเสียได้ผลดังนี้ 49.42 57.06 51.96 49.35 55.55 47.16 50.10 53.74 54.25 และ 48.05 มิลลิกรัมต่อลิตร จงคำนวณหาค่าทางสถิติต่างๆ ดังต่อไปนี้

   4.1) ค่าเฉลี่ย 4.2) ค่าตัวกลาง

   4.3) ค่าพิสัย 4.4) ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย

   4.5) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 4.6) ค่าความแปรปรวน

5. การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีการตกตะกอนด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้ 15.2341 18.1187 16.7785 14.2543 16.0012 16.1432 15.7865 และ 17.9812 มิลลิกรัมต่อลิตร จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริงที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์

6. จงคำนวณหาช่วงความมั่นใจของข้อมูลต่อไปนี้ 10.453 10.009 10.543 10.309 10.237 10.654 10.901 10.324 10.453 และ 10.530 ที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์

7. ข้อมูลของผลการทดลองหนึ่งใช้เป็นดังนี้ 45.76 49.99 50.65 51.13 51.91 52.14 และ 50.56 จงใช้ Q-test ตรวจสอบว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 99 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองที่มีค่าสูงสุด และต่ำสุดว่าสามารถตัดทิ้งได้หรือไม่

8. จากการทดลองได้ผลดังนี้ 12.56 15.63 13.67 14.93 13.95 15.01 14.65 12.99 14.56 จงใช้ Q-test ตรวจสอบว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์ ข้อมูล 12.56 และ 15.63 ควรตัดทิ้งหรือไม่

9. การทดลองหาปริมาณคาร์บอนในโลหะผสมสองวิธีได้ผลการทดลองดังนี้ ร้อยละของ คาร์บอนที่วิเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 คือ 3.23 3.04 2.98 2.99 3.02 และ 3.43 ร้อยละของคาร์บอนที่วิเคราะห์ด้วยวิธีที่ 2 คือ 3.01 3.32 3.56 3.41 3.00 3.14 3.34 และ 3.21 จงพิจารณาว่าการทดลองทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ที่ระดับความเชื่อมั่น 90 เปอร์เซ็นต์

10. วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะปรอทที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาใหม่โดยทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับวิธีวิธีมาตรฐาน ได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

    วิธีพัฒนาใหม่ 5.64 6.57 4.10 4.99 3.98 และ 6.01 ppb

    วิธีมาตรฐาน 5.78 5.08 4.92 5.36 5.09 และ 5.22 ppb

    จงพิจารณาว่าที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ วิธีทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

เอกสารอ้างอิง

Bakeev K. A. (2010). **Process Analytical Technology** 2nd edition. United Kingdom: Wiley & Sons, Ltd.

Christian G. D. (2004). **Analytical Chemistry** 6th edition. United States: John Wiley & Sons, Inc.

Daniel, C. H. (2007). **Quantitative ChemistryAnalysis** 7th edition. New York: W.H. Freeman and Company.

Dean, J. A., & Lange, N. A. (1999). **Lange's handbook of chemistry** 15th edition. New York: McGraw-Hill.

Fifield, F. W. & Kealey, D. (2000). **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. United Kingdom: Blackwell Science Ltd.

Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry** 1st edition. North America: McGraw-Hill.

Kenkel. J. V. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians** 3rd edition. United States: CRC Press LLC.

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.