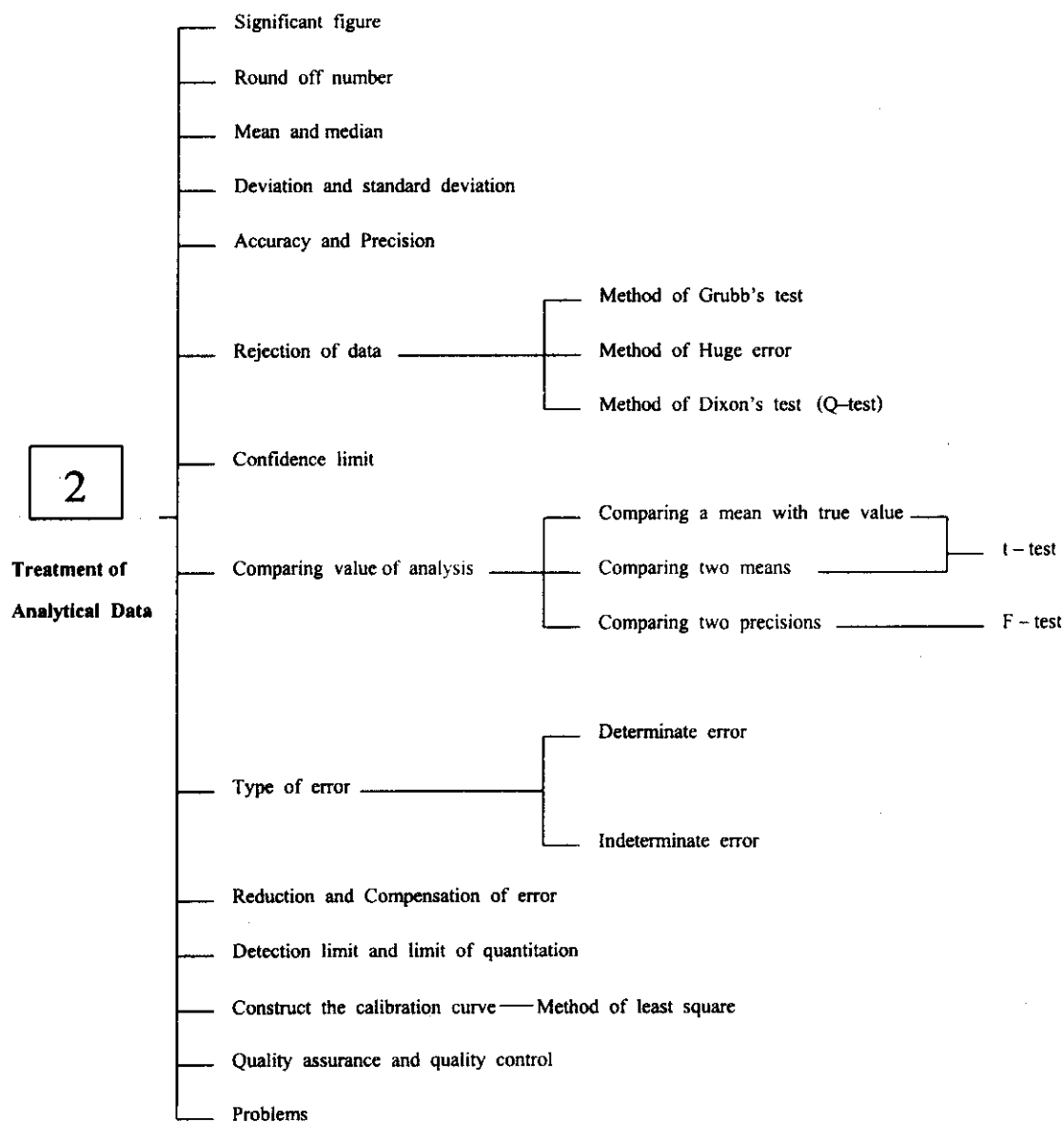


บทที่ 2

การวิเคราะห์ข้อมูล

Treatment of Analytical Data

เค้าโครงเรื่อง



สาระสำคัญ

มักมีคำถามจากผู้อ่านรายงานผลการวิเคราะห์เสมอ ๆ ว่า ข้อมูลที่นำเสนอในรายงานถูกต้อง และน่าเชื่อถือมากน้อยแค่ไหน ดังนั้นผู้วิเคราะห์ต้องมีความรู้ในการวิเคราะห์ข้อมูลและประเมินความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ตามหลักสถิติ และการรายงานข้อมูลให้ถูกต้องควรรายงานอย่างไร ผลที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณคือค่าที่วัดได้ เช่น น้ำหนัก (weight), ปริมาตร (volume), ความหนาแน่น (density), ค่าการนำไฟฟ้า (conductance), กระแสไฟฟ้า (current) และค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (absorption) เป็นต้น ซึ่งผลที่ได้นี้ต้องถูกนำมาคำนวณและประเมินผลเพื่อให้ได้คำตอบเป็นปริมาณของสารที่สนใจ แล้วจึงนำไปรายงาน

นักเคมีวิเคราะห์ควรมีความรู้ในหัวข้อเลขนัยสำคัญ การปัดตัวเลข ค่าเฉลี่ยและค่ามัธยฐาน ค่าเบี่ยงเบนและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ความถูกต้องและความเที่ยง การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง เขตจำกัด ความมั่นใจในข้อมูล การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ชนิดของความผิดพลาด ข้อจำกัดของการตรวจวัด การสร้างกราฟมาตรฐาน การประกันคุณภาพ และควบคุมคุณภาพ ซึ่งการเรียนรู้ในหัวข้อเหล่านี้จะทำให้สามารถวิเคราะห์ข้อมูลและประเมินความน่าเชื่อถือของข้อมูล และรายงานข้อมูลได้อย่างถูกต้อง

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนบทนี้จบแล้วควรทราบว่

1. เลขนัยสำคัญคืออะไร มีวิธีการคำนวณตัวเลขที่มีนัยสำคัญโดยให้คำตอบยังคงรักษาเลขนัยสำคัญอย่างไร
2. วิธีการปัดตัวเลขเพื่อให้รายงานได้ถูกต้องทำอย่างไร
3. ค่าทางสถิติเบื้องต้นที่ควรทราบ มีอะไรบ้างและมีวิธีการคำนวณอย่างไร เช่น ค่าเฉลี่ย ค่ามัธยฐาน ค่าเบี่ยงเบน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน เป็นต้น
4. ความถูกต้อง (ความแม่นยำ) และความแน่นอน (ความเที่ยง) (accuracy and precision) คืออะไร สามารถแสดงผลได้อย่างไร
5. การตัดข้อมูลที่อยู่นอกช่วง (outlier) ทำได้กี่วิธี แต่ละวิธีมีหลักการพิจารณาอย่างไร

6. ระดับความมั่นใจในข้อมูลที่ทำให้ค่าเฉลี่ยมีช่วงความเป็นไปได้เท่าไรที่มีโอกาสเป็นค่าจริง
7. วิธีการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โดยใช้ F - test และ t - test ทำได้อย่างไร
8. ความผิดพลาดหรือความคลาดเคลื่อนแบ่งเป็นกี่ชนิด ปรากฏการณ์ที่ความคลาดเคลื่อนมีต่อผลที่ได้จากการวิเคราะห์เป็นอย่างไร และการคำนวณความผิดพลาดของข้อมูลทำได้อย่างไร
9. การลดขนาดและการหักล้างความคลาดเคลื่อนทำได้อย่างไร
10. ขีดจำกัดของการตรวจวัด และความเข้มข้นที่ใช้เป็นขีดจำกัดล่างในการปริมาณ คืออะไร
11. วิธีการสร้างกราฟสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ และการทำ least square สำหรับกราฟเส้นตรง ทำอย่างไร
12. การประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพทำได้อย่างไร และสามารถพิจารณาและตีความหมายของแผนภูมิการประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพได้

แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 2

1. ชุดของตัวเลข 3.8400 มีจำนวนเลขนัยสำคัญกี่ตัว
.....
.....
2. เมื่อต้องการปัดตัวเลข 4.28559 และ 4.28500 ให้เหลือตัวเลขหลังจุดทศนิยมเพียง 2 ตำแหน่ง
จะตอบเท่าไร
.....
.....
3. ค่าเฉลี่ย (mean) และค่ามัธยฐาน (median) คืออะไร
.....
.....
4. จงเขียนสมการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) และเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD)
.....
.....
5. การวิเคราะห์ที่ให้ผลเท่ากันหรือใกล้เคียงกันทุก ๆ ครั้ง ที่ทำการวิเคราะห์ แสดงว่าวิธีวิเคราะห์
นั้นมีความเที่ยง (precision) สูง หรือความถูกต้อง (accuracy) สูง
.....
.....
6. ในการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง ท่านจะตัดสินใจได้อย่างไรว่าควรนำข้อมูลทุกค่ามาหาค่าเฉลี่ย
หรือตัดค่าที่ผิดปกติทิ้งไป
.....
.....
7. เขตจำกัดความมั่นใจ (confidence limit) สำหรับค่าจริงขึ้นอยู่กับค่าอะไรบ้าง
.....
.....

8. ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) คืออะไร

.....
.....

9. การเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี ว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่เหมือนกันหรือแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ทำได้อย่างไร

.....
.....

10. ความผิดพลาดหรือคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์หาปริมาณเกิดได้เนื่องจากสาเหตุใดบ้าง

.....
.....

11. จงยกตัวอย่างวิธีการหักล้างความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์

.....
.....

12. ขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) คืออะไร

.....
.....

13. สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient) เป็นค่าที่ใช้อธิบายอะไรได้

.....
.....

14. การประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพ (QA & QC) มีความสำคัญอย่างไรในทางเคมีวิเคราะห์

.....
.....

โดยวิธีการเดียวกันกับข้างต้นจะได้

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c} \dots\dots\dots(2.41)$$

ตัวอย่างที่ 2.30 จงคำนวณหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูลต่อไปนี้ (ตัวเลขในวงเล็บ คือค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์)

$$y = \frac{4.10(-0.02) \times 0.0050(+0.001)}{1.97(-0.04)} = 0.010406$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \left(\frac{-0.02}{4.10} \right) + \left(\frac{0.001}{0.005} \right) - \left(\frac{-0.04}{1.97} \right)$$

$$= -0.0049 + 0.20 + 0.020 = 0.215$$

$$\Delta y = 0.215 \times y$$

$$= 0.215 \times 0.010406$$

$$= 0.0022$$

$$y = 0.0104 (+0.0022)$$

กิจกรรมที่ 2.16

1. จงคำนวณหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

$$y = \frac{9.738(-0.005) \times 0.007(+0.001)}{2.769(-0.023)}$$

2. ในการเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ชั่ง NaCl มาหนัก 2.8760 กรัม มีความผิดพลาดในการชั่ง -0.0005 กรัม นำมาละลายน้ำให้มีปริมาตรครบ 250 ลบ.ซม. โดยใช้ขวดวัดปริมาตรที่มีความผิดพลาด $+0.02$ ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมและหาความผิดพลาดของความเข้มข้น

(1.3) กรณีที่เป็นเลขยกกำลัง

$$y = a^x \dots\dots\dots(2.42)$$

$$dy = xa^{x-1} da \dots\dots\dots(2.43)$$

(2.43) ÷ (2.42)

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{x-1} da}{a^x}$$

เพราะว่า $\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$

$$\therefore \frac{dy}{y} = \frac{x da}{a}$$

แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงค่า y ส่วน y เท่ากับ x เท่าของการเปลี่ยนแปลงค่า a ส่วน a หรือ

$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a}$$

(1.4) กรณีที่เป็นค่าล็อก (log)

$$y = \log a = 0.434 \ln a \dots\dots\dots(2.44)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (2.44)

$$dy = 0.434 \frac{da}{a} \dots\dots\dots(2.45)$$

หรือ $dy = 0.434 \frac{\Delta a}{a} \dots\dots\dots(2.46)$

กิจกรรมที่ 2.17

จงหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

1. $y = [25(-0.02)]^3$

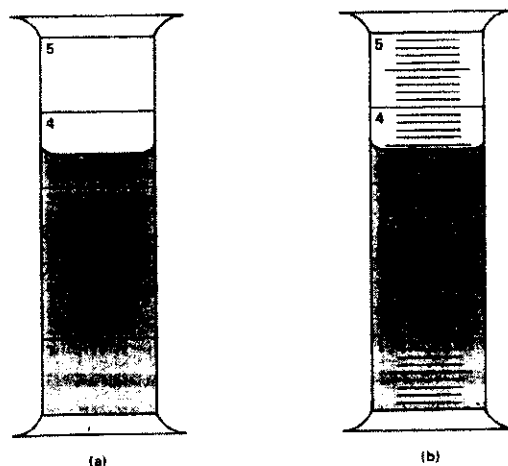
2. $y = \log [3.5(+0.01)]$

การวิเคราะห์ข้อมูล

Treatment of Analytical Data

1. เลขนัยสำคัญ (Significant figure)

ทุกครั้งที่ได้ผลการทดลองจากการชั่ง ตวง วัด เมื่อนำผลที่ได้นี้มีรายงาน ผู้ทดลองต้องตระหนักอยู่เสมอว่า ผลที่ได้นั้นถูกต้องและใกล้เคียงความเป็นจริงเพียงใด ตัวเลขทุกตัวที่รายงานไปนั้นจะบ่งบอกถึงความแม่นยำในการวัดของเครื่องมือ การรายงานตัวเลขมากไปหรือน้อยไปหนึ่งตำแหน่ง จะทำให้เกิดการเข้าใจผิดเกี่ยวกับความแม่นยำของเครื่องมือได้ ตัวอย่างเช่น ในการวัดปริมาตรของสารละลายชนิดหนึ่งโดยใช้กระบอกตวง



รูปที่ 2.1 การวัดปริมาตรสารละลายด้วยกระบอกตวงที่มีความละเอียดต่างกัน

ถ้าใช้กระบอกตวงชนิดที่แบ่งขีด ๆ ละ 1 ลบ.ซม. และในแต่ละ 1 ลบ.ซม. ยังแบ่งเป็นขีดย่อย ๆ อีก 10 ขีด (ขีดละ 0.1 ลบ.ซม.) ดังรูปที่ 2.1 b การอ่านปริมาตรของสารละลายในกระบอกตวงควรอ่านเป็น 3.43 ลบ.ซม. แต่ถ้าใช้กระบอกตวงชนิดแบ่งขีด ๆ ละ 1 ลบ.ซม. เพียงอย่างเดียวดังรูปที่ 2.1 a การอ่านปริมาตรของสารละลายในกระบอกตวง ควรอ่านเป็น 3.4 ลบ.ซม.

ตำแหน่งสุดท้ายของการอ่าน (3.43, 3.4) เป็นการประมาณด้วยสายตาปริมาตรที่แท้จริงเป็นเท่าไร ไม่สามารถทราบได้ ไม่ว่าจะใช้เครื่องมือวัดชนิดใดก็ตามจะปรากฏว่าค่าที่วัดได้นั้น รวมเอาค่าประมาณไว้เป็นตำแหน่งสุดท้ายด้วยเสมอ ตัวเลขทุกตัวที่รายงานโดยรวมถึงตำแหน่งของ ตัวเลขที่อ่านได้โดยประมาณนี้เรียกว่า เลขนัยสำคัญ (significant figure) ตัวเลขตัวสุดท้ายเป็นตัวเลขที่ไม่แน่นอน (uncertainty) จากตัวอย่างที่ยกมาจะเห็นว่าเมื่อนำผลมารายงานสามารถบอกได้ทันทีว่าเครื่องมือที่ใช้มีความแม่นยำขนาดไหน ถ้ารายงานผลเป็น 3.43 ลบ.ซม. แสดงว่าเครื่องมือที่ใช้เป็นกระบอกตวงชนิด b แต่ถ้ารายงานผลเป็น 3.4 ลบ.ซม. แสดงว่าเครื่องมือที่ใช้เป็นกระบอกตวงชนิด a

ในการทดลองหาปริมาตรได้ผลเป็น 61.60, 61.46, 61.55 และ 61.61 ซึ่งมีค่าเฉลี่ย = 61.555 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) = ± 0.069 ค่าที่ได้จากการหาปริมาตรมีตัวเลขหลังจุดเพียง 2 ตัว ดังนั้นค่าเฉลี่ยควรตอบเป็น 61.56 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานควรตอบเป็น 0.07 คำตอบที่รายงานต้องมีความหมายเดียวกับค่าที่วัดไว้ ถ้าเรายังมีความสงสัยในค่า 0.07 ว่าในการทดลองมีความไม่แน่นอนมากกว่านี้ การรายงานผลควรตอบเป็น 61.6 ± 0.1 ซึ่งแสดงว่าเราแน่ใจในตัวเลข 61 ว่าถูกต้อง แต่ .6 เป็นค่าที่ไม่แน่ใจ

ดังที่กล่าวมาแล้วว่าตัวเลขทุกตัวที่ได้จากการวัด และนำมารายงานโดยรวมตำแหน่งตัวเลขที่ไม่แน่นอนของการวัดเป็นตำแหน่งสุดท้าย เรียกว่า เลขนัยสำคัญ (significant figure) และจำนวนของตัวเลขที่เป็นเลขนัยสำคัญจะเรียกว่า จำนวนเลขนัยสำคัญ (significant number) แต่อย่างไรก็ตามตัวเลขชุดหนึ่ง ๆ ที่มีเลขศูนย์ (0) เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยนั้น เลขศูนย์ไม่จำเป็นต้องเป็นเลขนัยสำคัญเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งและหน้าที่ของเลขศูนย์นั้น ตัวอย่างเช่น ในการอ่านปริมาตรของบิวเรตต์อ่านได้ 20.05 ลบ.ซม. เลข 0 ที่ปรากฏจะเป็นเลขนัยสำคัญด้วย แต่ถ้าต้องการรายงานผลเป็นหน่วย ลบ.ซม. จะได้ค่า 0.02005 ลบ.ซม. เลข 0 สองตัวข้างหน้าเลข 2 ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ดังนั้น เพื่อความไม่สับสนในการเขียนรายงาน และยังคงให้ตัวเลขชุดนี้มีจำนวนเลขนัยสำคัญ = 4 ควรเขียนรายงานผลเป็น 20.05×10^{-3} ลบ.ซม. ในกรณีที่มีเลขศูนย์ (0) อยู่ข้างท้ายของตัวเลขชุดหนึ่ง ๆ นั้น ถ้าเลขศูนย์ได้จากการวัดโดยตรง เลขศูนย์นั้นเป็นเลขนัยสำคัญด้วย แต่ถ้าเลขศูนย์ได้จากการเปลี่ยนแปลงหน่วยใหญ่ให้เป็นหน่วยเล็ก เลขศูนย์ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ตัวอย่างเช่น ในการชั่งน้ำหนักสารได้หนัก 4.2 กรัม การรายงาน 4.2 กรัม แสดงว่าความไม่แน่นอนของการวัดอยู่ที่ .2 กรัม น้ำหนักที่แท้จริงอาจเป็นได้ตั้งแต่ 4.1 – 4.3 กรัม หรือความไม่แน่นอน (uncertainty) = ± 0.1 กรัม ถ้าต้องการเปลี่ยนหน่วยกรัมเป็นมิลลิกรัม จะได้น้ำหนักสาร 4200 มิลลิกรัม ถ้าเรารายงานผลเป็น 4200 มิลลิกรัม จะพบว่าความหมายผิดไป เพราะการรายงาน 4200

มิลลิกรัม แสดงว่าความไม่แน่นอน (uncertainty) ของการวัดมีค่าเท่ากับ ± 1 มิลลิกรัมเท่านั้น ดังนั้นการรายงานที่ถูกต้องควรรายงานเป็น 4.2×10^3 มิลลิกรัม

ตัวอย่างตัวเลขข้างล่างนี้มีจำนวนเลขนัยสำคัญ (significant number) แสดงไว้ในวงเล็บ

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. 12.270 (5) | 7. 43,100 cm ³ (3 หรือ 5) |
| 2. 12.3 g (3) | 8. 40,000 cm ³ (2 หรือ 5) [กรณี 2 คือ 4.0×10^3] |
| 3. 10 g (2) | 9. 100.00 (5) |
| 4. 0.00524 M (3) | 10. 1.00 (3) |
| 5. 0.005 M (1) | 11. 0.010 (2) |
| 6. 43.062 cm ³ (5) | 12. 3.10×10^3 (3) |

จำนวนเลขนัยสำคัญ โดยปกติจะเท่ากับ หรือมากกว่าตัวเลขที่ปรากฏที่ไม่ใช่ 0 เมื่อเลขศูนย์เป็นตัวเลขที่ชี้ตำแหน่งของจุดทศนิยม เลข 0 นั้นไม่นับเป็นเลขนัยสำคัญ เช่น ตัวอย่างที่ 4 และ 5 ถ้าเลข 0 แสดงการวัดหรือเลขศูนย์อยู่หลังจุดทศนิยม เช่นตัวอย่างที่ 1, 9, 10 และ 12 เลขศูนย์จะเป็นเลขนัยสำคัญด้วย ในตัวอย่างที่ 7 และ 8 เลขศูนย์เหล่านั้น อาจเป็นหรือไม่เป็นเลขนัยสำคัญก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าการวัดหรือการทดลองนั้น ๆ เป็นอย่างไร ถ้า 43,100 ลบ.ซม. ได้มาจากการแปลงหน่วย ลบ.ซม. เป็น ลบ.ซ.ม. เลขศูนย์ 2 ตัวนี้ก็ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ในการวัด ถ้าได้ค่าของการวัดเป็น 400 และต้องการแสดงว่าเลขศูนย์คือเลขนัยสำคัญอย่างชัดเจน ควรรายงานเป็น 4.00×10^2 แต่ถ้าเลขศูนย์ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ควรรายงานเป็น 4×10^2

การบวกลบคูณหารตัวเลขนัยสำคัญ

ผลที่ได้จากการทดลองทุกครั้งจะต้องมีการนำมาคำนวณอีกครั้งหนึ่ง เมื่อผลที่ได้จากการทดลองเป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญ ถ้านำมาคำนวณแล้วผลที่ได้จากการคำนวณจะต้องเป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญด้วย โดยต้องรายงานให้ตำแหน่งสุดท้ายของตัวเลขชุดนั้นเป็นตำแหน่งที่แสดงความไม่แน่นอนที่มีความสัมพันธ์กับตัวเลขที่นำมาคำนวณ

ความไม่แน่นอนของการวัดแสดงที่ตำแหน่งสุดท้าย สามารถรายงานได้ 2 แบบ คือ

1. ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) เช่น ในการวัดปริมาตรได้ 20.05 ลบ.ซม. แสดงว่ามี

$$\text{ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (A.U.)} = \pm 0.01 \text{ ลบ.ซม.}$$

2. ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (relative uncertainty) ในตัวอย่างเดียวกับข้อ 1

$$\text{ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (R.U.)} = \frac{\pm 0.01}{20.05}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ} &= \frac{\pm 0.01}{20.05} \times 100 \\ &= \pm 0.05\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ} &= \frac{\pm 0.01}{20.05} \times 1000 \\ &= \pm 0.05 \text{ ppt (part per thousand)} \end{aligned}$$

ในการคำนวณบวกลบคูณหารต้องนำความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ หรือความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ ของตัวเลขชุดนั้นมาพิจารณาคำตอบที่ได้จากการคำนวณว่าควรตอบอย่างไร

1.1 การคำนวณบวกลบเลขนัยสำคัญ

หลักในการบวกลบคือ คำตอบที่ได้จากการบวกลบ จะต้องมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) เท่ากับจำนวนที่มีมากที่สุดในตัวเลขที่นำมาบวกลบกันนั้น วิธีการบวกลบ อาจทำได้โดยบวกลบตัวเลขชุดนั้นก่อน แล้วค่อยตอบให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับ ตัวเลขที่มีมากที่สุด หรืออาจทำได้โดยตัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมของตัวเลขทุก ๆ ชุด ให้เหลือเท่ากับ ตัวเลขชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุดแล้ว จึงนำมาบวกลบกัน

ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณหาผลบวกของ $4.523 + 102.87 + 54.4528 + 1543.2 + 236.8$

วิธีทำ

จากตัวเลขทุกชุดพบว่า 1543.2 และ 236.8 มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์สูงที่สุดคือ ± 0.1 ดังนั้นให้ปัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมทุกตัวของตัวเลขทุกชุดให้เหลือเพียงตัวเดียว (ดูหลักการปัดตัวเลขในหน้า 74)

1		2
4.523	=	4.5
102.87	=	102.9
54.4528	=	54.5 +
1,543.2	=	1,543.2
236.8	=	236.8
1,941.8458	=	1,941.9

คำตอบจากการบวกแบบที่ 1 คือ 1,941.8 คำตอบตามแบบที่ 2 คือ 1,941.9 ซึ่งทั้งสองคำตอบนี้ไม่ถือว่าต่างกัน ทั้งนี้เพราะตำแหน่งสุดท้ายเป็นตำแหน่งที่ไม่แน่นอน

ตัวอย่างที่ 2.2 จงหาผลบวกของ 104.75 กรัม, 0.2856 กรัม, 72.3 กรัม และ 10.215 กรัม

วิธีทำ ตัวเลขชุด 72.3 มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุดคือ ± 0.1 ดังนั้นตัวเลขทุกชุดที่นำมาบวกกันคือ

$$\begin{array}{r}
 104.8 \\
 0.3 \\
 + \\
 72.3 \\
 \hline
 10.2 \\
 \hline
 187.6 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

1.2 การคูณหารเลขนัยสำคัญ

ผลที่ได้จากการคูณ และหารเลขนัยสำคัญต้องแสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (relative uncertainty) เท่ากับตัวเลขชุดที่แสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุดที่นำมาคูณหารกัน ในการคูณหารทำได้โดยตัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมของตัวเลขทุกชุดให้มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด แล้วจึงค่อยนำมาคูณหารกัน หรือทำได้โดยการคูณหารก่อนแล้วค่อยพิจารณาคำตอบให้มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลขชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

ตัวอย่างที่ 2.3 จงคูณ 1.52 ซม. × 3.2 ซม. × 100.5 ซม.

วิธีทำ	ความผิดพลาดสัมพัทธ์ของค่าต่าง ๆ เป็นดังนี้				
	R.U. ของ	1.52	=	$\frac{0.01 \times 100}{1.52}$	= 0.7%
	R.U. ของ	3.2	=	$\frac{0.1 \times 100}{3.2}$	= 3%
	R.U. ของ	100.5	=	$\frac{0.1 \times 100}{100.5}$	= 0.1%

แสดงว่าสามารถปัดตัวเลขชุดอื่น ๆ ให้มี R.U. เท่ากับค่า 3.2 แต่ต้องไม่มากกว่า นั่นคือ 1.52 ไม่สามารถปัดตัวเลขทิ้งได้ เพราะถ้าปัดเลข 2 ทิ้ง จะทำให้มี R.U. = 7% ซึ่งมากกว่าค่า 3.2 ที่มี R.U. = 3%

ค่า 100.5 สามารถ ปัดเลข 5 ทิ้งได้เหลือ = 100

ดังนั้นค่าผลคูณของ $1.52 \times 3.2 \times 100 = 486.400$ ลบ.ซม.

ในการตอบถ้าตอบเท่ากับที่คำนวณได้จะเป็นคำตอบที่ไม่ได้รักษาเลขนัยสำคัญ การตอบควรตอบให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์อยู่ในช่วงไม่เกิน 3% ซึ่งจะต้องทดสอบก่อนว่าค่าใดควรเป็นค่าที่แสดงความไม่แน่นอน สมมุติให้ปัดเลข 0 ข้างท้ายทิ้งไปทั้งสองตัว ดังนั้นคำตอบคือ 486.4 ซึ่งคำตอบนี้จะมี $R.U. = \frac{0.1}{486.4} \times 100 = 0.02\%$ ซึ่งน้อยกว่า 3% ดังนั้นควรปัดเลข 4 ทิ้งอีกถ้าตอบเป็น 486 คำตอบนี้จะมี $R.U. = 0.2\%$ แสดงว่าใช้ไม่ได้อีก ให้ปัดเลข 6 ทิ้งด้วย ดังนั้นควรตอบเป็น 4.9×10^2 คำตอบนี้จะให้ $R.U. = 2\%$ ซึ่งยังคงน้อยกว่า 3% อยู่ แต่ถ้าปัดเลข 9 ทิ้งไปอีก R.U. จะเพิ่มเป็น 20% ซึ่งมากกว่า 3% อยู่มากจะใช้ไม่ได้ แสดงว่าคำตอบที่ถูกต้องคือ 4.9×10^2

ตัวอย่างที่ 2.4 จงหาผลคูณของความยาว $4.5 \times 25.827 \times 32.45$

วิธีทำ	R.U. ของ	4.5	=	$\frac{0.01}{4.5} \times 100$	= 2.2%
	R.U. ของ	25.827	=	$\frac{0.001}{25.827} \times 100$	= 0.004%
	R.U. ของ	32.45	=	$\frac{0.01}{32.45} \times 100$	= 0.03%

แสดงให้เห็นว่าตัวเลขที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์สูงสุดคือ 4.5 ดังนั้นตัวเลขชุดอื่น ๆ สามารถปิดตัวเลขหลังจุดให้เหลือแสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลข 4.5

$$25.827 \text{ สามารถปิดตัวเลขให้เหลือ } 25.8 \text{ (R.U. = 0.4\%)}$$

$$32.45 \text{ สามารถปิดตัวเลขให้เหลือ } 32.4 \text{ (R.U. = 0.3\%)}$$

นั่นคือให้หาผลคูณของ

$$4.5 \times 25.8 \times 32.4 = 3761.64$$

ปัญหาอยู่ที่ว่าคำตอบที่ได้จากการคูณนี้ควรตอบอย่างไร

$$\text{ถ้าตอบ } 3761.64 \text{ จะมี R.U.} = \frac{0.01}{3761.64} \times 100 = 0.00026\%$$

แสดงว่าคำตอบ 3761.64 นี้ใช้ตอบไม่ได้ ต้องทดสอบโดยการปิดตัวเลขทิ้งไปเรื่อย ๆ ในที่สุดจะพบว่าตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอนควรเป็นตัวเลขที่อยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตัว (6)

$$\therefore \text{คำตอบคือ } 3.76 \times 10^3$$

$$\text{ตัวเลข } 3.76 \text{ จะมี R.U.} = \frac{0.01}{3.76} \times 100 = 0.26\%$$

ซึ่งค่า R.U. = 0.26% ยังคงน้อยกว่าค่า 4.5 (R.U. = 2.2%) แต่ถ้าปิดเลข 6 ทิ้งอีกแล้วตอบเป็น 3.8×10^4 จะพบว่า R.U. = 2.6% ซึ่งมากกว่า 4.5 การตอบจะต้องเลือกค่าที่ให้ R.U. ใกล้เคียงกับค่าที่มากที่สุดโดยไม่ให้มากกว่า ดังนั้นจึงควรตอบ 3.76×10^3

ตัวอย่างที่ 2.5 โลหะชิ้นหนึ่งหนัก 1352.32 กรัม มีปริมาตร 101 ลบ.ซม. จงหาความหนาแน่นของโลหะ

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \text{R.U. ของ } 101 &= \frac{1 \times 100}{101} \approx 1\% \\ \text{R.U. ของ } 1352.32 &= \frac{0.01 \times 100}{1352.32} \approx 10^{-5}\% \\ \text{ความหนาแน่น} &= \frac{1.35 \times 10^3}{101} \\ &= 13.37 \text{ กรัมต่อลบ.ซม.} \end{aligned}$$

ถ้าตอบ 13.37 กรัมต่อ ลบ.ซม. จะได้ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ไม่ถึง 1% ดังนั้นเพื่อรักษาเลขนัยสำคัญจะต้องตอบดังนี้

$$\text{ความหนาแน่นของโลหะ} = 13.4 \text{ กรัมต่อลบ.ซม.}$$

สรุป

1. ในการบวกและลบ ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) ของตัวเลขแต่ละชุดจะเป็นค่าตัดสินว่าในคำตอบควรมีเลขนัยสำคัญอยู่จำนวนเท่าไร คำตอบต้องมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับตัวเลขชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด
2. ในการคูณและหาร ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (relative uncertainty) ของตัวเลขแต่ละชุดจะเป็นค่าที่ตัดสินว่าในคำตอบควรมีเลขนัยสำคัญอยู่จำนวนเท่าไร คำตอบต้องมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับจำนวนที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด แต่ไม่ใช่มากกว่า ถ้าพบว่าการตัดตัวเลขทิ้งไปอีกตัวหนึ่งทำให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากกว่าตัวที่มีมากที่สุดให้เลือกใช้ตัวที่น้อยกว่าถัดลงมา
3. ในคำตอบหรือผลลัพธ์จากการบวก ลบ คูณ และหาร จะต้องมีการระบุจำนวนเลขนัยสำคัญ (significant number) ไม่น้อยกว่าชุดที่มีจำนวนเลขนัยสำคัญน้อยที่สุด เช่น จากตัวอย่างที่ 2.3 และ 2.4 คำตอบจะต้องมีจำนวนเลขนัยสำคัญไม่น้อยกว่า 2 ตัว

จากกฎและตัวอย่างของการคูณและหารจะเห็นว่าวิธีการคิดยุ่งยากพอสมควร มีวิธีการคิดอีกแบบหนึ่ง ซึ่งสะดวกขึ้น โดยมีหลักวิธีคิดดังต่อไปนี้คือ

1. ให้คูณหรือหารเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ของตัวเลขที่ต้องการคำนวณออกมาก่อน
2. พิจารณาว่าตัวเลขชุดใดมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด
3. นำเอาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ที่ยังไม่คิดเปอร์เซ็นต์ หรือ ppt (parts per thousand) ที่มีค่ามากที่สุดมาคูณกับผลลัพธ์ที่ได้จากข้อ 1
4. คำตอบที่ได้จากการคูณความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ที่มากที่สุดกับผลลัพธ์เป็นตัวชี้ให้ทราบว่าตำแหน่งไม่แน่นอนของคำตอบควรอยู่ที่ตำแหน่งไหน โดยตำแหน่งของตัวเลขตัวแรก (ยกเว้นเลข 0) ที่ปรากฏในการคูณนี้จะเป็ตำแหน่งของตัวเลขที่ไม่แน่นอนในคำตอบ

ตัวอย่างที่ 2.6 พิจารณาโจทย์ตัวอย่างที่ 2.4 จงหาผลคูณของความยาวของ $4.5 \times 25.827 \times 32.45$

วิธีทำ ขั้นที่ 1 คูณตัวเลขชุดนี้ให้ได้ผลลัพธ์ออกมาก่อน

$$4.5 \times 25.827 \times 32.45 = 3771.3876$$

ขั้นที่ 2 หาคความไม่แน่นอนสัมพัทธ์

$$\text{R.U. ของ } 4.5 = \frac{1}{45}$$

$$\text{R.U. ของ } 25.827 = \frac{1}{25827}$$

$$\text{R.U. ของ } 32.45 = \frac{1}{3245}$$

แสดงว่า $\frac{1}{45}$ เป็นค่าที่มากที่สุด

$$\text{ผลคูณระหว่าง } \frac{1}{45} \times 3771.3876 = 83.80 \dots$$

ผลลัพธ์ที่ได้มีตัวเลขตัวแรกที่ปรากฏคือเลข 8 ซึ่งอยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง นั่นคือคำตอบจะมีตัวเลขตัวที่อยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตำแหน่งเป็นตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอน คือตอบให้ตำแหน่งตัวเลขหน้าจุด 2 ตัว เป็นตัวสุดท้าย (3771.3876)

$$\therefore \text{คำตอบคือ } 3.77 \times 10^3$$

จะเห็นได้ว่าในการคำนวณของตัวอย่างที่ 2.4 ได้คำตอบเป็น 3.76×10^3 ซึ่งคำตอบทั้งสองค่านี้จะถือว่ามีความเท่ากัน เพราะตำแหน่งสุดท้ายเป็นตำแหน่งของความไม่แน่นอนอยู่แล้ว

ตัวอย่างที่ 2.7 จงคำนวณตัวเลขต่อไปนี้ โดยให้คำตอบรักษานัยสำคัญให้ถูกต้อง

$$\frac{(41.27 - 0.414)(0.0521)(7.090)}{(0.5135 + 0.0009)}$$

พิจารณาในวงเล็บก่อน

$$41.27 - 0.414 = 40.86$$

$$0.5135 + 0.0009 = 0.5144$$

นั่นคือจะต้องคูณและหารเลขต่อไปนี้

$$\frac{(40.86)(0.0521)(7.090)}{(0.5144)} = 29.3414$$

$$\text{R.U. ของ } 40.86 = \frac{0.01}{40.86} = \frac{1}{4086}$$

$$\text{R.U. ของ } 0.0521 = \frac{0.0001}{0.0521} = \frac{1}{521}$$

$$\text{R.U. ของ } 7.090 = \frac{0.001}{7.090} = \frac{1}{7090}$$

$$\text{R.U. ของ } 0.5144 = \frac{0.0001}{0.5144} = \frac{1}{5144}$$

แสดงว่า 0.0521 มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

$$\therefore \text{ ผลคูณของ } 29.3414 \times \frac{1}{521} = 0.0563$$

ตัวเลขตัวแรกที่ปรากฏ (ยกเว้นเลข 0) คือเลข 5 ซึ่งอยู่หลังจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง นั่นคือตำแหน่งที่แสดงความไม่แน่นอนของคำตอบ คือ เลข 4 (29.3414)

\therefore คำตอบที่แสดงเลขนัยสำคัญที่ถูกต้องคือ 29.34

กิจกรรมที่ 2.1

1. ให้นักศึกษาสรุปว่าเลขนัยสำคัญคืออะไร ทำไมการรายงานข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์จึงต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
2. กฎการบวก ลบ คูณ หาร เลขนัยสำคัญ มีหลักการอย่างไร จงอธิบาย

2. การปัดตัวเลข (Round off number)

ในการคำนวณข้อมูลต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าการปัดตัวเลขเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยทุกครั้ง เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นโดยคำตอบไม่ผิด หรือเพื่อให้การตอบรักษาเลขนัยสำคัญ ซึ่งในการปัดตัวเลขจะมีกฎเกณฑ์ดังต่อไปนี้คือ

1. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดมากกว่า 5 ให้ปัดขึ้น เช่น 2.457 ให้ปัดเป็น 2.46
2. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดน้อยกว่า 5 ให้ปัดทิ้ง เช่น 2.452 ให้ปัดเป็น 2.45
3. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดเท่ากับ 5 พอดี ถ้าตัวเลขหน้าเลข 5 เป็นเลขคี่ให้ปัดขึ้น ถ้าเป็นเลขคู่ให้ปัดทิ้ง เช่น

1.235 ให้ปัดเป็น 1.24

หรือ

1.2350 ให้ปัดเป็น 1.24

1.245 ให้ปัดเป็น 1.24

หรือ

1.2450 ให้ปัดเป็น 1.24

1. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดเป็นเลข 5 แต่มีเลขอื่น ๆ ยกเว้นเลข 0 มาต่อท้ายเลข 5 จะต้องปัดเลข 5 ขึ้นเสมอไม่ว่าข้างหน้าเลข 5 จะเป็นเลขคู่หรือคี่

เช่น 1.2453 ให้ปัดเป็น 1.25

หรือ 1.2353 ให้ปัดเป็น 1.24

กิจกรรมที่ 2.2

หาคของตัวเลขต่อไปนี้ ถ้าต้องการปัดให้เหลือตัวเลขเพียง 3 ตำแหน่ง จะได้ค่าอย่างไร

1.943952 =

41.85296 =

248.2586 =

8765.42 =

3. ค่าเฉลี่ยและค่ามัธยฐาน (Mean and median)

เมื่อมีหาคของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง และตัดค่าที่ผิดปกติทิ้งไปแล้ว ต้องใช้ค่ากลางของข้อมูลรายงานผลการวิเคราะห์นั้น ค่ากลางที่ใช้ในการรายงานมี 2 ค่า คือ ค่าเฉลี่ย (mean) และค่าแนวกลางหรือมัธยฐาน (median)

ค่าเฉลี่ย (mean) คือ ค่าที่ได้จากการนำข้อมูลทั้งหมดมารวมกันแล้วหารด้วยจำนวนข้อมูลนั้น (n)

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \dots \dots \dots (2.1)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \dots\dots\dots(2.2)$$

\bar{X} คือ ค่าเฉลี่ย (mean)

X_1, X_2, \dots, X_n คือ ข้อมูลที่วิเคราะห์ได้จำนวน n ครั้ง

$\sum_{i=1}^n X_i$ คือ ผลรวมของข้อมูลทุกตัวที่วิเคราะห์ได้

ค่าเนวกกลาง หรือ ค่ามัธยฐาน (median) คือ ค่าที่อยู่กึ่งกลางระหว่างค่าสูงสุดกับค่าต่ำสุดของข้อมูลที่วิเคราะห์ได้ทั้งหมด ถ้าชุดของข้อมูลมีจำนวนเป็นเลขคี่ ค่าเนวกกลางจะเป็นตัวกึ่งกลางของข้อมูลชุดนั้น เช่น ค่ามัธยฐานของข้อมูลชุด 20.0, 20.1, 20.4, 20.6 และ 20.7 คือค่า 20.4 แต่ถ้าชุดของข้อมูลมีจำนวนเป็นเลขคู่ ค่าเนวกกลางคือค่าของข้อมูล 2 ตัวกลางรวมกัน แล้วหาร 2 เช่น ค่าเนวกกลางของข้อมูลชุด 20.0, 20.1, 20.4, 20.6, 20.7 และ 20.9 คือ $\frac{20.4 + 20.6}{2} = 20.5$

ตัวอย่างที่ 2.8 จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยและค่ามัธยฐานสำหรับชุดของข้อมูลที่ได้จากการหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์ในสารตัวอย่างคือ 6.37, 6.33, 6.41 และ 6.80%

วิธีทำ เรียงลำดับข้อมูลจากน้อยไปหามาก 6.33, 6.37, 6.41, 6.80

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ย } (\bar{X}) &= \frac{6.33 + 6.37 + 6.41 + 6.80}{4} = \frac{25.91}{4} \\ &= 6.48 \end{aligned}$$

$$\text{ค่ามัธยฐาน} = \frac{6.37 + 6.41}{2} = 6.39$$

ค่าเฉลี่ยและค่ามัธยฐานที่ได้จากชุดของข้อมูลที่มีจำนวนน้อย ๆ จะมีค่าต่างกัน ค่าทั้งสองจะเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมากขึ้น เมื่อข้อมูลมีจำนวนมาก ๆ และข้อมูลนั้นต้องไม่มี systematic error (9.1) เกิดขึ้น สำหรับข้อมูลที่มีจำนวนน้อย ๆ ค่าเฉลี่ย (mean) จะเป็นค่ากลางที่ถูกต้องกว่าค่ามัธยฐาน (median) ดังนั้นในการวิเคราะห์หาปริมาณที่ทำการวิเคราะห์ไม่กี่ครั้ง จึงใช้ค่าเฉลี่ยเป็นค่ากลางสำหรับรายงานผลวิเคราะห์

กิจกรรมที่ 2.3

- อธิบายความหมายของค่าเฉลี่ย (mean) และค่าแนวกลาง หรือ มัชยฐาน (median)
- จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยและค่ามัชยฐานของชุดข้อมูลต่อไปนี้
 - 10.06, 10.20, 10.08, 10.10
 - 10.06, 10.25, 10.20, 10.08, 10.10

4. ค่าเบี่ยงเบนและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Deviation and standard deviation)

ค่า X_i ที่ได้จากการวิเคราะห์แต่ละครั้งจะมีค่าแตกต่างจากค่าเฉลี่ยเรียกว่า ค่าเบี่ยงเบน (deviation) เมื่อนำค่าเบี่ยงเบนแต่ละค่ามารวมกันโดยไม่คิดเครื่องหมายแล้วหารด้วยจำนวนครั้งที่ทำการวิเคราะห์จะได้ ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (average deviation)

$$d = X_i - \bar{X} \dots\dots\dots(2.3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{n} \dots\dots\dots(2.4)$$

(average deviation)

ความแน่นอนหรือความเที่ยงของการวัด (precision) สามารถแสดงได้ด้วยค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนในการวัด ถ้าค่าที่วัดได้มีค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนน้อย แสดงว่า มีค่าความแน่นอน (precision) สูง สำหรับความแน่นอนของค่าเฉลี่ย (\bar{X}) ในการวัด n ครั้ง สามารถรายงานเป็นค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง [average deviation of the mean, \bar{d} (mean)] และถ้าต้องการเปรียบเทียบข้อมูลระหว่างชุดของการวิเคราะห์ ต้องใช้ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (relative average deviation)

$$\text{Average deviation of the mean} = \bar{d}(\text{mean}) = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots(2.5)$$

$$\text{Relative average deviation} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \dots\dots\dots(2.6)$$

กิจกรรมที่ 2.4

เทอมที่ใช้ในการเปรียบเทียบความแน่นอนหรือความเที่ยง (precision) ของการวิเคราะห์ คืออะไร

ข้อสังเกต

การหาค่า S ต้องนำเทอม $(X_i - \bar{X})$ ยกกำลังสองก่อน แล้วค่อยนำมารวมกัน (ที่นักศึกษาทำผิดบ่อยครั้ง คือ รวมกันก่อนแล้วยกกำลังสอง) จากนั้นนำมาหารด้วย $n - 1$ ก่อน จึงถอดรากที่ 2 (ที่พบบ่อยครั้งอีกเช่นกัน คือ ถอดรากที่ 2 ก่อน แล้วหาร $n - 1$)

ตัวอย่างที่ 2.9 จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (average deviation) ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (relative average deviation) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ ดังนี้

15.67 กรัม, 15.69 กรัม, 16.03 กรัม

วิธีทำ	X_i	$d = X_i - \bar{X}$
	15.67	0.13
	15.69	0.11
	16.03	0.23
รวม	<u>47.39</u>	<u>0.47</u>

$$\bar{X} = \frac{47.39}{3} = 15.80 \text{ กรัม}$$

$$\bar{d} = \frac{0.47}{3} = 0.16 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ ค่าเฉลี่ยของความเบี่ยงเบนสัมพัทธ์} &= \frac{0.16}{15.80} \times 100 \\ &= 1.0 \% \end{aligned}$$

$$= \frac{0.16}{15.80} \times 1000$$

$$\begin{aligned}
 &= 10 \text{ ‰} \\
 S &= \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \\
 &= \sqrt{\frac{\sum(0.47)^2}{3-1}} = 0.064
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2.10 ในการวิเคราะห์หาปริมาณ isooctane ในน้ำมัน gasoline ได้ผลดังนี้

เลขที่วิเคราะห์	% isooctane
1	3.83
2	3.97
3	3.94
4	3.88
5	3.94
6	3.90

จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

วิธีทำ จากสมการที่ 2.7

$$\begin{aligned}
 S &= \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \\
 \bar{X} &= \frac{3.83 + 3.97 + 3.94 + 3.88 + 3.94 + 3.90}{6} \\
 &= 3.91\%
 \end{aligned}$$

X_i	$ X_i - \bar{X} $	$(X_i - \bar{X})^2$
3.83	0.08	0.0064
3.97	0.06	0.0036
3.94	0.03	0.0009
3.88	0.03	0.0009
3.94	0.03	0.0009
3.90	0.01	0.0001

$$\Sigma(X_i - \bar{X})^2 = \underline{\underline{0.0128}}$$

$$S = \sqrt{\frac{0.0128}{6-1}}$$

$$= 0.051\%$$

$$\% \text{ RSD} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

$$= \frac{0.051}{3.91} \times 100$$

$$= 1.30$$

ตัวอย่างที่ 2.11 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) สำหรับข้อมูลที่ได้จากการวัด 5 ครั้ง
9.990, 9.986, 9.973, 9.983, 9.980

วิธีทำ

X_i	$d = X_i - \bar{X} $	$(X_i - \bar{X})^2$
9.990	7.6×10^{-3}	57.8×10^{-6}
9.986	7.6×10^{-3}	13.0×10^{-6}
9.973	9.4×10^{-3}	88.4×10^{-6}
9.983	0.6×10^{-3}	0.4×10^{-6}
9.980	2.4×10^{-3}	5.8×10^{-6}
$5 \mid 49.912$		165.4×10^{-6}

$$9.9824 = \bar{X}$$

จากสมการที่ 2.7

$$S = \sqrt{\frac{165.4 \times 10^{-6}}{5-1}}$$

$$= \pm 6.4 \times 10^{-3} = \pm 0.006$$

ตัวอย่างที่ 2.12 ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากการชั่ง จึงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (\bar{d}) , ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง [$\bar{d}(\text{mean})$] และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยรายงานทั้งค่าสัมบูรณ์และสัมพัทธ์ 29.8, 30.2, 28.6 และ 29.7 มิลลิกรัม

วิธีทำ

X_i	$ X_i - \bar{X} $	$[X_i - \bar{X}]^2$
29.8	0.2	0.04
30.2	0.6	0.36
28.6	1.0	1.00
<u>29.7</u>	<u>0.1</u>	<u>0.01</u>
รวม 118.3	1.9	1.41

$$\bar{X} = \frac{118.3}{4} = 29.6$$

$$\bar{d} = \frac{1.9}{4} = 0.48 \quad \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)}$$

$$= \frac{0.48}{29.6} \times 100 = 1.6\% \quad \text{(สัมพัทธ์)}$$

$$\bar{d}(\text{mean}) = \frac{0.48}{\sqrt{4}} = 0.24 \quad \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)}$$

$$= \frac{0.24}{29.6} \times 100 = 0.81\% \quad \text{(สัมพัทธ์)}$$

$$S = \sqrt{\frac{1.41}{3}}$$

$$= 0.69 \quad \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)}$$

$$\% \text{RSD} = \frac{0.69}{29.6} \times 100$$

$$= 2.3\% \quad \text{(สัมพัทธ์)}$$

กิจกรรมที่ 2.5

ในการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟต โดยวิธีชั่งน้ำหนัก (gravimetric analysis) โดยทำการทดลอง 5 ครั้ง ได้ผลดังนี้

$$\%SO_4 = 34.39, 34.25, 34.49, 34.36 \text{ และ } 34.30$$

จงคำนวณหาค่า \bar{X} , d , \bar{d} , \bar{d} (mean), S และ % RSD

5. ความถูกต้องและความแน่นอน (Accuracy and precision)

วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณที่ดีต้องให้ผลถูกต้อง และแน่นอนสูง เทอมความถูกต้องและความแน่นอน (accuracy and precision) จะต้องถูกรายงานในการวิเคราะห์ด้วยเสมอ ดังนั้นควรต้องทำความเข้าใจกับความหมายของเทอม 2 เทอมนี้

5.1 ความถูกต้องหรือความแม่นยำ (Accuracy)

การวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องนั้น หมายถึง ผลการวิเคราะห์ที่ได้ X_i หรือ \bar{X} มีค่าเท่ากับค่าจริง (true value, μ) ค่าความถูกต้องของผลการทดลองแสดงได้ในเทอมความผิดพลาดสัมบูรณ์ (absolute error)

$$\begin{aligned} \text{error} &= X_i - \mu \quad \text{หรือ} \quad \bar{X} - \mu \\ E &= O - T \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

เมื่อต้องการเปรียบเทียบความผิดพลาดระหว่างวิธีวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน 2 วิธี ต้องใช้ค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์

$$\begin{aligned} \text{relative error} &= \frac{\text{error}}{\mu} = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \\ \text{หรือ R.E.} &= \frac{O - T}{T} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\% \text{ R.E.} = \frac{O - T}{T} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2.14)$$

O = ค่าที่วัดได้ (observed value) = X_i หรือค่าเฉลี่ยของค่าที่วัดได้ = \bar{X}

T = ค่าจริง (True value) = μ

การวิเคราะห์ที่มีค่าความผิดพลาดมากหรือห่างไกลจากค่าจริงมากแสดงว่ามีความถูกต้องต่ำหรือไม่แม่นยำ (low accuracy) ส่วนการวิเคราะห์ที่มีค่าความผิดพลาดน้อยหรือใกล้ค่าจริงมากแสดงว่ามีความถูกต้องสูงหรือแม่นยำ (high accuracy) การตรวจสอบความถูกต้องของวิธีการทดลองต้องใช้สารมาตรฐานที่ทราบค่า ซึ่งจะเป็นประโยชน์สำหรับการตรวจสอบฝีมือในการวิเคราะห์ และวิธีการวิเคราะห์ทำให้ผลถูกต้องมาน้อยเพียงใด การวิเคราะห์สารตัวอย่างไม่สามารถตรวจสอบความถูกต้องได้ เพราะในการวิเคราะห์สารตัวอย่างเราไม่ทราบค่าที่แท้จริงของสารตัวอย่าง จึงหาไม่ได้ว่าผลที่ได้นั้นถูกต้องหรือไม่

ตัวอย่างที่ 2.13 ในการทดลองหาปริมาณคลอไรด์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ที่แท้จริงเท่ากับ 24.36 ได้ผลเท่ากับ 24.31 จงหาความผิดพลาดของการทดลองในเทอมความผิดพลาดสัมบูรณ์และสัมพัทธ์

$$\begin{aligned} E &= O - T \\ &= 24.31 - 24.36 = -0.05 \end{aligned}$$

$$\text{ความผิดพลาดสัมบูรณ์} = -0.05\%$$

เครื่องหมาย - หรือ + เป็นเครื่องหมายที่ได้นั้นคิดจากความเป็นจริง โดยได้ค่ามากกว่าหรือน้อยกว่า ในกรณีของตัวอย่างนี้ แสดงว่าการทดลองได้ค่าน้อยกว่าความเป็นจริง 0.05 %

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \% \text{ R.E.} &= \frac{O - T}{T} \times 100 \\ &= \frac{-0.05}{24.36} \times 100 = -0.21 \\ \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= -0.21\% \end{aligned}$$

5.2 ความแน่นอนหรือความเที่ยง (Precision)

เมื่อทำการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง ปรากฏว่าผลที่ได้แต่ละครั้งมีค่าซ้ำ ๆ กัน หรือใกล้เคียงกัน แสดงว่าวิธีการวิเคราะห์นั้น มีความแน่นอนสูง (high precision) หรือเรียกว่า high reproducibility แต่ถ้าค่าที่วิเคราะห์ได้แต่ละครั้งเป็นค่าที่ห่างกัน ไม่มีค่าที่ซ้ำกันหรือใกล้เคียงกัน แสดงว่าการวิเคราะห์นั้นมีความแน่นอนต่ำ (low precision) หรือเรียกว่า low reproducibility ค่าความแน่นอนหรือความเที่ยงของการวิเคราะห์สามารถวัดได้ในเทอมค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (\bar{d}) หรือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) ถ้าต้องการเปรียบเทียบความแน่นอนระหว่างวิธีวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน

กัน 2 วิธี ต้องใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ในการวิเคราะห์ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมาก แสดงว่ามีความแน่นอนต่ำ (low precision) และถ้ามีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยแสดงว่ามีความแน่นอนสูง (high precision)

ตัวอย่างที่ 2.14 การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ได้ผลดังนี้

สารตัวอย่าง	% Cl ⁻	ค่าเบี่ยงเบน (d) $ X_i - \bar{X} $	$(X_i - \bar{X})^2$
X ₁	24.39	0.077	0.00593
X ₂	24.19	0.123	0.01513
X ₃	24.36	0.047	0.00221
	3 72.94	3 0.247	0.02327
	$\bar{X} = 24.313$	เฉลี่ย = 0.082	$\sum (X_i - \bar{X})^2 = 0.023$
	= 24.31	$\bar{d} = 0.08$	

สำหรับค่าที่ได้จากการทดลองแต่ละค่า (X₁, X₂, X₃) สามารถแสดงความแน่นอนในเทอมของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (relative deviation)

เช่น สารตัวอย่าง X₁

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ของ } X_1 &= \frac{0.077 \times 100}{24.31} \\ &= 0.32\% \end{aligned}$$

ถ้าพิจารณาค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์สำหรับข้อมูลชุดนี้ คำนวณได้จากสมการ (2.6)

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์} &= \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \\ &= \frac{0.08}{24.31} = 0.0033 \\ &= 0.33\% \end{aligned}$$

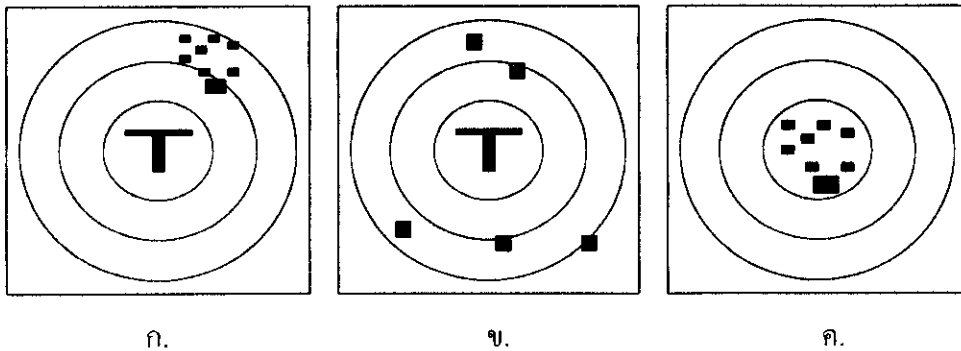
$$S = \sqrt{\frac{0.023}{2}}$$

$$= 0.012$$

$$\% \text{RSD} = \frac{0.012}{24.31} \times 100 = 0.049\%$$

ในการวิเคราะห์หาปริมาณผู้ทดลองย่อมต้องการให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและแน่นอนสูง เหนือเกณฑ์ในการพิจารณาว่าวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้อยู่ให้ผลของความถูกต้องและแน่นอนเป็นที่ยอมรับได้คือ ค่าความถูกต้องควรมีค่ามากกว่า 80% หรือความผิดพลาดไม่ควรเกิน 20% และความแน่นอนต้องมีค่ามากกว่า 90% หรือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่ควรเกิน 10% จึงจะยอมรับได้ในทางการวิเคราะห์หาปริมาณ

ค่าความแน่นอนหรือค่าความเที่ยงเป็นค่าที่แสดงจากความแตกต่างของค่าที่วัด (X_i) กับค่าเฉลี่ยของการวัด (\bar{X}) ซึ่งค่า \bar{X} ไม่ได้เป็นค่าที่แท้จริง (T) เสมอไป ดังนั้นในการทดลองที่มีความแน่นอนสูง ไม่จำเป็นต้องมีความถูกต้องสูง แต่ถ้าการทดลองมีความถูกต้องสูง จำต้องมีความแน่นอนสูงด้วย และเป็นไปได้ที่การทดลองมีทั้งความถูกต้องต่ำกับความแน่นอนต่ำ รูปที่แสดงต่อไปนี้เป็นการแสดงถึงค่าที่แท้จริงกับความสัมพันธ์ระหว่างความถูกต้องกับความแน่นอน



รูปที่ 2.2 ก. ไม่ถูกต้องแต่แน่นอน ข. ทั้งไม่ถูกต้องและไม่แน่นอน ค. ทั้งถูกต้องและแน่นอน

ในการทดลองโดยทั่ว ๆ ไป สิ่งที่สำคัญที่สุดของการทดลองคือความแน่นอนหรือความเที่ยง การทดลองที่มีความแน่นอนสูง แต่มีความถูกต้องต่ำสามารถเป็นการทดลองที่ดีได้ เพราะการทดลองนั้นสามารถคำนวณย้อนกลับมาหาค่าที่ถูกต้องได้ โดยเทียบกับมาตรฐานหรือวัดจากเคอร์ฟมาตรฐาน (calibration curve) ในบางการทดลองมีค่าความแน่นอนต่ำ แต่เมื่อนำผลที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย ปรากฏว่าได้ค่าที่ใกล้เคียงกับความจริง การทดลองนี้จึงดูเหมือนว่ามีความถูกต้องสูง

แต่ความแน่นอนค่า วิธีการทดลองนี้จะใช้เป็นวิธีในการวิเคราะห์หาปริมาณไม่ได้ ผลที่ได้ไม่น่าเชื่อถือ ดังนั้นเพื่อให้ผู้อ่านรายงานได้ทราบว่าวิธีวิเคราะห์ที่นำมาใช้ให้ผลเชื่อถือได้หรือไม่ ผู้รายงานต้องบอกค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ของค่า \bar{X} ที่ทำได้ด้วย

กิจกรรมที่ 2.6
 จงอธิบายความหมายของ Accuracy และ precision

6. การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง (Rejection of data)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณต้องทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยผลที่ได้จึงจะมีความถูกต้องมากขึ้น บางครั้งผลที่ได้จากการทดลองจะปรากฏค่าที่ผิดปกติรวมอยู่ด้วยจากการทดลองหลาย ๆ ครั้งนั้น ค่าที่ผิดปกตินั้นอาจจะมากเกินไปหรืออาจจะน้อยเกินไป จึงต้องมีวิธีการทดสอบว่าค่าที่ผิดปกติหรือค่าที่อยู่นอกช่วง (outliers) นั้น ควรตัดทิ้งหรือควรนำมาหาค่าเฉลี่ยด้วยวิธีที่ใช้ทดสอบค่าที่อยู่นอกช่วงหรือผิดปกติว่าควรตัดทิ้งหรือไม่ มีอยู่หลายวิธีคือ

6.1 Method of the Grubb's test

ทดสอบโดยคำนวณหาค่า G_{tcal} ของข้อมูลตัวที่สงสัย แล้วเทียบกับค่า G_t ในตารางที่กำหนด ค่าระดับขั้นความเสรี และเปอร์เซ็นต์ของโอกาสที่จะเกิดความผิดพลาดในการตัด (risk of false rejection) เช่น ค่า $G_{t5\%, v=5} = 1.922$ หาค่านี้ได้จากรายที่ 2.1

เมื่อ $G_{tcal} > G_t$ ในตารางแสดงว่า ข้อมูลที่สงสัยตัดทิ้งได้

$G_{tcal} < G_t$ ในตารางแสดงว่า ข้อมูลที่สงสัยตัดทิ้งไม่ได้

$$G_{tcal} = \frac{X_o - \bar{X}}{S} \dots\dots\dots(2.15)$$

- X_o = ค่าที่สงสัยว่าจะอยู่นอกช่วง (Outlier)
- \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทุกค่า
- S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของชุดข้อมูลทุกค่า

ตารางที่ 2.1 ค่าที่ใช้สำหรับ Grubbs test outliers

Number of data point	Degree of freedom V	Risk of False Rejection				
		0.1%	0.5%	1%	5%	10%
3	2	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	3	1.496	1.496	1.492	1.463	1.425
5	4	1.780	1.764	1.749	1.672	1.602
6	5	2.011	1.973	1.944	1.922	1.729
7	6	2.201	2.139	2.097	1.938	1.828
8	7	2.358	2.274	2.221	2.032	1.909
9	8	2.492	2.387	2.323	2.110	1.977
10	9	2.606	2.482	2.410	2.176	2.036
15	14	2.997	2.806	2.705	2.409	2.247
20	19	3.230	3.001	2.884	2.557	2.385
25	24	3.389	3.135	3.009	2.663	2.486
50	49	3.789	3.483	3.336	2.956	2.768
100	99	4.084	3.754	3.600	3.207	3.017

ตัวอย่างที่ 2.15 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ คือ 10.45 10.47 10.47 10.48 10.49 10.50 10.50 10.52 10.53 และ 10.58 จงใช้วิธีของ Grubbs test ทดสอบว่าข้อมูล 10.58 ออกนอกช่วงหรือไม่

วิธีทำ หาค่า \bar{X} จากข้อมูลทุกค่า = 10.499

$$S = 0.0349$$

$$\begin{aligned} \text{คำนวณ } G_{tcal} &= \frac{(X_o - \bar{X})}{S} \\ &= \frac{10.58 - 10.499}{0.0349} \\ &= 2.321 \end{aligned}$$

จากตารางที่ 2.1 เมื่อเลือก risk of false rejection = 5%

$$G_{t,5\%, v=9} = 2.176$$

นั่นคือ $G_{tcal} > G_{t,5\%, v=9}$ แสดงว่า 10.58 ออกนอกช่วงควรตัดทิ้งได้

6.2 Method of Huge error

วิธีนี้ใช้หลักการที่ว่า ค่าที่อยู่นอกช่วงคือค่าที่ให้ค่าเบี่ยงเบนจากค่าเฉลี่ยเกิน 4 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$\frac{|X_o - X_m|}{S_m} > 4 \quad \text{แสดงว่าค่าที่สงสัยนั้นออกนอกช่วง.....(2.16)}$$

$$\frac{|X_o - X_m|}{S_m} < 4 \quad \text{แสดงว่าค่าที่สงสัยอยู่ในช่วง.....(2.17)}$$

X_o = ค่าที่สงสัย

X_m = ค่าเฉลี่ยที่ไม่นำค่าที่สงสัยมาคิดด้วย

S_m คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ไม่คิดค่าที่สงสัย

ตัวอย่างที่ 2.16 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์คือ 10.50 10.47 10.49 10.45 10.47 10.57

10.52 10.50 10.48 และ 10.53 จงใช้วิธีการของ Huge ทดสอบว่าค่า 10.57 อยู่นอกช่วงหรือไม่

วิธีทำ จำนวนหาค่า X_m ไม่รวมค่าที่สงสัย = 10.490

S_m ไม่รวมค่าที่สงสัย = 0.0255

$$\frac{|X_o - X_m|}{S_m} = \frac{10.57 - 10.490}{0.0255} = 3.13$$

ค่าที่คำนวณได้น้อยกว่า 4 แสดงว่า 10.57 ไม่อยู่นอกช่วง ต้องนำมาหาค่าเฉลี่ยด้วย

นั่นคือค่าตอบที่ถูกต้อง $X_m = 10.498 \pm 0.0349$

6.3 Method of Dixon's test หรือ Q test

วิธีนี้นิยมใช้ในการทดสอบค่าที่สงสัยว่าควรตัดทิ้งหรือไม่เหมาะสมกับชุดข้อมูลที่มีข้อมูล

2-10 ค่า

วิธีการทดสอบทำได้โดยคำนวณหาค่า Q_{cal} จากสมการ

$$Q_{cal} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (\text{กรณีค่าที่สงสัยน้อยกว่าปกติ}) \dots \dots \dots (2.18)$$

$$Q_{cal} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (\text{กรณีค่าที่สงสัยมากกว่าปกติ}) \dots \dots \dots (2.19)$$

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_{n-1}, X_n$ เป็นข้อมูลที่ได้จากการวัดโดยเรียงลำดับจากน้อยไปมาก

$X_n - X_1$ คือ ค่าพิสัย (range)

นำค่า Q_{cal} ที่คำนวณได้จากสมการ 2.18 หรือ 2.19 ไปเทียบกับ Q_{crit} ในตารางที่ 2.2

$Q_{cal} > Q_{crit}$ ค่าที่สงสัยตัดทิ้งได้

$Q_{cal} < Q_{crit}$ ค่าที่สงสัยตัดทิ้งไม่ได้

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงค่า Q_{crit} (Critical value for rejection quotient Q)

จำนวนค่าที่วัด	Degree of freedom $n - 1$	Q_{crit} (confidence limit)		
		90%	96%	99%
3	2	0.94	0.98	0.99
4	3	0.76	0.85	0.93
5	4	0.64	0.73	0.82
6	5	0.56	0.64	0.74
7	6	0.51	0.59	0.68
8	7	0.47	0.54	0.63
9	8	0.44	0.51	0.60
10	9	0.41	0.48	0.57

ตัวอย่างที่ 2.17 จงใช้วิธี Q test ทดสอบค่าทั้ง 7 ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังนี้

5.12, 6.82, 6.12, 6.32, 6.22, 6.02, 6.32

วิธีทำ เรียงลำดับค่าต่ำสุด \rightarrow สูงสุด 5.12, 6.02, 6.12, 6.22, 6.32, 6.32, 6.82 เพราะ 5.12

ห่างจาก 6.02 มากกว่า 6.82 ห่างจาก 6.32 ดังนั้นให้ทดสอบค่าต่ำสุดก่อน

ทดสอบค่าต่ำสุด 5.12 ก่อน

$$Q_{\text{cal}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{6.02 - 5.12}{6.82 - 5.12} = 0.53$$

จากตารางที่ 2.2 $Q_{\text{crit (n=7)}} = 0.51$ ที่ 90% confidence limit

$$Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$$

ข้อมูล 5.12 ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงสุด 6.82 ซึ่งมีค่าต่ำสุดของชุดข้อมูลที่เหลือคือ 6.02

$$Q_{\text{cal}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{6.82 - 6.32}{6.82 - 6.02} = 0.625$$

$Q_{\text{crit (n=6)}} = 0.56$ ที่ 90% confidence limit

$$Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$$

ข้อมูล 6.82 ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงถัดมา 6.02

$$Q_{\text{cal}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{6.12 - 6.02}{6.32 - 6.02} = 0.33$$

$Q_{\text{crit (n=5)}} = 0.64$

$$Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$$

ค่า 6.02 ตัดทิ้งไม่ได้

สรุป ค่าที่ใช้ได้คือ 6.02, 6.12, 6.22, 6.32 และ 6.32

ตัวอย่างที่ 2.18 การวิเคราะห์สารตัวอย่างแร่แคลไซต์ เปอร์เซนต์ CaO ที่ได้จากการทดลอง 5 ครั้ง คือ 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 และ 56.23 ตามลำดับ จงทดสอบว่าค่าสุดท้ายควรนำมาคิดหรือตัดทิ้ง

วิธีทำ

$$Q_{\text{cal}} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

จากตารางที่ 2.2

$$Q_{\text{crit}} (n=5) = 0.64$$

$$Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$$

∴ ค่า 56.23 ต้องนำมาคิดหาค่าเฉลี่ยด้วย

กิจกรรมที่ 2.7

จงใช้วิธีของ Grubb's test, Huge error และ Q_{test} ทดสอบค่าที่สงสัยในการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ของเหล็กซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้ 15.24, 14.84, 14.95, 15.02, 14.90 และ 15.30 จงทดสอบค่า 15.30 เป็นค่าที่ควรตัดทิ้งหรือไม่

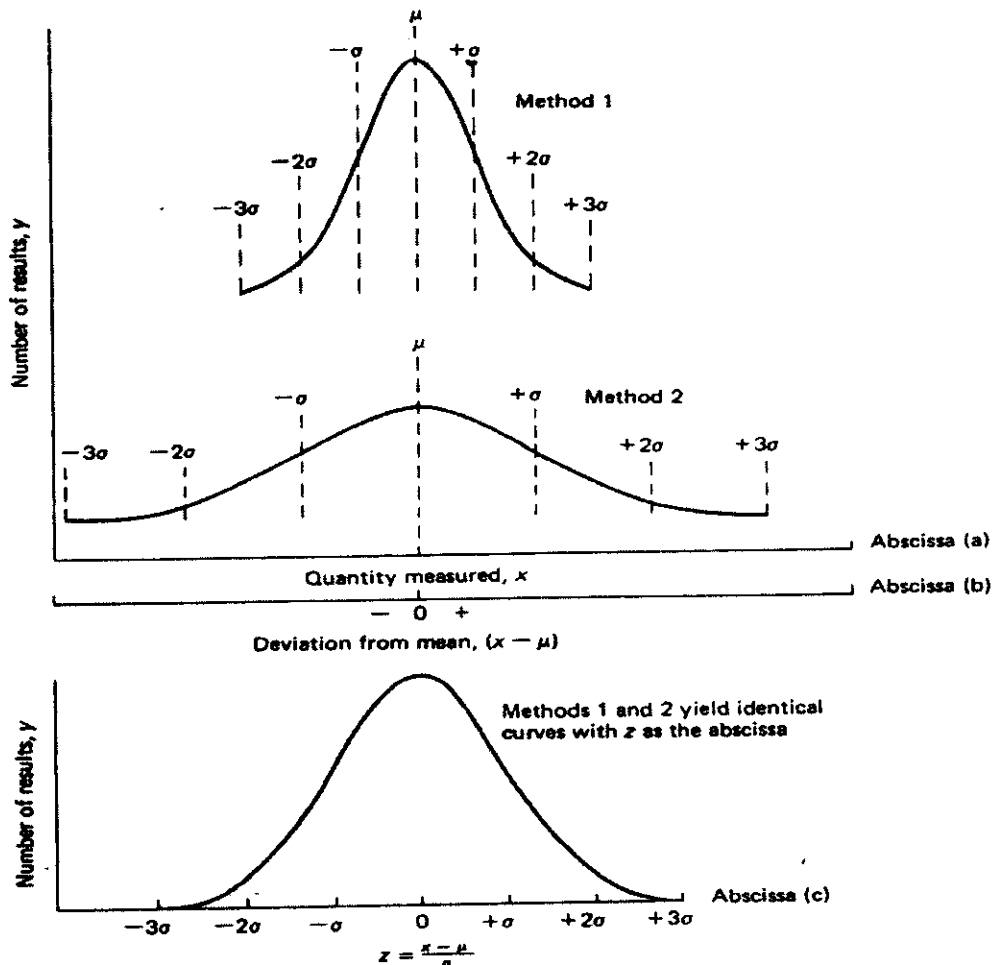
7. เขตจำกัดความมั่นใจ (Confidence limit)

ผลที่ได้จากการทดลองเพียงไม่กี่ครั้งคือ ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) ซึ่งเราไม่ทราบว่าค่าที่ได้นี้ถูกต้องตรงกับความเป็นจริงหรือไม่ ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (true mean value, μ) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง (true standard deviation, σ) เป็นค่าที่ได้จากการทดลองถึงอนันต์ (infinity, ∞) ครั้ง ซึ่งหาไม่ได้ในทางปฏิบัติ แต่โดยการใช้หลักทางสถิติจะทำให้สามารถคำนวณหาค่า μ ได้จากค่า \bar{X} โดยบอกถึงขนาดของความเป็นไปได้ ซึ่งเรียกว่าเขตจำกัดความมั่นใจ (confidence limit) ช่วงคำตอบในเขตจำกัดความมั่นใจที่คำนวณได้เรียกว่า ช่วงความมั่นใจ (confidence interval) ในกรณีที่ทำการทดลองหลายๆ ครั้งโดยให้ n มีค่ามากกว่า 20 จะพบว่า S มีค่าใกล้เคียงกับ σ มาก

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{N}} \simeq S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \text{เมื่อ } n > 20$$

โดยวิธีการทดลองที่มีแต่ indeterminate error หรือ random error เท่านั้น เมื่อทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง ถึงอนันต์ (infinity) ครั้ง พบว่าค่าที่วัดได้จะมีการกระจายแบบ Gaussian distribution หรือ normal distribution ซึ่งมีลักษณะเป็นรูประฆังคว่ำ ค่าที่มีข้อผิดพลาด (error) น้อยจะพบบ่อยครั้งและค่าที่มีข้อผิดพลาดมากจะพบน้อยครั้งกว่า และข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในทางบวกและทางลบจะมีโอกาสเกิดได้เท่ากัน เป็นไปตามกฎของความน่าจะเป็น (Law of probability)

เมื่อนำค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟจะได้กราฟที่เรียกว่า เฮอร์ฟการผิดพลาดปกติ (normal error curve) เมื่อใช้วิธีการทดลองต่างกันการกระจายของค่าที่วัดได้จะต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เฮอร์ฟการผิดพลาดปกติ (Normal error curve)

จากรูปที่ 2.3 แสดงการวัด 2 วิธี วิธีที่ 1 จะน่าเชื่อถือมากกว่า เพราะมีค่า σ น้อยกว่า การสร้างเฮอร์ฟการผิดพลาดปกติสร้างได้จากการพลอตกราฟระหว่างค่าที่วัดได้เป็นแกน X ตามรูปคือ Abscissa (a) กับจำนวนค่าที่วัดได้เป็นแกน Y ถ้าเปลี่ยนแกน X เป็นค่าเบี่ยงเบนของค่าที่วัดได้ X จากค่า μ ($X - \mu$) ตามรูปคือ Abscissa (b) จะยังคงได้เฮอร์ฟลักษณะเดิม แต่ถ้าเปลี่ยน

แกน X เป็นค่า Z (คือ statistical factor ที่มีค่าเท่ากับ $\frac{X-\mu}{\sigma}$) ทั้งสองวิธี จะปรากฏว่าเคอร์ฟที่ได้ของทั้ง 2 วิธีจะมีลักษณะการกระจายเหมือนกัน ตามรูปคือเคอร์ฟที่อยู่บน Abscissa (c)

การทดลองถึงอนันต์ครั้ง (∞) สามารถกล่าวได้ว่าโอกาสที่จะได้ค่าต่าง ๆ จากการวัดมีตั้งแต่ $-\infty$ ถึง $+\infty$ ซึ่งค่าทั้งหมดที่อยู่ในช่วง $-\infty$ ถึง $+\infty$ สามารถแทนด้วยพื้นที่ที่อยู่ภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดและมีค่าเท่ากับ 100% แสดงว่าไม่มีโอกาสที่จะมีค่าอื่น ๆ ที่สามารถเกิดขึ้นนอกพื้นที่นี้เลย พื้นที่ใต้เคอร์ฟที่เท่ากับ $\pm 1\sigma$ จากค่า μ จะมีค่าเท่ากับ 68.3%, $\pm 2\sigma$ มีค่าเท่ากับ 95.4% และ $\pm 3\sigma$ มีค่าเท่ากับ 99.7% ดังรูปที่ 2.4

นั่นคือช่วงความเชื่อมั่นของชุดที่ทำการทดลองและมีการกระจายแบบเคอร์ฟการผิดพลาดปกติ มีดังนี้

ที่ระดับความมั่นใจ 68.3% ค่า μ มีความน่าจะเป็น เท่ากับ $X \pm \sigma$

ที่ระดับความมั่นใจ 95.4% ค่า μ มีความน่าจะเป็น เท่ากับ $X \pm 2\sigma$

ที่ระดับความมั่นใจ 99.7% ค่า μ มีความน่าจะเป็น เท่ากับ $X \pm 3\sigma$

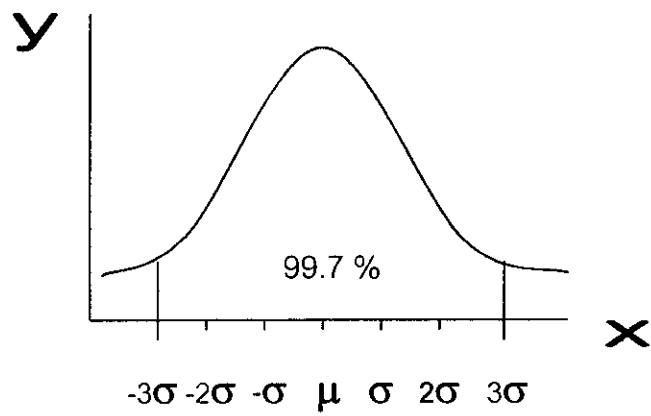
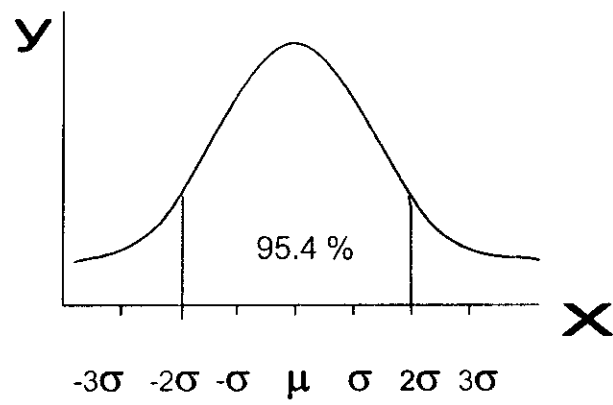
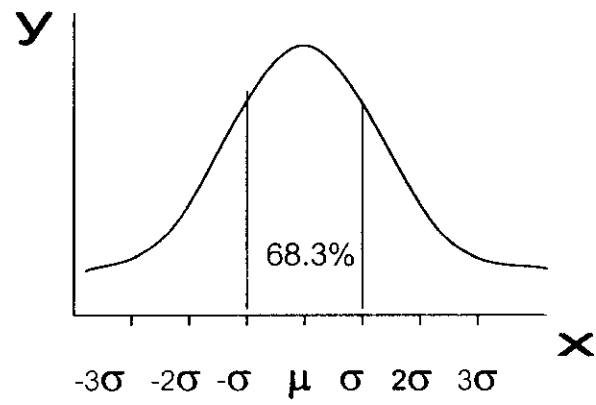
ในเมื่อพื้นที่ภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดแทนด้วย 100% ซึ่งหมายถึงว่าค่าต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดมีโอกาสเท่ากับ 100% และ 95% ของพื้นที่ใต้เคอร์ฟก็จะแทนด้วยว่ามีโอกาสอยู่ 95% ที่ค่าที่วัดได้จะเป็นค่าที่ปรากฏในพื้นที่นั้น หรือเรียกว่ามีระดับความมั่นใจ 95% (95% confidence level) ดังนั้นถ้าต้องการหาค่าจริง (μ) ที่ระดับความมั่นใจต่าง ๆ จากค่า X ที่ได้จากการวัด พบว่าค่า μ มีโอกาสเป็นได้หลายค่า ถ้ามีความมั่นใจสูง และค่า μ มีโอกาสเป็นได้น้อยค่า ถ้าความมั่นใจต่ำ ซึ่งสามารถแสดงเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\text{confidence limit for } \mu = X \pm Z\sigma \quad \dots\dots\dots(2.20)$$

(เขตจำกัดความมั่นใจสำหรับค่า μ)

$$Z = \text{แฟกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจ}$$

ดังแสดงในตารางที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าถ้าระดับความมั่นใจต่ำค่า Z จะมีค่าน้อย μ ก็มีเขตจำกัดความมั่นใจน้อย ถ้าระดับความมั่นใจสูงค่า Z จะมีค่ามาก μ ก็มีเขตจำกัดความมั่นใจมาก



รูปที่ 2.4 แสดงเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ใต้เคอร์ฟ

กิจกรรมที่ 2.8

1. True mean value และ mean, True standard deviation และ Standard deviation ต่างกันอย่างไร
2. Confidence limit, confidence level, confidence interval คืออะไร

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงค่า Z ที่ระดับความมั่นใจต่างๆ (confidence level)

ระดับความมั่นใจ (%)	Z
50	± 0.67
68	± 1.00
80	± 1.29
90	± 1.64
95	± 1.96
96	± 2.00
99	± 2.58
99.7	± 3.00
99.9	± 3.29

จากสมการที่ 2.17 เป็นการหาค่า μ จากค่าที่วัดได้ X เพียงค่าเดียว แต่จริงๆ โดยการทดลองมีการวัดค่า X หลายๆ ครั้ง ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า μ ที่ระดับความมั่นใจต่างๆ ได้จากค่าเฉลี่ยของ X นั่นคือ

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{X} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots(2.21)$$

ตัวอย่างที่ 2.19 นำปลาจากแม่น้ำเจ้าพระยามา 7 ตัว เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอท โดยใช้วิธีการดูดกลืนแสงของอะตอม (atomic absorption) ได้ผลดังข้อมูลข้างล่าง จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S)

ตัวอย่าง เลขที่	จำนวนครั้งที่ ทำการทดลอง	ผลที่ได้ ปริมาณ Hg (ppm)	ค่าเฉลี่ย mean ppm Hg	ผลบวกของ $(X_i - \bar{X})^2$
1	3	1.80, 1.58, 1.64	1.673	0.0259
2	4	0.96, 0.98, 1.02, 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13, 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.06, 1.93, 2.12, 2.16, 1.89, 1.95	2.018	0.0611
5	4	0.57, 0.58, 0.64, 0.49	0.570	0.0114
6	5	2.35, 2.44, 2.70, 2.48, 2.44	2.482	0.0685
7	4	1.11, 1.15, 1.22, 1.04	1.130	0.0170
รวมจำนวน ครั้งที่วัด	28		ผลรวม	0.2196

ค่าที่ได้จากคอลัมน์ที่ 5 คิดได้ดังนี้ เช่น ตัวอย่างเลขที่ 1

X_i	$ X_i - \bar{X}_1 $	$(X_i - \bar{X}_1)^2$
1.80	0.127	0.0161
1.58	0.093	0.0087
1.64	0.033	0.0011
5.02		ผลรวม = 0.0259
$\bar{X}_1 = 1.673$		

ตัวอย่างเลขที่อื่น ๆ ก็คิดได้แบบเดียวกัน

จากสูตร

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - k}}$$

แทนค่า S = $\sqrt{\frac{0.0259 + 0.0115 + 0.0242 + 0.0611 + 0.0114 + 0.0685 + 0.0170}{28 - 7}}$

$$28 - 7 = N - k \quad \text{ในเมื่อ } k = \text{จำนวนชุดที่ทำการทดลอง}$$

$$\therefore S = 0.10 \text{ ppm Hg}$$

ถ้าจำนวนของ degree of freedom (V) มีค่ามากกว่า 20 ค่า S ที่คำนวณได้มีค่าเข้าใกล้ σ ก็สามารถใช้แทนกันได้

ตัวอย่างที่ 2.20 จากโจทย์ตัวอย่างที่ 2.19 จงคำนวณหา 50% และ 95% confidence limits ของค่าที่วัดได้ครั้งแรก (1.80 ppm Hg)

ในการคำนวณจากตัวอย่าง 2.19 จะได้ $S = 0.10 \text{ ppm Hg}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ σ ($S \approx \sigma$) จากตารางที่ 2.3 ที่ 50% confidence level มีค่า $Z = 0.67$ และที่ 95% confidence level $Z = 1.96$

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{X} \pm Z\sigma$$

$$\begin{aligned} 50\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.80 \pm 0.67 \times 0.10 \\ &= 1.80 \pm 0.07 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.80 \pm 1.96 \times 0.1 \\ &= 1.80 \pm 0.20 \end{aligned}$$

แสดงว่ามีโอกาสอยู่ 50 ใน 100 ที่ค่า μ ที่คำนวณได้จะตรงกับค่าที่เป็นจริงโดยที่ค่า μ จะอยู่ระหว่าง 1.73 ถึง 1.87 ppm ของปรอท และมีโอกาส 95 ใน 100 ที่ μ จะเป็นจริง โดยที่มีค่าอยู่ระหว่าง 1.60 ถึง 2.00 ppm ของปรอท

ตัวอย่างที่ 2.21 จากข้อมูลของตัวอย่างที่ 2.19 จงคำนวณหา 50% และ 95% confidence limits ของค่าเฉลี่ย (mean) ของข้อมูลชุดที่ 1 ($\bar{X} = 1.67 \text{ ppm}$)

วิธีทำ

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{X} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\begin{aligned} 50\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.67 \pm \frac{0.67 \times 0.1}{\sqrt{3}} \\ &= 1.67 \pm 0.04 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.67 \pm \frac{1.96 \times 0.1}{\sqrt{3}} \\
 &= 1.67 \pm 0.11
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2.22 จงคำนวณหาจำนวนครั้งที่ต้องใช้ในการทดลอง เพื่อให้ 95% confidence interval มีค่าลดลงเหลือ 0.0050 ลบ.ชม. ในการวัดขนาดของปีเปตชนิด 10 ลบ.ชม. ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัด = 0.0065 ลบ.ชม. เมื่อทำการทดลองทั้งหมด 24 ครั้ง

วิธีทำ $S \approx \sigma$ (เพราะทำการทดลองมากกว่า 20 ครั้ง) = 0.0065 ลบ.ชม.

$$\begin{aligned}
 \text{confidence interval} &= \frac{\pm Z\sigma}{\sqrt{n}} \\
 0.005 &= \frac{\pm 1.96 \times 0.0065}{\sqrt{n}}
 \end{aligned}$$

$$n = 6.5 \approx 7$$

แสดงว่าต้องทำการทดลองทั้งหมด 7 ครั้ง จึงจะทำให้ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) อยู่ในช่วง ± 0.0050 ลบ.ชม. ที่ระดับความมั่นใจ 95%

ในกรณีที่ค่า S ใช้แทนค่า σ ไม่ได้ สมการของระดับความมั่นใจต้องหามาจากค่า t (student's t value) ดังนี้

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots(2.22)$$

ค่า t คือ แฟกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจและระดับชั้นความเสรีดังที่แสดงในตารางที่ 2.4

เมื่อระดับชั้นความเสรี = ∞ จะเห็นว่าค่า t มีค่าเท่ากับ Z (เปรียบเทียบกับได้กับตารางที่ 2.3)

ตารางที่ 2.4 แสดงค่า t ที่ระดับความมั่นใจต่างๆ

degree of freedom V	t value for confidence level, %				
	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.56
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

ตัวอย่างที่ 2.23 ในสารตัวอย่างเลือกเมื่อนำมาวิเคราะห์พบว่ามีเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ดังนี้ 0.084, 0.089 และ 0.079 จงคำนวณหา 95% confidence limit for μ ของค่าเฉลี่ย (mean) สมมุติว่า (1) ไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับความแน่นอนของการทดลอง (2) $S \simeq \sigma = 0.005\%$ ของเอทานอล (ethanol)

วิธีทำ

$$(1) \quad \bar{X} = \frac{(0.084 + 0.089 + 0.079)}{3}$$

$$= 0.084$$

$$S = \sqrt{\frac{(0.00)^2 + (0.0050)^2 + (0.0050)^2}{3 - 1}}$$

$$= 0.0050$$

จากตาราง 2.4 ที่ 95% confidence level และ degree of freedom = 2 มีค่า $t = 4.30$

$$\begin{aligned} 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 0.0840 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0.0840 \pm 0.012 \end{aligned}$$

(2) เมื่อ $\sigma = 0.005$

$$\begin{aligned} 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 0.0840 \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}} \\ &= 0.0840 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0.0840 \pm 0.006 \end{aligned}$$

กิจกรรมที่ 2.9

ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมในหินปูนได้ผลดังนี้ 14.35%, 14.41%, 14.40%, 14.32% และ 14.34% จงคำนวณหาค่าเขตจำกัดความมั่นใจของค่า μ ที่ระดับความมั่นใจ 95%

8. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ (Comparing value of analysis)

นักเคมีวิเคราะห์มักจะเกิดคำถามทุกครั้งเมื่อได้ผลการวิเคราะห์ว่า ผลที่ได้นั้นถูกต้องและน่าเชื่อถือหรือไม่ จึงต้องมีการทดสอบนัยสำคัญของข้อมูล (significance of data) ทำได้โดยตั้งสมมติฐานในการทดสอบ (hypothesis testing) ซึ่งจะมีคำตอบเพียงใช่ (yes) และไม่ใช่ (no) ตามสมมติฐานนั้นเท่านั้น การทดสอบจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีชุดของตัวเลข 2 ชุด ที่ต้องเปรียบเทียบกันว่าตัวเลข 2 ชุดนั้นไม่มีความแตกต่างกันหรือมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

คำถามของการเปรียบเทียบในทางเคมีวิเคราะห์จะมีอยู่ 3 แบบ คือ

1. ค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดที่ได้จากการวิเคราะห์นั้นแตกต่างจากค่าจริงหรือไม่
2. เมื่อทำการวิเคราะห์ได้ข้อมูล 2 ชุด ข้อมูล 2 ชุดนั้นจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

3. ความเที่ยง (precision) ของข้อมูล 2 ชุดที่ได้จากการวิเคราะห์นั้นแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

คำถามทั้งสามข้อสามารถทดสอบได้ดังนี้

8.1 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์กับค่าจริง (คำถามข้อที่ 1)

(Comparing a mean with a true value)

ค่าจริง (true value) ของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นค่าที่ทราบแน่นอนโดยมีหน่วยงานที่เชื่อถือได้รับรอง เช่น NIST (National Institute of Standards and Technology) เมื่อนำตัวอย่างที่ทราบค่าจริงมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ต้องการทดสอบว่า ผลการวิเคราะห์ให้ค่าที่แตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติหรือไม่ ให้ทำการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง $N \geq 3$ ค่าเฉลี่ยของการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้งนั้นคือผลที่ได้ของการวิเคราะห์ที่นำมาใช้เปรียบเทียบกับค่าจริง วิธีที่ใช้ในการเปรียบเทียบคือ t-test (student t-test) โดยการคำนวณค่า t จากสมการ 2.22

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$\pm t_{cal} = (\bar{X} - \mu) \frac{\sqrt{n}}{S} \dots\dots\dots(2.23)$$

\bar{X} คือค่าเฉลี่ยของการวิเคราะห์โดยวิธีที่ต้องการทดสอบ

μ คือค่าจริงที่ทราบค่าแน่นอนของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

เปรียบเทียบค่า t_{cal} ที่คำนวณได้จากสมการ (2.23) กับ $t_{\alpha, v}$ ในตารางที่ 2.4 (เปิดตารางที่ระดับความมั่นใจ 95%, degree of freedom = n - 1)

$t_{cal} < t_{0.05, v=n-1}$ แสดงว่าวิธีที่ใช้วิเคราะห์ให้ผลไม่แตกต่างจากค่าจริง

$t_{cal} > t_{0.05, v=n-1}$ แสดงว่าวิธีที่ใช้วิเคราะห์ให้ผลแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริง

โดยปกติการทดสอบทางสถิติโดยวิธี t-test เพื่อหาช่วงที่ทำให้ค่า \bar{X} อยู่ในขอบเขตที่เป็นค่าจริง (μ) หรือการเปรียบเทียบค่า \bar{X} กับค่าจริง (μ) ในการวิเคราะห์จะตรวจสอบที่ระดับความมั่นใจ 95% ($\alpha = 0.05$) เมื่อการวิเคราะห์นั้นเป็นการกระจายแบบปกติ (normal distribution curve) ที่ระดับความมั่นใจ 95% นี้จะครอบคลุมพื้นที่ใต้เคอร์ฟเท่ากับ $\pm 2\sigma$ ซึ่งเป็นขอบเขตที่ในทางการวิเคราะห์ยอมรับได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.4

ตัวอย่างที่ 2.24 ในการวิเคราะห์หาปริมาณสังกะสีโดยวิธี atomic absorption spectrophotometry (AAS) เมื่อใช้ตัวอย่างมาตรฐานที่รับรองค่าเท่ากับ 0.082 ppm Zn ผลการวิเคราะห์ 4 ครั้ง คือ 0.083, 0.088, 0.087 และ 0.086 ppm Zn จงหาว่าการวิเคราะห์หาปริมาณ Zn โดยวิธี AAS ให้ผลแตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

วิธีทำ ขั้นแรกต้องหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) ของการวิเคราะห์ก่อน

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \frac{\sum X_i}{n} = \frac{0.083+0.088+0.087+0.086}{4} = 0.086 \text{ ppm} \\ S &= \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0.003)^2 + (0.002)^2 + (0.001)^2 + (0.000)^2}{4 - 1}} \\ &= 0.0022 \text{ ppm}\end{aligned}$$

จากสมการที่ 2.23

$$\begin{aligned}\pm t_{\text{cal}} &= \frac{(0.086-0.082)\sqrt{4}}{0.0022} = 3.63 \\ t_{0.05,3} &= 3.182\end{aligned}$$

$\therefore t_{\text{cal}} > t_{0.05,3}$ แสดงว่าผลที่วิเคราะห์ได้โดยวิธี AAS แตกต่างจากค่าจริง

ตัวอย่างที่ 2.25 ความเข้มข้นที่รับรองคือ 3.54% เมื่อทำการวิเคราะห์ 9 ครั้งได้ผลคือ $3.45\% \pm 0.27\%$ จงทดสอบผลที่วิเคราะห์ได้

วิธีทำ
$$\pm t_{\text{cal}} = \frac{(3.45 - 3.54) \sqrt{9}}{0.27} = 1$$

จากตารางที่ 2.4
$$t_{0.05,8} = 2.31$$

$$t_{\text{cal}} < t_{0.05,8}$$

นั่นคือ ผลที่ได้ไม่แตกต่างจากค่าจริง

ตรวจสอบช่วงที่ \bar{X} มีโอกาสเป็นค่าจริง ที่ระดับความมั่นใจ 95% นั้นถูกต้องหรือไม่

$$95\% \text{ confidence limit for } \mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$= 3.45 \pm \frac{2.31 \times 0.27}{\sqrt{9}}$$

$$= 3.45 \pm 0.21$$

ค่าจริง = 3.54% จะเป็นค่าที่อยู่ในช่วง 3.45 ± 0.21 (3.24 – 3.66) ดังนั้นคำตอบจึงได้ผลไม่แตกต่าง

ทดลองพิจารณาว่าถ้าการวิเคราะห์ให้ค่า $S = 0.054\%$ จะได้

$$t_{\text{cal}} = \frac{(3.45 - 3.54) \sqrt{9}}{0.054} = 5$$

นั่นคือผลการวิเคราะห์แตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความมั่นใจ 95%

เพราะช่วงที่ \bar{X} มีโอกาสเป็นค่าจริงจะแคบลง

$$\mu = 3.45 \pm 0.05$$

ค่าจริง = 3.54 ไม่อยู่ในช่วง 3.45 ± 0.05 (3.40 – 3.50) ผลที่ได้จึงแตกต่างกัน

แสดงว่าการวิเคราะห์จะให้ผลที่แตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติหรือไม่จะขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจ และวิธีการวิเคราะห์นั้นทำให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์เท่าไร

กิจกรรมที่ 2.10

สารตัวอย่างมาตรฐานของ F^- เข้มข้นเท่ากับ 17.0 ppm เมื่อนำมาทำการวิเคราะห์ 10 ครั้ง โดยวิธี ion selective electrode ได้ผลดังนี้ 15.7, 16.2, 16.8, 16.2, 15.7, 17.6, 17.1, 16.4, 15.5 และ 17.0 จงหาว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์แตกต่างจากค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติหรือไม่ที่ระดับความมั่นใจ 95%

8.2 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 ชุด (คำถามข้อ 2)

(Comparing two means)

มีบ่อยครั้งที่นักเคมีวิเคราะห์ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างเดียวกันด้วยวิธีการที่ต่างกันอย่างหนึ่ง เมื่อต้องการเปรียบเทียบวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธีนั้นว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่เหมือนกันหรือแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ สามารถทดสอบได้โดยใช้วิธี t-test เช่นกัน

$$\mu_1 = \bar{X}_1 \pm \frac{ts_1}{\sqrt{n_1}} \dots\dots\dots(2.24)$$

$$\mu_2 = \bar{X}_2 \pm \frac{ts_2}{\sqrt{n_2}} \dots\dots\dots(2.25)$$

เมื่อการวิเคราะห์ใช้ตัวอย่างเดียวกัน $\mu_1 = \mu_2$ และสมมติว่า $\sigma_1 = \sigma_2$

นั่นคือ
$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = \pm tS_p \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$$

เมื่อ
$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \dots\dots\dots(2.26)$$

หรือเมื่อทำการทดลอง k ชุด

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum [(X_i)_1 - \bar{X}_1]^2 + \sum [(X_i)_2 - \bar{X}_2]^2 + \dots + \sum [(X_i)_k - \bar{X}_k]^2}{N - k}}$$

$$(N = n_1 + n_2 \dots n_k)$$

S_p คือ standard deviation pooled ของ $S_1, S_2, S_3, \dots S_k$

นั่นคือ
$$\pm t_{cal} = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \dots\dots\dots(2.27)$$

$t_{cal} < t_{0.05, v = n_1 + n_2 - 2}$ แสดงว่าทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกัน

$t_{cal} > t_{0.05, v = n_1 + n_2 - 2}$ แสดงว่าทั้งสองวิธีแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ทางสถิติ

ตัวอย่างที่ 2.26 ในการวิเคราะห์ทองแดงที่ซื้อมาจากโรงงานผู้ผลิต ซึ่งแสดงไว้ว่ามี % Cu = 14.66 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.07% จากการวิเคราะห์ 5 ครั้ง เมื่อผู้วิเคราะห์นำมาวิเคราะห์ปรากฏว่า ได้ผลเป็นดังนี้

$$\% \text{ Cu} = 14.58, 14.61, 14.69 \text{ และ } 14.64$$

จงแสดงให้เห็นว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ไม่แตกต่างจากที่โรงงานผู้ผลิตแสดงไว้

วิธีทำ $\bar{X}_2 = \frac{14.58+14.61+14.69+14.64}{4} = 14.63\%$

$$S_2 = \sqrt{\frac{(0.05)^2 + (0.02)^2 + (0.06)^2 + (0.01)^2}{4-1}} = 0.05\%$$

จากสมการที่ 2.26

$$S_p = \sqrt{\frac{(5-1)(0.07)^2 + (4-1)(0.05)^2}{5+4-2}} = 0.062$$

$$\pm t_{\text{cal}} = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$= \frac{(14.66 - 14.63)}{0.062} \sqrt{\frac{5 \times 4}{5+4}}$$

$$= 1.12$$

จากตารางที่ 2.4 $t_{0.05,7} = 2.37 > t_{\text{cal}}$

แสดงว่าผลการวิเคราะห์ไม่แตกต่างจากค่าที่แสดงไว้จากโรงงานผู้ผลิต สรุปได้ว่าทองแดงที่ซื้อมาจากโรงงานนั้น มี % Cu = 14.66 ตามที่แจ้งไว้

กิจกรรมที่ 2.11

ผู้ทดลองพยายามตัดสินใจว่าเครื่องมือเก่ากับเครื่องมือใหม่ให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน โดยทำการทดลองเปรียบเทียบกันในการหาเปอร์เซ็นต์ของ cortisone ในตัวอย่างยา ได้ผลดังนี้

trial	% cortisone	
	old instrument	new instrument
1	12.7	12.3
2	12.3	12.3
3	12.4	12.5
4	12.0	12.0
5	11.9	12.6

จงแสดงให้เห็นว่าที่ระดับความมั่นใจ 95% เครื่องมือทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน

8.3 การเปรียบเทียบความเที่ยงของข้อมูล 2 ชุด (คำถามข้อ 3)

(Comparing two precisions)

การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบว่าข้อมูล 2 ชุด หรือผลการวิเคราะห์ 2 วิธี มีความเที่ยงของการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกันในเชิงสถิติ ทำได้โดยใช้วิธีที่เรียกว่า F-test ค่า F พิจารณาได้จากอัตราส่วนของค่าแปรปรวน (V) หรือ S^2 ของข้อมูล 2 ชุด ที่ต้องการเปรียบเทียบกัน

$$F_{\text{cal}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{V_1}{V_2}$$

S_1^2 คือค่าความแปรปรวน (variance) ของข้อมูลชุดที่ 1 หรือผลการวิเคราะห์วิธีที่มีความแปรปรวนมาก

S_2^2 คือค่าความแปรปรวน (variance) ของข้อมูลชุดที่ 2 หรือผลการวิเคราะห์วิธีที่มีความแปรปรวนน้อย

เมื่อนำค่า F_{cal} เปรียบเทียบกับค่า F_t ในตารางที่ 2.4 ซึ่งแสดงค่า F_t ที่ระดับความมั่นใจ 95% ถ้าปรากฏว่า

$F_{cal} < F_t$ แสดงว่าการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความเที่ยงไม่แตกต่างกัน

$F_{cal} > F_t$ แสดงว่าการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

ตารางที่ 2.5 ค่า F_t ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

$v_2 \backslash v_1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
2	19.0	19.2	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.79	5.53
4	6.94	6.59	6.39	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	5.96	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.74	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.06	3.67
7	4.74	4.36	4.12	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.64	3.33
8	4.46	4.07	3.84	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.35	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.14	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	2.98	2.54
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.00

v_1 = degree of freedom ของการวิเคราะห์วิธีที่ 1 = $n_1 - 1$

v_2 = degree of freedom ของการวิเคราะห์วิธีที่ 2 = $n_2 - 1$

ตัวอย่างที่ 2.27 ผู้วิเคราะห์ 2 คน คนที่ 1 เป็น senior technician คนที่ 2 เป็น new technician ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างชนิดเดียวกันได้ผลดังนี้

senior technician	new technician
1.38%	1.28%
1.33%	1.36%
1.34%	1.35%
1.35%	1.40%
1.30%	1.31%

จงใช้ F-test ทดสอบว่าผลการวิเคราะห์ของทั้งสองคนนี้มีความเที่ยงของการวิเคราะห์แตกต่างกันหรือไม่

วิธีทำ
$$S_{\text{senior}} = \sqrt{\frac{(0.04)^2 + (0.01)^2 + (0.00)^2 + (0.01)^2 + (0.04)^2}{5-1}}$$

$$= 0.029\%$$

$$S_{\text{new}} = \sqrt{\frac{(0.06)^2 + (0.02)^2 + (0.01)^2 + (0.06)^2 + (0.03)^2}{5-1}}$$

$$= 0.046\%$$

$$F_{\text{cal}} = \frac{S_{\text{new}}^2}{S_{\text{senior}}^2} = \frac{(0.046)^2}{(0.029)^2} = 2.5$$

หาค่า F_t ในตารางที่ 2.5 ได้เท่ากับ 6.39 แสดงว่า

$F_{\text{cal}} < F_t$ นั่นคือการวิเคราะห์ของทั้งสองคนมีความเที่ยงไม่แตกต่างกัน (ยอมรับได้)

กิจกรรมที่ 2.12 จากกิจกรรมที่ 2.11 จงเปรียบเทียบความเที่ยงตรงของเครื่องมือทั้งสองชุด โดยใช้ F-test

9. ชนิดของความผิดพลาด (Type of Error)

ความผิดพลาด คือความคลาดเคลื่อนของผลการวิเคราะห์จากค่าจริงเกิดขึ้นได้ทั้งที่ทราบสาเหตุและไม่ทราบสาเหตุ ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุเรียกว่า ความผิดพลาดดีเทอร์มินาทหรือความผิดพลาดอย่างเป็นระบบ (Determinate error or systematic error) เมื่อทราบสาเหตุของความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นก็สามารถแก้ไขหรือทำให้ความคลาดเคลื่อนลดลงได้ ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ เรียกว่า ความผิดพลาดอินดีเทอร์มินาท หรือความผิดพลาดไม่เป็นระบบ (indeterminate error or random error) เมื่อไม่ทราบสาเหตุที่เกิดขึ้นก็ไม่สามารถแก้ไขความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นให้น้อยลงได้โดยตรงในวิธีการวิเคราะห์

9.1 ความผิดพลาดดีเทอร์มิเนท (Determinate error or systematic error)

เป็นความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุและมีค่าแน่นอนเป็นความผิดพลาดที่ควบคุมได้ แบ่งตามชนิดของสาเหตุที่ทำให้เกิด ดังนี้คือ

9.1.1 Personal errors เป็นความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากตัวผู้ทำการทดลองเอง กล่าวคือ ผู้ทดลองอาจขาดความชำนาญ ขาดความระมัดระวัง เลินเล่อ หรือเทคนิคในการใช้เครื่องมือไม่มีความสะอาด ไม่มีความละเอียดและความพยายามเพียงพอ ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถทำให้เกิดขึ้นน้อยลงได้ โดยผู้ทำการทดลองต้องหมั่นฝึกฝน นอกจากเกิดข้อผิดพลาดดังที่กล่าวมานี้ ยังอาจเกิดได้เนื่องจากผู้ทำการทดลองตาบอดสี หรือสายตาเอียง ทำให้สังเกตจุดยุติหรืออ่านปริมาตรของสารละลายในบิวเรตต์ได้ผิดพลาด

9.1.2 Instrumental errors ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากเครื่องมือ อาจเกิดเนื่องจากสถานะแวดล้อมในการทดลองการใช้เครื่องมือในสถานที่ต่างกัน จะให้ผลต่างกัน เช่น บิวเรตต์ ปิเปต และขวดวัดปริมาตร ปริมาตรจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ เพราะแก้วที่ใช้ทำเครื่องมือมีการขยายตัวตามอุณหภูมิ ดังนั้นในการใช้เครื่องมือเหล่านี้ควรทดลองหาปริมาตรที่ถูกต้องที่อุณหภูมิที่ทำการทดลองก่อนทำการทดลอง เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ เช่น เครื่องชั่ง pH-meter อาจมีความคลาดเคลื่อนในการวัดเกิดขึ้นได้ ดังนั้นก่อนใช้งานต้องมีการทำให้เกิดความแม่นยำในการวัดก่อน เรียกว่าการ Calibrate เครื่องมือ

9.1.3 Method errors ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากวิธีการทดลองย่อมมีเกิดขึ้นได้เสมอ แต่ละวิธีจะมีความผิดพลาดเกิดขึ้นเฉพาะวิธีนั้น ๆ ไม่ว่าผู้ทดลองจะมีความระมัดระวัง และมีเทคนิคในการวิเคราะห์ดีอย่างไรก็ตาม เช่น ในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) ต้องผ่านขั้นตอนมากมาย ย่อมเป็นวิธีที่มีข้อผิดพลาดได้มากกว่าวิธีของปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) หรือการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (instrumental analysis) อย่างไรก็ตามถ้าข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องจากวิธีของการทดลองเกิดขึ้นในระดับที่แน่นอนทุกครั้ง ก็สามารถกำจัดความผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้ได้ โดยการทำการทดลองเทียบกับมาตรฐาน หรือทำเคอร์ฟที่วัดจากมาตรฐาน (calibration curve) ทุกครั้งที่ทำการวิเคราะห์

9.1.4 Reagent error ในการวิเคราะห์ต้องมีการใช้สารเคมีหรือรีเอเจนต์ทุกครั้ง ดังนั้นความบริสุทธิ์ของสารเคมีจึงเป็นสิ่งจำเป็น สารเคมีที่มีตัวรบกวน (interference) เกือบอยู่จะ ทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้

9.2 ความผิดพลาดอินดิเทอร์มินเนท (Indeterminate error, Random error)

ความผิดพลาดชนิดนี้ เกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ และเกิดขึ้นในระดับที่ไม่แน่นอน เช่น บุคคลคนเดียวก็ทำการวิเคราะห์ด้วยความระมัดระวัง และเทคนิคที่ดีเหมือนกันทุกครั้งที่ปรากฏผลว่าข้อมูลที่ได้แตกต่างกัน ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้สามารถขจัดได้โดยทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วใช้วิธีการทางสถิติเข้าช่วยเพื่อให้ได้คำตอบที่ใกล้เคียงกับค่าจริง ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองมากกว่าจะถูกต้องกว่า ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในการที่จะหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) จะหาได้จากการทำการทดลองถึง ∞ ครั้ง แต่ในทางปฏิบัติคงทำเช่นนั้นไม่ได้ จะต้องพิจารณาจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองหลายครั้งที่คิดว่าเพียงพอ ถ้าข้อมูลนั้นไม่ต่างจากกันมากจนเกินไป ค่าที่เฉลี่ยจากข้อมูลที่ได้อาจจะใกล้กับค่าจริงมาก

โดยปกติแล้วการวิเคราะห์จะไม่ได้คำตอบที่ถูกต้องถึง 100% คำตอบต้องมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นเสมอ ไม่มากก็น้อย อาจเป็นได้ทั้งความผิดพลาดดิเทอร์มินเนท และอินดิเทอร์มินเนท ในการรายงานข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นสามารถรายงานได้ 2 แบบ คือความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error) และความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) ตามสมการที่ 2.12 – 2.14 ซึ่งใช้แสดงความ ถูกต้องของการวิเคราะห์ การเปรียบเทียบความผิดพลาดของวิธีวิเคราะห์ต้องเปรียบเทียบจากความผิดพลาดสัมพัทธ์ จึงจะบอกได้ว่าวิธีใดให้ผลดีกว่ากัน

ตัวอย่างที่ 2.28 ค่าที่วัดได้ 2 ค่าต่อไปนี้ เป็นค่าที่มีความผิดพลาดสัมบูรณ์เท่ากัน

ค่าที่วัดได้ (กรัม)	ค่าจริง (กรัม)	E (กรัม)	R.E. (ppt)
(O)	(T)	(O - T)	$\frac{O - T}{T} \times 1000$
10.545	10.544	0.001	0.094
0.105	0.104	0.001	9.6

ค่าที่วัดได้ทั้ง 2 ค่ามีความผิดพลาดสัมบูรณ์เท่ากัน แต่จะมีความผิดพลาดสัมพัทธ์ต่างกัน แสดงให้เห็นว่าวิธีการวัดวิธีแรกให้ผลที่ถูกต้อง (accurate) กว่าวิธีที่ 2 โดยเทียบจากความผิดพลาดสัมพัทธ์

กิจกรรมที่ 2.13

ความผิดพลาด (error) หรือความคลาดเคลื่อนจากค่าจริง แบ่งเป็นกี่แบบ แต่ละแบบ มีความหมายแตกต่างกันอย่างไร จงอธิบาย

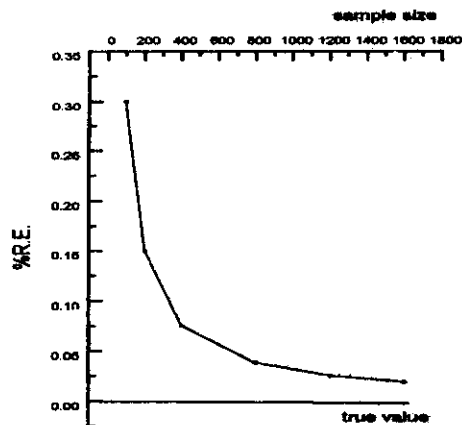
ปรากฏการณ์ที่ความคลาดเคลื่อนมีต่อผลที่ได้จากการวิเคราะห์ (Effect of error on results)

ทุกครั้งที่ทำกรวิเคราะห์จะมีความคลาดเคลื่อนหรือความผิดพลาดเกิดขึ้นเสมอไม่มากนัก น้อย ปรากฏการณ์ความคลาดเคลื่อนที่มีต่อผลที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างมี 2 แบบ คือ

(1) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดแบบคงที่ (constant error) เป็นความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นโดยไม่ขึ้นกับขนาดของตัวอย่าง ในการวิเคราะห์จะได้ผลของความคลาดเคลื่อนเท่ากันตลอดทุกครั้ง ถึงแม้ว่าขนาดของตัวอย่างจะเปลี่ยนไป ดังนั้นจะเห็นว่าความคลาดเคลื่อนนี้จะมีผลอย่างมากเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างขนาดเล็ก ๆ ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟตโดยวิธีตกตะกอนเป็นแบเรียมซัลเฟต ความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นเนื่องจากตะกอนสามารถละลายได้ส่วนหนึ่งตามค่าคงที่ของสมดุลการละลายของแบเรียมซัลเฟต (K_{sp}) เช่น ถ้าตะกอนสามารถละลายได้ 0.3 มิลลิกรัม ไม่ว่าขนาดของตะกอนจะมีปริมาณเท่าใดก็ตาม ส่วนที่ละลายได้ก็จะยังคงมีค่าเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัม เมื่อเทียบเป็นความผิดพลาดสัมพัทธ์ จะได้ว่าขนาดของตะกอนแบเรียมซัลเฟตที่มีปริมาณน้อยจะมีค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์สูง ดังแสดงได้ในตารางที่ 2.6 และรูปที่ 2.5

ตารางที่ 2.6 แสดงความคลาดเคลื่อนที่เกิดแบบคงที่ของการตกตะกอน $BaSO_4$

น้ำหนักตะกอน $BaSO_4$ (mg)	$BaSO_4$ (mg) ส่วนที่ละลาย	ความผิดพลาด สัมบูรณ์	% ความผิดพลาด สัมพัทธ์
100	0.3	0.3	0.3
200	0.3	0.3	0.15
400	0.3	0.3	0.075
800	0.3	0.3	0.038
1200	0.3	0.3	0.025
1600	0.3	0.3	0.019



เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด
สัมพัทธ์ จะมีค่ามาก เมื่อ
ขนาดตัวอย่างมีค่าน้อย
และจะมีค่าน้อย เมื่อขนาด
ตัวอย่างมีค่ามาก

รูปที่ 2.5 ผลการวิเคราะห์ที่มีความคลาดเคลื่อนแบบคงที่ (constant error)

(2) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดแบบแปรผัน (Proportional error)

ถ้าขนาดสารตัวอย่างมีปริมาณน้อย ความคลาดเคลื่อนจะเกิดขึ้นน้อย

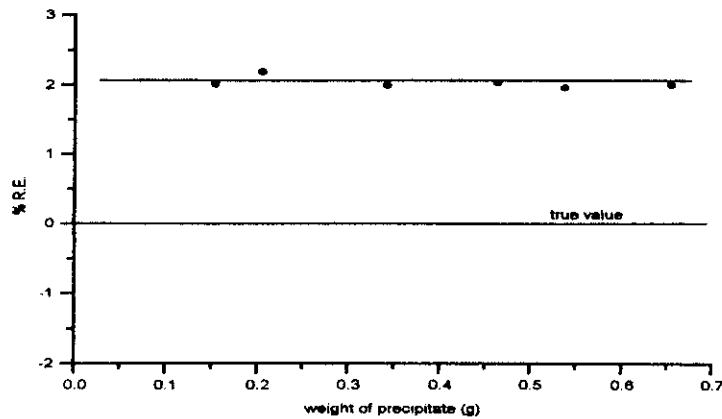
ถ้าขนาดสารตัวอย่างมีปริมาณมาก ความคลาดเคลื่อนจะเกิดขึ้นมาก

ตัวอย่างเช่น ความคลาดเคลื่อนเกิดจากปริมาณมลทินที่อยู่ในรีเอเจนต์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์
มลทินจะเข้าไปสอดแทรกในตะกอนหรือดูดซับที่ผิวของตะกอนได้มาก ถ้าตะกอนมีปริมาณมาก

ตารางที่ 2.7 แสดงความคลาดเคลื่อนที่เกิดแบบแปรผัน

น้ำหนักตะกอน ที่ถูกต้อง (g)	น้ำหนักเมื่อมี มลทินรบกวน (g)	ความผิดพลาด สัมบูรณ์	% ความผิดพลาด สัมพัทธ์
0.1540	0.1571	0.0031	2.01
0.2055	0.2100	0.0045	2.19
0.3420	0.3488	0.0068	1.99
0.4634	0.4728	0.0094	2.03
0.5370	0.5475	0.0105	1.96
0.6540	0.6671	0.0131	2.00

ผลของการวิเคราะห์ห้จะต่างจากค่าจริงอย่างสม่ำเสมอ พิจารณาได้จากค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์
 ดังแสดงในตารางที่ 2.7 และรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ผลการวิเคราะห์ห้ที่มีความคลาดเคลื่อนแบบแปรผัน (proportional error)

กิจกรรมที่ 2.14

ความผิดพลาดคือเทอร์มินเท กับอินดีเทอร์มินเทต่างกันอย่างไร ความผิดพลาดชนิดใด
 ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ห้แล้วสามารถแก้ไขได้

การคำนวณข้อมูลที่มีข้อผิดพลาดหรือคลาดเคลื่อน (Propagation of errors in computation)

ข้อมูลที่ได้จากการทดลองอาจจะต้องมีการนำมาคำนวณเพิ่มเติม ถ้าข้อมูลแต่ละค่าที่นำมา
 คำนวณมีข้อผิดพลาด เมื่อนำมาคำนวณแล้วได้ข้อมูลชุดใหม่ ข้อมูลชุดใหม่ก็就会有ความผิดพลาดที่
 สามารถคำนวณได้จากความผิดพลาดของข้อมูลเริ่มต้น ซึ่งวิธีการคำนวณหาความผิดพลาดขึ้นอยู่กับ
 ชนิดของความผิดพลาด

(1) การคำนวณความผิดพลาดกรณีที่เป็นความผิดพลาดคือเทอร์มินเท

(1.1) การบวกและลบข้อมูล

$$y = a + b - c \dots\dots\dots(2.29)$$

a, b, c เป็นข้อมูลที่ได้จากการวัด ถ้า a มีความผิดพลาด = Δa b มีความผิดพลาด = Δb และ c มีความผิดพลาด = Δc เมื่อนำข้อมูลทั้ง 3 มาบวกกลับกันได้ผลเป็น y ซึ่งจะมี ความผิดพลาด = Δy นั่นคือ

$$(y + \Delta y) = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) - (c + \Delta c) \dots\dots\dots(2.30)$$

สมการ (2.29) – (2.30)

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c \dots\dots\dots(2.31)$$

ตัวอย่างที่ 2.29 จงคำนวณหาความผิดพลาดของผลที่เกิดจากการคำนวณข้อมูล

$$+0.5 (+0.02)$$

$$-4.1 (-0.03)$$

$$\underline{-1.97 (-0.05)}$$

$$\underline{+1.97}$$

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c$$

$$= 0.02 + (-0.03) - (-0.05) = +0.04$$

กิจกรรมที่ 2.15

จงหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

$$y = 2.497(+0.026) + 10.77(-0.09) - 4.278(+0.008)$$

(1.2) การคูณและหารข้อมูล

การคูณ

$$y = ab \dots\dots\dots(2.32)$$

ให้ Δa , Δb และ Δc คือความผิดพลาดของ a, b และ c ตามลำดับ

$$\begin{aligned} (y + \Delta y) &= (a + \Delta a) (b + \Delta b) \\ &= ab + a\Delta b + b\Delta a + \Delta a\Delta b \dots\dots\dots(2.33) \end{aligned}$$

(2.33) – (2.32)

$$\Delta y = a\Delta b + b\Delta a + \Delta a\Delta b \dots\dots\dots(2.34)$$

(2.34) ÷ y และแทนค่า y = ab

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{a\Delta b}{ab} + \frac{b\Delta a}{ab} + \frac{\Delta a\Delta b}{ab}$$

$\frac{\Delta a\Delta b}{ab}$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าอื่น ๆ สามารถตัดทิ้งได้

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \dots\dots\dots(2.35)$$

การหาร

$$y = \frac{a}{b} \dots\dots\dots(2.36)$$

$$\therefore y + \Delta y = \frac{(a + \Delta a)}{(b + \Delta b)} \dots\dots\dots(2.37)$$

จากสมการ (2.36)

$$yb = a \dots\dots\dots(2.38)$$

จากสมการ (2.37)

$$yb + b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = a + \Delta a \dots\dots\dots(2.39)$$

(2.39) – (2.38)

$$b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = \Delta a$$

นำ yb = a หารตลอด

$$\frac{\Delta y}{y} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta y\Delta b}{yb} = \frac{\Delta a}{a}$$

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y\Delta b}{yb}$$

เนื่องจาก $\frac{\Delta y\Delta b}{yb}$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าอื่น ๆ สามารถตัดทิ้งได้

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} \dots\dots\dots(2.40)$$

กรณีที่มีทั้งคูณและหารรวมกัน เช่น

$$y = \frac{ab}{c}$$

โดยวิธีการเดียวกันกับข้างต้นจะได้

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c} \dots\dots\dots(2.41)$$

ตัวอย่างที่ 2.30 จงคำนวณหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูลต่อไปนี้ (ตัวเลขในวงเล็บ คือค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์)

$$y = \frac{4.10(-0.02) \times 0.0050(+0.001)}{1.97(-0.04)} = 0.010406$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \left(\frac{-0.02}{4.10} \right) + \left(\frac{0.001}{0.005} \right) - \left(\frac{-0.04}{1.97} \right)$$

$$= -0.0049 + 0.20 + 0.020 = 0.215$$

$$\Delta y = 0.215 \times y$$

$$= 0.215 \times 0.010406$$

$$= 0.0022$$

$$y = 0.0104(+0.0022)$$

กิจกรรมที่ 2.16

1. จงคำนวณหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

$$y = \frac{9.738(-0.005) \times 0.007(+0.001)}{2.769(-0.023)}$$

2. ในการเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ชั่ง NaCl มาหนัก 2.8760 กรัม มีความผิดพลาดในการชั่ง - 0.0005 กรัม นำมาละลายน้ำให้มีปริมาตรครบ 250 ลบ.ซม. โดยใช้ขวดวัดปริมาตรที่มีความผิดพลาด + 0.02 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมและหาความผิดพลาดของความเข้มข้น

(1.3) กรณีที่เป็นเลขยกกำลัง

$$y = a^x \quad \dots\dots\dots(2.42)$$

$$dy = xa^{x-1} da \quad \dots\dots\dots(2.43)$$

(2.43) \div (2.42)

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{x-1} da}{a^x}$$

เพราะว่า $\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$

$$\therefore \frac{dy}{y} = \frac{x da}{a}$$

แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงค่า y ส่วน y เท่ากับ x เท่าของการเปลี่ยนแปลงค่า a ส่วน a หรือ

$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a}$$

(1.4) กรณีที่เป็นค่าล็อก (log)

$$y = \log a = 0.434 \ln a \quad \dots\dots\dots(2.44)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (2.44)

$$dy = 0.434 \frac{da}{a} \quad \dots\dots\dots(2.45)$$

หรือ $dy = 0.434 \frac{\Delta a}{a} \quad \dots\dots\dots(2.46)$

กิจกรรมที่ 2.17

จงหาความผิดพลาดของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

1. $y = [25(-0.02)]^3$
2. $y = \log[3.5(+0.01)]$

(2) การคำนวณความผิดพลาดกรณีที่เป็นความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนท

ความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทเกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ และเป็นไปได้ทั้งทางบวกและทางลบ ค่าของความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทสามารถรายงานเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล ในการเขียนความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทจึงไม่บ่งว่าเป็นค่าบวกหรือลบโดยเฉพาะต้องเขียนในทอม \pm

(2.1) การบวกและลบ เช่น

$$+ 0.50 (\pm 0.020)$$

$$+ 4.10 (\pm 0.03)$$

$$- 1.97 (\pm 0.05)$$

ตัวเลขในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ในการคำนวณผลของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการบวกลบข้อมูล ถ้าใช้วิธีบวกลบธรรมดา โดยเลือกค่า + และ - ของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจะมีคำตอบได้ 2 คำตอบ คือ

$$S_y = + 0.02 + 0.03 - (-0.05) = 0.10$$

$$S_y = + 0.02 + 0.03 - (0.05) = 0.00$$

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าค่าความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทที่ได้จะมีปัญหาในการตอบ วิธีการคำนวณที่ถูกต้องคือต้องใช้ผลบวกของกำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานทุกตัวรวมกันแล้วถอดรากที่สอง

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + \dots} \dots\dots\dots(2.47)$$

หรือ $S_y^2 = S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + \dots \dots\dots\dots(2.48)$

(2.2) การคูณและหาร เช่น

$$y = \frac{ab}{c} \dots\dots\dots(2.49)$$

การคูณและหารจะใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation) ในการคำนวณดังนี้

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left[\frac{S_a}{a}\right]^2 + \left[\frac{S_b}{b}\right]^2 + \left[\frac{S_c}{c}\right]^2} \dots\dots\dots(2.50)$$

หรือ $(S_y)_r$

ตัวอย่างที่ 2.31 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณของข้อมูล

$$+ 0.50 (\pm 0.02)$$

$$+ 4.10 (\pm 0.03)$$

$$- 1.97 (\pm 0.05)$$

$$+ 2.63$$

$$S_y = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2}$$

$$= \pm 0.06$$

$$\therefore y = 2.63 (\pm 0.06)$$

ตัวอย่างที่ 2.32 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณของข้อมูล

$$y = \frac{(4.10 \pm 0.02) (0.0050 \pm 0.0001)}{(1.97 \pm 0.04)} = 0.01041 \pm ?$$

$$\frac{S_y}{y} \text{ หรือ } (S_y)_r = \sqrt{\left[\frac{\pm 0.02}{4.10}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.0001}{0.0050}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.04}{1.97}\right]^2}$$

$$= \sqrt{(\pm 0.0049)^2 + (\pm 0.020)^2 + (\pm 0.020)^2}$$

$$= \pm 0.029$$

$$S_y = y \times (S_y)_r$$

$$= 0.0104 \times 0.029$$

$$= 0.0003$$

$$y = 0.0104 (\pm 0.0003)$$

ตัวอย่างที่ 2.33 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

$$\frac{[14.3 (\pm 0.2) - 11.6 (\pm 0.2)] \times 50.0 (\pm 0.1)}{42.3 (\pm 0.4)} = 3.191 \pm ?$$

คำนวณในวงเล็บที่ลบกันก่อน

$$S_1 = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.28$$

$$\therefore y = \frac{2.7(\pm 0.28) \times 50.0(\pm 0.1)}{42.3(\pm 0.4)} = 3.191$$

$$\begin{aligned} \frac{S_y}{y} &= \sqrt{\left[\frac{\pm 0.28}{2.7}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.1}{50.0}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.4}{42.3}\right]^2} \\ &= \pm 0.10 \end{aligned}$$

$$S_y = 0.10 \times 3.191 = 0.32$$

$$\therefore y = 3.2(\pm 0.3)$$

คำตอบจำเป็นต้องตอบ $3.2(\pm 0.3)$ เนื่องมาจากการลบกันให้ผลเป็น 2.7 ซึ่งเป็นชุดตัวเลขที่มีความไม่แน่นอนมากที่สุด ดังนั้นคำตอบจึงควรแสดงตัวเลขเพียงสองตัวเพื่อให้มีเลขนัยสำคัญเท่ากับเลข 2.7

(2.3) กรณีที่เป็นเลขยกกำลัง

สามารถคำนวณหาข้อผิดพลาดได้แบบเดียวกับการคำนวณของความผิดพลาดคือเทอร์มินาท

$$y = a^x \quad \dots\dots\dots(2.51)$$

$$\frac{S_y}{y} = \frac{xS_a}{a} \quad \dots\dots\dots(2.52)$$

ตัวอย่างที่ 2.34 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานในการวัดเส้นผ่าศูนย์กลางของทรงกลม มีค่าเท่ากับ ± 0.2 ซม. จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาตรทรงกลม ถ้าค่าเส้นผ่าศูนย์กลางมีค่าเท่ากับ 10.0 ซม.

วิธีทำ

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 \\ &= \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \left(\frac{10.0}{2}\right)^3 \end{aligned}$$

$$= 523.8 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร}$$

ในการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$\begin{aligned} (S_v)_r &= \frac{S_v}{V} = \frac{3S_d}{d} \\ &= 3 \times \frac{0.2}{10} \\ &= 0.06 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_v &= V \times 0.06 \\ &= 523.8 \times 0.06 \\ &= 31 \end{aligned}$$

$$V = 524 (\pm 31)$$

(2.4) กรณีที่เป็นค่าล็อก (log)

โดยวิธีเดียวกับการคำนวณแบบความผิดพลาดดีเทอร์มีเนท

$$y = \log a = 0.434 \ln a \quad \dots\dots\dots(2.53)$$

$$S_y = 0.434 \frac{S_a}{a} \quad \dots\dots\dots(2.54)$$

ตัวอย่างที่ 2.35 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้

a) $y = \log [2.00 (\pm 0.02) \times 10^{-3}] = -2.6990 \pm ?$

b) $a = \text{anti log} [1.200 (\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$

c) $a = \text{anti log} [45.4 (\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$

วิธีทำ a) จากสมการ $S_y = 0.434 \frac{S_a}{a}$

$$\begin{aligned} &= \pm 0.434 \times \frac{0.02 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} \\ &= \pm 0.004 \end{aligned}$$

$$\log [2.00 (\pm 0.02) \times 10^{-3}] = -2.6990 \pm 0.004$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } S_y &= 0.434 \frac{S_a}{a} \\
 \frac{S_a}{a} &= \frac{S_y}{0.434} = \frac{\pm 0.003}{0.434} = \pm 0.0069 \\
 S_a &= \pm 0.0069 \times a = 0.0069 \times 15.849 \\
 &= 0.11
 \end{aligned}$$

$$\text{anti log } [1.200 (\pm 0.003)] = 15.8 \pm 0.1$$

$$\begin{aligned}
 \text{c) } \frac{S_a}{a} &= \frac{\pm 0.3}{0.434} = 0.69 \\
 S_a &= 0.69 \times 2.5119 \times 10^{45} = 1.7 \times 10^{45}
 \end{aligned}$$

$$\text{anti log } [45.4 (\pm 0.3)] = 2.5 (\pm 1.7) \times 10^{45}$$

กิจกรรมที่ 2.18

ซึ่งตัวอย่างที่มีคลอไรด์น้ำหนัก 2.1550 (± 0.0005) กรัม เมื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีซึ่งน้ำหนักได้ปริมาณคลอไรด์ที่คำนวณจากเงินคลอไรด์หนัก 0.3784 (± 0.0045) กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์ในตัวอย่างพร้อมแสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของคำตอบ

10. การลดขนาดและการหักล้างความคลาดเคลื่อน (Reduction and compensation of error)

ผู้วิเคราะห์ควรทราบวิธีลดขนาดของความคลาดเคลื่อน (reduction of error) และวิธีการหักล้างความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น (compensation of error)

10.1 การลดขนาดความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ (Reduction)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาจมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นในวิธีการวิเคราะห์ได้เสมอ ผู้ทดลองต้องทราบว่าโอกาสที่จะเกิดข้อผิดพลาดนั้นเกิดได้จากอะไรบ้าง แล้วหาวิธีการลด

ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นให้ได้ เช่น ในการวิเคราะห์หาปริมาณฟอสเฟตในแหล่งน้ำทั่ว ๆ ไป กับในน้ำทะเล พบว่าในน้ำทะเลจะมีตัวรบกวนมากกว่า เพราะในน้ำทะเลมีเกลือต่าง ๆ อยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้ผลการวิเคราะห์มีข้อผิดพลาดได้มากกว่า ผู้ทดลองจะต้องหาวิธีการมาควบคุมตัวรบกวน การหาค่าเบี่ยงเบนซึ่งเป็นค่าความคลาดเคลื่อนแบบคงที่ ให้นำมาลดค่าความคลาดเคลื่อนได้ หรือการกำจัดตัวรบกวนออกไป ก็จะลดความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นได้

10.2 การหักล้างความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ (Compensation)

ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการทดลองโดยทราบสาเหตุ เช่น จากสารเคมีที่ใช้ และจากวิธีการที่ใช้ เป็นต้น เราสามารถทำการหักล้างหรือชดเชย (compensate) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นนั้นได้โดยวิธีการเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งสามารถหักล้างได้ทั้งความคลาดเคลื่อนแบบคงที่ (constant error) และความคลาดเคลื่อนแบบแปรผัน (proportional error) เมื่อทำการวิเคราะห์ผลของสารมาตรฐานกับสารตัวอย่างที่มีสภาพเหมือนกันทุกประการ ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นก็จะหักล้างและชดเชยไปในการคำนวณ โดยใช้สมการของความสัมพันธ์

$$\frac{\text{ปริมาณสารตัวอย่าง}}{\text{ปริมาณสารมาตรฐาน}} = \frac{\text{ผลที่วัดได้ของสารตัวอย่าง}}{\text{ผลที่วัดได้ของสารมาตรฐาน}} \dots\dots\dots(2.55)$$

ตัวอย่างการหักล้างความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นที่ทำให้เข้าใจได้ชัดเจนคือ การวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) การวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นที่ 1 ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน (standardization)

ขั้นที่ 2 ทำการไทเทรตสารตัวอย่าง

ถ้าดำเนินการวิเคราะห์ขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 เหมือนกันทุกประการ ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นก็จะหักล้างกันไปพอดี ทำให้ผลที่ได้มีความถูกต้อง เช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอน ถ้าเลือกใช้วิธีการของ มอห์ร์ (Mohr method) ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างก็ให้ใช้วิธีการเดียวกันนี้ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเงินไทเทรตด้วย จะทำให้ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นในสองขั้นตอนหักล้างกันพอดี คำตอบที่ได้คือค่าที่ถูกต้อง แต่ถ้าไม่ใช้วิธีการนี้ ผู้ทดลองสามารถลดความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากวิธีการของมอห์ร์ โดยทำเบี่ยงเบนคือเตรียมสารละลายให้มีสภาพเหมือนกับสารละลายตัวอย่างทุกประการ แต่ไม่มีสารคลอไรด์ที่ต้องการวิเคราะห์ ค่าที่วิเคราะห์ได้จากเบี่ยงเบนเมื่อนำไปหักออกจากค่าที่วิเคราะห์ได้จากสารละลายตัวอย่างจะได้ค่าที่ถูกต้องของปริมาณคลอไรด์

กิจกรรมที่ 2.19

จงยกตัวอย่างวิธีการวิเคราะห์ที่สามารถลด (reduction) และหักล้าง (compensate) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นได้

11. ขีดจำกัดของการตรวจวัดและขีดจำกัดล่างในการหาปริมาณ

(Detection limit and limit of quantitation)

เป็นหน้าที่ของนักวิเคราะห์ที่จะต้องทำให้ผลการวิเคราะห์มีความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยที่สุด และผลที่ได้เชื่อถือได้ ดังนั้นผู้วิเคราะห์ควรทราบว่าความสามารถในการตรวจวัดของเครื่องมือเป็นอย่างไร สามารถวัดค่าได้ต่ำสุดเท่าไร ซึ่งเรียกว่า ขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) และควรทราบความเข้มข้นที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานจุดแรก ซึ่งเรียกว่า ขีดจำกัดล่างในการหาปริมาณ (limit of quantitation)

11.1 ขีดจำกัดของการตรวจวัด (Detection Limit)

ขีดจำกัดของการตรวจวัด หมายถึง ความเข้มข้นต่ำสุดที่วิธีการวิเคราะห์สามารถวัดได้อย่างน่าเชื่อถือ ซึ่งมักมีคำถามอยู่เสมอว่าสัญญาณ (signal) ที่วัดได้ขนาดต่ำ ๆ นั้น เป็นสัญญาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์หรือไม่ มันอาจจะเป็นสัญญาณรบกวนพื้นฐาน (noise) ของเครื่องมือหรือสัญญาณของแบล็ก ("blank" คือสารละลายที่มีส่วนประกอบต่าง ๆ ที่เหมือนกับสารละลายของตัวอย่างแต่ไม่มีสปีชีส์ที่สนใจอยู่ด้วย) การจะตอบคำถามตรงนี้เป็นเรื่องยาก ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดขีดจำกัดของขนาดสัญญาณที่วัดได้อย่างแตกต่างจากสัญญาณรบกวนพื้นฐานและสัญญาณของแบล็กที่ทำให้เชื่อถือได้ว่าสัญญาณนั้นเกิดจากสัญญาณของตัวอย่างซึ่งเรียกว่า ขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) ได้มีคำนิยามเกี่ยวกับ ขีดจำกัดของการตรวจวัดไว้มากมาย ผู้วิเคราะห์จะให้ความหมายของขีดจำกัดของการตรวจวัดแบบใด และใช้เทคนิควิธีการดำเนินงานอย่างไรนั้นต้องรายงานไว้ด้วย การที่จะใช้เทคนิคและวิธีการใด หาขีดจำกัดของการตรวจวัดนั้นขึ้นอยู่กับวิธีการวิเคราะห์ตัวอย่าง และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่จะทำให้ศึกษาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดได้ วิธีการหาขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ใช้อยู่โดยทั่วไป แบ่งไว้เป็น 3 แบบ คือ

11.1.1 Limit of Detection (LOD)

คือค่าความเข้มข้นที่วัดสัญญาณได้เท่ากับสัญญาณของแบลลงค์ร่วมกับ 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เกิดจากการวัดสัญญาณของแบลลงค์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งที่วัดตามกฎเกณฑ์ของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ได้กำหนดไว้ว่าการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานควรทำการวิเคราะห์จำนวน $N \geq 20$ ครั้ง ($S \rightarrow \sigma$) ทำให้ได้ค่า LOD ที่เชื่อถือได้ว่าถูกต้อง

สัญญาณที่เป็นค่าสัญญาณของขีดจำกัดของการตรวจวัดคือ Y_L

$$Y_L = Y_B + 3S_B \quad \dots\dots\dots(2.56)$$

Y_B คือสัญญาณของแบลลงค์ S_B คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลลงค์

ในกรณีที่สร้างเคอร์ฟมาตรฐาน (calibration curve) หาค่า Y_B ได้จากค่า a (intercept)

ดังนั้น $Y_L = a + 3S_B \quad \dots\dots\dots(2.57)$

ในการวิเคราะห์เมื่อสร้าง calibration curve จะได้สัญญาณที่มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้น ดังนี้

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots(2.58)$$

Y คือสัญญาณที่วัดได้

X คือความเข้มข้นที่ใช้วัดสัญญาณ

a คือ intercept แกน y

b คือความชันของเคอร์ฟเทียบมาตรฐาน

นั่นคือ สัญญาณที่ให้ต่ำสุดที่วัดได้จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นที่เป็นขีดจำกัดของการตรวจวัด (X_L) ดังนี้

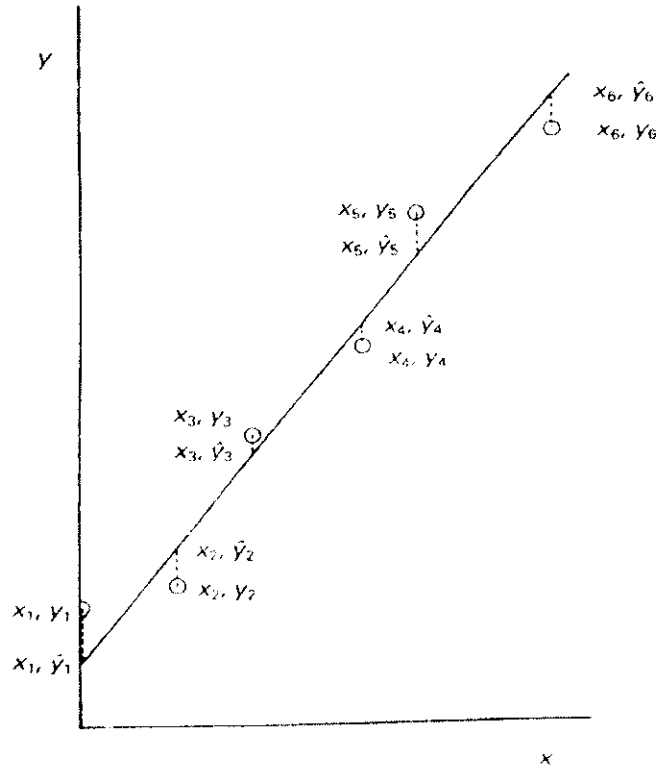
$$Y_L = a + bX_L \quad \dots\dots\dots(2.59)$$

(2.57) – (2.59) $a + 3S_B = a + bX_L$

$$X_L = 3S_B/b \quad \dots\dots\dots(2.60)$$

$$= 3S_{y/x}/b$$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลลงค์ (S_B) สามารถคำนวณได้จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เกิดจากการเบี่ยงเบนของจุดต่าง ๆ จากเส้นเคอร์ฟที่ได้จากการทำ linear regression ($S_{y/x}$) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เกร็ดเทียบมาตรฐาน (calibration curve)

$$S_B = S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

y_i คือ ค่า y ที่อยู่บนเส้นตรง (regression line) ณ จุด X_i

y_i คือ ค่า y ที่วัดได้จากการทดลองในแต่ละจุดของค่า X_i

นั่นคือ ค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด $LOD = \frac{3S_{y/x}}{b}$ (2.61)

11.1.2 Method of Detection Limit (MDL)

ในวิธีการวิเคราะห์ที่ไม่มีสัญญาณของแบลด์ (S₀ = 0) ความเข้มข้นต่ำสุดที่วิธีวิเคราะห์สามารถวัดสัญญาณได้อย่างน่าเชื่อถือว่าสัญญาณที่วัดได้เป็นสัญญาณของตัวอย่าง เรียกว่า MDL ในการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ ในระดับที่เครื่องมือสามารถวัดค่าได้อย่างน่าเชื่อถือแล้วทำการทดลองวัดสัญญาณที่ความเข้มข้นนั้น หลาย ๆ ครั้ง (N = 20) ผู้ทดลองบางคนอาจใช้ N = 7 - 14 ครั้ง เมื่อต้องการระดับความมั่นใจของข้อมูลเพียง 95% (95% confidence level) จากนั้นให้คำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่วัดได้ แล้วคำนวณหาค่า MDL จากสูตร

$$MDL = 2 \times S_1 \times \frac{C}{\bar{X}} \dots\dots\dots(2.62)$$

- C = ความเข้มข้นที่ใช้วัดสัญญาณ
- \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของสัญญาณที่วัดได้
- S₁ = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่วัดได้

นักวิเคราะห์บางคนให้นิยามของ MDL ไว้เป็นค่า 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ที่เกิดขึ้นจากการวัดตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ จำนวน 7 - 14 ครั้ง คือ

$$MDL = 3S_2$$

หรือนิยามจาก MDL = S₂ × t (t = student's t value)

จากตารางที่ 2.4 t ที่ 99% confidence level เมื่อ n = 10 มีค่าเท่ากับ 3.25

นั่นคือ

$$MDL = S_2 \times t_{99\%, v=9}$$

$$= 3.25 S_2$$

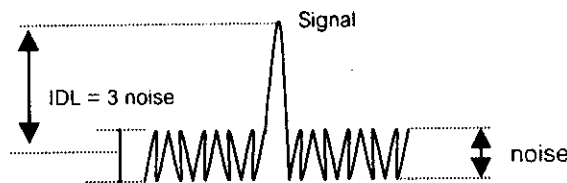
S₂ = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้

ความเข้มข้นต่ำ ๆ ของตัวอย่างที่ใช้วัดคือความเข้มข้นที่สามารถให้สัญญาณการวัดได้เป็น 3 - 5 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่วัดได้ จะเห็นได้ว่า MDL ก็คือ LOD เมื่อการวัดไม่มีสัญญาณของแบลด์นั่นเอง

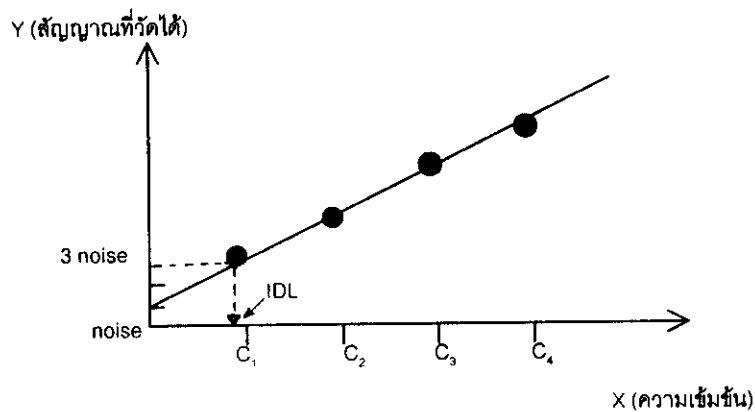
11.1.3 Instrument Detection Limit (IDL)

ใช้เครื่องมือในการวัดสัญญาณ พบว่าเครื่องมือทุกชนิดจะมี สัญญาณรบกวนพื้นฐาน (background noise) อยู่ด้วยเสมอ สัญญาณรบกวนพื้นฐานจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับคุณภาพของเครื่องมือ

IDL หมายถึงสัญญาณที่น้อยที่สุดเหนือสัญญาณรบกวนพื้นฐานที่ เครื่องมือสามารถวัดได้อย่างน่าเชื่อถือ ความเข้มข้นของตัวอย่างที่คือ IDL จะให้สัญญาณเป็น 3 เท่าของสัญญาณรบกวนพื้นฐาน



ในทางปฏิบัติเพื่อหาความเข้มข้นของตัวอย่างที่มีค่าเป็น IDL ทำได้โดยสร้างกราฟมาตรฐานที่ หลาย ๆ ระดับความเข้มข้น พล็อตกราฟระหว่างค่าความเข้มข้นกับสัญญาณที่วัดได้ จะได้ noise คือค่า intercept ของแกน y จากนั้นนำค่าสัญญาณรบกวนพื้นฐาน (noise) คูณ 3 (ในหนังสือ บางเล่มคูณ 2) แล้วอ่านค่าความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้นที่อ่านได้คือค่า IDL



รูปที่ 2.8 แสดงวิธีหาค่า IDL

หรือใช้ความเข้มข้นต่ำ ๆ (C_x) ที่สามารถวัดสัญญาณได้ทำการวัดสัญญาณ 7 – 14 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ยของสัญญาณ (\bar{Sig}) กับหาค่าเฉลี่ยของสัญญาณรบกวน (\bar{n}) จากนั้นคำนวณหาค่า IDL

$$IDL = 3 \cdot \bar{n} \cdot \frac{C_x}{Sig} \dots\dots\dots(2.63)$$

ในหนังสือบางเล่มให้ความหมายของ Instrument Detection Limit (IDL) เป็น Minimum Detection Limit (MDL) ซึ่งตัวย่อจะซ้ำกันกับ Method of Detection Limit (MDL) ดังนั้นการจะกล่าวถึงขีดจำกัดของการตรวจวัดแบบใด นอกจากจะกล่าวเป็นตัวย่อควรระบุด้วยว่า ตัวย่อนั้นย่อมาจากอะไรและหมายถึงอะไร

เครื่องมือแต่ละชนิดที่ใช้ในการวิเคราะห์จะมีความไวต่อปริมาณสารที่นำมาวัดสัญญาณได้ไม่เหมือนกัน เครื่องมือบางชนิดสามารถวัดสัญญาณได้แตกต่างกันเมื่อมีปริมาณสารต่างกันน้อย แต่เครื่องมือบางชนิดต้องใช้ปริมาณสารต่างกันมากจึงจะวัดสัญญาณได้แตกต่างกัน ปริมาณต่ำสุดของสารที่ทำให้เครื่องวัดสัญญาณได้แตกต่างกันนี้เรียกว่า ความไว (sensitivity) มีองค์ประกอบอยู่ 2 ข้อที่ใช้เป็นข้อจำกัดของความไว คือ ความชัน (slope) ของเคอร์ฟมาตรฐาน (calibration curve) กับความเที่ยงตรงในการวัด (reproducibility or precision) ในการวิเคราะห์ 2 วิธี ที่มีค่าความแน่นอนเท่ากัน วิธีที่ให้ความชันของเคอร์ฟมาตรฐานมากกว่าคือวิธีที่มีค่าความไวมากกว่า และในทางกลับกัน วิธีวิเคราะห์ 2 วิธีที่มีความชันของเคอร์ฟมาตรฐานเท่ากัน วิธีที่ให้ความแน่นอนสูงจะเป็นวิธีที่มีความไวสูงกว่านั่นเอง

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่มีความไวสูงไม่ได้หมายความว่าต้องมีค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายแบบลงคัมมีตัวรบกวนอยู่มาก ทำให้สัญญาณที่วัดได้มีสัญญาณรบกวนพื้นฐาน (background noise) สูง และในทางตรงกันข้ามเครื่องมือที่มีความไวต่ำไม่ได้เป็นข้อกำหนดว่าค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดจะต้องสูง ค่าความไวสูงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ แต่ไม่ได้เป็นเงื่อนไขที่กำหนดว่าจะได้ค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดต่ำ

กิจกรรมที่ 2.20
 ท่านเข้าใจความหมายของ Detection Limit อย่างไร จงอธิบายให้ชัดเจน

เมื่อพิจารณาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) ทั้ง 3 แบบ คือ LOD, MDL และ IDL พบว่าเป็นค่าที่ให้ผลใกล้เคียงกัน การจะใช้วิธีการใดหาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดนั้นขึ้นอยู่กับวิธีการวิเคราะห์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่จะทำให้หาค่านั้น ๆ ได้ ในการราย

งานค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดส่วนใหญ่จะใช้อักษรย่อเป็น DL (detection limit) หรือ LOD (limit of detection) ไม่ว่าจะใช้วิธีการใด เพียงแต่ต้องระบุวิธีการหาด้วยเพื่อความเข้าใจที่ถูกต้อง จากความหมายของขีดจำกัดของการตรวจวัดทั้ง 3 แบบ สามารถสรุปโดยรวมได้ว่าเป็น ความเข้มข้นที่ให้สัญญาณการวัดได้เป็น 3 เท่าของ σ ที่มีความคลาดเคลื่อนได้ 1σ แสดงว่า

$$DL = LOD = 3\sigma \pm \sigma \quad (N \rightarrow \infty)$$

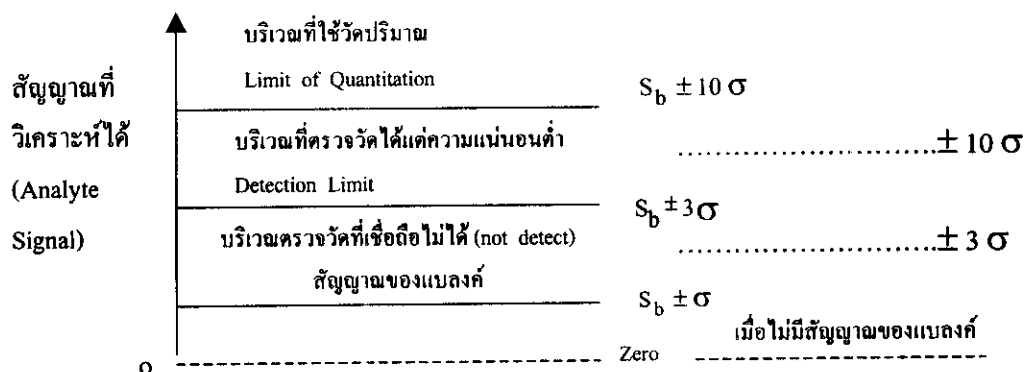
$$\text{กรณีที่ } S \rightarrow \sigma \quad DL = LOD = 3S \pm S \quad (N \geq 20)$$

นั่นคือ ความเข้มข้นที่เป็นขีดจำกัดของการตรวจวัดจะมีความคลาดเคลื่อนในการวัดได้ $\simeq 30\%$

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างถ้าวัดสัญญาณได้ต่ำกว่า 3σ ต้องรายงานว่าตรวจไม่พบ (not detect, ND)

11.2 ความเข้มข้นที่ใช้เป็นขีดจำกัดล่างในการหาปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

ความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เรียกว่า ขีดจำกัดล่างในการหาปริมาณ หรือ LOQ (Limit of Quantitation) มีค่าเท่ากับ 10 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (10σ) หรือ $\frac{10}{3}$ LOD ในบางครั้งผู้ทดลองอาจพิจารณาใช้ค่าที่มากขึ้นอีกเล็กน้อยและสะดวกในการคำนวณเมื่อทราบค่า LOD คือ $LOQ = 5 LOD$



รูปที่ 2.9 แสดงขอบเขตของการทำปริมาณวิเคราะห์สัญญาณที่วัดได้ต้องมากกว่า $S_b \pm 10\sigma$ (S_b สัญญาณของแบล็ก)

ตารางที่ 2.8 ขอบเขตของการรายงานข้อมูล

สัญญาณของความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้แสดงในหน่วย σ	ผลของข้อมูลที่ได้
$< 3 \sigma$	ผลที่ได้ไม่อาจยอมรับได้ (region of questionable detection, and therefore unacceptable)
3σ	คือขีดจำกัดของความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (Limit of detection, LOD)
3σ to 10σ	ผลการวิเคราะห์ปริมาณที่ได้ยังมีความแน่นอนต่ำ (region of less certain quantitation)
10σ	คือความเข้มข้นที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณเป็นจุดแรกของกราฟมาตรฐาน (Limit of Quantitation, LOQ)
$> 10 \sigma$	พื้นที่สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ
$S_t - S_b$	ผลวิเคราะห์ที่เชื่อถือได้ (region of reliability)

12. การสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ (Construct the calibration curve)

กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) เป็นกราฟที่สร้างขึ้นจากความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณที่วัดได้ (แกน y) กับความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่เตรียมเป็นสารมาตรฐาน (แกน x)

หลักการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ (instrumental analysis) ทุกวิธีคือ สัญญาณที่วัดได้ด้วยเครื่องมือต้องแปรผันโดยตรงกับปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์

$$A \propto C \quad \dots\dots\dots(2.58)$$

$$A = kC \quad \dots\dots\dots(2.59)$$

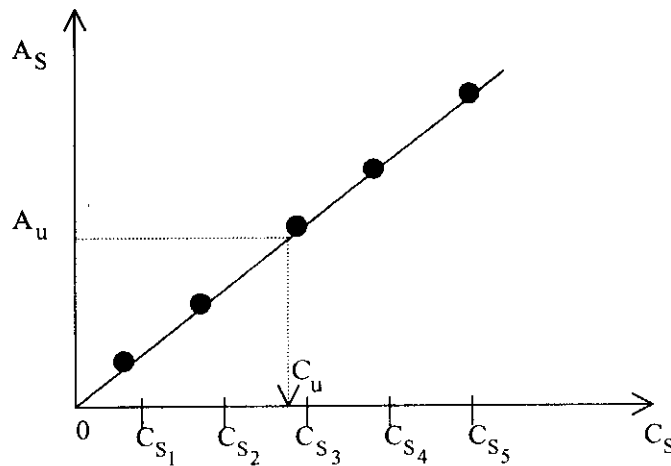
A = สัญญาณที่วัดได้

C = ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์

k = ค่าคงที่

วิธีการวิเคราะห์แต่ละวิธีหรือเครื่องมือแต่ละชนิดจะมีช่วงความเข้มข้นที่มีความสัมพันธ์กันระหว่างสัญญาณที่วัดได้กับปริมาณของสารตัวอย่างเป็นเส้นตรงไม่เท่ากัน ดังนั้นก่อนการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่าง ผู้วิเคราะห์ต้องศึกษาช่วงที่การ

วิเคราะห์ให้ความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรงก่อน เรียกว่า Linearity Range เมื่อได้ช่วงความเข้มข้นที่ให้ความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรงแล้ว ให้สร้างกราฟมาตรฐานโดยเตรียมความเข้มข้นของสารมาตรฐานอย่างน้อย 3 – 4 ระดับครอบคลุมความเข้มข้นของสารตัวอย่าง ก็คือความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ จะต้องไม่ต่ำกว่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานตัวที่เจือจางที่สุด และต้องไม่สูงกว่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานตัวที่สูงที่สุด เมื่อได้สัญญาณของสารตัวอย่าง สามารถนำมาหาความเข้มข้นได้จากกราฟมาตรฐาน ดังแสดงให้รูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (C_u) จากกราฟมาตรฐาน

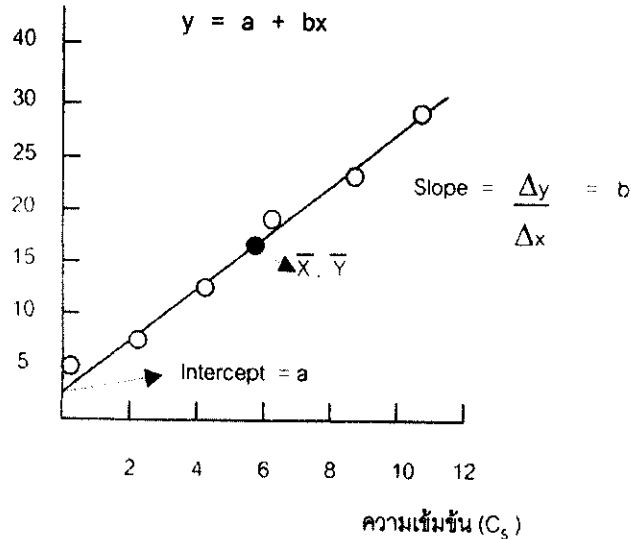
A_S = สัญญาณที่วัดได้ของสารมาตรฐาน

C_S = ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน

ทุก ๆ จุดที่วัดสัญญาณได้ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของสารมาตรฐานที่สามารถอยู่บนเส้นตรงพอดีทั้งหมดนั้นเป็นกรณีของการเกิดในอุดมคติ (ideal case) ในการปฏิบัติจริง ๆ ค่าที่วัดได้นั้นอาจมีการเบี่ยงเบนออกจากเส้นตรง เนื่องจากความผิดพลาดอินดิเทอร์มินาท การกระจายของจุดแต่ละจุดสำหรับการวัดสัญญาณแต่ละครั้งจะแตกต่างกัน แต่จะยังคงรูปลักษณะที่มองออกว่าเป็นความสัมพันธ์กันแบบเชิงเส้นตรง นักเคมีวิเคราะห์ต้องพยายามหาเส้นตรงที่ลากผ่านจุดต่าง ๆ ให้มากที่สุด และมีจุดที่อยู่ได้เส้นตรงกับเหนือเส้นตรงเฉลี่ยพอ ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 วิธีการลากเส้นตรงผ่านจุดต่าง ๆ โดยคาดคะเนเองนั้นอาจได้เส้นตรงที่ไม่ถูกต้องในเชิงสถิติ เทคนิคทางสถิติที่จะช่วยในการลากเส้นตรงที่ดีที่สุดสำหรับจุดต่าง ๆ เรียกว่า Regression Analysis

วิธีการทำ regression analysis ที่ง่ายที่สุดสำหรับเส้นตรง คือ Method of least square

สัญญาณที่วัดได้ (A_0)



รูปที่ 2.11 แสดงการลากเส้นตรงผ่านจุดต่าง ๆ ที่ได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์โดยใช้วิธี least square

12.1 Method of least square

สมการเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระ x กับตัวแปรตาม y คือ

$$y = a + bx \quad \dots\dots\dots(2.66)$$

a คือค่า y เมื่อ $x = 0$ (intercept)

b คือความชัน (slope) ของเส้นตรง

การเบี่ยงเบนของจุดแต่ละจุด (x_i, y_i) จากเส้นตรงในทิศทางของแกน y คือ

$$y_i - (a + bx_i)$$

วิธีการทำ least square คือการหาค่า a และ b ที่ทำให้ผลรวมกำลังสองของการเบี่ยงเบน (Q) มีค่าน้อยที่สุด

$$Q = \sum [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad \dots\dots\dots(2.67)$$

เมื่อ Q มีค่าน้อยที่สุด ค่าของ a และ b สามารถคำนวณได้จากการใช้ differential calculus ซึ่งไม่ขอก้าวในที่นี้ ผลที่ได้คือ

$$\begin{aligned} \text{intercept} = a &= \frac{\sum y}{n} - b \frac{\sum x}{n} \dots\dots\dots(2.68) \\ &= \bar{y} - b\bar{x} \end{aligned}$$

$$\text{slope} = b = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots(2.69)$$

ค่า a และ b เป็นค่าที่คำนวณได้ตามหลักสถิติเหมือนค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จัดเป็นค่าจริง ตามปกติเราจะสนใจค่า slope (β) และ intercept (α) ว่าควรมีค่าอยู่ในช่วงใดที่ทำให้มีโอกาสเป็นค่าจริงในระดับความมั่นใจต่าง ๆ

$$\alpha = a \pm ts \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots(2.70)$$

$$\beta = b \pm \frac{ts}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots(2.71)$$

$$\text{เมื่อ } S = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2}{n-2}} \dots\dots\dots(2.72)$$

ค่า t เปิดได้ในตารางที่ 2.4 เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) และระดับความมั่นใจ (confidence level)

ตัวอย่างที่ 2.36 ในการวิเคราะห์โดยเครื่องมือทั่วไปต้องมีการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ระหว่างค่าความเข้มข้นกับสัญญาณที่วัดได้จากข้อมูลข้างล่างนี้ จงใช้วิธี least square หา ค่าความชัน (slope, β) และจุดตัดแกน y เมื่อ $x = 0$ (intercept, α) ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการ กำหนดเส้นตรงในระดับความมั่นใจ 95%

ความเข้มข้น ppm	สัญญาณที่วัดได้
1.00	0.116
2.50	0.281
5.00	0.567
7.50	0.880
10.00	1.074

วิธีทำ

$$\bar{x} = \frac{1.00 + 2.50 + 5.00 + 7.50 + 10.00}{5} = 5.20$$

$$\bar{y} = \frac{0.116 + 0.281 + 0.567 + 0.880 + 1.074}{5} = 0.584$$

$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	$ y_i - \bar{y} $	$(y_i - \bar{y})^2$	$ x_i - \bar{x} y_i - \bar{y} $
4.20	17.64	0.468	0.219	1.966
2.70	7.29	0.303	0.091	0.818
0.20	0.04	0.017	0.000	0.000
2.30	5.29	0.296	0.088	0.681
4.80	23.04	0.490	0.240	2.352
$\Sigma = 14.20$	53.30	1.574	0.638	5.817

$$b = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$$

$$= \frac{5.817}{53.30} = 0.1091$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$= 0.584 - (0.1091)(5.20) = 0.0167$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum(x_i - \bar{x})^2}{n-2}}$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\frac{0.638 - (0.1091)^2 (53.30)}{5 - 2}} \\
&= 0.0346 \\
\beta &= b \pm \frac{ts}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \\
&= 0.1091 \pm \frac{(3.18)(0.0316)}{\sqrt{53.26}} \\
&= 0.1091 \pm 0.0137 \\
\alpha &= a \pm ts \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \\
&= 0.017 \pm (3.18)(0.0346) \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{(5.20)^2}{53.30}} \\
&= 0.017 \pm 0.093
\end{aligned}$$

กิจกรรมที่ 2.21 ในการวัดค่าการดูดกลืนของสารละลาย KMnO_4

$\text{C}_{\text{MnO}_4^-}$ ppm	Absorbance	$\text{C}_{\text{MnO}_4^-}$ ppm	Absorbance
1.00	0.030	10.00	0.301
2.50	0.072	15.00	0.442
5.00	0.147	20.00	0.577
7.50	0.217	25.00	0.738

- จงสร้างกราฟระหว่าง $\text{C}_{\text{MnO}_4^-}$ กับ absorbance แล้วลากเส้นตรงระหว่างจุดโดยการคาดคะเนด้วยสายตา
- ใช้วิธี least-squares regression analysis หาค่า slope (b) และ intercept (a) จากนั้นลากเส้นตรงที่มีขนาด a และ b ที่คำนวณได้นี้ลงบนกราฟเดียวกับข้อ ก.
- คำนวณหาค่า α (intercept) และ β (slope) ที่ระดับความมั่นใจ 95%

การวัดความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร x กับ y ว่ามีความสัมพันธ์กันแบบเส้นตรงมากน้อย
 แค่ไหน พิจารณาได้จากค่า สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient, r)

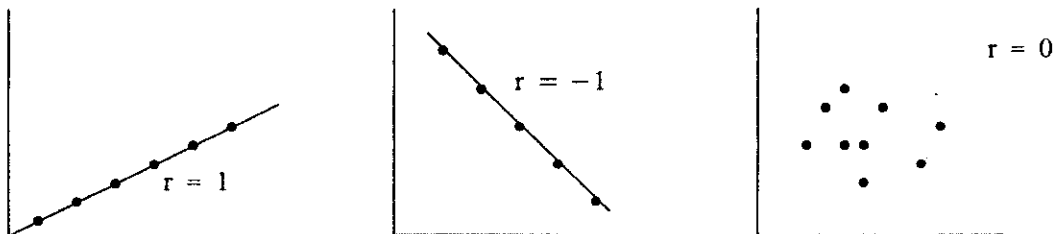
$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots(2.73)$$

หรือ

$$r = \frac{[n \sum xy - \sum x \sum y]}{\left[n \sum x^2 - (\sum x)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[n \sum y^2 - (\sum y)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots(2.74)$$

ถ้า $r = \pm 1$ แสดงว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นโดยสมบูรณ์ (complete correlation)

$r = 0$ แสดงว่าไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นโดยสิ้นเชิง



ในการวิเคราะห์หาปริมาณเมื่อสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ได้แล้ว ควร
 แสดงค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) ของเส้นตรงนั้น ๆ ด้วย ซึ่งเป็นตัวชี้ให้ทราบว่าความสัมพันธ์
 ของตัวแปรในการวิเคราะห์เป็นอย่างไร โดยปกติในการวิเคราะห์หาปริมาณกราฟมาตรฐานควรมี
 ค่า $r > 0.9$ จึงจะทำให้ผลการวิเคราะห์น่าเชื่อถือ

เพื่อความสะดวกในการคำนวณ การรายงานความเป็นเส้นตรงจากการใช้วิธี least - square
 สามารถรายงานในเทอม r^2 ถ้าค่า x กับ y มีความสัมพันธ์เชิงเส้นโดยสมบูรณ์ $r^2 = \pm 1$
 เช่นกัน

$$r^2 = \frac{[n\sum xy - \sum x \sum y]^2}{[n\sum x^2 - (\sum x)^2][n\sum y^2 - (\sum y)^2]} \dots\dots\dots(2.75)$$

ตัวอย่างที่ 2.37 จากตัวอย่างที่ 2.36 จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient)

วิธีทำ

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{5.817}{\left\{ (53.30) (0.638) \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 0.9976$$

กิจกรรมที่ 2.22

1. กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ (calibration curve) สร้างได้อย่างไร ทำไมจึงต้องใช้กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณ
2. วิธีการที่ใช้ลากเคอร์ฟเส้นตรงในการทำกราฟมาตรฐานเรียกว่าอะไร และมีวิธีการดำเนินการอย่างไร
3. สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) เป็นค่าที่สามารถใช้อธิบายอะไรได้

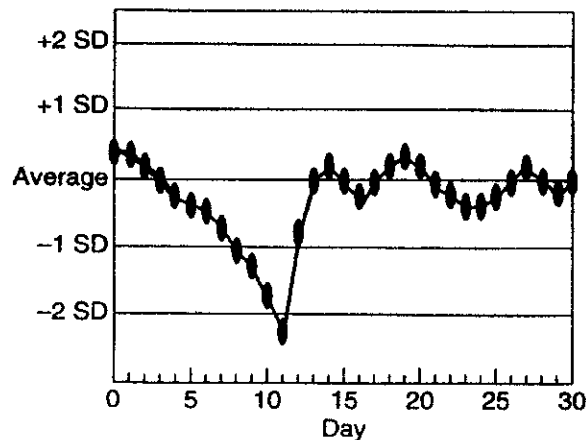
13. การประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพ (Quality Assurance and Quality control, QA & QC)

ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากการใช้เครื่องมือ สารเคมี และวิธีการที่เลือกใช้ในการวิเคราะห์จะถูกรับประกันได้อย่างไรว่าให้ผลเป็นที่น่าเชื่อถือได้ จึงต้องมีการประกันคุณภาพ (QA) และควบคุม

คุณภาพ (QC) ของการวิเคราะห์ QA & QC ทำได้โดยใช้หลักการทางสถิติคือ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ (\bar{X}) จะต้องอยู่ในช่วง $\pm 2S$ หรือ 2σ ถ้าอยู่นอกช่วงนี้แสดงว่าผลการวิเคราะห์ไม่น่าเชื่อถือ การพิจารณาและตีความผลที่ได้ว่าให้ผลการวิเคราะห์น่าเชื่อถือหรือไม่ ทำได้โดยใช้แผนภูมิประกันคุณภาพ (quality assurance chart) และแผนภูมิควบคุมคุณภาพ (quality control chart)

13.1 แผนภูมิประกันคุณภาพ (quality assurance chart)

ทำโดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่สนใจหลาย ๆ ครั้ง ($N > 20$) แล้วแต่การตัดสินใจเพื่อนำมาหาค่าเฉลี่ย (\bar{X}) กับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) หรือตัวอย่างที่มีอยู่นั้นทราบค่าที่แท้จริงและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมาก่อนแล้ว เช่น ได้จากการสั่งซื้อและมีใบรับรอง (certificate) จากค่า \bar{X} และ S ทำให้สร้างสเกลทางแกน y ได้ จากนั้นให้ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างนั้นทุก ๆ วันเป็นเวลา 30 วัน หรือทุก ๆ สัปดาห์ เป็นเวลา 2 – 3 เดือน (ก่อนลงมือทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง) แล้วแต่จุดประสงค์ของการประกันคุณภาพ จะได้แผนภูมิประกันคุณภาพดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 A typical quality assurance chart

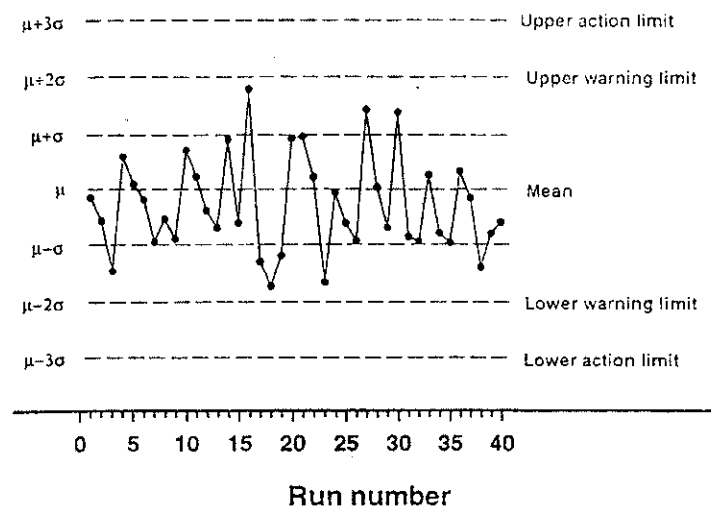
การแปลความหมายจากแผนภูมิการประกันคุณภาพตามรูปที่ 2.12 จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์วันที่ 9 และ 10 ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ยังอยู่ในช่วง $\pm 2S$ แสดงว่าเครื่องมือที่ใช้ สารเคมีและตัวผู้ทำการวิเคราะห์ดำเนินการวิเคราะห์ที่ยังให้ผลน่าเชื่อถือได้ แต่ผลการวิเคราะห์ในวันที่ 11 ให้ผลนอกช่วง $2S$ ซึ่งยอมรับไม่ได้ แสดงว่าในการวิเคราะห์วันที่ 11 นี้ มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้น

ต้องมีการตรวจสอบเครื่องมือ สารเคมี ผู้ทำการวิเคราะห์และอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องว่ามีอะไรผิดปกติที่ควรทำการแก้ไข เช่น เครื่องมือต้องทำการแคลิเบรทใหม่หรือไม่ หรือผู้ทำการวิเคราะห์เดินเล่อทำผิดพลาด ในแต่ละวันเมื่อทำการประกันคุณภาพได้แล้วจึงจะลงมือทำการวิเคราะห์ตัวอย่างตัวอื่น ๆ ได้

13.2 แผนภูมิควบคุมคุณภาพ (Quality control chart)

การสร้างและอธิบายความหมายของแผนภูมิควบคุมคุณภาพ (control chart) โดยทฤษฎีของ Shewart กระทำโดยหาค่า μ และ σ จากเคอร์ฟการกระจายปกติ (normal distribution curve) เส้นตรงตามแนวนอนที่ใช้ในการควบคุมคือ μ , $\mu \pm 2\sigma$ และ $\mu \pm 3\sigma$ ซึ่งประมาณได้จากการทดลองที่มากกว่า 40 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.10

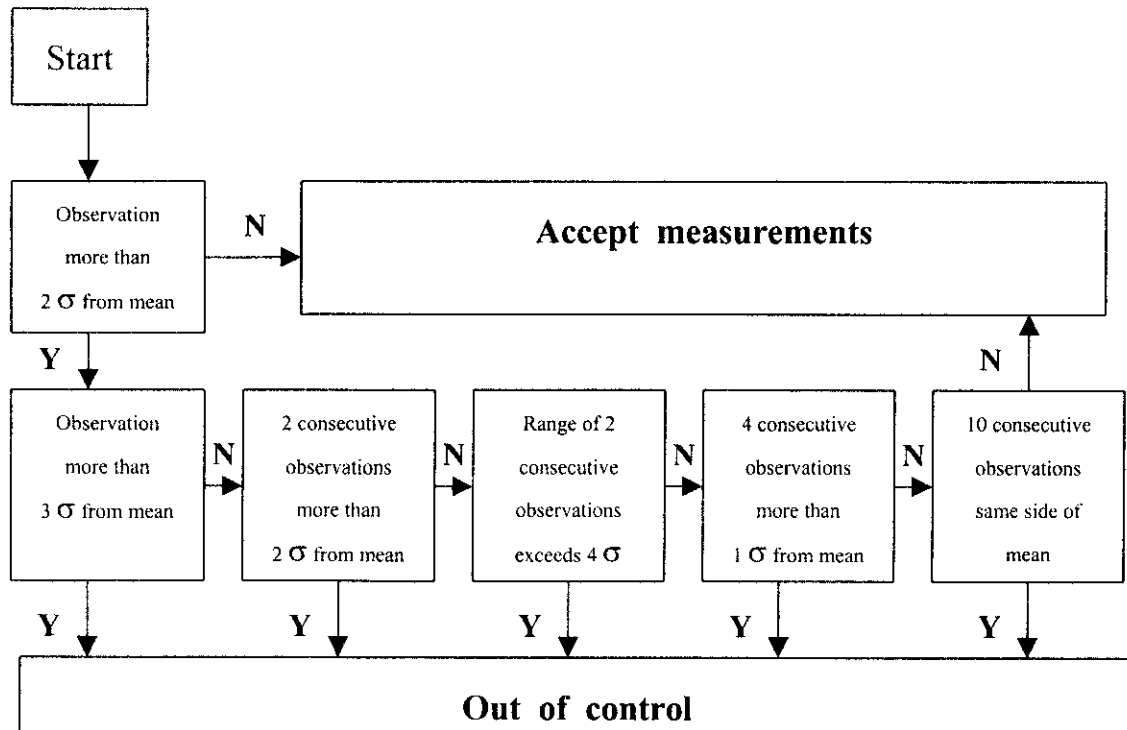
สำหรับระบบที่ควบคุมโดยหลักสถิติคือ ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ (\bar{X}) ถ้ามีค่าอยู่ในช่วง $\mu \pm 2\sigma$ เรียกว่า “Warning limit” ปกติจะมีจำนวน 1 ใน 20 ค่าที่มีโอกาสอยู่ในช่วงนี้ และถ้ามีค่าอยู่ในช่วง $\mu \pm 3\sigma$ เรียกว่า “Action limit” จะมีเพียง 3 ใน 1000 ที่จะมีโอกาสอยู่ในช่วงนี้ ในการปฏิบัติการวิเคราะห์จำเป็นต้องเริ่มต้นด้วยการสร้างแผนภูมิควบคุมก่อน เมื่อทำการวิเคราะห์โดยจำนวนครั้งทีน้อย ๆ แล้วนำค่าเฉลี่ยที่ใช้วิธีการของ Q_{test} หรือ Grubbs' test ตัดค่าที่ผิดปกติ (Outlier) ออกไปแล้ว มาพลอตลงในแผนภูมิควบคุม ถ้าอยู่ในช่วง $\mu \pm \sigma$ และ $\mu \pm 2\sigma$ ค่าที่วิเคราะห์ได้เป็นค่าที่ยอมรับได้ แต่ถ้าอยู่ในช่วง $\mu \pm 3\sigma$ หรือมากกว่าแสดงว่าค่าที่วิเคราะห์ได้นั้นใช้ไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 Quality control chart

กิจกรรมที่ 2.23

1. ท่านเข้าใจความหมายของการประกันคุณภาพ (quality assurance) และการควบคุมคุณภาพ (quality control) อย่างไร? จงอธิบาย
2. ทำไมการวิเคราะห์จึงต้องมีการประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพ?



รูปที่ 2.14 The Westgard Rules

Westgard และผู้ร่วมงานได้สร้างสูตรและกฎในการตีความจากแผนควบคุมคุณภาพไว้ดังแสดงในรูปที่ 2.14

1. ถ้าค่าที่วิเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์เพียงครั้งเดียว มีค่าต่างจากค่า μ ไม่เกิน 2σ ค่านั้นยอมรับได้
2. ถ้าค่าที่วิเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์เพียงครั้งเดียว มีค่าต่างจากค่า μ เกิน 2σ ให้ทำการวิเคราะห์ 2 ครั้งต่อเนื่อง แล้วพิจารณาค่าเฉลี่ย ถ้าไม่เกิน 2σ และช่วงห่างระหว่างค่าทั้งสองไม่เกิน 4σ ค่านั้นยอมรับได้
3. ถ้าทำการวิเคราะห์ 2 ครั้งต่อเนื่องแล้วยอมรับไม่ได้ ให้ทำการวิเคราะห์ 4 ครั้งต่อเนื่อง ค่าเฉลี่ยของการวิเคราะห์ 4 ครั้งต้องต่างจากค่า μ ไม่เกิน 1σ จึงยอมรับค่านั้นได้
4. ถ้าทำการวิเคราะห์ 10 ครั้งต่อเนื่องกันค่าเฉลี่ยที่ได้ต้องมีขนาดเท่ากับค่า μ จึงจะยอมรับได้

จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์ตัวอย่าง ถ้าทำแผนภูมิควบคุมคุณภาพไว้จะทำให้ตัดสินใจได้ว่าข้อมูลควรได้จากการวิเคราะห์กี่ครั้งจึงจะทำให้ผลที่ได้ที่น่าเชื่อถือ

แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 2

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. ชุดของตัวเลข 3.8400 มีจำนวนเลขนัยสำคัญกี่ตัว พร้อมอธิบายกฎของเลขนัยสำคัญที่ใช้ในการตอบ
2. เมื่อต้องการปัดตัวเลข 4.28559 และ 4.28500 ให้เหลือตัวเลขหลังจุดทศนิยมเพียง 2 ตำแหน่ง จะตอบเท่าไร เพราะเหตุผลใด
3. ค่าเฉลี่ย (mean) และค่ามัธยฐาน (median) คืออะไร มีความสำคัญอย่างไรกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์
4. จงเขียนสมการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) และเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) พร้อมอธิบายเหตุผลในการนำไปใช้รายงานข้อมูล
5. การวิเคราะห์ที่ให้ผลเท่ากันหรือใกล้เคียงกันทุก ๆ ครั้ง ที่ทำการวิเคราะห์ แสดงว่าวิธีวิเคราะห์นั้นมีความเที่ยง (precision) สูง หรือความถูกต้อง (accuracy) สูง
6. ในการวิเคราะห์หลาย ๆ ครั้ง ท่านจะตัดสินใจได้อย่างไรว่าควรนำข้อมูลทุกค่ามาหาค่าเฉลี่ยหรือตัดค่าที่ผิดปกติทิ้งไป
7. เขตจำกัดความมั่นใจ (confidence limit) สำหรับค่าจริงขึ้นอยู่กับค่าอะไรบ้าง
8. ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) คืออะไร
9. การเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี ว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่เหมือนกันหรือแตกต่างกันอย่างไร นัยสำคัญทางสถิติ ทำได้อย่างไร
10. ความผิดพลาดหรือคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์หาปริมาณเกิดได้เนื่องจากสาเหตุใดบ้าง
11. จงยกตัวอย่างวิธีการหักล้างความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์
12. ขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) คืออะไร
13. สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient) เป็นค่าที่ใช้อธิบายอะไรได้
14. การประกันคุณภาพและควบคุมคุณภาพ (QA & QC) มีความสำคัญอย่างไรในทางเคมีวิเคราะห์

เฉลยแบบทดสอบ

1. 5 ตัว
2. 4.29 และ 4.28
3. คำตอบอยู่ในหน้า 85
4. คำตอบอยู่ในหน้า 88
5. precision สูง
6. ต้องทดสอบค่าที่สงสัยด้วยวิธี Grubb's test, Huge error หรือ Q-test ก่อน รายละเอียดอยู่ในหน้า 97 – 102
7. ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และจำนวนครั้งที่ใช้ในการวิเคราะห์
8. $N - k$ รายละเอียดอยู่ในหน้า 88
9. โดยใช้วิธี t-test และ F-test รายละเอียดอยู่ในหน้า 111 – 119
10. คำตอบอยู่ในหน้า 120 – 124
11. คำตอบอยู่ในหน้า 133
12. คำตอบอยู่ในหน้า 135
13. คำตอบอยู่ในหน้า 148
14. คำตอบอยู่ในหน้า 149 – 152

แบบฝึกหัด

1. จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้

- a) Significant figure
- b) Round off number
- c) Accuracy and Precision
- d) Q – test
- e) F – test
- f) t – test
- g) Error
- h) Detection limit
- i) Limit of Quantitation
- j) Method of least Square
- k) Quality assurance and Quality control

2. ตัวเลขต่อไปนี้จะมีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่าไร

- | | | |
|------------|---------------------------|--------------|
| a) 107.870 | g) 0.0010 | m) 0.0607 |
| b) 1.0080 | h) 100 | n) 9966 |
| c) 24,400 | i) 1,000.027 | o) 0.0003644 |
| d) 95,500 | j) 1.780×10^5 | p) 0.008614 |
| e) 169.880 | k) 1.780×10^{-5} | q) 684.5 |
| f) 1020.33 | l) 6.023×10^{23} | r) 9004 |

3. จงคำนวณข้อมูลต่อไปนี้โดยใช้กฎของเลขนัยสำคัญ

a) $2.50 + 0.0850 + 40.255 + 0.1254 = ?$

ตอบ 42.97

b) $27.40 + 5.735 + 6.8164 + 0.565 = ?$

ตอบ 40.52

c) $16.6 + 0.06018 + 7.015 + 0.14245 = ?$

ตอบ 23.8

- d) $646 + 6.46 + 64.6 + 0.646 = ?$
 e) $40.3 + 0.150 + 1.254 - 25.05 = ?$
 f) $1.439 + 0.3333 + 70.1 - 6.0 = ?$
 g) $6.9897 + 321.04 + 2.971 + 0.225 = ?$

4. จงคำนวณข้อมูลต่อไปนี้โดยใช้กฎของเลขนัยสำคัญ

- a) $\frac{2.50 \times 0.1254}{40.255 \times 0.0850} = ?$
 b) $\frac{5.735 \times 0.565}{27.40 \times 6.8164} = ?$
 c) $\frac{16.6 \times 0.06018}{7.01 \times 0.1425} = ?$
 d) $\frac{646 \times 0.646}{64.6 \times 6.46} = ?$
 e) $\frac{40.3 \times 0.150}{1.254 \times 25.050} = ?$
 f) $\frac{(1.35 \times 10^4)(3.5 \times 10^6)}{(6.95 \times 10^4)(2.712 \times 10^6)} = ?$
 g) $\frac{(2.240 \times 10^4)(9.8 \times 10^{10})}{(6.023 \times 10^{23})(1.86 \times 10^{-5})} = ?$
 h) $\frac{6.488 - 6.012}{1.250} = ?$
 i) $\frac{6.488 \times 6.012}{1.250} = ?$
 j) $\frac{(80.68)(35.46) - (1.293)(0.076)}{(3.033 - 0.0456)} = ?$
 k) $\frac{(0.0953)(79.97 - 35.46)}{(1.8754)(119.02)} = ?$

5. จงคำนวณ $50.00 \times 27.8 \times 0.1167$ โดยให้คำตอบรักษากฎของเลขนัยสำคัญ ตอบ 162.2

6. จงคำนวณ $[2.776 \times 0.0050] - 6.7 \times 10^{-3} + [0.036 \times 0.0271]$ โดยให้คำตอบรักษากฎของเลขนัยสำคัญ
7. จงคำนวณหาน้ำหนักสูตรของสารประกอบดังนี้ โดยใช้ค่าน้ำหนักอะตอมจากตารางธาตุในภาคผนวก และรักษากฎของเลขนัยสำคัญ
- | | | | |
|-------------------------|------------------------------|---|----------------------------|
| a) IrB_4 | d) KIO_3 | g) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ | j) NaBr |
| b) H_2O | e) H_2PdCl_4 | h) BaO_2 | k) CaCO_3 |
| c) AgNO_3 | f) Pu_2O_3 | i) PCl_5 | l) Au_2S_3 |
8. จากข้อมูลข้างล่างนี้จงคำนวณหา (1) ค่าเฉลี่ย, (2) ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ในทอม % (part per thousand) (3) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (4) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ในทอม % (part per thousand) (5) และจงอธิบายว่าผลที่ได้ถูกต้องและแน่นอนแค่ไหน ?
- | | |
|--|-----------------|
| a) % Cl ผลที่ได้ 25.21, 25.46, 25.66, 25.32 | ค่าจริง = 25.47 |
| b) % Fe ผลที่ได้ 15.24, 14.84, 15.02, 14.90 | ค่าจริง = 15.30 |
| c) % SO_3 ผลที่ได้ 30.44, 30.30, 30.60, 30.37 | ค่าจริง = 30.60 |
| d) % S ผลที่ได้ 5.067, 5.050, 5.094, 5.082 | ค่าจริง = 5.083 |
| e) % Cl ผลที่ได้ 22.21, 22.38, 22.25, 22.43, 22.37 | ค่าจริง = 22.47 |
| f) % Ca ผลที่ได้ 40.14, 39.86, 40.02, 39.92, 40.35 | ค่าจริง = 39.86 |
| g) % Mn ผลที่ได้ 6.050, 6.048, 6.068, 6.054, 6.056 | ค่าจริง = 6.064 |
| h) % S ผลที่ได้ 15.15, 15.00, 15.27, 15.21, 15.30 | ค่าจริง = 15.25 |
9. จากโจทย์ข้อ 8 จงแสดงให้เห็นว่าค่ามากที่สุด และน้อยที่สุดของข้อมูลแต่ละชุดควรตัดทิ้งหรือไม่
10. ในการทดสอบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียม สารละลายที่นำมาวิเคราะห์เตรียมจากละลาย CaCO_3 ที่บริสุทธิ์ในกรดเกลือ HCl และเติมสารตัวอื่นลงไปในการละลายเพื่อให้คล้ายกับสารละลายตัวอย่าง ทำสารละลายผสมนี้ให้เจือจางเป็น 500 ลบ.ซม. จากนั้นนำสารละลายผสมนี้มา 50 ลบ.ซม. ซึ่งใน 50 ลบ.ซม. ของสารละลายผสมนี้จะมีแคลเซียมอยู่ 400 มิลลิกรัม แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ได้ผลดังนี้

Sample No.	มิลลิกรัมของ Ca
1	398
2	396
3	398
4	392
5	393
6	401

จากข้อมูลนี้จึงคำนวณหา

- ค่าเฉลี่ย (mean)
 - ความแน่นอนในเทอมของค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์และสัมพัทธ์
 - ค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ และสัมพัทธ์ของสารตัวอย่างที่ 1
 - ค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ และสัมพัทธ์ของค่าเฉลี่ย
 - ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
11. ในการวิเคราะห์หาปริมาณของเงินในสารตัวอย่าง จำนวน 4 ครั้ง ได้เปอร์เซ็นต์ของเงิน ดังนี้ 95.67, 95.61, 95.71 และ 95.60 % จงคำนวณ
- ค่าเฉลี่ย
 - ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน
 - ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง, \bar{d} (mean)
 - ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 - ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวกลาง, S (mean)
12. a) ความไม่แน่นอนในการอ่านเครื่องซึ่งมีค่าเท่ากับ + 0.1 มิลลิกรัม จะต้องใช้สารตัวอย่างหนักเท่าไร เพื่อให้การชั่งสารละลายตัวอย่างมีความไม่แน่นอนไม่เกิน 1 ppt
- b) ความไม่แน่นอนในการอ่านบิวเรตมีค่าเท่ากับ ± 0.02 ลบ.ซม. จะต้องใช้ปริมาตรในการไทเทรตเท่าไร เพื่อให้การอ่านบิวเรตมีความไม่แน่นอนไม่มากไปกว่า 1 ppt
13. การวิเคราะห์หาปริมาณ Fe ในน้ำมันโดยวิธีการดูดกลืนแสงของอะตอม ทำการวัดทั้งหมด 30 ครั้ง ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) $S \rightarrow \sigma = 2.4$ ไมโครกรัมต่อ ลบ.ซม. จงคำนวณหา 80% และ 95% confidence interval ของการวิเคราะห์เหล็กให้ผลเป็น 18.5 ไมโครกรัมต่อ ลบ.ซม.

ถ้ามาจาก a) การวัดครั้งเดียว b) ค่าเฉลี่ยของการวัด 2 ครั้ง c) ค่าเฉลี่ยของการวัด 4 ครั้ง

ตอบ a) 18.5 ± 3.1 (80% c.l.)

18.5 ± 4.7 (95% c.l.)

14. ในการทดลองหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของ HCl โดยทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH ได้ผลดังนี้

0.5026 0.5029 0.5023 0.5031

0.5025 0.5032 0.5027 0.5026

สมมติว่าไม่มีข้อผิดพลาดเนื่องจากความผิดพลาดคือเทอร์มิเนทเกิดขึ้น จงหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) ที่ระดับความมั่นใจ 95%

15. ในการวิเคราะห์หาซัลเฟอร์ (S) ในน้ำมันคีโรซีน (kerosene) ได้ผลดังนี้

%S = 0.724, 0.693, 0.755 จงคำนวณหาค่า 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ยในการวิเคราะห์นี้

ตอบ S = 0.031, 95% c.l. = 0.72 ± 0.077

16. ตัวอย่างเลือดของคนไข้เมื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมได้ผลดังนี้ 3.15, 3.25, 3.26 มิลลิกรัมสมมูลของ Ca ต่อ ลบ.คม. ให้คำนวณหา 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ยของข้อมูลนี้

a) ไม่ทราบความแน่นอนของการวิเคราะห์มาก่อน

b) $S \rightarrow \sigma = 0.05$ มิลลิกรัมสมมูล Ca ต่อลบ.คม.

ตอบ a) S = 0.061, 95% c.l. = 3.22 ± 0.15

b) 95% c.l. = 3.22 ± 0.06

17. ต้องทำการวัดทั้งหมดกี่ครั้งในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กของโลหิตข้อ 13 เพื่อที่จะทำให้ 95% และ 99% confidence interval ลดลงเหลือ +2.0 ไมโครกรัมของ Fe ต่อลบ.ชม.

ตอบ a) 95% c.l., N = 6

b) 99% c.l., N = 10

18. ในการวิเคราะห์หาเตตระเอธิลเลด (TEL) ในน้ำมันก๊าดโซลินพบว่ามีความเบี่ยงเบนมาตรฐาน = 0.020 ลบ.ชม. ของ TEL ต่อ 1 แกลลอน ถ้า $S \rightarrow \sigma = 0.020$ ต้องทำการวิเคราะห์กี่ครั้งจึงจะทำให้

1. ที่ระดับความมั่นใจ 99% มีค่าเท่ากับ ± 0.03 ลบ.ชม. ต่อแกลลอน

2. ที่ระดับความมั่นใจ 95% มีค่าเท่ากับ ± 0.03 ลบ.ชม. ต่อแกลลอน
 3. ที่ระดับความมั่นใจ 90% มีค่าเท่ากับ ± 0.015 ลบ.ชม. ต่อแกลลอน
19. ใช้วิธีการของ Q_{test} Huge error และ Grubb's test ทดสอบค่าผิดปกติว่าควรจะนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยหรือควรตัดทิ้ง
- a) 41.37, 41.61, 41.84, 41.70
 - b) 7.300, 7.284, 7.388, 7.292
 - c) 85.10, 84.62, 84.70
 - d) 85.10, 84.62, 84.65, 84.70

ตอบ a) นำมาคิด

b) ตัดทิ้ง

20. ในการวิเคราะห์หาปริมาณของหินปูน ได้เปอร์เซ็นต์ของ CaO ดังนี้ 32.25, 32.07, 32.46, 32.33, 31.92, 31.98, 31.74, 32.33 และ 32.19 จงทดสอบว่าค่าที่มากที่สุดผิดปกติและน้อยผิดปกติสามารถตัดทิ้งได้หรือไม่ เลือกใช้วิธีทดสอบ 2 วิธีเปรียบเทียบกัน
21. ในการหาค่าความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของกรด HCl ได้ผลดังนี้ 0.1207, 0.1225, 0.1246, 0.1233, 0.1192, 0.1198, 0.1174, 0.1215, 0.1233 และ 0.1219 จงทดสอบค่าที่ผิดปกติ
22. จงใช้ Q -test ที่ระดับความมั่นใจ 96% เพื่อหาค่าที่ควรตัดทิ้งในการหาค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ % Fe ดังนี้ 2.93, 3.08, 3.11, 3.04 และ 2.70%
23. ค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 ชุด มีความแตกต่างกันหรือไม่ที่ระดับความมั่นใจ 90% ทดสอบทั้ง t -test และ F -test

Set 1	Set 2
92.61	93.08
92.84	92.87
92.77	92.91
92.61	93.03
92.65	93.06
92.69	

24. ข้อมูล 2 ชุด ข้างล่างนี้มีความแตกต่างกันหรือไม่ เมื่อใช้ค่า t ในตาราง = 1.708

	Set A	Set B
n	12	15
S	0.84	0.075
\bar{x}	34.61	34.99

25. นักวิจัยเคมีได้เสนอวิธีการวิเคราะห์ phenylamine ในเลือดแบบใหม่ ซึ่งได้ผลในทางปฏิบัติ ดังนี้ 0.068, 0.0677, 0.0685, 0.685 และ 0.0679 mg/cm^3 แต่เมื่อนำตัวอย่างชนิดเดียวกัน วิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐานได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.0687 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.00037 mg/cm^3 จากการวัด 7 ครั้ง ให้หาว่าวิธีการใหม่ให้ผลที่แตกต่างจากวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ ระดับความมั่นใจ 90% และ 99% หรือไม่ หรือเป็นวิธีที่ยอมรับได้

26. ให้จัดความผิดพลาดต่อไปนี้ว่าเป็นชนิดใด

- (1) determinate personal (2) determinate instrumental
- (3) determinate method (4) indeterminate person
- (5) indeterminate instrumental หรือ indeterminate conditions
- a) จุดสมมูลไม่เท่ากับจุดยุติ
- b) อ่านค่าจากบิวเรตได้ 15.63 ซึ่งค่าจริงเท่ากับ 15.65
- c) อ่านน้ำหนักที่ชั่งได้เป็น 13.5692 ซึ่งน้ำหนักที่แท้จริงคือ 13.6592
- d) ไม่ได้ปรับเครื่องชั่งให้สมดุลก่อนการชั่ง
- e) อ่านค่าจากบิวเรตได้ 15.63 ซึ่งค่าที่แท้จริงคือ 14.37
- f) ใช้ปิเปตที่ไม่ได้ทดสอบขนาด (calibrate)
- g) มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่งสารที่สามารถดูความชื้นได้
- h) มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะไทเทรต
- i) ใช้ 1 : 10 HCl แทนที่จะใช้ 1 : 1 HCl
- j) ใช้ HNO_3 แทน H_2SO_4
- k) คูณสีส้มของการไทเทรตผิดพลาด
- l) จุดยุติเห็นก่อน 0.03 ลบ.ซม.
- m) จุดยุติเห็นหลังจากเติมเกินไป 10 หยด

n) ชั่งครุชชีเบิล (crucible) ขณะร้อน

o) ชั่งสาร 5 กรัมไม่ชั่งอย่างละเอียด 5.000 กรัม

27. จงคำนวณหาค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้

$$a) y = 100.20 (+0.08) - 99.62 (+0.06) + 0.200 (-0.004) = 0.780$$

$$b) y = 0.0010 (-0.0005) \times 18.10 (+0.02) \times 200 (+1) = 3.62$$

$$c) y = [33.33(+0.03)]^3$$

$$d) y = \frac{100(+1)}{2(-1)} = 50$$

28. จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้ คำตอบต้องรักษาเลขนัยสำคัญด้วย (ตัวเลขที่แสดงในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ของตัวเลขแต่ละชุด)

$$a) y = 6.75 (\pm 0.03) + 0.843 (\pm 0.001) - 7.021 (\pm 0.001) = 0.572$$

$$b) y = 19.97 (\pm 0.04) + 0.0030 (\pm 0.0001) + 1.29 (\pm 0.08) = 21.263$$

$$c) y = 67.1 (\pm 0.3) \times 1.03 (\pm 0.02) \times 10^{-17} = 6.9113 \times 10^{-16}$$

$$d) y = 243 (\pm 1) \times \frac{760 (\pm 2)}{1.006 (\pm 0.006)} = 183578.5$$

$$e) y = \frac{143 (\pm 6) - 64 (\pm 3)}{1249 (\pm 1) + 77 (\pm 8)} = 5.9578 \times 10^{-2}$$

$$f) y = \frac{1.97 (\pm 0.01)}{243 (\pm 3)} = 8.106996 \times 10^{-3}$$

$$g) y = [9.6 (\pm 0.2)]^3 = 884.736$$

$$h) y = [1.03(\pm 0.04) \times 10^{-16}]^{1/3} = 4.6875 \times 10^{-6}$$

$$i) y = [-1.02 (\pm 0.02) \times 10^{-7}] - [3.54 (\pm 0.2) \times 10^{-8}] = -1.374 \times 10^{-7}$$

29. จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้

คำตอบต้องรักษาเลขนัยสำคัญด้วย (ตัวเลขที่แสดงในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ของตัวเลขแต่ละชุด)

$$a) y = 100.2 (\pm 0.08) - 99.62 (\pm 0.06) + 0.200 (\pm 0.004) = 0.780$$

b) $y = [33.33 (\pm 0.03)]^3 = 37025.927$

c) $y = \frac{1.73 (\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.63 (\pm 0.04) \times 10^{-16}} = 106.1349693$

d) $y = [17.2 (\pm 0.6)]^4 = 2.036489$

e) $y = \log [1.73 (\pm 0.030)] = 0.238046$

f) $y = \log [0.0432 (\pm 0.004)] = -1.36452$

g) $y = \text{anti log} [-3.47 (\pm 0.05)] = 3.38844 \times 10^{-4}$

h) $y = \text{anti log} [0.99 (\pm 0.050)] = 9.77237$

30. จากตารางธาตุ (Periodic table) สมมติว่าความไม่แน่นอนของน้ำหนักในตำแหน่งสุดท้าย เป็น ± 1

- a) ธาตุใดในตารางธาตุ ที่น้ำหนักอะตอมมีความแน่นอนมากที่สุดและตัวใดมีความแน่นอนน้อยที่สุด
- b) แสดงความแน่นอนของธาตุทั้งสองเป็นความแน่นอนสัมพัทธ์ในทอม % (part per thousand)

31. ในการวิเคราะห์หานิกเกิล (Ni) โดยวิธีชั่งน้ำหนัก (Gravimetric analysis) พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักคงที่ (constant loss) 1.5 มิลลิกรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดในการวิเคราะห์เมื่อชั่งน้ำหนักของนิกเกิลในตัวอย่างได้

- a) 50 มิลลิกรัม
- b) 250 มิลลิกรัม

32. ในการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเปอร์แมงกานेट ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรง ดังนี้

$C_{\text{MnO}_4^-}$ (ppm)	Absorbance	$C_{\text{MnO}_4^-}$ (ppm)	Absorbance
1.00	0.030	10.00	0.301
2.50	0.072	15.00	0.442
5.00	0.147	20.00	0.577
7.50	0.217	25.00	0.738

- a) จงสร้างกราฟโดยพลอตระหว่างความเข้มข้นของเปอร์เมอแกนเตกับค่าการดูดกลืนแสง แล้วลากเส้นตรงโดยคาดคะเนด้วยสายตา
- b) ใช้ least – square regression analysis คำนวณหาค่า ความชัน (slope) กับจุดตัดแกน y (intercept) แล้วสร้างเส้นตรงที่มีขนาดความชันและจุดตัดแกน y เท่าที่คำนวณได้ลงบนกราฟชุดเดียวกับข้อ a
- c) คำนวณหาค่า ความชัน (β) และจุดตัดแกน y (α) ที่ระดับความมั่นใจ 95%
- d) คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient, r) ของเส้นตรง