การใช้สถิติในงานวิเคราะห์ทดสอบ

อนุสิทธิ์ สุขม่วง

อุมาพร สุขม่วง

ในงานวิเคราะห์ทดสอบทางวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการวัดปริมาณ สิ่งที่ต้องการคือความแม่น (accuracy) ความเที่ยง (precision) และความเชื่อถือได้ของข้อมูล (reliability) สิ่งต่าง ๆ เหล่านี้ต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจทางสถิติ นักวิทยาศาสตร์ที่เข้าใจสถิติดี สามารถนำความรู้ความเข้าใจมาใช้ประโยชน์ในงานวิเคราะห์ทดสอบได้มาก ไม่ว่าจะเป็นการวางแผนการทดลอง การสุ่มตัวอย่าง การเลือกขนาดของตัวอย่าง การแปรผล และการรายงานผล บทความนี้กล่าวถึงสถิติเบื้องต้นที่ใช้ในการประเมินข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ทดสอบเชิงปริมาณ ซึ่งประกอบด้วย ความหมาย สูตรคำนวณ และตัวอย่าง

ความแม่น หมายถึง ความใกล้เคียงกันของผลการวัดกับค่าจริง ถ้าผลการวัดมีความใกล้เคียงค่าจริง แสดงว่ามีความแม่นสูง ถ้าผลการวัดต่างจากค่าจริงมาก แสดงว่าการวัดมีความแม่นต่ำ ความแม่นแสดงด้วยค่าความคลาดเคลื่อน (error) ซึ่งหาได้จากผลต่างของค่าที่วัดได้กับค่าจริง ความแม่นแสดงถึงคุณภาพของวิธีการวิเคราะห์ทดสอบรวมถึงผู้วิเคราะห์ทดสอบด้วย ในการวิเคราะห์ตัวอย่างซึ่งเราไม่ทราบค่าที่แท้จริง จึงไม่สามารถหาความแม่นโดยตรงได้ แต่สามารถใช้หลักการทางสถิติในการประมาณค่าความคลาดเคลื่อนของการวัดมาใช้ในการรายงานผล

ความเที่ยง หมายถึง ความใกล้เคียงกันของผลจากการวัดตัวอย่างเดียวกันซ้ำหลาย ๆ ครั้ง ถ้าผลการวัดมีความใกล้เคียงกัน แสดงว่าความเที่ยงสูง ถ้าผลการวัดมีค่าแตกต่างกันมาก แสดงว่าการวัดนั้น ความเที่ยงต่ำ ความเที่ยงแสดงด้วย ค่าการกระจายของข้อมูล (dispersion)

ประชากร (population) คือกลุ่มของสิ่งต่าง ๆ ทั้งหมดซึ่งมีลักษณะร่วมกัน ซึ่งอาจจะเป็นคน สัตว์ หรือสิ่งของ ซึ่งประชากรส่วนใหญ่หมายถึงกลุ่มของจำนวนมาก ไม่สามารถวัดค่าของประชากรได้ทั้งหมด ดังนั้นในการวัดจึงต้อง สุ่มตัวอย่าง (sampling) จากประชากรจำนวนหนึ่ง เรียกว่า กลุ่มตัวอย่าง (sample) นำมาวัดค่า ค่าที่วัดได้จากตัวอย่างเรียกว่า ค่าสถิติ ใช้สัญลักษณ์อักษรโรมันแสดงค่าสถิติ เรานำค่าสถิติไปประเมินค่าที่เป็นตัวแทนของประชากร เรียกค่าที่เป็นตัวแทนของประชากรว่า พารามิเตอร์ และใช้สัญลักษณ์อักษรกรีก แทนค่าพารามิเตอร์

การแจกแจงความถี่ (frequency distribution) การแจกแจงความถี่ของตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ การแจกแจงชนิดไม่ต่อเนื่อง เช่น การแจกแจงทวินาม การแจกแจงปัวซอง และการแจกแจงชนิดต่อเนื่อง เช่น การแจกแจงปกติ (normal distribution) การแจกแจงที (t distribution) หรือการแจกแจงไคร์สแควร์ (χ^2) เป็นต้น

ประชากรปกติ คือ ประชากรที่มีการแจกแจงปกติ

ค่าสถิติที่ใช้เป็นตัวแทน ของกลุ่มตัวอย่างคือค่ากลาง (central value) ค่าสถิติที่นำมาใช้วัดค่ากลางของข้อมูล คือ ตัวกลางเลขคณิต หรือค่าเฉลี่ย (mean,$\bar{x}$) มัธยฐาน (median) และฐานนิยม (mode) การใช้ค่าใดค่าหนึ่งมีข้อดีและข้อเสียต่างกันไป แต่ค่าที่นิยมใช้ คือ ค่าเฉลี่ย เนื่องจากเป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลจากการวัดทุกข้อมูล จึงนิยมใช้เป็นตัวแทนของตัวอย่างในงานวิเคราะห์ทดสอบ ยังใช้ค่าเฉลี่ย ในการวัด ความแม่นของวิธีการ (method) โดยการเปรียบเทียบผลที่วัดได้กับค่าจริง

ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน คำนวณได้จากสูตร ดังนี้

	การแจกแจงชนิดไม่ต่อเนื่อง	การแจกแจงชนิดต่อเนื่อง
ค่าเฉลี่ย	$\bar{\chi} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} \chi}{n}$	$\bar{\chi} = \int_{-\alpha}^{\alpha} \chi f(\chi)\, d\chi$
ค่าความแปรปรวน	$s^2 = \dfrac{\Sigma(\chi_i - \mu)^2}{n-1}$	$s^2 = \int_{-\alpha}^{\alpha} (\chi - \mu)^2 f(\chi)\, d\chi$
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	s	s

การวัดการกระจายของข้อมูล ค่าสถิติที่ใช้มีหลายค่า ได้แก่ พิสัย (range, R) ค่าพิสัยหาได้จากการผลต่าง ระหว่างค่าที่มากที่สุด กับค่าที่น้อยที่สุด ค่าความแปรปรวน (variance, s^2) เป็นค่าที่แสดงการกระจายของข้อมูลรอบ ๆ ค่าเฉลี่ย ในลักษณะพื้นที่ มีหน่วยต่างจากหน่วยที่ได้จากการวัดจึงไม่นิยมใช้ในการประเมินผลค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, s) เป็นค่าที่ได้จากรากที่สองของค่าความแปรปรวน แสดงการกระจายของข้อมูลจากค่าเฉลี่ย นิยมใช้ในการประเมินผลของข้อมูล และแสดงความเที่ยงของการวัด เนื่องจากมีหน่วยเป็นหน่วยเดียวกับหน่วยของการวัด ทำให้มองเห็นภาพได้ชัดเจนกว่า นอกจากนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานยังนำไปใช้ในการคำนวณหาช่วงความเชื่อมั่น ในการรายงานผลการวิเคราะห์ทดสอบ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation, RSD) เป็นค่าเปรียบเทียบการกระจายของข้อมูลที่มีหน่วยวัดต่างกัน หรือปริมาณที่มีขนาดต่างกัน หาได้จากอัตราส่วนระหว่างส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานกับค่าเฉลี่ย อาจมีหน่วยได้หลายหน่วย เมื่อมีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของความแปรปรวน (coefficient of variation, CV).

$$CV = \frac{S}{\bar{\chi}} \times 100$$

ในการวัดค่าของตัวอย่าง ถ้าต้องการให้ผลการวัดเป็นตัวแทนประชากรที่น่าเชื่อถือ จะต้องสุ่มตัวอย่างเป็นกลุ่มจำนวนเท่า ๆ กันหลาย ๆ กลุ่ม นำมาวัดแล้วหาค่าเฉลี่ย ค่าเฉลี่ยของแต่ละกลุ่มอาจจะมีค่ามากกว่า หรือน้อยกว่าค่าเฉลี่ยของประชากร บางค่าอาจจะกระจายจากค่าของประชากรมากบ้าง น้อยบ้าง ในกรณีที่ประชากรเดิมเป็นประชากรปกติ หรือจำนวนตัวอย่างมีมากพอ การแจกแจงความถี่ของค่าเฉลี่ย จะเป็นการแจกแจงปกติ ค่าเฉลี่ยของ $\bar{\chi}$ จะมีค่าเท่ากับค่าเฉลี่ยของประชากร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $\bar{\chi}$ จะเรียกว่า "ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย" (Standard Error of the Mean)

โดยทั่ว ๆ ไป ในงานวิเคราะห์ทดสอบในห้องปฏิบัติการ ไม่สามารถวัดค่าจากจำนวนตัวอย่างมาก ๆ ได้ เนื่องจากวิธีการวัดค่ามักต้องทำลายตัวอย่าง การวัดค่าแต่ละครั้งมีค่าใช้จ่ายสูง เมื่อสุ่มตัวอย่างจากประชากรปกติแล้วหาค่าเฉลี่ยของแต่ละกลุ่ม การแจกแจงของค่าเฉลี่ยของตัวอย่างเป็นการแจกแจงปกติด้วย เราสามารถหาค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ได้เสมือนจากการวัดตัวอย่างชุดเดียวกัน โดยที่

$$\mu_{\bar{\chi}} = \mu \qquad \sigma_{\bar{\chi}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

ในการวัดค่าใด ๆ จากตัวอย่างตัวอย่างหนึ่งซึ่งเราไม่ทราบค่าจริง จำเป็นต้องทำการวัดซ้ำหลายครั้งเพื่อให้ได้ผลการวัดใกล้เคียงกับค่าที่มีอยู่จริงในตัวอย่างนั้นมากที่สุด การหาจำนวนครั้งที่ต้องวัดซ้ำจึงเป็นสิ่งจำเป็นที่ผู้วิเคราะห์ทดสอบต้องพิจารณา เพื่อให้ได้จำนวนครั้งที่ต้องวัดน้อยที่สุด ซึ่งผลการวัดยังคงความน่าเชื่อถือ การหาจำนวนครั้งของการวัดพิจารณาได้จาก ช่วงของความน่าเชื่อถือ (reliability interval, L) และความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ที่ยอมรับได้ของผลการวิเคราะห์ ค่า L คำนวณได้จากสูตร

$$L = 100\Delta/z$$

L คือ ช่วงของความน่าเชื่อถือ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

Z คือ ค่าโดยประมาณของตัวอย่าง

Δ คือ ค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (absolute error) หาได้จากสูตร

$$\Delta = ts/\sqrt{n}$$

t คือ ค่าที่อ่านได้จากตาราง t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% มีองศาแห่งความอิสระ (degree of freedom, df) เท่ากับ n-1 ในตารางที่ 1

s คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

n คือ จำนวนครั้งที่วัด

ตัวอย่างการหาจำนวนครั้งของการวัดที่เหมาะสมแสดงในตารางที่ 2(a) และ 2(b) จากตารางที่ 2 (a) ค่า L ลดลงอย่างมากเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งของการวิเคราะห์จาก 2 ครั้ง เป็น 3 ครั้ง ดังนั้น จึงควรทำการวัดอย่างน้อย 3-4 ครั้ง ส่วนในตารางที่ 2(b) ค่า L จะมีค่าใกล้เคียงกัน ไม่ว่าจะเพิ่มจำนวนครั้งของการวัดจาก 2-6 ดังนั้นการวัดเพียง 2 ครั้งก็เพียงพอ ทั้งนี้จะต้องพิจารณาค่าความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้ของผลการวิเคราะห์นั้นด้วย การหาจำนวนครั้งของการวัดนั้น ควรทำตั้งแต่เริ่มใช้วิธีการวิเคราะห์ทดสอบ เมื่อตัดสินใจว่าควรทำการวิเคราะห์กี่ครั้งเพื่อให้มีค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วงที่ยอมรับแล้ว ในงานวิเคราะห์ทดสอบที่ทำเป็นประจำและตัวอย่างใกล้เคียงกันก็สามารถยึดถือตามนั้นได้

ในกรณีซึ่งค่าที่วัดได้บางค่ามีความแตกต่างจากค่าอื่นในชุดของการวัดนั้น ๆ มาก จะมีผลทำให้ค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนไปจากค่าที่ควรจะเป็น จึงควรพิจารณาตัดค่าของการวัดนั้นออก เพื่อให้ผลที่ได้มีความน่าเชื่อถือ โดยพิจารณาตัดทิ้งค่า ที่เกินช่วง $\bar{x} \pm 2s$ หรือใช้วิธีทดสอบแบบ Q (Q-test) หรือวิธีทดสอบแบบ T_n (T_n-Test)

Q Test เป็นวิธีการทดสอบว่าค่าข้อมูลที่แตกต่างจากค่าข้อมูลตัวอื่นมากนั้น ควรจะตัดออกหรือไม่ โดยคำนวณหาค่า Q_{exp} จากสมการ

$$Q_{exp} = |x_q - x_n| / w$$

Q_{exp} คือ ค่า Q จากการทดลอง

X_q คือ ข้อมูลที่สงสัย

X_n คือ ข้อมูลที่มีค่าใกล้กับข้อมูลที่สงสัย

W คือ พิสัย

นำค่า Q_{exp} เปรียบเทียบกับค่า Q_{crit} ในตารางที่ 3 ถ้า $Q_{exp} > Q_{crit}$ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ต้องการ ให้ตัดข้อมูลนั้นออก

การรายงานผลการวัดจะรายงานเป็นช่วงของค่าตัวเลขที่คำนวณได้ โดยที่เชื่อมั่นว่าค่าของพารามิเตอร์ หรือ ค่าของประชากรจะตกในช่วงดังกล่าว ช่วงนี้เรียกว่า ช่วงความเชื่อมั่น (confidence interval) จะกำหนดว่าค่าพารามิเตอร์จะอยู่ภายในช่วงนี้ได้ ที่ระดับความเชื่อมั่น (1-α)100% (confidence level) ที่กำหนด เช่น 95% หรือ 99% เรียก (1-α) ว่าสัมประสิทธิ์ความเชื่อมั่น และจุดปลายช่วง เรียกว่า ลิมิตความเชื่อมั่น (confidence limit) หรือ ลิมิตความไว้วางใจ

สุ่มตัวอย่างจำนวน n จากประชากรปกติซึ่งมีความแปรปรวน σ^2 ค่าเฉลี่ยของตัวอย่าง คือ $\bar{\chi}$ ช่วงความเชื่อมั่น (1-α) 100% ของ μ คือ

$$\bar{\chi} - Z_{\frac{\alpha}{2}} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{\chi} + Z_{\frac{\alpha}{2}} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

โดยทั่วไปในงานวิเคราะห์ทดสอบและวิจัย ถ้าไม่แน่ใจว่าตัวอย่างมาจากประชากรปกติ หรือจำนวนตัวอย่างไม่มากพอ และไม่ทราบค่าความแปรปรวนของประชากร จะใช้การแจกแจง t

ดังนั้นช่วงความเชื่อมั่น (1-α)100% ของ μ คือ

$$\overline{\chi} - t_{\frac{\alpha}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \overline{\chi} + t_{\frac{\alpha}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

องศาแห่งความอิสระ df=n-1

ตัวอย่าง ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ในตัวอย่างแคลไซต์ ทำการวิเคราะห์ซ้ำ 5 ครั้ง ได้ผล ดังนี้ 55.95, 56.23, 56.04, 56.08 และ 56.00 เปอร์เซ็นต์ ค่าเฉลี่ยพิสัย ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ คำนวณได้ดังนี้

ตัวอย่างที่	X_i	X_i-$\bar{X}$	$(X_i-\bar{X})^2$
1	55.95	-0.110	0.0121
2	56.23	0.170	0.0289
3	56.04	-0.020	0.0004
4	56.08	0.020	0.0004
5	56.00	-0.060	0.0036
รวม	280.30	0.000	0.0454

ค่าเฉลี่ย = 280.30/5
= 56.06% CaO

พิสัย = 56.23-55.95
= 0.28 % CaO

ค่าความแปรปรวน = 0.0454/4
= 0.01135

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน = 0.10654 % CaO

สัมประสิทธิ์ของความแปรปรวน CV = (0.10654/56.06) x 100
= 0.19 %

จากข้อมูลตัวอย่างดังกล่าวข้างต้นนำมาพิจารณาว่า ค่า 56.23 ควรตัดออกหรือไม่โดยใช้ Q test

จากสูตร $Q_{exp} = |X_q - X_n|/w$

$Q_{exp} = |56.23 - 56.08|/(56.23-55.95)$

= 0.54

นำค่า Q_{exp} เปรียบเทียบกับ Q_{crit} ในตารางที่ 3 พบว่า ที่ทุกระดับความเชื่อมั่น Q_{exp} มีค่าน้อยกว่า Q_{crit} ซึ่งได้แก่ 0.642 ที่ 90% 0.710 ที่ 95% และ 0.821 ที่ 99% ดังนั้น ค่า 56.23 ยังคงใช้ได้

การรายงานผลการวิเคราะห์จากชุดข้อมูลตามตัวอย่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คำนวณได้จากสูตร

$$\overline{\chi} - t_{\frac{\alpha}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \overline{\chi} + t_{\frac{\alpha}{2}} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$56.06-2.78 \times 0.106/\sqrt{5} < \mu < 56.06 + 2.78 \times 0.106/\sqrt{5}$

$56.06-0.13 < \mu < 56.06 + 0.13$

$55.93 < \mu < 56.19$

ดังนั้น ปริมาณแคลเซียมในตัวอย่างแคลไซต์ คือ 56.06 ± 0.13 เปอร์เซ็นต์ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

การวิเคราะห์ทดสอบเพื่อวัดค่าของปริมาณใดๆ แบ่งได้เป็น 2 กรณี กรณีแรกเป็นการวัดค่าเพื่อใช้เป็นตัวแทนของประชากรทั้งหมด ตัวอย่าง เช่น สุ่มตัวอย่างจากการผลิตชุดหนึ่ง ผลที่ได้จากการวัดค่าของตัวอย่างใช้เป็นตัวแทนค่าของประชากรคือผลผลิตทั้งหมดของการผลิตชุดนั้น กรณีที่สองเป็นการวัดค่าเพื่อใช้เป็นตัวแทนของตัวอย่าง เช่น ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบด้านเคมีรับตัวอย่างแคลไซต์มาจำนวน 1 ตัวอย่าง เมื่อนำตัวอย่างมาวัดค่า ผลของการวัดจะเป็นตัวแทนของตัวอย่างนั้นเท่านั้น แต่ในการวัดตัวอย่างในการวิเคราะห์ทดสอบต้องวัดซ้ำมากกว่า 1 ครั้ง การวัดค่าของตัวอย่างทั้งสองกรณี จำเป็นต้องนำสถิติมาใช้ประกอบการพิจารณาในการวางแผนสุ่มตัวอย่าง วางแผนการวัด ตัดข้อมูลที่ไม่ต้องการ การประเมินผลและการรายงานผล เพื่อให้ผลของการวัดมีความน่าเชื่อถือ และใกล้เคียงกับค่าที่มีอยู่จริงในตัวอย่างมากที่สุด

ในอนาคต เมื่อความรู้ความเข้าใจในเรื่องความไม่แน่นอนของการวัดแพร่หลายไปในกลุ่มผู้ใช้ข้อมูลจากห้องปฏิบัติการ ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบทางวิทยาศาสตร์ที่ต้องการทำให้ผลการวัดมีความน่าเชื่อถือตามหลักการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการ ควรรายงานผลการวิเคราะห์ทดสอบพร้อมค่าความไม่แน่นอนของการวัด (uncertainty of measurement) การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด ต้องนำปัจจัยที่มีผลต่อค่าของการวัดทั้งหมดมาประเมินได้แก่ ความไม่แน่นอนที่เกิดจาก random effect ซึ่งประเมินได้จากค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของค่าเฉลี่ยและผลจากการชดเชยที่ไม่สมบูรณ์ของระบบหรือผลกระทบเชิงระบบ (systematic effect) ทำให้ครอบคลุมค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากการวัดได้กว้างขึ้น กล่าวคือ ความไม่แน่นอนที่เกิดจาก เครื่องมือ/อุปกรณ์ สารเคมี จากผู้วิเคราะห์ สภาวะแวดล้อมของการวัด

และอื่นๆ อย่างไรก็ตามการรายงานผลการวิเคราะห์โดยการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยวิธีทางสถิติตามที่กล่าวข้างต้น เป็นส่วนหนึ่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัด และมักเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความไม่แน่นอนจากสาเหตุอื่น ดังนั้นหากห้องปฏิบัติการใด รายงานผลการวิเคราะห์ทดสอบในแนวทางนี้ ก็นับว่าเป็นการรายงานผลที่มีความน่าเชื่อถือกว่าการรายงานผลแต่เพียงค่าเฉลี่ยเป็นอย่างมาก

เอกสารอ้างอิง

Cauluett, Roland. and Boddy, Richard. **Statistics for analytical chemists.** New York : Chapman and Hall, 1983.

Jeffery, G H and Bassett, J. **Vogel's textbook of quantitative Chemical analysis.** 5th ed. New york : Niley, 1989.

Miller, J.C. and Miller, **JN Statistics for analytical chemistry.** 2nd ed New York : Wiley, 1988.

Skoog, Douglas A; West, Donald M. and Holler, James **F. Fundamentals of analytical chemistry.** 7th ed. New york : Saunders College Publishing, 1996.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะวิทยาศาสตร์ **ความน่าจะเป็นและสถิติ** กรุงเทพ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.