

ได้รับทุนสนับสนุนการเขียนตำราจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ประจำปี พ.ศ. 2567

กมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย.

สถิติเบื้องต้นสำหรับนักเคมี = *Elementary Statistics for Chemist.*

1. เคมี -- ระเบียบวิธีทางสถิติ. 2. เคมีวิเคราะห์.

QD39.3

ISBN 978-616-602-226-1

ลิขสิทธิ์ของรองศาสตราจารย์ ดร.กมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย

สงวนลิขสิทธิ์

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 1 เดือนตุลาคม 2568

จำนวน 50 เล่ม

สำนักงานบริหารการพิมพ์ธรรมศาสตร์

จัดพิมพ์โดยสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

99 หมู่ 18 อาคารโรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอกลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121

โทร. 085-112-6081, 085-112-6968

<http://thammasatpress.tu.ac.th>

จัดจำหน่ายโดยศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

โทร. 02-564-4438

<https://linktr.ee/tubookstore>

พิมพ์ที่โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ราคาเล่มละ 390.- บาท

สารบัญ

สารบัญรูป	(9)
สารบัญตาราง	(11)
คำนำ	(12)

บทที่ 1 บทนำสถิติเบื้องต้นสำหรับนักเคมี	1
1.1 ความสำคัญของการวัดเชิงวิเคราะห์	1
1.2 เคมีวิเคราะห์คืออะไร	1
1.3 ความสำคัญของสถิติในงานวิเคราะห์ทางเคมี	4
1.4 ความหมายของประชากร (population) และตัวอย่าง (sample) ในทางสถิติ	5
1.5 เลขนัยสำคัญ	5
1.5.1 การนับเลขนัยสำคัญ	6
1.5.2 การปัดเศษตัวเลข	7
1.6 ความไม่แน่นอนของการวัด	8
1.6.1 ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์	8
1.6.2 ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์	11
1.7 การคำนวณด้วยเลขนัยสำคัญ	12
1.8 การคำนวณความไม่แน่นอนต่อเนื่อง	16
1.9 การใช้โปรแกรม Microsoft Excel สำหรับการคำนวณ	
และประมวลผลสถิติเบื้องต้นในงานวิเคราะห์ทางเคมี	23
1.9.1 การคำนวณพื้นฐานและการคำนวณด้วยฟังก์ชันใน Excel เบื้องต้น	25
1.9.2 การเปิดใช้งานและการคำนวณด้วย Data Analysis	29
1.9.3 การสร้างแผนภูมิรูปภาพและกราฟมาตรฐานด้วย Excel	32
คำศัพท์สำคัญประจำบท	40
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 1	41
อ้างอิง	43

บทที่ 2 การวัดค่ากลางและการวัดการกระจาย	44
2.1 ค่ากลาง	45
2.1.1 ฐานนิยม	45
2.1.2 มัธยฐาน	47
2.1.3 ค่าเฉลี่ยเลขคณิตหรือมัชฌิมเลขคณิต	47

2.2 การกระจายของข้อมูล	50
2.2.1 ส่วนเบี่ยงเบนเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์	53
2.2.2 ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	55
2.2.3 ความแปรปรวน	58
2.2.4 พิสัยและพิสัยสัมพัทธ์	58
2.2.5 ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย	61
การวัดค่ากลางและการกระจายข้อมูลด้วยโปรแกรม Excel	62
คำศัพท์สำคัญประจำบท	71
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 2	72
อ้างอิง	74

บทที่ 3 ความแม่นยำและความคลาดเคลื่อน 75

3.1 ความแม่นยำและความคลาดเคลื่อน	76
3.1.1 ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์	76
3.1.2 ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์	76
3.2 ประเภทของความคลาดเคลื่อน	85
3.2.1 ความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบหรือความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้	86
3.2.2 ความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มหรือความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมไม่ได้	97
3.2.3 ความคลาดเคลื่อนขนาดใหญ่หรือความคลาดเคลื่อนรวบยอด	104
คำศัพท์สำคัญประจำบท	111
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3	112
อ้างอิง	116

บทที่ 4 ช่วงความเชื่อมั่นและขีดจำกัดความเชื่อมั่น 117

4.1 ช่วงความเชื่อมั่นและขีดจำกัดความเชื่อมั่น	117
4.2 ระดับความเชื่อมั่นและระดับนัยสำคัญ	118
4.3 การหาช่วงความเชื่อมั่น	121
4.3.1 กรณีทราบค่า σ	121
4.3.2 กรณีไม่ทราบค่า σ แต่ตัวอย่างมีขนาดใหญ่หรือวัดซ้ำตั้งแต่ 30 ครั้ง	123
4.3.3 กรณีไม่ทราบค่า σ และตัวอย่างมีขนาดเล็กหรือวัดซ้ำน้อยกว่า 30 ครั้ง	125
4.4 การประยุกต์ใช้ช่วงความเชื่อมั่นและขีดจำกัดความเชื่อมั่นในด้านอื่นๆ	127
4.4.1 การประเมินค่าความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบ	127
4.4.2 การหาขนาดของตัวอย่างหรือจำนวนครั้งของการวัดซ้ำ	128

การหาช่วงความเชื่อมั่น ชิดจำกัดความเชื่อมั่นต่ำสุดและสูงสุดจากโปรแกรม Excel	130
คำศัพท์สำคัญประจำบท	133
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4	134
อ้างอิง	136

บทที่ 5 การทดสอบความมีนัยสำคัญ **137**

5.1 การทดสอบความมีนัยสำคัญ	138
5.1.1 สมมติฐานทางสถิติ	138
5.1.2 การทดสอบความมีนัยสำคัญแบบทางเดียวและแบบสองหาง	139
5.2 การกำหนดระดับความเชื่อมั่น หรือระดับนัยสำคัญ	140
5.3 ความคลาดเคลื่อนในการทดสอบสมมติฐาน	141
5.4 วิธีการทางสถิติในการทดสอบความมีนัยสำคัญและการตัดสินใจ	141
5.4.1 การเปรียบเทียบความเที่ยงจากผลการทดลองสองชุด	143
การใช้ F -test สำหรับเปรียบเทียบความเที่ยงจากผลการทดลองสองชุด	
จากโปรแกรม Excel	146
5.4.2 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยจากการทดลองกับค่าจริง	151
5.4.3 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยจากการทดลองสองชุดที่เป็นอิสระต่อกัน	156
การใช้ t -test สำหรับเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยจากผลการทดลองสองชุด	
ที่เป็นอิสระต่อกันจากโปรแกรม Excel	167
5.4.4 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของสองชุดที่ไม่เป็นอิสระต่อกันหรือแบบจับคู่	171
การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของสองชุดที่ไม่เป็นอิสระต่อกันหรือแบบจับคู่	
(dependent t -test หรือ paired t -test) จากโปรแกรม Excel	178
5.4.5 การใช้สหสัมพันธ์เพียร์สันและความถดถอยเชิงเส้นเพื่อเปรียบเทียบ	
วิธีการวิเคราะห์	182
การใช้สหสัมพันธ์เพียร์สันและสมการถดถอยเชิงเส้นเพื่อเปรียบเทียบ	
วิธีวิเคราะห์จากโปรแกรม Excel	196
5.4.6 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยหลายกลุ่ม	202
การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยหลายกลุ่ม (Analysis of Variance หรือ ANOVA)	
จากโปรแกรม Excel	208
5.4.7 Post-hoc test ด้วย Bonferroni correction	211
Post-hoc test ด้วย Bonferroni correction จากโปรแกรม Excel	216
คำศัพท์สำคัญประจำบท	227

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 5	228
อ้างอิง	236
บทที่ 6 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์	237
6.1 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (method validation)	238
6.2 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (validation tools)	241
6.3 คุณลักษณะเฉพาะของวิธี (method performance characteristics หรือ method performance parameters)	246
6.3.1 ความเที่ยง (precision)	249
6.3.2 ความจำเพาะ (selectivity) และความจำเพาะเจาะจง (specificity)	257
6.3.3 ความแม่นยำ (accuracy) และความถูกต้อง (trueness)	261
6.3.4 ฟังก์ชันการสอบเทียบค่ามาตรฐาน (calibration function) และความเป็นเส้นตรง (linearity)	267
6.3.5 ช่วงการทำงาน (working range) และช่วงการทำงานเชิงเส้น (linear working range)	275
6.3.6 สภาพไวในการวิเคราะห์ (analytical sensitivity) หรือสภาพไว (sensitivity)	276
6.3.7 ขีดจำกัดของการตรวจพบ (limit of detection; LOD)	280
6.3.8 ขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation; LOQ)	291
คำศัพท์สำคัญประจำบท	292
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 6	293
อ้างอิง	295
ภาคผนวก	298
เฉลยแบบฝึกหัด	307
บรรณานุกรม	312
ดัชนีค้นคำ	315
ประวัติผู้เขียน	319

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1	ศาสตร์แขนงต่างๆ ที่งานเคมีวิเคราะห์เข้าไปเกี่ยวข้อง	2
รูปที่ 1.2	แผนผังจำแนกวิธีวิเคราะห์	3
รูปที่ 2.1	การกระจายขนาดอนุภาคแม่เหล็ก $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{C}_{18}$ จากการสังเคราะห์จำนวน 3 ชุด	50
รูปที่ 2.2	ความเที่ยงและความแม่นยำ	51
รูปที่ 3.1	กราฟข้อมูลการทดลองปริมาตร NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต	81
รูปที่ 3.2	จำแนกความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบตามผลวิเคราะห์ที่เกิดขึ้น เมื่อเปลี่ยนแปลงขนาดตัวอย่าง	91
รูปที่ 3.3	กราฟการแจกแจงความถี่ของผลรวมขนาดความคลาดเคลื่อนที่เป็นไปได้ เมื่อวัดซ้ำ 4 ครั้ง	98
รูปที่ 3.4	การแจกแจงปกติ (normal distribution) หรือเส้นโค้งเกาส์เซียน (Gaussian curve) หรือเส้นโค้งปกติของความคลาดเคลื่อน (normal error curve) หรือเส้นโค้งปกติมาตรฐาน (standard normal distribution)	100
รูปที่ 3.5	เส้นโค้งปกติของความคลาดเคลื่อน (normal error curve) ที่มีค่าเฉลี่ยของประชากร (μ) อยู่ตำแหน่งเดียวกันและมีค่าความแปรปรวน ของประชากร (σ^2) จากน้อยไปมาก ((ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ)	101
รูปที่ 4.1	การมองจากมุมสูง (top view) ของเส้นโค้งปกติของความคลาดเคลื่อน โดยจุดที่กระจายอยู่เป็นตัวแทนของค่าที่วัดได้ และเส้นวงกลมสีดำ แสดงถึงช่วงความเชื่อมั่นที่กำหนด (ก) มีข้อมูลครบ 100% (ข) ตัดข้อมูลขอบทิ้งไป 1% และ (ค) ตัดข้อมูลขอบทิ้งไป 10%	119
รูปที่ 4.2	เส้นโค้งความคลาดเคลื่อนของข้อมูลวัดที่ (ก) ระดับความเชื่อมั่น 90% และ (ข) ระดับความเชื่อมั่น 99%	120
รูปที่ 5.1	การทดสอบความมีนัยสำคัญแบบทางเดียว (ก และ ข) และแบบสองหาง (ค) โดยพื้นที่สีขาว หรือ $1 - \alpha$ แสดงขอบเขตการยอมรับ H_0 (acceptance region) และพื้นที่สีเทา หรือ α แสดงขอบเขตการปฏิเสธ H_0 (rejection region)	140
รูปที่ 5.2	ผังจำลองเหตุการณ์สำหรับทดสอบความมีนัยสำคัญระหว่างค่าเฉลี่ย ของสองกลุ่มข้อมูลที่เป็นอิสระกัน (independent t-test)	157

รูปที่ 5.3	ความสัมพันธ์ของวิธีในแกน x และวิธีในแกน y ด้วยค่า r (ก) $r = +1$ แสดงสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงในทิศทางเดียวกันอย่างสมบูรณ์แบบ (perfect positive correlation) (ข) $r = -1$ แสดงสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงในทิศทางตรงข้ามกันอย่างสมบูรณ์แบบ (perfect negative correlation) (ค) และ (ง) $r = 0$ แสดงข้อมูลที่ไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงต่อกันอย่างสิ้นเชิง (สัญลักษณ์ ° แทนข้อมูลวัดที่ได้จากทั้งสองวิธีในการวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกัน)	184
รูปที่ 5.4	การใช้เส้นถดถอยเชิงเส้นตรงเพื่อเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์สองวิธี (ก) ทั้งสองวิธีให้ผลวิเคราะห์ในทุกตัวอย่างที่เหมือนกันอย่างสมบูรณ์ (ข)-(จ) ผลที่เกิดจากความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบ	192
รูปที่ 5.5	ผังจำลองเหตุการณ์สำหรับทดสอบความมีนัยสำคัญการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย หลายกลุ่มด้วยการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (one-way ANOVA)	203
รูปที่ 6.1	ใบรับรองวัสดุอ้างอิงรับรอง	245
รูปที่ 6.2	แผนผังเครื่องมือจำเป็นสำหรับใช้ในการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์	246
รูปที่ 6.3	การเตรียมสารละลายมาตรฐานและกราฟวิธีสารมาตรฐานภายนอก (external calibration curve) เมื่อ C_0 คือ สารละลายแบลนด์ C_1, C_2, C_3, C_4 คือ สารละลายมาตรฐาน เข้มข้นน้อยไปมาก และ $C?$ คือ สารละลาย ตัวอย่างที่ต้องการทราบความเข้มข้นของสิ่งที่สนใจตรวจวัด	268
รูปที่ 6.4	การเตรียมสารละลายสำหรับกราฟวิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition curve) ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป (ก) หรือปริมาตรของสารมาตรฐานที่เติมลงไป (ข)	269
รูปที่ 6.5	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (r^2)	272
รูปที่ 6.6	แถบความคลาดเคลื่อนกว้าง	273
รูปที่ 6.7	ตัวอย่างสัญญาณของสิ่งที่สนใจตรวจวัดและสัญญาณพื้นหลังรบกวน	282

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1	ระดับปริมาณ/ความเข้มข้นของสิ่งที่สนใจตรวจวัดที่เป็นส่วนประกอบในตัวอย่าง แบ่งเป็น 4 ระดับ	2
ตารางที่ 1.2	การคำนวณความไม่แน่นอนต่อเนื่องที่มาจากผลลัพธ์ทางคณิตศาสตร์ต่างกัน	17
ตารางที่ 1.3	เครื่องหมายคณิตศาสตร์พื้นฐานและตัวอย่างการใช้	25
ตารางที่ 3.1	ประเภทความคลาดเคลื่อนในข้อมูลการทดลอง	85
ตารางที่ 3.2	ความเป็นไปได้ของผลรวมความไม่แน่นอนจากความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม ในการวัดซ้ำ 4 ครั้ง	99
ตารางที่ 6.1	เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่าง RMs และ CRMs	244
ตารางที่ 6.2	ตัวอย่างคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทั่วไป สำหรับตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ ตามแนวทางของ Eurachem	247
ตารางที่ 6.3	การแบ่งประเภทการทดสอบและคุณลักษณะเฉพาะของวิธีเพื่อตรวจสอบ ความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ในองค์กรเภสัชกรรมตามแนวทางของ ICH	248
ตารางที่ 6.4	ตัวอย่างคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทั่วไป สำหรับตรวจสอบความใช้ได้ ของวิธีวิเคราะห์การตรวจวัดสารที่สนใจเพียงหนึ่งชนิด (single analyte) ตามแนวทางของ AOAC	248
ตารางที่ 6.5	ตัวอย่างคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทั่วไป สำหรับตรวจสอบความใช้ได้ ของวิธีวิเคราะห์การตรวจวัดสารที่สนใจหลายชนิด (multiple analytes) ตามแนวทางของ AOAC	249
ตารางที่ 6.6	Predicted Relative Standard Deviation	254
ตารางที่ 6.7	การคำนวณและเกณฑ์ประเมินการยอมรับความเที่ยงด้วย HorRat	255
ตารางที่ 6.8	Expected recovery as a function of analyte	264