

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 8 ว

การจัดทำคู่มือการทดสอบ
การหาปริมาณซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี
ในตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล้าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ

โดย
นางสาวนิระนารถ แจ้ทอง
นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

กลุ่มกำกับดูแลมาตรฐานห้องปฏิบัติการ
สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 8 ว

การจัดทำคู่มือการทดสอบ
การหาปริมาณซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี
ในตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ

เลขหมู่	วศ ๒๘ ๑๖ ๕
เลขทะเบียน	12304
วันที่	17 / ๕๑ / 44

โดย

นางสาวนิระนารถ แจ่มทอง

นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

ด้วยอภินันทนาการ จากอ.ศ.....
--

กลุ่มกำกับดูแลมาตรฐานห้องปฏิบัติการ
สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

บทคัดย่อ

การจัดทำคู่มือการทดสอบ(Standard operating procedure) นับเป็นสิ่งสำคัญอย่างหนึ่งในการจัดทำระบบคุณภาพของห้องปฏิบัติการ เพื่อขอการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบ ตาม มอก. 17025 (ISO/IEC 17025) ผู้จัดทำต้องเลือกวิธีทดสอบที่เหมาะสมกับตัวอย่างทดสอบ ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ จัดทำการประกันคุณภาพ การประมาณค่าความไม่แน่นอน และการรายงานผล ตัวอย่างทดสอบที่ใช้ คือ ตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ ทดสอบด้วยเครื่องสปาร์กอีมิสชันสเปกโตรมิเตอร์(Spark Emission Spectrometer) จากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบโดยใช้คาลิเบรนต์ (วัสดุอ้างอิงและ/หรือวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน) ที่มีความเข้มข้นของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี 3 ช่วงความเข้มข้นของธาตุทั้ง 5 ชนิด แล้วพิจารณาจากค่าความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision)ของวิธีทดสอบ พบว่า ค่าความแม่นยำและความเที่ยงของความเข้มข้นทั้ง 3 ช่วงของธาตุทั้ง 5 ชนิด อยู่ในเกณฑ์การยอมรับ ขอบข่ายความเข้มข้นของธาตุที่จะขอการรับรองทั้ง 5 ธาตุ จึงเป็น ซิลิคอน 0.0035 - 0.76 % เหล็ก 0.004 - 0.88 %สังกะสี 0.004 - 0.09% แมงกานีส 0.004 - 0.051% และทองแดง 0.036 - 0.24% ในการประกันคุณภาพผลการวิเคราะห์ทดสอบ มีการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง ที่ใช้เป็นทั้งตัวอย่างควบคุม และตัวทวนสอบกราฟมาตรฐาน แล้วพิจารณาความแม่นยำ และความเที่ยงเทียบกับเกณฑ์การยอมรับ หากผลการทดสอบไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ ต้องตรวจสอบว่าเครื่องมีความผิดปกติหรือไม่ แล้วสปาร์กตัวทวนสอบใหม่อีกครั้ง หากผลการทดสอบยังไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับอีก ต้องทำการสแตนด์ดาร์ดไคใหม่ นอกจากนี้ยังได้จัดทำขั้นตอนในการประมาณค่าความไม่แน่นอน และรูปแบบการรายงานผลไว้ด้วย ทำให้ได้คู่มือการทดสอบการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถที่ครบถ้วนตามข้อกำหนด ISO/IEC 17025

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
สารบัญ	ii
สารบัญตาราง	iv
สารบัญรูป	vi
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 คำนำ	1
1.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง	1
1.3 วัตถุประสงค์	2
1.4 ขอบเขตของการศึกษา	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ	2
1.6 ระยะเวลาดำเนินการ	2
1.7 ขั้นตอนการดำเนินการ	2
บทที่ 2 วรรณสารปริทรรศน์	3
2.1 ข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 ในเรื่องความสามารถทางด้าน เทคนิคหรือวิชาการ ที่เกี่ยวข้องกับการจัดทำวิธีวิเคราะห์ทดสอบ	3
2.2 ตัวอย่างทดสอบ	4
2.3 การตรวจสอบตัวอย่างโดยใช้เครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโตรมิเตอร์	5
2.4 การประเมินค่าความไม่แน่นอน	6
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการ	10
3.1 ตัวอย่าง	10
3.2 วัสดุ อุปกรณ์	10
3.3 สารเคมี	10
3.4 วิธีดำเนินการ	11

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการดำเนินงาน	20
บทที่ 5 วิจัยรณผล	27
บทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	30
กิตติกรรมประกาศ	31
เอกสารอ้างอิง	32
ภาคผนวก	34
ภาคผนวก 1 ชุดวัสดุอ้างอิง และอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟ มาตรฐาน และกราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี	35
ภาคผนวก 2 ข้อมูลดิบการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ทดสอบ	43
ภาคผนวก 3 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุ จากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี	45
ภาคผนวก 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าองศาอิสระกับค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %	50
ภาคผนวก 5 เอกสารที่จัดทำเป็นเอกสารระบบคุณภาพ	52

สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 1	ส่วนประกอบทางเคมีของแผ่นอะลูมิเนียมประเภท 1100	4
ตารางที่ 2	คาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	12
ตารางที่ 3	ค่าจากใบรับรอง ช่วงความแม่นยำ และ ช่วงรับรองของคาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	14
ตารางที่ 4	เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	15
ตารางที่ 5	ช่วงรับรองของวัสดุอ้างอิงรับรองหมายเลข WB-1000AB	15
ตารางที่ 6	เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุทั้ง 5 ชนิด ที่ใช้ในการทวนสอบกราฟมาตรฐาน	16
ตารางที่ 7	เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทุกธาตุที่สนใจในการวิเคราะห์ซ้ำ	17
ตารางที่ 8	ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	20
ตารางที่ 9	ความแม่นยำสัมพัทธ์ ของคาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	21
ตารางที่ 10	ผลการทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ	22
ตารางที่ 11	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ยของธาตุทั้ง 5 ชนิด	23
ตารางที่ 12	การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของของตัวคาลิเบรนต์; U_{cert}	24
ตารางที่ 13	ค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐาน; U_{cal}	24
ตารางที่ 14	การคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม	25
ตารางที่ 15	การคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย	25
ตารางที่ 16	จำนวนทศนิยมในการรายงานผลที่ช่วงความเข้มข้นต่าง ๆ	29
ตารางที่ 17	ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน	36

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 18 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟ มาตรฐานของธาตุเหล็ก	36
ตารางที่ 19 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟ มาตรฐานของธาตุแมงกานีส	36
ตารางที่ 20 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟ มาตรฐานของธาตุทองแดง	37
ตารางที่ 21 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟ มาตรฐานของธาตุสังกะสี	37
ตารางที่ 22 ข้อมูลดิบการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	44
ตารางที่ 23 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจาก กราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุซิลิคอน	46
ตารางที่ 24 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจาก กราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุเหล็ก	47
ตารางที่ 25 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจาก กราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุทองแดง	48
ตารางที่ 26 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจาก กราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุแมงกานีส	48
ตารางที่ 27 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจาก กราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุสังกะสี	49

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 กราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน	38
รูปที่ 2 กราฟมาตรฐานของธาตุเหล็ก	39
รูปที่ 3 กราฟมาตรฐานของธาตุแมงกานีส	40
รูปที่ 4 กราฟมาตรฐานของธาตุทองแดง	41
รูปที่ 5 กราฟมาตรฐานของธาตุสังกะสี	42

บทที่ 1

บทนำ

1.1 คำนำ

ปัจจุบันการแข่งขันในโลกการค้าเสรีมีมาก ผู้ผลิตสินค้าต้องพัฒนาสินค้าของตนให้ได้มาตรฐานสากล เพื่อสามารถแข่งขันกับผู้อื่นได้ สำหรับห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบ สินค้าที่ดีก็คือ ผลการวิเคราะห์ทดสอบ ที่น่าเชื่อถือ มีความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision) สูง เป็นที่ยอมรับซึ่งกันและกันทั้งภายใน และระหว่างประเทศ ซึ่งนอกจากจะประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลาในการทดสอบซ้ำแล้ว ยังช่วยขจัดปัญหาทางวิชาการในการกีดกันทางการค้า การเพิ่มขีดความสามารถของห้องปฏิบัติการทดสอบ สอบเทียบ และวิธีการรับรองมาตรฐานสินค้าของประเทศให้เป็นที่ยอมรับจึงเป็นสิ่งจำเป็น การจัดห้องปฏิบัติการให้ได้มาตรฐานสากล ISO/IEC 17025 นับเป็นมาตรฐานหนึ่งในการพัฒนาคุณภาพของการวิเคราะห์ทดสอบและสอบเทียบ อย่างไรก็ตามในการจัดทำระบบคุณภาพเพื่อให้ได้รับการรับรองความสามารถของห้องปฏิบัติการจากหน่วยรับรองห้องปฏิบัติการต้องคำนึงถึงสิ่งสำคัญ 2 ประการ คือ ความสามารถในการจัดการเกี่ยวกับคุณภาพ และความสามารถทางด้านเทคนิคหรือวิชาการ การจัดทำเอกสารขั้นตอนการดำเนินงาน (Standard Operating Procedure) สำหรับวิธีทดสอบนับเป็นสิ่งสำคัญและจำเป็นในการปฏิบัติงานของผู้วิเคราะห์ทดสอบ เพื่อจะได้ปฏิบัติตามทุกขั้นตอนอย่างเคร่งครัด

1.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง

ระบบคุณภาพจัดเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนาองค์กรต่าง ๆ เพื่อทำให้เกิดการยอมรับซึ่งกันและกัน กรมวิทยาศาสตร์บริการในฐานะห้องปฏิบัติการกลางทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศ มีหน้าที่ให้บริการวิเคราะห์ ทดสอบและวิจัย พัฒนาทางวิทยาศาสตร์ จึงมีนโยบายให้ห้องปฏิบัติการพัฒนาความสามารถของตน โดยให้มีการจัดการห้องปฏิบัติการด้านระบบคุณภาพขึ้น

กองเคมีได้เริ่มจัดทำระบบคุณภาพของห้องปฏิบัติการ และได้รับการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบ ตาม มอก. 1300 (ISO/IEC Guide 25) จากสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ในเดือนธันวาคม 2540 และได้มีการปรับเปลี่ยนเพื่อให้ได้รับการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบ ตาม มอก. 17025 (ISO/IEC 17025) ที่มีการปรับเปลี่ยนจาก มอก 1300-2537 กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 จึงได้จัดทำระบบคุณภาพของห้องปฏิบัติการ โดยการจัดทำเอกสารขั้นตอนการดำเนินงานในการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล้าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ เพื่อขอการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบ ตาม มอก. 17025 (ISO/IEC 17025) ด้วย

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อให้ได้คู่มือวิธีการทดสอบการหาปริมาณซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี ในตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ และนำไปใช้ประกอบการขอการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบตามระบบมาตรฐานสากล ISO/IEC 17025

1.4 ขอบเขตการศึกษาทดลอง

เป็นการจัดทำเอกสารขั้นตอนการดำเนินงานในการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ เพื่อขอการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบ เอกสารนี้ครอบคลุมการเลือกวิธีการทดสอบ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี การประกันคุณภาพ การประมาณค่าความไม่แน่นอน และการรายงานผล

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.5.1 ห้องปฏิบัติการมีความเชื่อมั่นในผลการวิเคราะห์ทดสอบมากขึ้น เนื่องจากมีระบบประกันคุณภาพของผลการวิเคราะห์ทดสอบ ที่ถูกต้องน่าเชื่อถือ

1.5.2 บุคลากรมีความรู้ ความเข้าใจ ในเรื่องระบบคุณภาพของห้องปฏิบัติการตามมาตรฐานสากลยิ่งขึ้น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านการรับรองระบบงานห้องปฏิบัติการทดสอบทางเคมีได้

1.5.3 บุคลากรมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น และเพิ่มความระวังในการทดสอบมากขึ้น ทำให้ได้ผลการทดสอบที่มีความแม่นยำ ความเที่ยง และรวดเร็ว

1.5.4 ได้ขั้นตอนการดำเนินงานในการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถที่ครบถ้วนตามข้อกำหนด ISO/IEC 17025

1.5.5 เผยแพร่ความรู้ในด้านระบบคุณภาพ แก่ห้องปฏิบัติการอื่น ๆ ทั้งภาครัฐและเอกชน

1.6 ระยะเวลาดำเนินการ

ตุลาคม 2542 – มิถุนายน 2544

1.7 ขั้นตอนการดำเนินการ

1.7.1 รวบรวมและศึกษาเอกสารที่เกี่ยวข้อง

1.7.2 จัดหาวัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรอง

1.7.3 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

1.7.4 จัดหาวิธีการในการควบคุมคุณภาพภายใน และตัวอย่างควบคุม

1.7.5 ประเมินความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

1.7.7 รวบรวมและจัดทำเป็นเอกสารระบบคุณภาพ

บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์

2.1 ข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025¹¹ ในเรื่องความสามารถทางด้านเทคนิคหรือวิชาการ ที่เกี่ยวข้องกับการจัดทำวิธีวิเคราะห์ทดสอบ

2.1.1 สภาวะแวดล้อมของการทดสอบ (ข้อ 5.3.2)

"ห้องปฏิบัติการต้องมีการเฝ้าระวัง ควบคุมและบันทึกภาวะแวดล้อมต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ในเกณฑ์กำหนด วิธีการและขั้นตอนดำเนินการที่เกี่ยวข้อง หรือในกรณีที่มีภาวะแวดล้อมต่าง ๆ นั้นมีอิทธิพลต่อคุณภาพของผลการทดสอบหรือสอบเทียบ ต้องให้ความสนใจตามความเหมาะสมต่อกิจกรรมทางด้านวิชาการที่เกี่ยวข้อง"

2.1.2 การเลือกวิธีทดสอบ (ข้อ 5.4.2)

"การเลือกวิธี ห้องปฏิบัติการต้องใช้วิธีทดสอบและ/หรือสอบเทียบ รวมถึงวิธีชักตัวอย่างที่เป็นไปตามความต้องการของลูกค้า และเหมาะสมสำหรับการทดสอบ และ/หรือสอบเทียบที่ดำเนินการ"

2.1.3 การประกันคุณภาพผลการทดสอบ และการสอบเทียบ (ข้อ 5.9)

"ห้องปฏิบัติการต้องมีขั้นตอนการดำเนินการในการควบคุมคุณภาพ เพื่อเฝ้าระวังความใช้ได้ของการทดสอบและสอบเทียบที่ดำเนินการ โดย

2.1.3.1 มีการใช้วัสดุอ้างอิงรับรองเป็นประจำ

2.1.3.2 การเข้าร่วมในการเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ หรือโปรแกรมการทดสอบความชำนาญ

2.1.3.3 การทดสอบหรือสอบเทียบซ้ำโดยวิธีเดิมหรือต่างวิธี

2.1.3.4 การทดสอบหรือสอบเทียบซ้ำโดยใช้ตัวอย่างที่เก็บไว้

2.1.3.5 การหาสหสัมพันธ์ของผลที่ได้สำหรับคุณลักษณะที่แตกต่างกันของตัวอย่าง"

2.1.4 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (ข้อ 5.4.5)

"การตรวจสอบความใช้ได้ คือการยืนยันโดยการตรวจสอบ และจัดทำหลักฐานที่เป็นรูปธรรมเพื่อแสดงว่า ข้อกำหนดพิเศษโดยเฉพาะต่าง ๆ สำหรับการใช้อย่างที่ตั้งใจไว้โดยเฉพาะ สามารถบรรลุผลได้ครบถ้วน" (ข้อ 5.4.5.1)

"ห้องปฏิบัติการต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่ไม่เป็นมาตรฐาน วิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนา/ออกแบบขึ้นเอง วัสดุมาตรฐานที่ถูกใช้อย่างเหมาะสมที่กำหนดไว้ และการขยาย และการดัดแปลงวิธีมาตรฐานเพื่อยืนยันว่าวิธีนั้นเหมาะสมกับการใช้ตามที่ตั้งใจไว้ การตรวจสอบความใช้ได้ต้องมีขอบเขตเท่าที่จำเป็นเพื่อให้เป็นไปตามความต้องการของการใช้งานที่กำหนด หรือตามสาขาของการใช้งาน ห้องปฏิบัติการต้องบันทึก

ผลต่าง ๆ ที่ได้ ขั้นตอนที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ และข้อความที่ระบุว่าวิธีนั้น ๆ เหมาะกับการใช้ตามวัตถุประสงค์หรือไม่" (ข้อ 5.4.5.2)

2.1.5 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด (ข้อ 5.4.6)

"ห้องปฏิบัติการทดสอบต้องมี และต้องใช้ขั้นตอนการดำเนินงานในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด ในบางกรณีลักษณะของวิธีทดสอบอาจทำให้ไม่สามารถคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการวัดได้ เข้มงวดตรงตามวิธีทางสถิติและทางมาตรวิทยาได้ ในกรณีเช่นนี้ห้องปฏิบัติการอย่างน้อยต้องพยายามชี้แจงองค์ประกอบของความไม่แน่นอนทั้งหมด และประมาณค่าอย่างสมเหตุผล และต้องมั่นใจว่า รูปแบบการรายงานผลไม่ทำให้เกิดความเข้าใจผิดเกี่ยวกับค่าความไม่แน่นอน การประมาณค่าที่สมเหตุผลต้องอยู่บนพื้นฐานความรู้เกี่ยวกับการดำเนินการตามวิธีและขอบข่ายของการวัด และต้องนำประสบการณ์และข้อมูลการตรวจสอบความใช้ได้ก่อนหน้านี้มาใช้ประกอบให้เป็นประโยชน์"(ข้อ 5.4.6.2)

"ในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด องค์ประกอบของความไม่แน่นอนทั้งหมดที่สำคัญในสถานะที่กำหนด ต้องนำมาพิจารณาโดยวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสม" (ข้อ 5.4.6.3)

2.1.6 การรายงานผล(ข้อ 5.10)

"ผลของแต่ละการทดสอบ สอบเทียบ หรือแต่ละชุดของการทดสอบหรือสอบเทียบที่ดำเนินโดยห้องปฏิบัติการ ต้องมีการรายงานอย่างถูกต้อง ชัดเจน ไม่คลุมเครือ และตรงตามวัตถุประสงค์ และเป็นไปตามคำแนะนำที่ระบุใด ๆ ในวิธีการทดสอบหรือ สอบเทียบ" (ข้อ 5.10.1)

2.2 ตัวอย่างทดสอบ

ในการจัดทำคู่มือการทดสอบสำหรับการวิเคราะห์ทดสอบนี้ ตัวอย่างที่นำมาทดสอบ คือ ตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถซึ่งต้องเป็นแผ่นอะลูมิเนียมประเภท 1100 มีความหนาไม่น้อยกว่า 0.8 มิลลิเมตร และมีส่วนประกอบทางเคมีดังตารางที่ 1 ซึ่งนอกจากอะลูมิเนียมแล้ว ธาตุอื่น ๆ อาจเป็นธาตุเจือปนหรือธาตุที่ถูกเติมลงไป

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบทางเคมีของแผ่นอะลูมิเนียมประเภท 1100²

ส่วนประกอบทางเคมี	%
ซิลิคอนและเหล็ก ไม่เกิน	1.00
แมงกานีส ไม่เกิน	0.05
สังกะสี ไม่เกิน	0.10
อะลูมิเนียม ไม่น้อยกว่า	99.00
ทองแดง	0.05-0.20

เหล็กและซิลิคอนเป็นธาตุเจือปนที่พบมากในโลหะผสมของอะลูมิเนียมเป็นอันดับแรกและอันดับที่สอง เนื่องจากเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสินแร่บอกไซต์ที่นำมาผลิตอะลูมิเนียม⁷

ทองแดงเป็นโลหะที่มีระบบผลึกเหมือนอะลูมิเนียม จึงสามารถละลายในอะลูมิเนียมได้ดี และมีผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของอะลูมิเนียม ในโลหะผสมประเภท 1100 นี้ ทองแดงถูกเติมลงไปเพื่อเพิ่มความแข็งแรงเป็นพิเศษของแผ่นอะลูมิเนียม⁷

สังกะสีก็เป็นธาตุที่สามารถละลายในอะลูมิเนียมได้ค่อนข้างสูง การเติมสังกะสีก็เพื่อวัตถุประสงค์เดียวกันกับทองแดง คือ เพิ่มความแข็งแรง⁷

แมงกานีสเป็นโลหะเจือปนอีกชนิดที่พบในอะลูมิเนียม แต่อาจถูกเติมลงไปเพื่อเพิ่มความแข็งแรง และควบคุม grain structure⁷

2.3 การทดสอบตัวอย่างโดยใช้เครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์

การทดสอบตัวอย่างโดยใช้เครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ เป็นการวิเคราะห์ด้วยการใช้กระแสไฟแรงสูง เพื่อกระตุ้นให้อะตอมของธาตุที่มีอยู่ในก้อนโลหะเกิดการแตกตัว เมื่ออิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ที่สถานะพื้นได้รับพลังงานจากการสปาร์ก จะกระโดดไปที่สถานะกระตุ้น แต่เนื่องจากที่สถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนไม่สามารถคงสภาพอยู่ได้ อิเล็กตรอนจึงกลับไปสู่สถานะพื้น โดยคายพลังงานในรูปของคลื่นแสง ซึ่งธาตุแต่ละธาตุจะคายพลังงานออกมาพร้อมกันแต่ต่างความยาวคลื่น ตูแยกแสงจะทำการแยกคลื่นแสงของแต่ละธาตุออกจากกัน ผ่านเลนส์รวมแสง ผ่านสลิตตัวแรก (primary slit) ไปกระทบเกรตติง (grating) เพื่อทำการแยกคลื่นแสง จากนั้นแสงจะผ่านสลิตตัวที่สอง (secondary slit) ไปเข้าสู่หลอดโฟโตมัลติไฟเออร์ (photomultiplier tube) หลอดนี้จะเปลี่ยนความเข้มของคลื่นแสงให้เป็นกระแสไฟฟ้าตรง ซึ่งเป็นระบบอะนาล็อก เมื่อผ่านวงจรอะนาล็อกทูดิจิตอลคอนเวอร์เตอร์ (analog to digital convertor) ก็เปลี่ยนเป็นดิจิตอลแล้วประมวลผลทางจคอมพิวเตอร์^๙ อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ทดสอบโดยใช้เทคนิคนี้ จะมีศัพท์ทางเทคนิคเฉพาะ ซึ่งคำนิยามของศัพท์ต่าง ๆ เป็นดังนี้

2.3.1 โปรไฟล์^๙ (profile) หมายถึง การปรับสลิตขาเข้า (entrance slit) เพื่อให้สลิตขาออก (exit slit) ได้รับความเข้มแสงจากหลอดปรอท (mercury lamp) สูงสุด

2.3.2 สปาร์ก^๙ (spark) หมายถึง ชุดของการคายประจุไฟฟ้าของคาปาซิเตอร์ (capacitor) ซึ่งเริ่มต้นจากหม้อแปลงไฟฟ้า แปลงไฟฟ้าจากศักย์ไฟฟ้าต่ำเป็นศักย์ไฟฟ้าสูงเพื่อชาร์จ (charge) คาปาซิเตอร์ เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงมากคาปาซิเตอร์จะคายพลังงานไฟฟ้าที่เก็บสะสมออกมา ทำให้มีกระแสไฟไหลผ่านช่องว่าง

(Analytical spark gap และ/หรือ Auxiliary gap) จนกระทั่งคาปาซิเตอร์ไม่สามารถคงค่ากระแสระหว่างช่องว่างนี้ได้ หม้อแปลงไฟฟ้าก็จะเริ่มชาร์ตคาปาซิเตอร์อีกครั้ง

2.3.3 คาลิเบรนต์³ (calibrant) หมายถึง วัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้สำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

2.3.4 สแตนด์ดาร์ด³ (standardant) หมายถึง วัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้ในการ สแตนด์ดาร์ดได้

2.3.5 การสแตนด์ดาร์ดได⁹ (Standardization) หมายถึง ขบวนการที่ใช้เพื่อทวนสอบหรือปรับการตอบสนองของเครื่องมือ โดยการสปรังก์สแตนด์ดาร์ดได เพื่อหาค่าแฟคเตอร์ (factor) ไปคูณกับค่าความเข้มแสง (intensity) ที่อ่านได้ในวันที่ทำการทดลอง เพื่อปรับความความเอียง (slope) ของกราฟที่ได้ให้เท่ากับความเอียงของกราฟมาตรฐานที่ถูกสร้างไว้ในโปรแกรมการวิเคราะห์แล้ว การสแตนด์ดาร์ดได มี 2 แบบ คือ แบบจุดเดียว (single point standardization) และ แบบสองจุด (two point standardization) ในการวิเคราะห์ทดสอบนี้ใช้แบบสองจุด ซึ่งจะมีการเลือกตัวสแตนด์ดาร์ดได 2 ก้อน ที่มีความเข้มข้น 2 ช่วง คือ ต่ำและสูง สำหรับธาตุแต่ละชนิด

2.3.6 ตัวทวนสอบ³ (verifier) หมายถึง วัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้สำหรับทวนสอบกราฟมาตรฐานมาตรฐาน หรือ ทวนสอบว่าต้องทำการสแตนด์ดาร์ดไดใหม่หรือไม่

2.3.7 Internal standard⁹ หมายถึง ธาตุที่มีอยู่หรือถูกเติมลงไปในสเปซิเมน (specimens) ในที่นี้ ธาตุที่เป็น Internal standard หมายถึง ธาตุอะลูมิเนียม เมื่อมีการสปรังก์ ความเข้มแสงของ Internal standard จะทำหน้าที่เป็นความเข้มแสงอ้างอิงสำหรับการวัดสเปคตรัม

2.3.8 Internal standard Count⁹ หมายถึง หน่วยนับความเข้มแสงของ Internal standard

2.4 การประเมินค่าความไม่แน่นอน⁶

2.4.1 ค่าความไม่แน่นอนแบ่งเป็น 2 ชนิด

2.4.1.1 ค่าความไม่แน่นอน Type A เป็นค่าความไม่แน่นอนที่จากวิธีการทางสถิติ

2.4.1.2 ค่าความไม่แน่นอน Type B เป็นค่าความไม่แน่นอนที่จากวิธีอื่น ๆ

2.4.2 การประเมินค่าความไม่แน่นอนมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

2.4.2.1 กำหนดสิ่งที่ต้องการวัด (Specify measurand)

2.4.2.2 หาแหล่งความไม่แน่นอน (Identify uncertainty sources)

2.4.2.3 การหาปริมาณความไม่แน่นอนของแต่ละองค์ประกอบ (Quantify uncertainty components)

นำทุก ๆ องค์ประกอบของความไม่แน่นอนที่คาดว่ามีส่วนอย่างมีนัยสำคัญต่อผลการทดสอบมาหาค่า

2.4.2.4 คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม (Calculation of combined standard uncertainty)

ก. การทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน (Standard uncertainty)

โดยทั่วไปแล้วค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งต่าง ๆ มักจะแสดงที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ กัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบการกระจายของค่าความไม่แน่นอนนั้น ก่อนนำมารวมกันต้องทำให้มีระดับความเชื่อมั่นเดียวกันก่อน คือที่ ± 1 เท่าของค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (± 1 standard deviation) โดยใช้แฟคเตอร์ที่เหมาะสม ค่าความไม่แน่นอนนี้ เรียกว่า ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน

ข. การทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (Relative uncertainty)

โดยทั่วไปค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งต่าง ๆ จะเป็นค่าความไม่แน่นอนของปริมาณและ/หรือหน่วยที่แตกต่างกัน นอกจากต้องทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน โดยใช้แฟคเตอร์ที่เหมาะสมดังที่กล่าวแล้ว ยังต้องทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์โดยหารด้วยปริมาณนั้น เพื่อตัดปัญหาในเรื่องของปริมาณและ/หรือหน่วยที่แตกต่างกัน

ค. นำค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานในรูปค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มารวมกัน โดยใช้สมการ

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2}$$

เมื่อ u_c คือ ค่าความไม่แน่นอนรวม

2.4.2.5 คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย (Calculation of the expanded uncertainty : U)

ในขั้นตอนนี้จะบอกถึงระดับความเชื่อมั่นที่ผลการทดสอบควรจะอยู่ เนื่องจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากข้อ 2.2.2.4 เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ซึ่งอยู่ในระดับ ± 1 เท่าของค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน ระดับความเชื่อมั่นนี้แคบเกินไป จึงต้องขยายระดับความเชื่อมั่นออกไปให้สูงขึ้น (โดยทั่วไปใช้ที่ 95 %) ซึ่งสามารถทำได้โดยหาค่ามาคูณกับค่าความไม่แน่นอนรวม (u_c) ค่านี้เรียกว่า ค่าโคเวอเรจแฟคเตอร์ (coverage factor, k)

ง. การหาค่าโคเวอเรจแฟคเตอร์ ต้องคำนวณค่า effective degree of freedom, V_{eff} , ก่อนแล้วนำค่า V_{eff} ไปเปิดตาราง t-distribution เพื่อหาค่า t ค่า t ที่ได้นี้คือค่า k

การคำนวณ effective degree of freedom, V_{eff} , คำนวณจากสมการ

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4}{v_i}}$$

เมื่อ v_i คือ ค่าองศาอิสระ (degree of freedom)

ถ้าเป็นค่าความไม่แน่นอน Type A : v_i จะมีค่า เท่ากับ $n - 1$ (n คือจำนวนครั้งในการทดสอบซ้ำ)

ถ้าเป็นค่าความไม่แน่นอน Type B : v_i จะมีค่า เท่ากับ ∞

ข. คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายจากสมการ

$$U = ku_c$$

2.4.3 รูปแบบการกระจายของค่าความไม่แน่นอน ได้แก่

2.4.3.1 การกระจายแบบสี่เหลี่ยมผืนผ้า(Rectangular distribution) เป็นการกระจายในกรณีเมื่อความน่าจะเป็นถูกกำหนดให้เป็นค่าขอบเขตสูงสุด ภายในขอบเขตที่กำหนด ซึ่งทุก ๆ ค่ามีโอกาสที่จะเกิดขึ้นเท่า ๆ กัน ตัวอย่างการกระจายแบบนี้ ได้แก่ ความน่าจะเป็นในการโยนลูกเต๋า 1 ลูก โอกาสที่จะได้เลข 1-6 มีเกือบเท่ากัน และไม่มีโอกาสที่จะได้ค่าต่ำกว่า 1 และสูงกว่า 6

ค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบสี่เหลี่ยมผืนผ้า ได้แก่ ค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรอง หรือข้อกำหนดของเครื่องมือ (specification) ที่ไม่ระบุระดับความเชื่อมั่น หรือค่าความไม่แน่นอนที่แสดงในรูป $\pm a$ โดยไม่ระบุรูปแบบการกระจาย ตัวอย่างค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบสี่เหลี่ยมผืนผ้า เช่น ค่าความไม่แน่นอนจาก ข้อกำหนดของเครื่องชั่ง หรือใบรับรองของเครื่องมือ ที่ไม่ระบุระดับความเชื่อมั่น

การทำให้ค่าความไม่แน่นอนแบบนี้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ทำได้โดยหารค่าความไม่แน่นอนนั้นด้วย $\sqrt{3}$

2.4.3.2 การกระจายแบบสามเหลี่ยม(Triangle distribution) เป็นการกระจายที่มีขอบเขตแน่นอน เมื่อความน่าจะเป็นถูกกำหนดให้เป็นค่าขอบเขตสูงสุด ภายในขอบเขตที่กำหนด โดยที่ค่ากึ่งกลางมีโอกาสที่จะเกิดได้สูงสุด ตัวอย่างของการกระจายแบบนี้ ได้แก่ ความน่าจะเป็นในการโยนลูกเต๋า 2 ลูก ผลรวมจะอยู่ระหว่าง 2-12 โอกาสที่จะได้ค่าเป็น 7 ซึ่งเป็นค่ากึ่งกลางจะสูงที่สุด และไม่มีโอกาสที่จะได้ค่าต่ำกว่า 2 และสูงกว่า 12

ค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบสามเหลี่ยม ได้แก่ ค่าความไม่แน่นอนที่โอกาสที่ค่าจะอยู่ตรงกลางมากกว่าตรงปลาย หรือค่าความไม่แน่นอนที่แสดงในรูป $\pm a$ โดยระบุว่ามีการกระจายแบบสมมาตร ตัวอย่างค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบสามเหลี่ยม เช่น ค่าความไม่แน่นอนของเครื่องแก้วเชิงปริมาตร

การทำให้ค่าความไม่แน่นอนแบบนี้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ทำได้โดยหารค่าความไม่แน่นอนนั้นด้วย $\sqrt{6}$

2.4.3.3 การกระจายแบบปกติ (Normal distribution) เป็นการกระจายของตัวแปรสุ่มแบบต่อเนื่อง และเป็นการแจกแจงความน่าจะเป็นที่สำคัญในการวิเคราะห์ทางสถิติ กราฟของการกระจายแบบนี้มีลักษณะเหมือนระฆังคว่ำ ซึ่งเรียกว่า โค้งปกติ(Normal curve)

ค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบปกติ ได้แก่ ค่าความไม่แน่นอนที่จากการทำซ้ำ ค่าความไม่แน่นอนที่แสดงในรูปความเบี่ยงเบนมาตรฐาน หรือค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

โดยไม่ระบุรูปแบบการกระจาย หรือระดับความเชื่อมั่นแต่ไม่บอกรูปแบบการกระจาย ตัวอย่างค่าความไม่แน่นอนที่มีรูปแบบการกระจายแบบปกติ เช่น ค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองที่ระดับความเชื่อมั่น

การทำให้ค่าความไม่แน่นอนแบบนี้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่น กล่าวคือ ถ้าเป็นค่าความไม่แน่นอนที่แสดงในรูปความเบี่ยงเบนมาตรฐาน หรือค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เป็นค่าความไม่แน่นอนที่แสดงที่ระดับความเชื่อมั่น 68 % ก็เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานอยู่แล้วนำไปใช้ได้เลย แต่ถ้าเป็นค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองที่แสดงที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ต้องหารด้วย 1.96 หรือ 2 ขึ้นอยู่กับว่าใบรับรองนั้นใช้ค่าใด

2.4.4 ตัวอย่างการคำนวณค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน

2.4.4.1 ตัวอย่างที่ 1

ใบรับรองของวัสดุอ้างอิงรับรอง ของธาตุ เหล็ก ระบุว่า $\text{Fe} = 1000 \pm 3 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ค่าความไม่แน่นอน $\pm 3 \text{ } \mu\text{g/mL}$ นี้ เป็นค่าความไม่แน่นอนที่รูปแบบการกระจายแบบสี่เหลี่ยม เนื่องจากไม่ได้ระบุระดับความเชื่อมั่น หรือรูปแบบการกระจาย การทำให้ค่าความไม่แน่นอนแบบนี้ให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ทำได้โดยหารค่าความไม่แน่นอนนั้นด้วย $\sqrt{3}$

$$\text{นั่นคือ ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน} = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1.732 \text{ } \mu\text{g/mL}$$

ค่า $1.732 \text{ } \mu\text{g/mL}$ นี้ เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่าความเข้มข้นของธาตุเหล็ก $1000 \text{ } \mu\text{g/mL}$

2.4.4.2 ตัวอย่างที่ 2

ใบรับรองของตัวทวนสอบกราฟมาตรฐานของ ธาตุทองแดง ระบุว่า $\text{Cu} = 0.036 \pm 0.002 \%$ ($k = 2$) ค่าความไม่แน่นอน $\pm 0.002 \%$ นี้ จัดเป็นค่าความไม่แน่นอนที่รูปแบบการกระจายแบบปกติ เนื่องจากระบุค่า k ซึ่งแสดงถึงระดับความเชื่อมั่น 95 % การทำให้ค่าความไม่แน่นอนแบบนี้ให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน ทำได้โดยหารค่าความไม่แน่นอนนั้นด้วย 2

$$\text{นั่นคือ ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน} = \frac{0.002}{2} = 0.001 \%$$

ค่า 0.001% นี้ เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่าความเข้มข้นของธาตุทองแดง 0.036%

เนื่องจากค่าความไม่แน่นอนจากตัวอย่างที่ 1 และ 2 เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานที่มีหน่วยแตกต่างกัน และเป็นค่าความไม่แน่นอนของปริมาณที่แตกต่างกัน กล่าวคือ เป็นค่าความไม่แน่นอนของค่าความเข้มข้นของธาตุเหล็ก $1000 \text{ } \mu\text{g/mL}$ และค่าความเข้มข้นของธาตุทองแดง 0.036% ตามลำดับ การที่จะนำค่าความไม่แน่นอนทั้งสองค่ามารวมกัน ต้องทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ก่อน โดยหารด้วยค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานในตัวอย่างที่ 1 ด้วย $1000 \text{ } \mu\text{g/mL}$ และหารด้วยค่าที่ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานนั้นติดมาในตัวอย่างที่ 2 ด้วย 0.036%

บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการ

3.1 ตัวอย่าง

ตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าที่จะนำมาทดสอบ ต้องเป็นแผ่นโลหะสีเงิน มีพื้นผิวเรียบแบน ไม่มีจุดหรือฟอง ขนาดกว้าง x ยาวไม่น้อยกว่า 1x1 ซม. และหนาไม่น้อยกว่า 0.08 มม.

3.2 วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี

3.2.1 วัสดุ

3.2.1.1 วัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Materials : CRMs) หมายเลข SS-6061 FY, WA-1000 AB, WA-3004 AB, WB-1000 AB, WB-3003 Y บริษัท Alcoa Specialty Metals ประเทศอังกฤษ และ WD-1000-M, SS-6201-G, WA-1199-AL บริษัท Alcoa SMD-Spectrochemical Standards ประเทศอังกฤษ

3.2.1.2 วัสดุอ้างอิง (Reference Materials : RMs) หมายเลข G3000 B1, G3000 B2, G3000 B3, G3000 B4, G05 H1 บริษัท MBH Analytical Limited ประเทศอังกฤษ และ 9438 บริษัท Pechiney ประเทศฝรั่งเศส

3.2.2 อุปกรณ์

3.2.2.1 เครื่องสปาร์กอีมิสชันสเปกโตรมิเตอร์ (Spark Emission Spectrometer) รุ่น DV 4 ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.2.2 เครื่องกลึง (Lathe) รุ่น JN 280 ประเทศสาธารณประชาชนจีน

3.2.2.3 เครื่องวัดอุณหภูมิและความชื้น (Temperature & Humidity Recorder) รุ่น DT 600 ประเทศออสเตรเลีย

3.2.2.4 เครื่องเก็บสารมาตรฐานไฟฟ้า (Electronic Dry Cabinet) รุ่น DRY-125 S ประเทศไต้หวัน

3.2.2.5 เครื่องดูดความชื้น (GE Dehumidifier) รุ่น AHNB 16 WAM ประเทศไทย

3.2.2.6 เดสิคเคเตอร์ (Desiccator)

เครื่องมือเหล่านี้ต้องมีการสอบเทียบ/ตรวจสอบสมรรถนะ และบำรุงรักษา ตามโปรแกรมที่กำหนด

3.3 สารเคมี

3.3.1 ก๊าซอาร์กอนความบริสุทธิ์ ไม่น้อยกว่า 99.997 %

3.4 วิธีดำเนินการ

3.4.1 การเลือกวิธีทดสอบ

กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 กองเคมี เป็นผู้วิเคราะห์ทดสอบแผ่นอะลูมิเนียมสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ เพื่อวัตถุประสงค์ในการประมูลซื้อขาย ตรวจรับ และจัดคุณภาพของอะลูมิเนียม การวิเคราะห์หาปริมาณซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีสและสังกะสี ในตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ ซึ่งต้องเป็นไปตาม มอก. 715-2530 นั้น ได้มีการศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณธาตุทั้ง 5 ชนิด ในตัวอย่างแผ่นป้ายทะเบียนรถ จำนวน 5 ตัวอย่าง โดยการเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี วิธีที่ 1 หาซิลิคอนโดยการตะกอน หาปริมาณเหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี โดยเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ วิธีที่ 2 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุทั้ง 5 ชนิดด้วยเครื่องสปร้ากอิมิสชันสเปกโตมิเตอร์ พบว่าวิธีทั้ง 2 ให้ค่าความแม่นยำไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และวิธีที่ 2 ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความเที่ยงสูงกว่าวิธีที่ 1 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้วิธีทั้ง 2 วิธี วิเคราะห์ก่อนโลหะอ้างอิงมาตรฐานหมายเลข 9436 พบว่า ค่าเฉลี่ยที่ได้จากวิธีทั้ง 2 วิธี เทียบกับค่าที่ได้จากใบรับรอง ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งเป็นการยืนยันว่าไม่มี systematic error เมื่อใช้วิธีวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี วิเคราะห์ตัวอย่างอะลูมิเนียม¹

การวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างแผ่นป้ายทะเบียนรถโดยใช้เครื่องสปร้ากอิมิสชันสเปกโตมิเตอร์ เป็นวิธีที่มีขั้นตอนในการทดสอบไม่ยุ่งยาก ใช้เวลาในการทดสอบน้อย และไม่ต้องใช้สารเคมี ซึ่งนอกจากจะวิเคราะห์ปริมาณธาตุทั้ง 5 ชนิดได้แล้ว หากต้องการหาปริมาณอะลูมิเนียม (ซึ่งหาได้จากการหักปริมาณธาตุอื่น ๆ ที่ปนอยู่ ออกจาก 100) ก็สามารถทำได้ เนื่องจากวิธีนี้สามารถวิเคราะห์ปริมาณธาตุทั้ง 5 ชนิดและธาตุเจือปนอื่น ๆ ได้ในเวลาเดียวกัน กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 จึงได้ใช้วิธีการทดสอบตัวอย่างดังกล่าวด้วยเครื่องสปร้ากอิมิสชันสเปกโตรมิเตอร์ โดยอาศัยมาตรฐานมอก. 715 - 2530 เป็นแนวทาง

3.4.2 สภาพแวดล้อมของห้องทดสอบ

จากคู่มือการใช้เครื่อง⁸ กำหนดให้ห้องทดลองต้องมีอุณหภูมิ 22 ± 2.8 °C และมีความชื้นสัมพัทธ์ไม่เกิน 60% ตรวจสอบอุณหภูมิและความชื้นของห้องทดสอบ โดยใช้เครื่องวัดอุณหภูมิและความชื้น ก่อนการทำการทดสอบทุกครั้ง

3.4.3 การเตรียมคาลิเบรนต์ สแตนดาร์ดแดนต์ และตัวอย่างทดสอบ

กลิ้งผิวหน้าคาลิเบรนต์ สแตนดาร์ดแดนต์ และตัวอย่างทดสอบ ด้วยเครื่องกลิ้ง ถ้ายังไม่ได้ทดสอบทันที ต้องเก็บคาลิเบรนต์ และสแตนดาร์ดแดนต์ไว้ในตู้เก็บสารมาตรฐานไฟฟ้า ส่วนตัวอย่างทดสอบให้เก็บไว้ใน เดชิเคเตอร์ แล้วทำการทดสอบภายใน 24 ชั่วโมง

3.4.4 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

3.4.4.1 การทดสอบความแม่นยำและความเที่ยง ทำโดยเลือกวัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุที่สนใจ ซึ่งเรียกว่า คาลิเบรนต์ที่มีความเข้มข้น 3 ช่วงคือ ช่วงต่ำ กลาง และสูงของกราฟมาตรฐานที่จะขอการรับรอง ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ธาตุ	คาลิเบรนต์(Calibrants)		
	ต่ำ(LCC)	กลาง(MCC)	สูง(HCC)
ซิลิคอน	WD-1000-M	G3000 B3	SS-6201-G
เหล็ก	WD-1000-M	WB-3003 Y	G3000 B4
ทองแดง	WB-1000 AB	WB-3003 Y	G3000 B1
แมงกานีส	WD-1000-M	WB-1000 AB	SS-6061 FY
สังกะสี	WD-1000-M	WB-1000 AB	G3000 B1

หมายเหตุ: LCC = Low Concentration Calibrant, MCC = Medium Concentration Calibrant และ

HCC = High Cconcentration Calibrant

3.4.4.2 การวิเคราะห์ทดสอบโดยใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์

ก. อุณหภูมิเป็นเวลาอย่างน้อย 4 ชั่วโมง

ข. โปรไฟล์หลอดปรอท เพื่อตั้งความเที่ยงตรงของช่องแสงที่จะเข้าสู่สไลด์ตัวที่ 2 ให้ได้ค่าศูนย์กลาง

ค. สแตนด์บายด้วย การสเปกโตรมิเตอร์สแตนด์บาย หมายเลข WA-1000 AB, WD-1000-M, WA-1199-AL, WB-3003 Y, WB-1000 AB, SS-6201-G, 9438, SS-6061 FY และ G3000 B2 ตามลำดับ โดยวางตัวสแตนด์บายลงบนฐานรองรับภายในเครื่อง ปลั๊กกระแสไฟฟ้าเพื่อกระตุ้นอะตอมของธาตุที่อยู่ในก้อนโลหะ อะตอมจะปล่อย (emit) พลังงานออกมาในรูปของพลังงานแสง เครื่องจะตรวจจับพลังงานแสงที่ถูกปล่อยออกมานี้ด้วยหลอดโฟโตมัลติไฟเออร์ และเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นค่าทางไฟฟ้าที่สามารถอ่านค่าออกมาเป็นตัวเลขที่แสดงความเข้มแสง ซึ่งจะแปรตามปริมาณธาตุที่มีอยู่

ง. สเปกโตรมิเตอร์ทดสอบ เครื่องจะประมวลผล โดยเปรียบเทียบค่าความเข้มแสงกับกราฟมาตรฐานที่ถูกสร้างไว้ในเครื่อง และแสดงผลที่จอคอมพิวเตอร์

(ตัวอย่าง หมายถึงถึง ตัวทวนสอบกราฟมาตรฐาน และตัวอย่างควบคุมด้วย)

หมายเหตุ : วัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียม ที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน และกราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี แสดงในภาคผนวก 1

3.4.4.3 สปาร์กคาลิเบรนต์ในตารางที่ 2 ก่อนละ 11 ครั้ง ตัดค่าแรกทิ้ง เพื่อให้แน่ใจว่าระบบอิมิตัวไปด้วยก๊าซอาร์กอน ในกรณีที่พบว่าผลการสปาร์กมีค่า internal standard count ผิดปกติ หรือมีการสปาร์กที่ไม่สมบูรณ์ กล่าวคือ มีลักษณะเป็นวงสีเงินมากกว่าวงสีดำรอบ ๆ พื้นที่ที่ถูกสปาร์ก ก็ตัดค่านั้นทิ้งแล้วสปาร์กใหม่

3.4.4.4 เครื่องจะคำนวณค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุจากการสปาร์ก 10 ครั้งให้ แล้วแสดงผลทางจอคอมพิวเตอร์

3.4.4.5 เกณฑ์การยอมรับ

ก. ความแม่นยำ ซึ่งเป็นค่าที่ใช้พิจารณาความใกล้เคียงของผลการวิเคราะห์ทดสอบกับค่าจริง พิจารณาเป็น 2 กรณี

(1) ในกรณีที่ใบรับรองของคาลิเบรนต์ กำหนดค่าความไม่แน่นอนไว้ ค่าเฉลี่ยของธาตุที่สนใจต้องอยู่ในช่วงการรับรอง (ค่าจากใบรับรอง $\pm$ ค่าความไม่แน่นอน, $x \pm U$)

(2) ในกรณีที่ใบรับรองของคาลิเบรนต์ ไม่ได้กำหนดค่าความไม่แน่นอนไว้ %ความแม่นยำสัมพัทธ์ของค่าเฉลี่ยของธาตุที่สนใจต้องอยู่ในช่วงความแม่นยำสัมพัทธ์ (relative accuracy) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทดสอบกับค่าจริง กล่าวคืออยู่ระหว่าง $100 \pm 20\%$

$$\text{ความแม่นยำสัมพัทธ์, \%} = \frac{\text{ค่าจากการทดลอง}}{\text{ค่าจากใบรับรอง}} \times 100$$

%ความแม่นยำสัมพัทธ์ เมื่อดำเนินการเป็นความเข้มข้นแล้ว สามารถพิจารณาในรูปของช่วงความแม่นยำได้เช่นกัน

ค่าจากใบรับรอง ช่วงความแม่นยำ และช่วงรับรองของคาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าจากใบรับรอง ช่วงความแม่นยำ และ ช่วงรับรองของคาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ธาตุ	หมายเลขสารอ้างอิงมาตรฐาน	ค่าจากใบรับรอง, %	ช่วงความแม่นยำ, %		ช่วงรับรอง, %	
			ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด	ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด
ซิลิคอน	WD-1000-M (ต่ำ)	0.0035	0.0028	0.0042	-	-
	G3000 B3 (กลาง)	0.27	-	-	0.262	0.278
	SS-6201-G (สูง)	0.76	0.608	0.912	-	-
เหล็ก	WD-1000-M (ต่ำ)	0.004	0.0032	0.0048	-	-
	WB-3003 Y (กลาง)	0.31	-	-	0.30	0.32
	G3000 B4 (สูง)	0.88	-	-	0.849	0.911
ทองแดง	WB-1000 AB(ต่ำ)	0.036	-	-	0.034	0.038
	WB-3003Y(กลาง)	0.20	-	-	0.192	0.208
	G3000 B1 (สูง)	0.24	-	-	0.232	0.248
แมงกานีส	WD-1000-M(ต่ำ)	0.004	0.0032	0.0048	-	-
	WB-1000 AB(กลาง)	0.036	-	-	0.034	0.038
	SS-6061 FY (สูง)	0.051	-	-	0.048	0.054
สังกะสี	WD-1000-M (ต่ำ)	0.004	0.0032	0.0048	-	-
	WB-1000 AB (กลาง)	0.040	-	-	0.038	0.042
	G3000 B1 (สูง)	0.09	-	-	0.085	0.095

หมายเหตุ: 1. ช่วงความแม่นยำ หมายถึง ช่วงความเข้มข้นของธาตุที่มีค่าอยู่ระหว่าง ค่าจากใบรับรอง ± 20 %ของค่าจากใบรับรอง

2. ช่วงรับรอง หมายถึง ช่วงค่าความเข้มข้นของธาตุที่มีค่าอยู่ระหว่าง ค่าจากใบรับรอง $\pm$ ค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรอง

ข. ความเที่ยง ซึ่งแสดงถึงความสามารถของการทำซ้ำหลาย ๆ ครั้ง พิจารณาจากค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของธาตุที่สนใจ ซึ่งต้องไม่เกิน ค่าที่แสดงในตารางที่ 4 ตารางที่ 4 เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ช่วงความเข้มข้น, %	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD), %
น้อยกว่า 0.005	15.0
0.005 – 0.0099	10.0
0.01 - 0.1	5.0
มากกว่า 0.1	3.0

3.4.5 การทวนสอบกราฟมาตรฐาน

3.4.5.1 สปรักสารมาตรฐานอ้างอิงมาตรฐานรับรองหมายเลข WB-1000AB ซึ่งจะเรียกว่า ตัวทวนสอบ เพื่อทวนสอบกราฟมาตรฐานแต่ละครั้ง โดยสปรัก 4 ครั้ง แล้วตัดค่าแรกทิ้ง เพื่อให้แน่ใจว่าระบบอิมิตัวไปด้วยก๊าซอาร์กอน ในกรณีพบว่าผลการสปรักมีค่า internal standard count ผิดปกติ หรือมีการสปรักที่ไม่สมบูรณ์ กล่าวคือมีลักษณะเป็นวงสีเงินมากกว่าวงสีดำรอบ ๆ พื้นที่ที่ถูกสปรัก ก็ตัดค่านั้นทิ้ง แล้วสปรักใหม่

3.4.5.2 เครื่องจะคำนวณค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุจาก การสปรัก 3 ครั้ง แล้วแสดงผลที่จอคอมพิวเตอร์

3.4.5.3 เกณฑ์การยอมรับ

ก. ความแม่นยำ ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบของธาตุที่สนใจทั้ง 5 ชนิด ต้องอยู่ในช่วงรับรองจากใบรับรองของตัวทวนสอบ ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ช่วงรับรองของวัสดุอ้างอิงรับรองหมายเลข WB-1000AB

ธาตุ	ช่วงรับรอง, %	
	ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด
ซิลิคอน	0.093	0.103
เหล็ก	0.095	0.105
ทองแดง	0.034	0.038
แมงกานีส	0.034	0.038
สังกะสี	0.038	0.042

หมายเหตุ ช่วงรับรอง หมายถึง ช่วงค่าความเข้มข้นของธาตุที่มีค่าอยู่ระหว่างค่าจากใบรับรอง $\pm$ ค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรอง

ข. ความเที่ยง พิจารณาจากค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุทั้ง 5 ชนิดต้องไม่เกินค่าในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุทั้ง 5 ชนิด ที่ใช้ในการทวนสอบกราฟมาตรฐาน

ช่วงความเข้มข้น, %	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(RSD), %
0.01 - 0.1	5.0
มากกว่า 0.1	3.0

3.4.6 การควบคุมคุณภาพภายใน

ในการทดสอบเพื่อให้ได้ผลการทดสอบที่น่าเชื่อถือ ต้องมีการควบคุมคุณภาพภายใน

3.4.6.1 ความเที่ยงของเครื่องมือ (Repeatability of the instrument)¹⁰

ก. สแตนดาร์ดไค ด้วยการสปาร์กด้วยสแตนดาร์ดแดนต์ ต่อไปนี้ WA-1000 AB, WD-1000-M, WA-1199-AL, WB-3003 Y, WB-1000 AB, SS-6201-G, 9438, SS-6061 FY และ G3000 B2 ตามลำดับ ก่อนละ 4 ครั้ง แล้วตัดค่าแรกทิ้ง เพื่อให้แน่ใจว่าระบบอิมิตัวไปด้วยก๊าซอาร์กอน ในกรณีที่พบว่าผลการสปาร์กมีค่า internal standard count ผิดปกติ หรือมีการสปาร์กที่ไม่สมบูรณ์ กล่าวคือมีลักษณะเป็นวงสีเงินมากกว่าวงสีดาร์กอบ ๆ พื้นที่ที่ถูกสปาร์ก ก็ตัดค่านั้นทิ้ง แล้วสปาร์กใหม่

ข. เครื่องจะคำนวณค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่าความเข้มแสงจากการ สปาร์ก 3 ครั้ง แล้วแสดงผลที่จอคอมพิวเตอร์

ค. เกณฑ์การยอมรับ

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่าความเข้มแสงของสแตนดาร์ดแดนต์ ต้องไม่เกิน 2 %

3.4.6.2 ผลจากการทวนสอบกราฟมาตรฐานที่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ จัดเป็นการควบคุมคุณภาพภายในอย่างหนึ่ง แต่ในกรณีนี้ ตัวทวนสอบทำหน้าที่เป็นตัวอย่างควบคุม (Quality control sample)

3.4.6.3 การวิเคราะห์ซ้ำ

ก. วิเคราะห์ตัวอย่างทดสอบ ทุกตัวอย่าง ตัวอย่างละ 4 ครั้ง แล้วตัดค่าแรกทิ้ง เพื่อให้แน่ใจว่าระบบอิมิตัวไปด้วยก๊าซอาร์กอน ในกรณีที่พบว่าผลการสปาร์กมีค่า internal standard count ผิดปกติ หรือมีการสปาร์กที่ไม่สมบูรณ์ กล่าวคือมีลักษณะเป็นวงสีเงินมากกว่าวงสีดาร์กอบ ๆ พื้นที่ที่ถูกสปาร์ก ก็ตัดค่านั้นทิ้ง แล้วสปาร์กใหม่

ข. เครื่องจะคำนวณค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุจากการสปาร์ก 3 ครั้ง

ค. เกณฑ์การยอมรับ

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทุกธาตุที่สนใจต้องไม่เกินค่าในตารางที่ 7 ตารางที่ 7 เกณฑ์การยอมรับค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทุกธาตุที่สนใจ ในการวิเคราะห์ซ้ำ

ช่วงความเข้มข้น, %	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(RSD), %
น้อยกว่า 0.005	15.0
0.005 – 0.0099	10.0
0.01 - 0.1	5.0
มากกว่า 0.1	3.0

หมายเหตุ การกำหนดเกณฑ์การยอมรับ กำหนดจากข้อมูลที่ห้องปฏิบัติการ ปฏิบัติได้จริง และจากข้อมูลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

3.4.7 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

ขั้นตอนการประเมินค่าความไม่แน่นอนมีดังนี้

3.4.7.1 กำหนดสิ่งที่ต้องการวัด

สมการของกราฟมาตรฐานที่เรียกว่า สมการเส้นถดถอย (regression line) ของการทดสอบนี้ มีรูปทั่วไปเป็น

$$\% \text{ concentration} = B(IR)^2 + C(IR) + D$$

เมื่อ B, C and D คือ ค่าคงที่ (fitted constants)

และ IR คือ ค่าอัตราส่วนความเข้มแสงของเส้นสเปกตรัมของธาตุนั้นต่อความเข้มแสงของเส้นสเปกตรัมของธาตุที่เป็นแมทริกซ์ของตัวอย่างซึ่งทำหน้าที่เป็น internal standard ในที่นี้คือ ธาตุอะลูมิเนียม

3.4.7.2 หาแหล่งความไม่แน่นอน แหล่งความไม่แน่นอนที่สำคัญ ได้แก่

- ก. การทำซ้ำ (Repeatability; U_r) ซึ่งจัดเป็นค่าความไม่แน่นอน Type A
- ข. การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของของตัวคาลิเบรนต์; U_{cen}
- ค. การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟ

มาตรฐาน; U_{cal}

ข้อ ข. และ ค. จัดเป็นค่าความไม่แน่นอน Type B

3.4.7.3 การหาปริมาณความไม่แน่นอนของแต่ละองค์ประกอบ

นำทุก ๆ องค์ประกอบของความไม่แน่นอน ที่คาดว่าจะมีผลอย่างมีนัยสำคัญ ต่อผลการทดสอบมาหาค่า โดยทำเป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานก่อน

ก. การทำซ้ำ (U_r)

การหาค่าความไม่แน่นอนค่านี้หาได้จากค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย (standard error or standard deviation of mean) ในการทดสอบกำหนดให้แต่ละตัวอย่างทำซ้ำ 3 ซ้ำ ซึ่งเครื่องจะคำนวณค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานให้ สามารถคำนวณค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ยได้จาก

$$\text{ดังนั้น } U_r = \frac{\text{ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน}}{\sqrt{3}}$$

ข. การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ (U_{cen})

ในการหาปริมาณธาตุโดยใช้กราฟมาตรฐานนั้น ค่าความเข้มข้นของธาตุเหล่านี้ได้จากการอินเทอร์โพลเลต (interpolation) จากกราฟมาตรฐาน โดยเครื่องจะวัดค่าการตอบสนองของสัญญาณแล้วเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน ปกติผลการทดสอบจะอยู่ระหว่างค่าความเข้มข้นของคาลิเบรนต์ที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน 2 จุด การประเมินค่าความไม่แน่นอนในกรณีนี้ให้พิจารณาจากค่าความไม่แน่นอนของคาลิเบรนต์ทั้ง 2 ก้อนนั้น โดยพิจารณาว่าค่าความไม่แน่นอนของคาลิเบรนต์ก้อนใด มีค่ามากกว่าก็ให้นำค่านั้นมาใช้ แต่ถ้าใบรับรองของคาลิเบรนต์ทั้ง 2 ก้อน ไม่ได้แสดงมีค่าความไม่แน่นอนไว้ ก็ให้นำค่าความไม่แน่นอนของคาลิเบรนต์ตัวต่อมาไปใช้ ค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองแสดงที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($k=2$) การทำให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน (Standard uncertainty) ต้องหารด้วย 2

ค. การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐาน; U_{cal}

ค่าความไม่แน่นอนแหล่งนี้สามารถประเมินได้จาก ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของระยะห่างระหว่างจุดและเส้นกราฟมาตรฐานในแนวตั้ง (the standard deviation of the vertical distances of the points from the line or standard deviation of residue) ซึ่งคำนวณจาก

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

เมื่อ $S_{y/x}$ คือค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของระยะห่างระหว่างจุดและเส้นกราฟมาตรฐานในแนวตั้ง

และ y_i = ค่าความเข้มข้นของธาตุจากใบรับรอง
 $\hat{y}_i$ = ค่าความเข้มข้นของธาตุที่ได้จากการคำนวณจากสมการเส้นถดถอย

หรือ $y_i - \hat{y}_i$ = ระยะห่างระหว่างจุดและเส้นกราฟมาตรฐานในแนวดิ่ง
(y- residue)

n = จำนวนครั้งในการวัดเพื่อให้ได้กราฟมาตรฐาน

ค่า $S_{y/x}$ นำมาใช้เป็น U_{cal} ในการคำนวณค่าความไม่แน่นอนนี้ของธาตุแต่ละชนิด (ดูภาคผนวก 3)

3.4.7.4 คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม

ค่าความไม่แน่นอนในข้อ 3.7.4.3 เป็นค่าความไม่แน่นอนของปริมาณเดียวกัน และมีหน่วยเดียวกัน คือ เป็นความไม่แน่นอนของความเข้มข้นของธาตุนั้น ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ทดสอบ และ เป็นค่าความไม่แน่นอนเหล่านี้ได้มีการทำให้เป็นความไม่แน่นอนมาตรฐานแล้ว จึงสามารถนำมารวมกันได้ โดยใช้สมการ

$$u_c = \sqrt{u_r^2 + u_{cert}^2 + u_{cal}^2}$$

เมื่อ u_c คือ ค่าความไม่แน่นอนรวม

3.7.4.5 คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย

ก. คำนวณค่า effective degree of freedom, V_{eff} , จากสมการ

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\frac{u_r^4}{2} + \frac{u_{cert}^4}{\infty} + \frac{u_{cal}^4}{\infty}} = \frac{2u_c^4}{u_r^4}$$

ข. นำค่า V_{eff} ที่คำนวณได้ไปเปิดตาราง t-distribution table ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เพื่อหาค่า t ค่า t ที่ได้นี้ คือ ค่าโคเวอริเอตแฟคเตอร์, k

ค. คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายจากสมการ

$$U = ku_c$$

3.4.8 รายงานผลการทดสอบ

กำหนดรูปแบบการรายงานผลการทดสอบ ตามความเข้มข้นของธาตุที่ทดสอบ

บทที่ 4

ผลการดำเนินงาน

4.1 สภาวะแวดล้อมของห้องทดสอบ

ก่อนทำระบบคุณภาพมีการควบคุมอุณหภูมิ และความชื้นโดยใช้เครื่องปรับอากาศ แต่ไม่มีเครื่องมือในการวัดอุณหภูมิ และความชื้น หลังทำระบบคุณภาพมีการจัดหาเครื่องวัดอุณหภูมิและความชื้นเพื่อควบคุมให้ได้ตามเกณฑ์กำหนดของการใช้เครื่องมือ หากอุณหภูมิเกินเกณฑ์กำหนด ต้องปรับอุณหภูมิของเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และหากความชื้นเกินกำหนด เปิดเครื่องดูดความชื้น

4.2 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ตารางที่ 8 ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ธาตุ	ช่วงความเข้มข้นของกราฟมาตรฐาน	หมายเลขสารมาตรฐาน	ค่าเฉลี่ย,%	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์,%
ซิลิคอน	ต่ำ	WD-1000 -M	0.0037	3.4
	กลาง	G3003 B3	0.2676	0.8
	สูง	SS-6201-G	0.7534	0.6
เหล็ก	ต่ำ	WD-1000 -M	0.0044	1.7
	กลาง	WB-3003 Y	0.3090	1.0
	สูง	G3003 B4	0.8854	1.6
ทองแดง	ต่ำ	WB-1000 AB	0.0361	0.6
	กลาง	WB-3003 Y	0.1948	0.8
	สูง	G3000 B1	0.2427	1.1
แมงกานีส	ต่ำ	WD-1000-M	0.0040	3.1
	กลาง	WB-1000 AB	0.0352	1.0
	สูง	SS-6061 FY	0.0513	1.3
สังกะสี	ต่ำ	WD-1000-M	0.0041	6.7
	กลาง	WB-1000 AB	0.0380	1.0
	สูง	G3000 B1	0.0888	1.1

หมายเหตุ ข้อมูลดิบในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบอยู่ในภาคผนวก 2

ตารางที่ 9 ความแม่นยำสัมพัทธ์ ของคาลิเบรนต์ที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ธาตุ	หมายเลข วัสดุอ้างอิง	ค่าจากใบรับรอง	ค่าจากการทดสอบ	ความแม่นยำสัมพัทธ์, %
ซิลิคอน	WD-1000-M (ต่ำ)	0.0035	0.0037	105.71
	G3000 B3 (กลาง)	0.27	0.2676	99.11
	SS-6201-G (สูง)	0.76	0.7534	99.13
เหล็ก	WD-1000-M (ต่ำ)	0.004	0.0044	110.00
	WB-3003 Y (กลาง)	0.31	0.3090	99.68
	G3000 B4 (สูง)	0.88	0.8854	100.61
ทองแดง	WB-1000 AB(ต่ำ)	0.036	0.0361	100.28
	WB-3003Y(กลาง)	0.20	0.1948	97.40
	G3000 B1 (สูง)	0.24	0.2427	101.13
แมงกานีส	WD-1000-M(ต่ำ)	0.004	0.0040	100.00
	WB-1000 AB(กลาง)	0.036	0.0352	97.78
	SS-6061 FY (สูง)	0.051	0.0513	100.59
สังกะสี	WD-1000-M (ต่ำ)	0.004	0.0041	102.50
	WB-1000 AB (กลาง)	0.040	0.0380	95.00
	G3000 B1 (สูง)	0.09	0.0888	98.67

4.3 การทวนสอบกราฟมาตรฐาน

ก่อนการทำระบบคุณภาพ มีการทวนสอบกราฟมาตรฐานโดยใช้วัสดุอ้างอิงหมายเลข G3000 B4 ซึ่งเป็นวัสดุอ้างอิง เกณฑ์การยอมรับขึ้นอยู่กับวิจารณ์ของผูวิเคราะห์ทดสอบ แต่หลังจากทำระบบคุณภาพแล้ว เลือกใช้วัสดุอ้างอิงรับรองหมายเลข WB-1000 AB เนื่องจากเป็นสารมาตรฐานที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับตัวอย่างทดสอบเป็นตัวแทนทดสอบ และมีการกำหนดเกณฑ์การยอมรับในเรื่องความแม่นยำและความเที่ยง ดังตารางที่ 5 และ 6 ตามลำดับ หากผลการทดสอบไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ ต้องตรวจสอบว่าเครื่องมีความผิดปกติหรือไม่ แล้วสปรักตัวทวนสอบใหม่อีกครั้ง หากผลการทดสอบยังไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับอีก ต้องทำการสแตนด์ดาร์ดใหม่

4.4 การควบคุมคุณภาพภายใน

ก่อนทำระบบคุณภาพมีเพียงการทวนสอบกราฟมาตรฐาน แต่หลังทำระบบคุณภาพแล้ว มีการพิจารณาทั้งความแม่นยำและความเที่ยง ในการทดสอบวัสดุอ้างอิงที่ใช้เป็นตัวอย่างควบคุม และตัวทวนสอบกราฟมาตรฐาน และมีการทดสอบตัวอย่างทดสอบซ้ำ 3 ซ้ำทุกตัวอย่าง

4.5 การประเมินค่าความไม่แน่นอน

ตัวอย่างการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของตัวอย่างทดสอบ หมายเลขปฏิบัติการ XA. 342 ผลการทดสอบเป็นดังนี้

ตารางที่ 10 ผลการทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ

ธาตุ	ผลการทดสอบ	
	ค่าเฉลี่ย	ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ซิลิคอน,%	0.13	0.0010
เหล็ก,%	0.65	0.0026
ทองแดง,%	0.071	0.0004
แมงกานีส,%	0.005	0.0004
สังกะสี,%	0.004	0.0001

ตัวอย่างการคำนวณค่าความไม่แน่นอนนี้จะขอยกตัวอย่างการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของธาตุซิลิคอน

4.5.1 กำหนดสิ่งที่ต้องการวัด

สมการเส้นถดถอย ของธาตุทั้ง 5 ชนิด คือ

4.5.1.1 ธาตุซิลิคอน

$$\% \text{ Silicon} = 2.486 \times 10^{-11} (\text{IR})^2 + 1.377 \times 10^{-5} (\text{IR}) - 6.974 \times 10^{-3}$$

4.5.1.2 ธาตุเหล็ก

$$\% \text{ Iron} = 6.801 \times 10^{-10} (\text{IR})^2 + 3.807 \times 10^{-5} (\text{IR}) - 7.702 \times 10^{-3}$$

4.5.1.3 ธาตุทองแดง

$$\% \text{ Copper} = 1.667 \times 10^{-9} (\text{IR})^2 + 2.428 \times 10^{-5} (\text{IR}) + 6.444 \times 10^{-3}$$

4.5.1.4 ธาตุแมงกานีส

$$\% \text{ Manganese} = 4.073 \times 10^{-9} (\text{IR})^2 + 4.974 \times 10^{-5} (\text{IR}) - 6.613 \times 10^{-3}$$

4.5.1.5 ธาตุสังกะสี

$$\% \text{ Zinc} = -4.234 \times 10^{-9} (\text{IR})^2 + 6.192 \times 10^{-5} (\text{IR}) - 2.272 \times 10^{-2}$$

เมื่อ IR คือ ค่าอัตราส่วนความเข้มแสงของเส้นสเปกตรัมของธาตุนั้นต่อความเข้มแสงของเส้นสเปกตรัมของธาตุที่เป็นแมทริกซ์ของตัวอย่าง ซึ่งในที่นี้คือ ธาตุอะลูมิเนียม

4.5.2 หาแหล่งความไม่แน่นอน แหล่งความไม่แน่นอนที่สำคัญ ได้แก่

4.5.2.1 การทำซ้ำ (Repeatability; U_r)

4.5.2.2 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของของตัวคาลิเบรนต์; U_{cert}

4.5.2.3 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐาน; U_{cal}

4.5.3 การหาปริมาณความไม่แน่นอนของแต่ละองค์ประกอบ

นำทุก ๆ องค์ประกอบของความไม่แน่นอน ที่คาดว่าจะมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อผลการ ทดสอบมา หาค่า โดยทำเป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานก่อน

4.5.3.1 การทำซ้ำ (Repeatability; U_r)

การหาค่าความไม่แน่นอนค่านี้หาได้จากค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย ในการทดสอบกำหนดให้แต่ละตัวอย่างทำซ้ำ 3 ซ้ำ ซึ่งเครื่องจะคำนวณค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานให้ คำนวณค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย

ตารางที่ 11 ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ยของธาตุทั้ง 5 ชนิด

ธาตุ	$U_r = \frac{\text{ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน}}{\sqrt{3}}$
ซิลิคอน,%	0.000600444
เหล็ก,%	0.001501111
ทองแดง,%	0.000245951
แมงกานีส,%	0.000251147
สังกะสี,%	0.000083844

4.5.3.2 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของของตัวคาลิเบรนต์; U_{cert}

การประเมินค่าความไม่แน่นอนในกรณีนี้ ให้พิจารณาว่าค่าความไม่แน่นอนของคาลิเบรนต์ก่อนใด มีค่ามากกว่าก็ให้นำค่านั้นมาใช้ แต่ถ้าใบรับรองของคาลิเบรนต์ก่อนใดก่อนหนึ่ง หรือทั้ง 2 ก่อน ไม่ได้แสดงมีค่าความไม่แน่นอนไว้ ก็ให้นำค่าความไม่แน่นอนของคาลิเบรนต์ตัวที่อยู่ถัดออกมาไปใช้ (ดูภาคผนวก 3)

ผลการทดสอบมีปริมาณซิลิคอน เท่ากับ 0.13 % ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าความเข้มข้นของคาลิแบรนต์ที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน 2 จุด คือ 0.1000 (สารมาตรฐานหมายเลข WA – 1000 AB ซึ่งใบรับรองไม่ได้กำหนดค่าความไม่แน่นอนให้) กับ 0.1500 (สารมาตรฐานหมายเลข WB – 3003 Y มีค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน เท่ากับ 0.003)

$$\text{ดังนั้น } U_{\text{cert}} = 0.01$$

ในกรณีของธาตุอื่น ๆ สามารถหาค่า U_{cert} ได้ในทำนองเดียวกัน

ตารางที่ 12 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากใบรับรองของของตัวคาลิแบรนต์; U_{cert}

ธาตุ	ค่าเฉลี่ย, %	ตัวคาลิแบรนต์			U_{cert}
		หมายเลข	ความเข้มข้น	ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน	
ซิลิคอน	0.13	WA – 1000 AB	0.1000	-	0.003
		WB – 3003 Y	0.1500	0.003	
เหล็ก	0.65	WA 3004 AB	0.6000	0.01	0.0155
		G3000 B4	0.8800	0.0155	
ทองแดง	0.071	WB-1000AB	0.036	0.001	0.0025
		G3000 B4	0.1000	0.0025	
แมงกานีส	0.005	WD-1000-M	0.004	-	0.0005
		WA-1000 AB	0.0100	0.0005	
สังกะสี	0.004	WD-1000-M	0.004	-	0.0
		G3000 B2	0.0200	0.0	

4.5.3.3 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐาน

ฐาน; U_{cal}

ตารางที่ 13 ค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐาน; U_{cal}

ธาตุ	U_{cal}
ซิลิคอน	0.00322267
เหล็ก	0.003065
ทองแดง	0.00161768
แมงกานีส	0.00011726
สังกะสี	0.00031623

หมายเหตุ การคำนวณค่าความไม่แน่นอนจากการความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานอยู่ในภาคผนวก 3

4.5.4 การรวมค่าความไม่แน่นอน

ตารางที่ 14 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม

ธาตุ	U_r	U_{cert}	U_{cal}	$U_c = \sqrt{U_r^2 + U_{cert}^2 + U_{cal}^2}$
ซิลิคอน	0.000600444	0.00322	0.00322267	0.004441726
เหล็ก	0.001501111	0.00306	0.003065	0.015870316
ทองแดง	0.000245951	0.00162	0.00161768	0.002989129
แมงกานีส	0.000251147	0.00012	0.00011726	0.000572254
สังกะสี	0.000083844	0.00032	0.00031623	0.000330624

4.5.5 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย

ในขั้นตอนนี้จะบอกถึง ระดับความเชื่อมั่นที่ผลการทดสอบควรจะอยู่ ค่าความไม่แน่นอนขยายได้มาจาก การคูณค่าความไม่แน่นอนรวมด้วย ค่าโคเวอเรตแฟคเตอร์ (k)

4.5.5.1 คำนวณค่า effective degree of freedom, V_{eff} ,

4.5.5.2 นำค่า V_{eff} ไปเปิดตาราง t-distribution ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ดูภาคผนวก 4)

4.5.5.3 คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย

ตารางที่ 15 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย

ธาตุ	V_{Ai}	V_{Bi}	V_{eff}	k	$U = ku_c$
ซิลิคอน	2	∞	5988.890305	1.96	0.009
เหล็ก	2	∞	24987.4203	1.96	0.031
ทองแดง	2	∞	43632.76383	1.96	0.006
แมงกานีส	2	∞	53.91030376	1.96	0.0011
สังกะสี	2	∞	1000.433471	1.96	0.0006

4.5.6 การรายงานผลการทดสอบ

ซิลิคอน,%	0.13 ± 0.009	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เหล็ก,%	0.65 ± 0.031	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
ทองแดง,%	0.071 ± 0.006	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
แมงกานีส,%	0.005 ± 0.0011	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
สังกะสี,%	0.004 ± 0.0006	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

4.6 จัดทำเอกสารขั้นตอนการดำเนินงาน

นำผลการดำเนินงานที่ได้ทั้งหมดไปจัดทำเป็นเอกสารระบบคุณภาพเพื่อขอการรับรอง เรื่อง
Determination of manganese, copper, iron, silicon and zinc in aluminium alloy No 1100 by spark
emission spectrometer ดังแสดงในภาคผนวก 5

บทที่ 5 วิจารณ์ผล

5.1 การเก็บตัวอย่าง

เนื่องจากตัวอย่างทดสอบเป็นอะลูมิเนียม ซึ่งเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ จะกลายเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง ๆ เคลือบผิวตัวอย่างอยู่ การสปาร์กตัวอย่างที่มีฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์อยู่ จะทำให้ ผลการวิเคราะห์ทดสอบผิดพลาด เมื่อกลึงตัวอย่างแล้วควรวิเคราะห์ภายใน 24 ชั่วโมง ถึงแม้ว่าจะเก็บตัวอย่างไว้ในเดซิเคเตอร์ก็ตาม ตัวอย่างก็อาจกลายเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ได้ ถ้าเก็บไว้นานเกินไป

5.2 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

5.2.1 การตรวจสอบความแม่นยำของวิธีทดสอบสามารถทำได้ 2 แบบ คือ

5.2.1.1 พิจารณาค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบอยู่ในช่วงรับรองหรือไม่

5.2.1.2 พิจารณาค่า %ความแม่นยำสัมพัทธ์ อยู่ในช่วง 100 ± 20 % หรือ ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบอยู่ในช่วงความแม่นยำ หรือไม่

ในกรณีที่ใบรับรองของวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรอง กำหนดค่าความไม่แน่นอนสามารถพิจารณาความแม่นยำได้จากทั้งข้อ 5.2.1.1 และ 5.2.1.2 แต่ในกรณีที่ใบรับรองของวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรอง ไม่ได้กำหนดค่าความไม่แน่นอน พิจารณาความแม่นยำได้จาก ข้อ 5.2.1.2

5.2.2 การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีทดสอบ พิจารณาจากค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของธาตุ ทั้ง 5 ชนิด

5.2.3 จากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ โดยใช้คาลิเบรนต์ที่มีความเข้มข้นของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี 3 ช่วงความเข้มข้นของธาตุทั้ง 5 ชนิด พบว่า ค่าความแม่นยำและความเที่ยงของความเข้มข้นทั้ง 3 ช่วงของธาตุทั้ง 5 ชนิด อยู่ในเกณฑ์การยอมรับ ช่วงความเข้มข้นนี้เรียกว่าช่วงใช้งาน (working range) นั่นคือ ถือได้ว่า ได้พิสูจน์ช่วงใช้งานแล้ว

ขอขยายความเข้มข้นของธาตุที่จะขอการรับรองทั้ง 5 ธาตุ จึงเป็น

ซิลิคอน, %	0.0035 - 0.76
เหล็ก, %	0.004 - 0.88
สังกะสี, %	0.004 - 0.09
แมงกานีส, %	0.004 - 0.051
ทองแดง, %	0.036 - 0.24

5.2.4 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องศึกษาผลกระทบของเมทริกซ์ เนื่องจากสารมาตรฐานที่ใช้มีเมทริกซ์เดียวกันกับตัวอย่าง

5.2.5 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องหาขีดจำกัดต่ำสุด(Limit of Detection) ของวิธีเนื่องจากขอบข่ายการรับรองอยู่สูงกว่าขีดจำกัดต่ำสุดมาก แต่สามารถกล่าวได้ว่าขีดจำกัดที่สามารถตรวจสอบได้ (Limit of Quantitative) ของธาตุทั้ง 5 ชนิดในการทดสอบด้วยวิธีนี้ คือ ค่าความเข้มข้นต่ำสุดของขอบข่ายที่จะขอการรับรอง

5.3 การทวนสอบกราฟมาตรฐาน และการควบคุมคุณภาพภายใน

การทวนสอบกราฟมาตรฐาน และการควบคุมคุณภาพภายใน ทำให้ผู้วิเคราะห์ทดสอบมีความมั่นใจในผลการทดสอบว่ามีความแม่นยำ ความเที่ยงและน่าเชื่อถือ อย่างไรก็ตามผู้วิเคราะห์ทดสอบต้อง

5.3.1 ต้องทำการสแตนด์ดาร์ดไคทุกครั้งก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างต่าง ๆ

5.3.2 พิจารณาความแม่นยำ และความเที่ยงในการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง ที่ใช้เป็นตัวอย่างควบคุม และตัวทวนสอบกราฟมาตรฐาน ผลการทดสอบต้องอยู่ในเกณฑ์การยอมรับทุก ๆ ครั้งที่ทดสอบจึงจะถือว่าผลการทดสอบตัวอย่างทดสอบมีความแม่นยำ ส่วนความเที่ยง พิจารณาได้จากการทำซ้ำของตัวอย่างทดสอบ ซึ่งผลการทดสอบต้องอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ

5.3.3 ควรสปรັกตัวทวนสอบหลังการสแตนด์ดาร์ดไค และสปรັกตัวอย่างควบคุมหลังการวิเคราะห์ตัวอย่างทุก ๆ 10 ตัวอย่าง

5.3.4 ถ้าผลการทดสอบตัวทวนสอบหรือตัวอย่างควบคุม ซึ่งในที่นี่คือ WB – 1000 AB ไม่อยู่ในช่วงรับรองจากใบรับรอง ให้ตรวจสอบหาสาเหตุความผิดปกติของเครื่องมือ แล้วแก้ไข แล้วสปรັก WB – 1000 AB ใหม่อีกครั้ง

5.4 การประมาณค่าความไม่แน่นอน

มีการประมาณค่าความไม่แน่นอนตาม ISO/IEC 17025 โดยใช้ขั้นตอนตาม EURACHEM⁶

5.5 การรายงานผล

5.5.1 ผลการทดสอบ

จากขอบข่ายการขอการรับรอง ค่าความเข้มข้นของธาตุที่จะขอการรับรอง (ข้อ 5.2.3) มีค่าตั้งแต่ 0.0035 – 0.76 จึงกำหนดให้มีรูปแบบการรายงานผลการทดสอบ ในรูปเปอร์เซ็นต์ดังตาราง ที่ 16

ตารางที่ 16 จำนวนทศนิยมในการรายงานผลที่ช่วงความเข้มข้นต่าง ๆ

ช่วงความเข้มข้น, %	จำนวนทศนิยม
0.001 – 0.099	3
มากกว่า 0.099	2

5.5.2 การรายงานค่าความไม่แน่นอน

รายงานในกรณีที่ถูกคำร้องขอ โดยรายงานในรูปค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % ที่มีจำนวนทศนิยมมากกว่าจำนวนทศนิยมของผลการทดสอบหนึ่งตำแหน่ง

5.5.3 ก่อนการออกรายงานผลการทดสอบต้องมีการตรวจสอบผลการทดสอบโดยผู้ควบคุมงาน และผู้จัดการด้านวิชาการ

บทที่ 6

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

6.1 ความแม่นยำและความเที่ยงของผลการวิเคราะห์ทดสอบ มีมากขึ้น เนื่องจาก

6.1.1 มีการสอบเทียบและ / หรือตรวจสอบสมรรถนะ และบำรุงรักษาเครื่องมือ ตามระยะเวลาที่กำหนด ทำให้เครื่องมือมีประสิทธิภาพและพร้อมใช้งาน

6.1.2 มีการควบคุมคุณภาพภายใน อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ทดสอบโดยวิธีนี้ ตัวอย่างควบคุมที่ใช้ถ้าเป็นเพียงตัวอย่างทดสอบที่นำมาทำเป็นตัวอย่างควบคุม (QC checked sample) อาจไม่เพียงพอที่จะตรวจสอบความแม่นยำของการทดสอบได้ เนื่องจากในการทดสอบแต่ละครั้งไม่ได้มีการสร้างกราฟมาตรฐานใหม่ มีเพียงการทำสแตนด์ดาร์ดไคเท่านั้น มาตรฐาน ASTM E 1251-1994⁴ และ ASTM E 227- 1990⁵ ซึ่งเป็นมาตรฐานในการทดสอบตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมด้วยเครื่องสปาร์กอีมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ แนะนำให้ใช้วัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองเป็นตัวควบคุมกราฟมาตรฐานและตัวอย่างควบคุม

6.1.3 มีการตรวจสอบผลการวิเคราะห์ทดสอบตั้งแต่ข้อมูลดิบจนถึงการรายงานผล

6.1.4 การปฏิบัติงานของผู้วิเคราะห์ทดสอบ นอกจากอาศัยประสบการณ์และความชำนาญแล้ว ยังปฏิบัติงานโดยมีขั้นตอนที่แน่นอนทุกขั้นตอน มีข้อมูลยืนยันความแม่นยำและความเที่ยง

6.1.5 มีการใช้วัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรอง ผลการทดสอบสามารถสอบกลับไปยังหน่วยตามระดับสากล (Standard International unit, SI unit)

6.1.6 มีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ทำให้มั่นใจได้ว่าผลการทดสอบ ตัวอย่างแผ่นอะลูมิเนียมเปล่าสำหรับทำป้ายทะเบียนรถด้วยเครื่องสปาร์กอีมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ ในรายการทดสอบซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี สามารถทดสอบได้อย่างมีความแม่นยำและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ยอมรับตลอดช่วงใช้งาน

6.2 บุคลากรมีความรู้ ความเข้าใจ และความรับผิดชอบมากขึ้น ไม่ละเลยปัญหาที่เกิดขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานสูงขึ้น ผลการวิเคราะห์ทดสอบมีความแม่นยำ ความเที่ยง น่าเชื่อถือ และรวดเร็วขึ้น

การทำการวิเคราะห์ทดสอบตามระบบคุณภาพทำให้สามารถตรวจสอบหาข้อผิดพลาด และแก้ไขได้ทันที

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ คุณสองแสง เลี้ยวขวลิต ผู้อำนวยการโครงการเคมีที่เห็นความสำคัญของระบบคุณภาพ และสนับสนุนให้ดำเนินงานด้านระบบคุณภาพของโครงการเคมีต่อไป คุณสุจินต์ ศรีคงศรี ผู้อำนวยการสำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ คุณเกษม พิฤทธิบุรณะ หัวหน้ากลุ่มกำกับดูแลมาตรฐานห้องปฏิบัติการ คุณเรณู ตามไท ผู้ได้รับมอบหมายให้ควบคุมดูแลห้องปฏิบัติการวิเคราะห์แร่ โลหะและสารปริมาณน้อย คุณวรรณภา ตันยีนยงค์ และผู้ร่วมงานในงานวิเคราะห์แร่ โลหะ และสารปริมาณน้อย ที่ให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจ ขอขอบคุณ กรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ความเอื้อเฟื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีต่าง ๆ ทำให้การศึกษาทดลองนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. นิระนารถ แจ่มทอง. การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี ในแผ่นอะลูมิเนียมสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 7 ว.. 2541. 26 หน้า. (วศ. กม. อว. 27)
2. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นป้ายสะท้อนแสงสำหรับทำป้ายทะเบียนรถ : มอก. 715-2530. กรุงเทพฯ : อักษรไทย, 2530.
3. American Society for Testing and Materials. Standard terminology relating to analytical chemistry for metals, ores, and related materials. E.135-1999. In **Annual Book of ASTM Standard** : analytical chemistry for metals, and ores, and related materials. West Conshohocken, PA. : ASTM ,2000, p. 216 –220.
4. “-----”. Standard test method for optical emission spectrometric analysis of aluminum alloys by the argon atmosphere, point-to-plan, unipolar self-initiating capacitor discharge. E.1251-1994. In **Annual Book of ASTM Standard** : analytical chemistry for metals, and ores, and related materials. West Conshohocken, PA. : ASTM ,2000, p. 343 – 358.
5. “-----”. : Standard test method for optical emission spectrometric analysis of aluminum and aluminum alloys by the point-to-plan technique. E. 227-1990. In **Annual Book of ASTM Standard** : analytical chemistry for metals, and ores, and related materials. West Conshohocken, PA. : ASTM ,2000, p. 241 – 248.
6. EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2nd ed . QUAM :2000.P1.
7. Hatch, J.E. et. al. **Aluminum : properties and physical metallurgy**. Ohio : American Society for Metals Park, 1984. p 230, 234, 236, 238.
8. Spectrochemical Equipment Division, Baird Corporation. **Spectrovac (model DV-4) direct reading optical emission spectrometer**. Revision A. , 1984.

9. Standards Association of Australia. **Analysis of metals – procedures for the setting up, calibration and standardization using arc/spark discharge.** AS 2883. 1986.
10. Standards Association of Australia. **Recommended practice for atomic emission spectrometric analysis. Part 1 : principles and techniques.** AS 3641.1. 1989.
11. The International Organization for Standardization/The International Electrotechnical Commission. **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.** ISO/IEC 17025. 1999.

ภาคผนวก

ภาคผนวก 1

ชุดวัสดุอ้างอิง และอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน
และกราฟมาตรฐานของ
ธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี

ตารางที่ 17 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน

F4-Print CURVE CALCULATION IN CURVE FILE : TIS715
Element : Si Wavelength : 2881

Sample	shape	wf	int	real	calc	diff	% diff
WA1199AL	1	330	678	0.0023	0.0024	-0.0001	-3.3767
WD_1000_	1	217	763	0.0035	0.0035	-0.0000	-1.1356
WB1000AB	1	8	7254	0.0980	0.0942	0.0038	3.8675
WA1000AB	1	8	7288	0.1000	0.0947	0.0053	5.3141
WB_3003Y	1	5	11442	0.1500	0.1538	-0.0038	-2.5424
G3000B3	1	3	19980	0.2700	0.2781	-0.0081	-2.9825
G05_H1	1	1	41707	0.6200	0.6105	0.0095	1.5313
SS6061FY	1	1	43978	0.6400	0.6466	-0.0066	-1.0349
SS_6201_	1	1	50899	0.7600	0.7582	0.0018	0.2336
% Average difference =				0.0043	%		

ตารางที่ 18 ชุดวัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุเหล็ก

F4-Print CURVE CALCULATION IN CURVE FILE : TIS715
Element : Fe Wavelength : 2739.

Sample	shape	wf	int	real	calc	diff	% diff
WA1199AL	1	587	239	0.0015	0.0015	0.0000	3.3210
WD_1000_	1	220	310	0.0040	0.0042	-0.0002	-4.4719
WB1000AB	1	9	2755	0.1000	0.1023	-0.0023	-2.3314
WA1000AB	1	8	2828	0.1100	0.1054	0.0046	4.1829
SS_6201_	1	4	6067	0.2500	0.2483	0.0017	0.6866
WB_3003Y	1	3	7321	0.3100	0.3075	0.0025	0.8119
SS6061FY	1	3	8322	0.3500	0.3562	-0.0062	-1.7802
G3000B2	1	2	9320	0.4000	0.4062	-0.0062	-1.5451
WA3004AB	1	1	12742	0.6000	0.5878	0.0122	2.0341
G3000B4	1	1	17733	0.8800	0.8813	-0.0013	-0.1459
% Average difference =				0.0037	%		

ตารางที่ 19 ชุดวัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุแมงกานีส

F4-Print CURVE CALCULATION IN CURVE FILE : TIS715
Element : Mn Wavelength : 2933

Sample	shape	wf	int	real	calc	diff	% diff
WA1199AL	1	39	157	0.0013	0.0013	-0.0000	-0.4485
WD_1000_	1	13	209	0.0040	0.0039	0.0001	1.5231
WA1000AB	1	5	327	0.0100	0.0101	-0.0001	-1.0869
SS_6201_	1	5	345	0.0110	0.0110	-0.0000	-0.4401
WB1000AB	1	1	797	0.0360	0.0356	0.0004	1.0639
SS6061FY	1	1	1068	0.0510	0.0512	-0.0002	-0.3180
% Average difference =				0.0001	%		

ตารางที่ 20 ชุดวัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุทองแดง

F4-Print CURVE CALCULATION IN CURVE FILE : TIS715
Element : Cu Wavelength : 3273.

Sample	shape	wf	int	real	calc	diff	% diff
WA1199AL	1	282	130	0.0011	0.0009	0.0002	15.4962
WD_1000_	1	78	205	0.0040	0.0036	0.0004	10.2456
9432	1	31	391	0.0100	0.0102	-0.0002	-2.2832
WA1000AB	1	28	392	0.0110	0.0103	0.0007	6.4393
G3000B5	1	15	662	0.0200	0.0199	0.0001	0.3231
SS_6201_	1	10	1038	0.0320	0.0333	-0.0013	-4.1835
WB1000AB	1	9	1125	0.0360	0.0365	-0.0005	-1.2624
9436	1	7	1541	0.0470	0.0513	-0.0043	-9.1543
9438	1	4	2550	0.0830	0.0874	-0.0044	-5.2444
G3000B4	1	3	3138	0.1000	0.1083	-0.0083	-8.3318
WA3004AB	1	3	3236	0.1000	0.1119	-0.0119	-11.8543
G3000B3	1	2	5112	0.1600	0.1789	-0.0189	-11.7869
9440	1	2	5454	0.2000	0.1911	0.0089	4.4688
WB_3003Y	1	2	5597	0.2000	0.1962	0.0038	1.9188
G3000B2	1	1	6213	0.2200	0.2181	0.0019	0.8430
G3000_B1	1	1	6652	0.2400	0.2338	0.0062	2.5634
G05_H2	1	1	7731	0.2600	0.2724	-0.0124	-4.7655
SS6061FY	1	1	7619	0.3000	0.2684	0.0316	10.5430
G05_H1	1	1	8316	0.3100	0.2933	0.0167	5.3957
% Average difference =				0.0070	%		

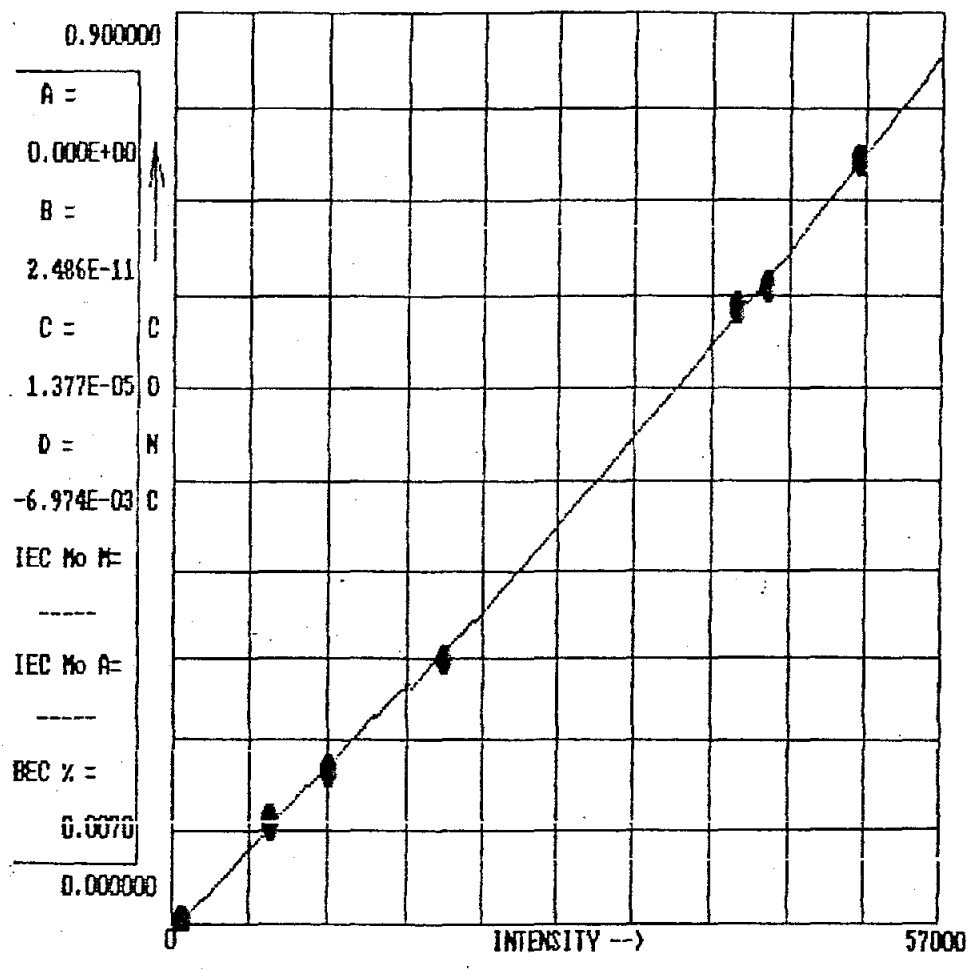
ตารางที่ 21 ชุดวัสดุอ้างอิง และวัสดุอ้างอิงรับรองของโลหะอะลูมิเนียมที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานของธาตุสังกะสี

F4-Print CURVE CALCULATION IN CURVE FILE : TIS715
Element : Zn Wavelength : 3345.

Sample	shape	wf	int	real	calc	diff	% diff
WA1199AL	1	75	394	0.0012	0.0010	0.0002	14.1317
WD_1000_	1	23	456	0.0040	0.0046	-0.0006	-16.0688
G3000B2	1	5	729	0.0200	0.0202	-0.0002	-0.7561
WB_3003Y	1	4	756	0.0220	0.0217	0.0003	1.3931
WB1000AB	1	2	1075	0.0400	0.0390	0.0010	2.5876
SS6061FY	1	1	1899	0.0790	0.0796	-0.0006	-0.7664
G3000_B1	1	1	2128	0.0900	0.0899	0.0001	0.1447
% Average difference =				0.0004	%		

CURVE PLOT FOR ELEMENT Si 2881 / Al#R 2567. IN CURVE SET T1S715

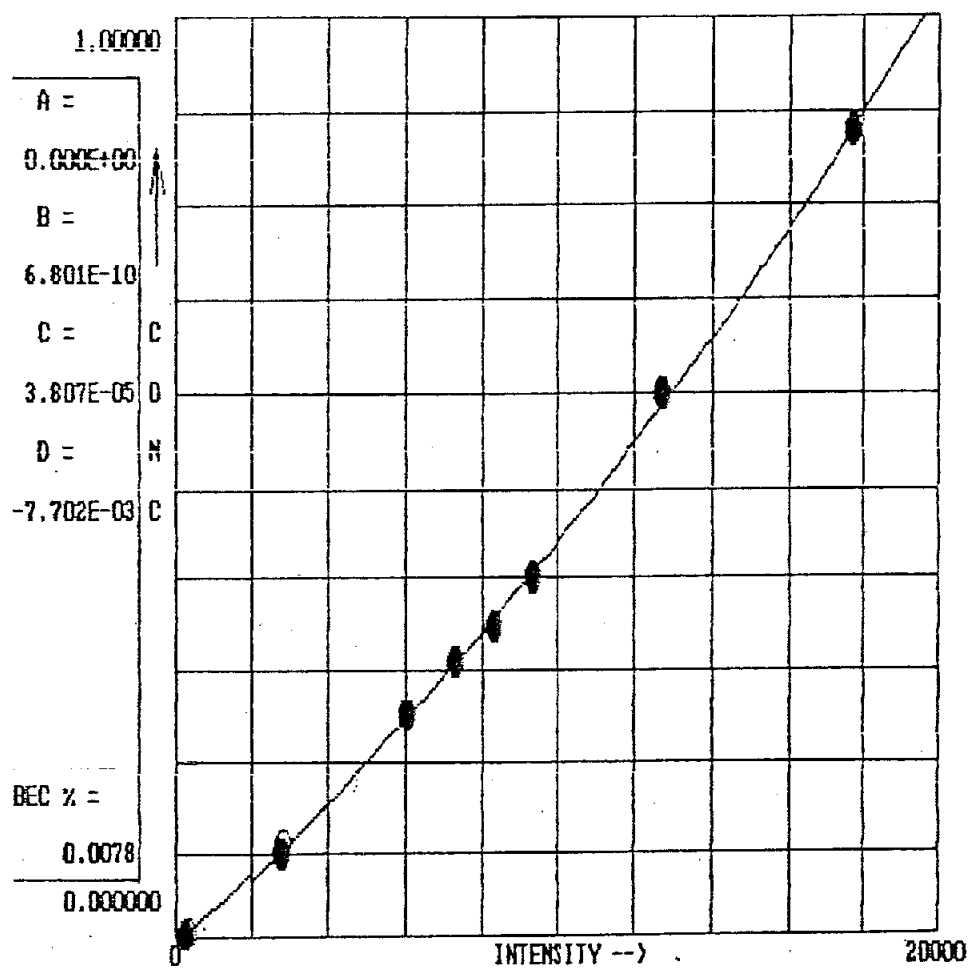
Int. : Degree : 2 Matrix correction : NO
 Conc. : Ave diff : 0.00433 % Act pnts: 9 Curve in : %



รูปที่ 1 กราฟมาตรฐานของธาตุซิลิคอน

CURVE PLOT FOR ELEMENT Fe 2739. / Al* 2567. IN CURVE SET TIS715

Int. : Degree : 2 Matrix correction : NO
 Conc. : Ave diff : 0.00373 % Act pnts: 10 Curve in : %

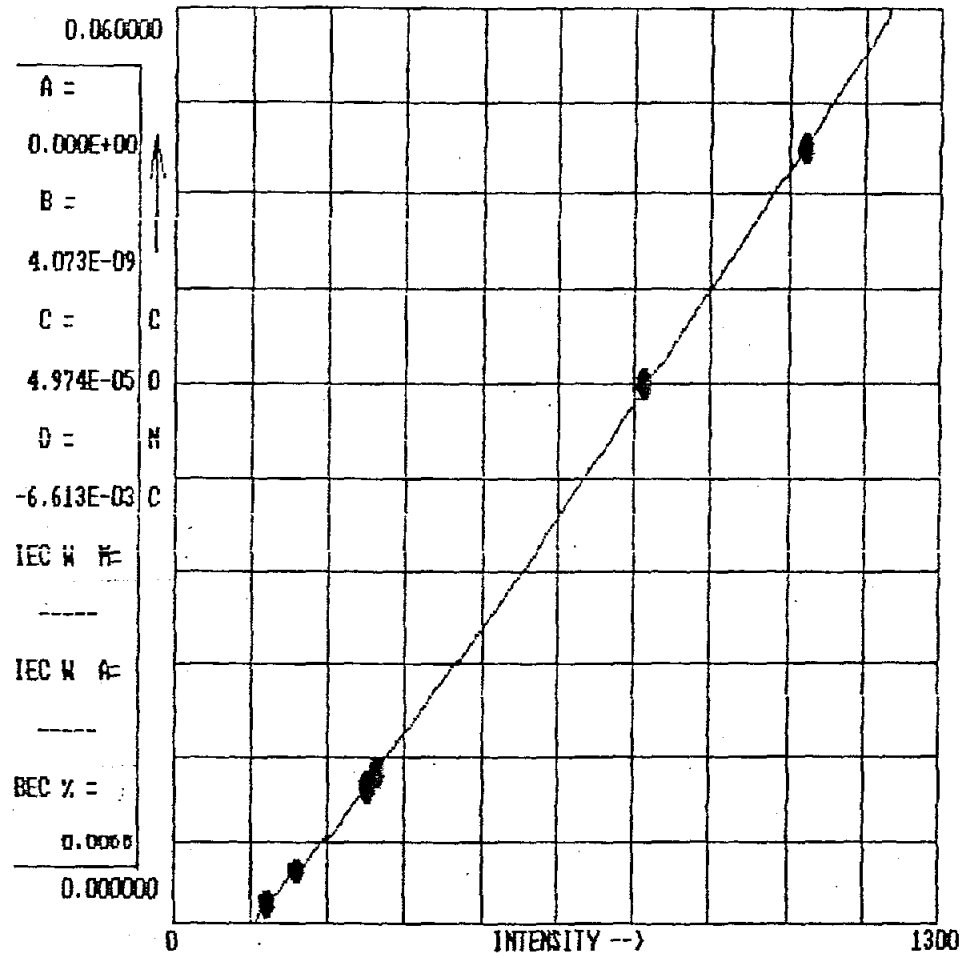


รูปที่ 2 กราฟมาตรฐานของธาตุเหล็ก

CURVE PLOT FOR ELEMENT Mn 2933 / Al 2567. IN CURVE SET T1S715

Int. : Degree : 2 Matrix correction : NO

Conc. : Ave diff : 0.00013 % Act pnts: 6 Curve in : %

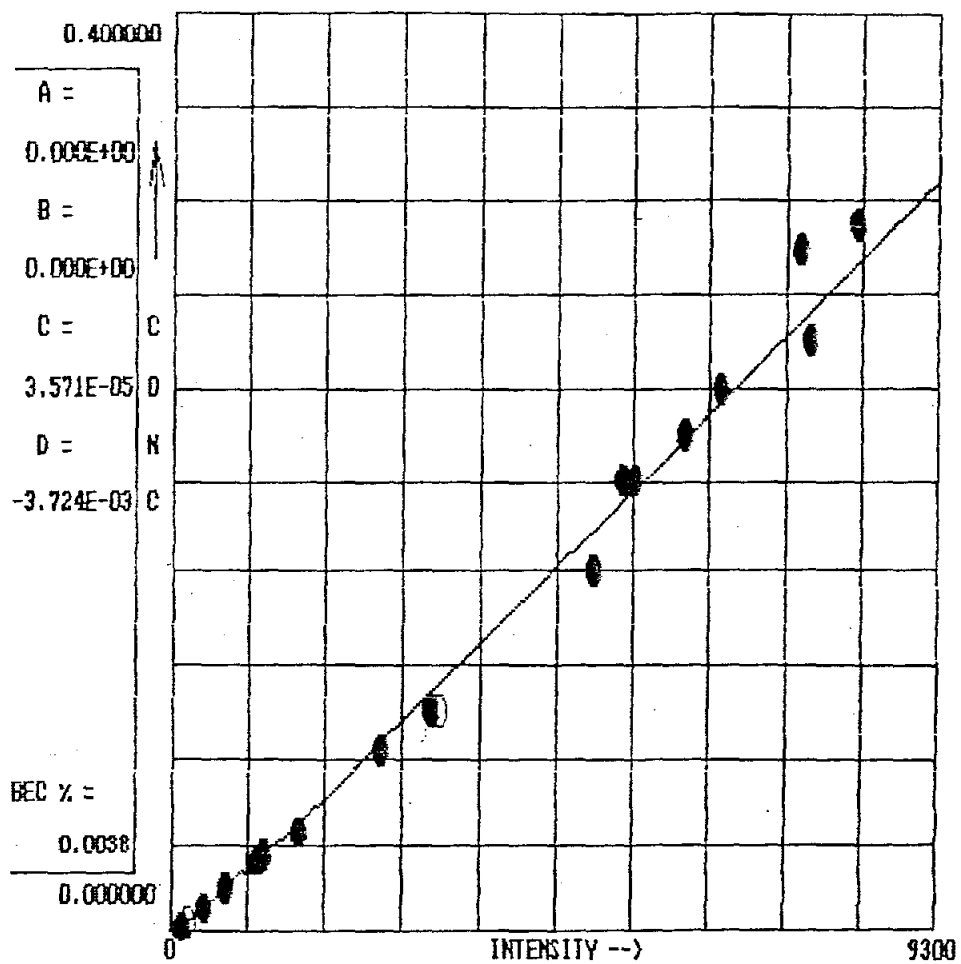


รูปที่ 3 กราฟมาตรฐานของธาตุแมงกานีส

CURVE PLOT FOR ELEMENT Cu 3273. / A1xR 2567. IN CURVE SET T1S715

Int. : Degree : 1 Matrix correction : NO

Conc. : Ave diff : 0.00698 % Act pnts: 19 Curve in : %

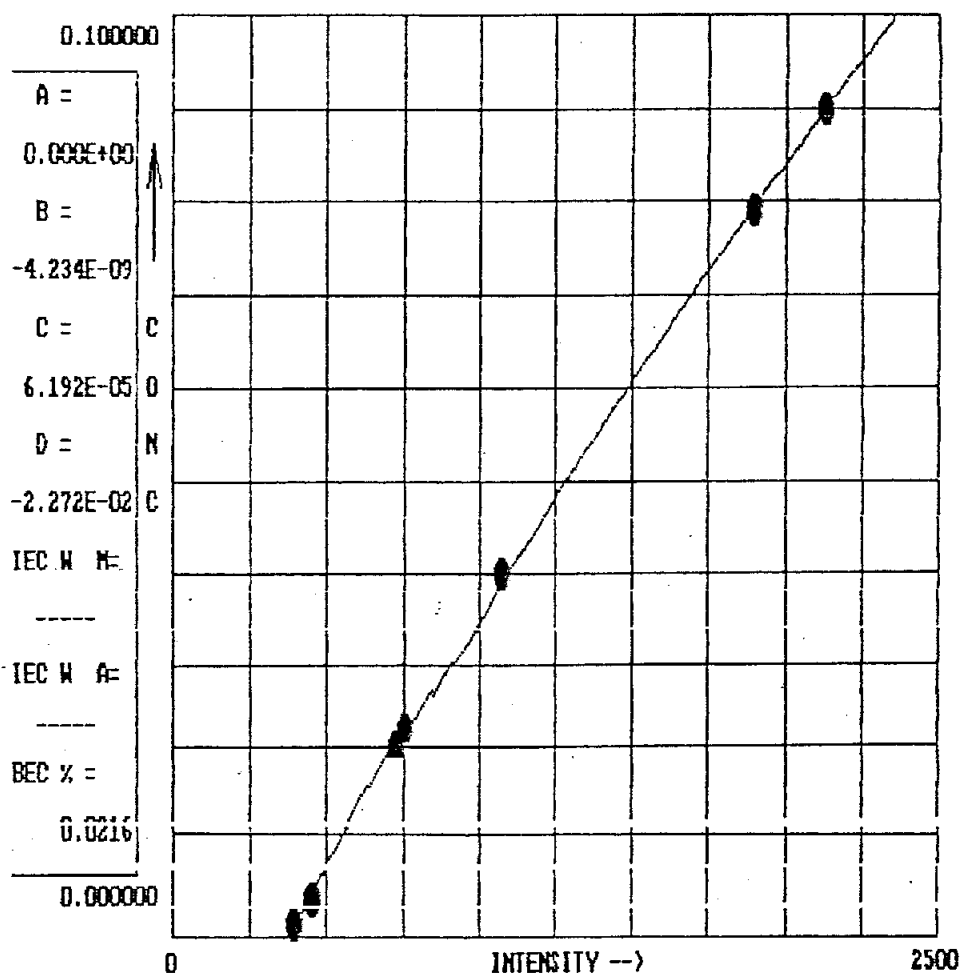


รูปที่ 4 กราฟมาตรฐานของธาตุทองแดง

CURVE PLOT FOR ELEMENT Zn 3345. / Al*H 2567. IN CURVE SET TJS715

Int. : Degree : 2 Matrix correction : NO

Conc. : Ave diff : 0.00043 % Act pnts: 7 Curve in : %



รูปที่ 5 กราฟมาตรฐานของธาตุสังกะสี

ภาคผนวก 2

ข้อมูลดิบการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ตารางที่ 22 ข้อมูลดิบการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

สปาร์ก ครั้งที่	จีลิคอน, %			เหล็ก, %			ทองแดง, %			แมงกานีส, %			สังกะสี, %		
	WD-1000-M (ต่ำ)	G3000 B3 (กลาง)	SS- 6201-G (สูง)	WD-1000-M (ต่ำ)	WB-3003 Y (กลาง)	G3000 B4 (สูง)	WB-1000 AB (ต่ำ)	WB- 3003Y (กลาง)	G3000 B1 (สูง)	WD-1000-M (ต่ำ)	WB-1000 AB (กลาง)	SS-6061 FY (สูง)	WD-1000-M (ต่ำ)	WB-1000 AB (กลาง)	G3000 B1 (สูง)
1	0.0036	0.2651	0.7579	0.0045	0.3078	0.8579	0.0366	0.1965	0.2452	0.0039	0.0357	0.0528	0.0040	0.0382	0.0902
2	0.0035	0.2692	0.7514	0.0043	0.3077	0.8646	0.0364	0.1963	0.2427	0.0040	0.0347	0.0513	0.0036	0.0377	0.0890
3	0.0038	0.2709	0.7501	0.0044	0.3098	0.8887	0.0360	0.1945	0.2474	0.0038	0.0350	0.0509	0.0043	0.0378	0.0903
4	0.0035	0.2647	0.7590	0.0044	0.3032	0.8860	0.0360	0.1919	0.2434	0.0040	0.0349	0.0506	0.0040	0.0376	0.089
5	0.0035	0.2677	0.7521	0.0045	0.3063	0.8839	0.0359	0.1931	0.2415	0.0041	0.0354	0.0518	0.0043	0.0384	0.0886
6	0.0039	0.2670	0.7552	0.0046	0.3098	0.8962	0.0361	0.1941	0.2418	0.0041	0.0349	0.0514	0.0045	0.0377	0.0879
7	0.0037	0.2661	0.7450	0.0045	0.3099	0.8876	0.0361	0.1962	0.2442	0.0040	0.0356	0.0514	0.0040	0.0382	0.0897
8	0.0038	0.2687	0.7536	0.0045	0.3095	0.8986	0.0358	0.1938	0.2380	0.0043	0.0350	0.0518	0.0037	0.0379	0.0874
9	0.0037	0.2708	0.7583	0.0044	0.3142	0.9037	0.0360	0.1963	0.2415	0.0039	0.0354	0.0507	0.0039	0.0376	0.0881
10	0.0037	0.2692	0.7510	0.0045	0.3116	0.8865	0.0362	0.1950	0.2413	0.0041	0.0356	0.0507	0.0042	0.0387	0.0878
ค่าเฉลี่ย	0.0037	0.2676	0.7534	0.0044	0.3090	0.8854	0.0361	0.1948	0.2427	0.0040	0.0352	0.0513	0.0041	0.0380	0.0888
ค่าความ เบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.00012	0.0022	0.00436	0.00008	0.0030	0.01426	0.00023	0.00158	0.00255	0.00012	0.00035	0.00067	0.00027	0.00038	0.00102
%ความ เบี่ยงเบน มาตรฐาน สัมพัทธ์	3.4	0.8	0.6	1.7	1.0	1.6	0.6	0.8	1.1	3.1	1.0	1.3	6.7	1.0	1.1

ภาคผนวก 3

การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุ
จากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์
ของธาตุซิลิคอน เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และสังกะสี

ตารางที่ 23 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุซิลิคอน

ซิลิคอน(Si) ; สมการเส้นถดถอย (Regression equation) คือ $2.486 \times 10^{-11}(\text{IR})^2 + 1.377 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 6.974 \times 10^{-3}$						
คาลิเบรนต์	ค่าจาก ใบรับรอง (y_i)	ค่าที่ได้ การคำนวณ ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	ค่าความ ไม่แน่นอนที่ ได้จาก ใบรับรอง	ความ ไม่แน่นอน มาตรฐาน
WA-1199-AL	0.0023	0.0024	-0.0001	0.00000001	-	-
WD-1000-M	0.0035	0.0035	0.0000	0.0000	-	-
WB-1000 AB	0.0980	0.0942	0.0038	0.00001444	0.005	0.0025
WA-1000 AB	0.1000	0.0947	0.0053	0.00002809	-	-
WB-3003 Y	0.1500	0.1538	-0.0038	0.00001444	0.006	0.003
G3000B3	0.2700	0.2781	-0.0081	0.00006561	0.008	0.004
G05 H1	0.6200	0.6105	0.0095	0.00009025	0.048	0.024
SS-6061 FY	0.6400	0.6466	-0.0066	0.00004356	0.02	0.01
SS-6201-G	0.7600	0.7582	0.0018	0.00000324	0.0	0.0
			Sy/x or U _{cal}	<u>0.00322267</u>		

หมายเหตุ : ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน มาจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองหารด้วย 2

ตารางที่ 24 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุเหล็ก

สมการเส้นถดถอย (Regression equation) คือ $6.801 \times 10^{-10}(\text{IR})^2 + 3.807 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 7.702 \times 10^{-3}$						
คาลิเบรนต์	ค่าจาก ใบรับรอง (y_i)	ค่าที่ได้ การคำนวณ ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	ค่าความ ไม่แน่นอนที่ ได้จาก ใบรับรอง	ความ ไม่แน่นอน มาตรฐาน
WA-1199-AL	0.0015	0.0015	0.0000	0.0000	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0042	-0.0002	0.00000004	-	-
WB-1000 AB	0.1000	0.1023	-0.0023	0.00000529	0.005	0.0025
WA-1000 AB	0.1100	0.1054	0.0046	0.00002116	-	-
SS-6201-G	0.2500	0.2483	0.0017	0.00000289	-	-
WB-3003Y	0.3100	0.3075	0.0025	0.00000625	0.01	0.005
SS-6061 FY	0.3500	0.3562	-0.0062	0.00003844	0.02	0.01
G3000 B2	0.4000	0.4062	-0.0062	0.00003844	0.006	0.003
WA 3004 AB	0.6000	0.5878	0.0122	0.00014884	0.02	0.01
G3000 B4	0.8800	0.8813	-0.0013	0.00000169	0.031	0.0155
			Sy/x or U _{cal}	0.003065		

หมายเหตุ : ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน มาจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองหารด้วย 2

ตารางที่ 25 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุทองแดง

ทองแดง (Cu) ; สมการเส้นถดถอย (Regression equation) คือ $1.667 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 2.428 \times 10^{-5}(\text{IR}) + 6.444 \times 10^{-3}$						
คาลิเบรนต์	ค่าจาก ใบรับรอง (y_i)	ค่าที่ได้ การคำนวณ ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	ค่าความ ไม่แน่นอนที่ ได้จาก ใบรับรอง	ความ ไม่แน่นอน มาตรฐาน
WB-1000 AB	0.0360	0.0359	0.0001	0.00000001	0.002	0.001
G3000 B4	0.1000	0.0990	0.0010	0.000001	0.005	0.0025
WA-3004 AB	0.1000	0.1025	-0.0025	0.00000625	0.005	0.0025
WB -3003 Y	0.2000	0.1946	0.0054	0.00002916	0.008	0.004
G3000 B2	0.2200	0.2216	-0.0016	0.00000256	0.006	0.003
G3000 B1	0.2400	0.2417	-0.0017	0.00000289	0.008	0.004
			Sy/x or U _{cal}	0.00161768		

หมายเหตุ : ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน มาจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองหารด้วย 2

ตารางที่ 26 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุแมงกานีส

แมงกานีส (Mn) ; สมการเส้นถดถอย (Regression equation) คือ $4.073 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 4.974 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 6.613 \times 10^{-3}$						
คาลิเบรนต์	ค่าจาก ใบรับรอง (y_i)	ค่าที่ได้ การคำนวณ ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	ค่าความ ไม่แน่นอนที่ ได้จาก ใบรับรอง	ความ ไม่แน่นอน มาตรฐาน
WA-1199-AL	0.0013	0.0013	0.0000	0.00000000	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0039	0.0001	0.00000001	-	-
WA-1000 AB	0.0100	0.0101	-0.0001	0.00000001	0.001	0.0005
SS-6201-G	0.0110	0.0110	0.0000	0.00000000	-	-
WB-1000 AB	0.0360	0.0356	0.0004	0.00000016	0.002	0.001
SS-6061 FY	0.0510	0.0512	-0.0002	0.00000004	0.003	0.0015
			Sy/x or U _{cal}	0.00011726		

หมายเหตุ : ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน มาจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองหารด้วย 2

ตารางที่ 27 การประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการคำนวณความเข้มข้นของธาตุจากกราฟมาตรฐานและจากใบรับรองของตัวคาลิเบรนต์ ของธาตุสังกะสี

สังกะสี(Zn) ; สมการเส้นถดถอย (Regression equation) คือ $-4.234 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 6.192 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 2.272 \times 10^{-2}$						
คาลิเบรนต์	ค่าจาก ใบรับรอง (y_i)	ค่าที่ได้ การคำนวณ ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	ค่าความ ไม่แน่นอนที่ ได้จาก ใบรับรอง	ความ ไม่แน่นอน มาตรฐาน
WA-1199-AL	0.0012	0.0010	0.0002	0.00000004	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0046	-0.0006	0.00000036	-	-
G3000 B2	0.0200	0.0202	-0.0002	0.00000004	0.0	0.0
WB-3003 Y	0.0220	0.0217	0.0003	0.00000009	0.001	0.0005
WB-1000 AB	0.0400	0.0390	0.001	0.000001	0.002	0.001
SS-6061 FY	0.0790	0.0796	-0.0006	0.00000036	0.004	0.002
G3000 B1	0.0900	0.0899	0.0001	0.00000001	0.005	0.0025
			Sy/x or U _{cal}	0.00031623		

หมายเหตุ : ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน มาจากค่าความไม่แน่นอนที่ได้จากใบรับรองหารด้วย 2

ภาคผนวก 4

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าองศาอิสระ กับ ค่า t
ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ภาคผนวก 4. ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าองศาอิสระ, V_{eff} กับ ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

V_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18
V_{eff}	14	16	18	20	25	30	35	40	45	50	100	∞
t	2.14	2.12	2.10	2.09	2.06	2.04	2.03	2.02	2.01	2.01	1.98	1.96

ภาคผนวก 5

เอกสารที่จัดทำเป็นเอกสารระบบคุณภาพ

DETERMINATION OF MANGANESE, COPPER, IRON, SILICON AND ZINC IN ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOY NO 1100 BY SPARK EMISSION SPECTROMETER

Warning and safety precaution

- The Spark Emission Spectrometer utilizes electrical voltages and currents which can be harmful, precaution must be taken. The RF ground is strongly recommended. Connect the ground to the spectrometer ground stud with copper wire rod.

- Containers of argon gas should be secured to the building structure.

0. Introduction

The aluminium alloy for making license plates is aluminium alloy No 1100. According to TIS 715-1987, specification of this alloy is

Aluminium, %	minimum	99.0
Silicon and iron, %	maximum	1.00
Zinc, %	maximum	0.10
Manganese, %	maximum	0.05
Copper, %		0.05-0.20

Aluminium is calculated on percentage by subtraction the amount of 15 elements namely silicon, iron, copper, manganese, zinc, magnesium, lead, nickel, bismuth, chromium, tin, titanium, vanadium, beryllium, and boron from 100. The 15 elements are simultaneously determined by using Spark Emission Spectrometer.

1.0 Scope and field of application

1.1 This method is applicable to the simultaneous determination of 5 elements such as silicon, iron, zinc, manganese, and copper in aluminium alloy for making license plates by using Spark Emission Spectrometer.

1.2 The analytical range of this method is

Silicon, %	0.0035 - 0.76
Iron, %	0.004 - 0.88
Zinc, %	0.004 - 0.09
Manganese, %	0.004 - 0.051
Copper, %	0.036 - 0.24

1.3 This method covers analysis of specimens having smooth flat surface with the dimensions, width x length, not less than 1 x 1 cm and thickness not less than 0.08 cm.

2.0 References

2.1 ASTM E 1251-1994 (Reapproved 1999) : Standard Test Method for Optical Emission Spectrometric Analysis of Aluminum Alloys by the Argon Atmosphere, Point-to-Plan, Unipolar Self-Initiating Capacitor Discharge.

2.2 ASTM E 227-1990 (Reapproved 1996) : Standard Test Method for Optical Emission Spectrometric Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by the Point-to-Plan Technique.

3.0 Definitions

3.1 Profile : To align the image of the entrance slit to achieve maximum intensity at the exit slits by using mercury lamp.

3.2 Spark : A series of electrical discharges, each of which is oscillatory and has a comparatively high maximum instantaneous current resulting from the breakdown of the analytical gap or the auxiliary gap, or both, by electrical energy stored at high voltage in capacitors. Each discharge is self-initiated and is extinguished when the voltage across the gap, or gaps, is no longer sufficient to maintain it.

3.3 Calibrant : A reference material used for a calibration

3.4 Standardant : A reference material used for standardization

3.5 Verifier : A certified reference material used to determine whether standardization is required.

3.6 Standardization : The procedure used to verify or adjust instrumental response to conform to the analytical curve established during calibration. There are two types of standardization.

3.6.1 Two point standardization : Adjustment of a gain control of a channel for an individual spectral line in a manner that reproduces the readings that the high and low standardants displayed during the collection of calibration data. In computer applications, correction is done mathematically by applying a slope and intercept correction, that is a multiplication to correct the amount of difference between the high and low standardant readings followed by the addition or subtraction of a constant to finally restore readings to expected values.

3.6.2 Single point standardization : Adjustment of a channel for an individual spectra line using a single standardant. Usually the single standardant is a high reference material used to set the gain. If the analytical interest is just in low concentrations near the detection limit, a low standardant is used and either a gain or a background control may be adjusted.

4.0 Principle

The atoms of element are excited in the gap between a pair of electrodes, passage of electricity from the electrodes through the gap provides the necessary energy to atomize the sample and excite the resulting atoms to higher electronic states. When the excited atoms return to the ground states, the electromagnetic radiation is emitted. This radiation is dispersed by a grating. It emerges as a light spectrum having a pattern determination by the structure of the atoms that have been excited. By this reason, each element can be identified by its characteristic spectrum.

In quantitative analysis, line brightness represents element concentration in the specimen. It is converted from radiant energy into electrical current by a suitable photodetector. The electrical signal at the output of the detector is processed and displayed on a readout device.

5.0 Materials

- Certified Reference Materials (CRMs) No SS-6061 FY, SS-6201-G, WA-1000 AB, WA-1199-AL, WA-3004 AB, WB-1000 AB, WB-3003 Y and WD-1000-M.

- Reference Materials (RMs) No G3000 B1, G3000 B2, G3000 B3, G3000 B4, G05 H1 and 9438.

- Argon gas, purity 99.997% min

6.0 Apparatus

- 6.1 Spark Emission Spectrometer (Model DV 4)

- 6.2 Lathe

- 6.3 Temperature & Humidity Recorder

- 6.4 Electronic Dry Cabinet

- 6.5 GE Dehumidifier

7.0 Samples

The sample(s) should be free from voids and pits, having smooth flat surface with the dimensions, width x length, not less than 1 x 1 cm and thickness not less than 0.08 cm.

8.0 Procedure

8.1 Prepare CRMs, RMs and samples (see instruction manual of lathe).

8.2 Instrument operation (see CD.I1.IM.AE.01)

8.2.1 Switch on all the parts of the system in correct orders.

8.2.2 Warm up the system for at least 4 hours.

8.2.3 Check whether that the environment of the instrument is in required condition.

8.2.3.1 Maximum relative humidity of 60 % RH

8.2.3.2 Temperature at 22 ± 2.8 °C

8.3 Profile the mercury lamp (see CD.I1.IM.AE.01).

8.4 Standardization (see CD.I1.IM.AE.01)

In this method, two point standardization is used.

8.4.1 Standardization is run by using these standardants : WA-1000 AB, WD-1000-M, WA-1199-AL, WB-3003 Y, WB-1000 AB, SS-6201-G, 9438, SS-6061 FY and G3000 B2, respectively.

8.4.2 Burn these specimens at least 4 times each, reject the first one in order to make sure that the system is saturated with argon gas.

8.4.3 The result of analysis should be the average of 3 burns determination. A burn produces a really abnormal internal standard count or a bad burn that having a silvery rather than a blackish ring surrounding the pitted area should be eliminated. When a burn is rejected, it may be replaced with another burn in order to maintain the normal number of burns to be averaged.

8.4.4 Print the results directly from computer readout.

The standardization must be done before analysis of sample.

8.5 Verify the calibration curve

8.5.1 Run the verifier, CRM No WB-1000 AB, in the same manner as steps 8.4.2 to 8.4.4.

The verification must be done after standardization and every 10 samples.

8.6 Analyze the sample(s).

8.6.1 The sample(s) is analyzed in the same manner as steps 8.4.2 to 8.4.4.

NOTE : The analysed samples shall be kept for 6 months, after that they shall be put in the recycle bin of the public service.

9.0 Expression of results

9.1 Calculation

The results are printed directly from computer readout.

9.2 Estimation of uncertainty

The uncertainty can be quantified by following step

9.2.1 Specify measurand

$$\% \text{ concentration} = B(\text{IR})^2 + C(\text{IR}) + D$$

Where B, C and D are fitted constants and IR is the intensity ratio of the line for the element to the line for the matrix element.

9.2.2 Identify uncertainty sources

Typical sources of uncertainty are

9.2.2.1 Repeatability; U_r

9.2.2.2 The estimation uncertainty from analysis certificate of calibrants; U_{cert}

9.2.2.3 Calculation of the analyte concentration or calibration uncertainty; U_{cal}

9.2.3 Quantify uncertainty components

All the components of uncertainty that are expected to have a signification are then quantified.

9.2.3.1 Repeatability; U_r

The standard deviation of mean of 3 burns determination is used.

$$\text{So } U_r = \frac{\text{standard deviation}}{\sqrt{3}}$$

Standard deviation is printed directly from computer readout.

9.2.3.2 The estimation uncertainty from analysis certificate of calibrants; U_{cert}

When the calibration graph has been established the analyte concentration in any test sample can be obtained by interpolation. The result lies between two adjacent calibrants of the calibration curve, uncertainty of a calibrant, which is greater, is taken into this account. If the result lies between two calibrants which uncertainties did not express on analysis certificate, uncertainty of next calibration is used (See Annex 4).

9.2.3.3 Calculation of the analyte concentration or calibration uncertainty; U_{cal}

The standard deviation of the vertical distances of the points from the line is calculated by

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

When $S_{y/x}$ is the standard deviation of the vertical distances of the points from the line or standard deviation of residue

y_i = real value

$\hat{y}_i$ = the point on the calculated regression line (calculated value)

or $y_i - \hat{y}_i$ = y- residue

n = the number of measurements for the calibration curve

$S_{y/x}$ is adopted for U_{cal} (See annex 4).

9.2.4 Calculation of combined standard uncertainty

The standard uncertainties from 9.2.3 are combined by

$$u_c = \sqrt{U_r^2 + U_{cert}^2 + U_{cal}^2}$$

9.2.5 Calculation of the expanded uncertainty

This step provides a confidence interval within which the value of measurand is expected to lie. The expanded uncertainty is obtained by multiplying the combined standard uncertainty by a coverage factor, k , which assumes that the normal distribution of the measurement result. However, since the combined standard uncertainty is obtained by combining different types of distribution, it is more correct to use the t tabulated value for the confidence level chosen and the effective degree of freedom, V_{eff} , is calculated by

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\frac{U_r^4}{2} + \frac{U_{cert}^4}{\infty} + \frac{U_{cal}^4}{\infty}} = \frac{2u_c^4}{U_r^4}$$

Having obtained a value for V_{eff} , the t -distribution table is used to find a value of t (see Annex 5). This yields the value for k . The expanded uncertainties are calculated at 95% confidence level.

9.3 Method validation

9.3.1 Accuracy and precision

The following standard materials listed below are the low, medium and high concentration calibrants (LCC, MCC and HCC) for each element. These calibrants are used as samples to check accuracy and precision.

Element	Calibrants		
	Low	Medium	High
Silicon	WD-1000-M	G3000 B3	SS-6201-G
Iron	WD-1000-M	WB-3003 Y	G3000 B4
Copper	WB-1000 AB	WB-3003 Y	G3000 B1
Manganese	WD-1000-M	WB-1000 AB	SS-6061 FY
Zinc	WD-1000-M	WB-1000 AB	G3000 B1

The average and the relative standard deviation (RSD) of concentration of each element in these specimens are calculated from 10 burn replicates.

9.3.1.1 Accuracy

The average result of any interested element must be fall within the certified interval of the analysis certificate, if available. If the certificate is not stated uncertainty, calculate relative accuracy. Relative accuracy must be $100 \pm 20\%$ (see Annex 1-3).

$$\text{Relative accuracy, \%} = \frac{\text{experimental value}}{\text{certified value}} \times 100$$

9.3.1.2 Precision

The RSD of concentration of each element in these calibrants should not exceed the recommended RSD which are shown below (see Annex 1).

Concentration range, %	Relative standard deviation (RSD), %
Less than 0.005	15.0
0.005 – 0.0099	10.0
0.01 - 0.1	5.0
More than 0.1	3.0

9.4 Verification

9.4.1 Accuracy

9.4.1.1 The average result of any interested element is reliable when it falls within the certified interval of the analysis certificate of verifier. The certified intervals of the analysis certificates of CRM No WB-1000 AB are shown below.

Element	Certified interval, %	
	Lower	Higher
Silicon	0.093	0.103
Iron	0.095	0.105
Copper	0.034	0.038
Manganese	0.034	0.038
Zinc	0.038	0.042

9.4.1.2 If any result falls outside the certified intervals, determine why the instrument is malfunctioning and run the verifier again. If the result is still outside the certified interval, run another standardization.

9.4.2 Precision

The RSD of concentration of each element in the verifier should not exceed the accepted RSD which are shown below.

Concentration range, %	Relative standard deviation (RSD), %
0.01 - 0.1	5.0
More than 0.1	3.0

9.5 Quality control

9.5.1 Repeatability of the instrument

The RSD of intensities of each element in each standardant should not exceed 2.0 %.

9.5.2 Internal quality control

The verifier is also used in internal quality control.

9.5.3 Analysis of replicate

The RSD of concentration of each element in sample should not exceed the recommended RSD which are shown in 9.3.1.2.

10.0 Test report

10.1 The results are expressed as percentage of elements as follow.

Concentration range, %	Decimal place
0.003 - 0.099	3
More than 0.099	2

10.2 Estimation of the uncertainty is reported if clients requested. The expanded uncertainties are reported at 95% confidence limit with one more decimal place than the results (10.1).

11.0 Bibliography

11.1 Baird Arc/Spark Software Manual. Divisions of Thermo Instruments Systems, Baird Thermo Jarrell Ash Corporation., 1995.

11.2 Spectrovac (model DV-4) Direct Reading Optical Emission Spectrometer. Revision A. Spectrochemical Equipment Division, Baird Corporation., 1984.

11.3 AS 3641.1-1989 : Recommended Practice for Atomic Emission Spectrometric Analysis.

11.4 TIS 715-1987 : Standard for Reflective Plates for Making License Plates.

11.5 EURACHEM/CITAC Guide **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 2nd ed. QUAM :2000.P1.

11.6 TRAC special issue on : Metrology in Chemistry Vol 18,1999

11.7 Miller, J. C. and Miller, J. N. **Statistic for Analytical Chemistry**. Chichester : Ellis Horwood, 4th ed. 2000.

Annex 1. Raw data of method validation

Spark No	Si, %			Fe, %			Cu, %			Mn, %			Zn, %		
	WD-1000- M (LCC)	G3000 B3 (MCC)	SS- 6201-G (HCC)	WD-1000- M (LCC)	WB-3003 Y (MCC)	G3000 B4 (HCC)	WB-1000 AB (LCC)	WB- 3003Y (MCC)	G3000 B1 (HCC)	WD-1000- M (LCC)	WB-1000 AB (MCC)	SS-6061 FY (HCC)	WD-1000- M (LCC)	WB-1000 AB (MCC)	G3000 B1 (HCC)
1	0.0036	0.2651	0.7579	0.0045	0.3078	0.8579	0.0366	0.1965	0.2452	0.0039	0.0357	0.0528	0.0040	0.0382	0.0902
2	0.0035	0.2692	0.7514	0.0043	0.3077	0.8646	0.0364	0.1963	0.2427	0.0040	0.0347	0.0513	0.0036	0.0377	0.0890
3	0.0038	0.2709	0.7501	0.0044	0.3098	0.8887	0.0360	0.1945	0.2474	0.0038	0.0350	0.0509	0.0043	0.0378	0.0903
4	0.0035	0.2647	0.7590	0.0044	0.3032	0.8860	0.0360	0.1919	0.2434	0.0040	0.0349	0.0506	0.0040	0.0376	0.089
5	0.0035	0.2677	0.7521	0.0045	0.3063	0.8839	0.0359	0.1931	0.2415	0.0041	0.0354	0.0518	0.0043	0.0384	0.0886
6	0.0039	0.2670	0.7552	0.0046	0.3098	0.8962	0.0361	0.1941	0.2418	0.0041	0.0349	0.0514	0.0045	0.0377	0.0879
7	0.0037	0.2661	0.7450	0.0045	0.3099	0.8876	0.0361	0.1962	0.2442	0.0040	0.0356	0.0514	0.0040	0.0382	0.0897
8	0.0038	0.2687	0.7536	0.0045	0.3095	0.8986	0.0358	0.1938	0.2380	0.0043	0.0350	0.0518	0.0037	0.0379	0.0874
9	0.0037	0.2708	0.7583	0.0044	0.3142	0.9037	0.0360	0.1963	0.2415	0.0039	0.0354	0.0507	0.0039	0.0376	0.0881
10	0.0037	0.2692	0.7510	0.0045	0.3116	0.8865	0.0362	0.1950	0.2413	0.0041	0.0356	0.0507	0.0042	0.0387	0.0878
mean	0.0037	0.2676	0.7534	0.0044	0.3090	0.8854	0.0361	0.1948	0.2427	0.0040	0.0352	0.0513	0.0041	0.0380	0.0888
SD	0.00012	0.0022	0.00436	0.00008	0.0030	0.01426	0.00023	0.00158	0.00255	0.00012	0.00035	0.00067	0.00027	0.00038	0.00102
%RSD	3.4	0.8	0.6	1.7	1.0	1.6	0.6	0.8	1.1	3.1	1.0	1.3	6.7	1.0	1.1

Annex 2. Relative accuracy

Element	CRM/RM No	Certified value	Experimental value	Relative accuracy, %
Silicon	WD-1000-M (LCC)	0.0035	0.0037	105.71
	G3000 B3 (MCC)	0.27	0.2676	99.11
	SS-6201-G (HCC)	0.76	0.7534	99.13
Iron	WD-1000-M (LCC)	0.004	0.0044	110.00
	WB-3003 Y (MCC)	0.31	0.3090	99.68
	G3000 B4 (HCC)	0.88	0.8854	100.61
Copper	WB-1000 AB(LCC)	0.036	0.0361	100.28
	WB-3003Y(MCC)	0.20	0.1948	97.40
	G3000 B1 (HCC)	0.24	0.2427	101.13
Manganese	WD-1000-M(LCC)	0.004	0.0040	100.00
	WB-1000 AB(MCC)	0.036	0.0352	97.78
	SS-6061 FY (HCC)	0.051	0.0513	100.59
Zinc	WD-1000-M (LCC)	0.004	0.0041	102.50
	WB-1000 AB (MCC)	0.040	0.0380	95.00
	G3000 B1 (HCC)	0.09	0.0888	98.67

Annex 3. Accurate intervals and certified intervals.

Element	CRM/RM No	Accurate intervals,%		Certified intervals,%	
		Lower	Higher	Lower	Higher
Silicon	WD-1000-M (LCC)	0.0028	0.0042	-	-
	G3000 B3 (MCC)	-	-	0.262	0.278
	SS-6201-G (HCC)	0.608	0.912	-	-
Iron	WD-1000-M (LCC)	0.0032	0.0048	-	-
	WB-3003 Y (MCC)	-	-	0.30	0.32
	G3000 B4 (HCC)	-	-	0.849	0.911
Copper	WB-1000 AB (LCC)	-	-	0.034	0.038
	WB-3003Y(MCC)	-	-	0.192	0.208
	G3000 B1 (HCC)	-	-	0.232	0.248
Manganese	WD-1000-M(LCC)	0.0032	0.0048	-	-
	WB-1000 AB(MCC)	-	-	0.034	0.038
	SS-6061 FY (HCC)	-	-	0.048	0.054
Zinc	WD-1000-M (LCC)	0.0032	0.0048	-	-
	WB-1000 AB (MCC)	-	-	0.038	0.042
	G3000 B1 (HCC)	-	-	0.085	0.095

Note : Accurate intervals are ± 20 % from certificate.

Certified intervals are ± 2 standard deviation from certificate.

Annex 4. Calibration uncertainty and estimated uncertainty (k = 2)

Si ; Regression equation : $2.486 \times 10^{-11}(\text{IR})^2 + 1.377 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 6.974 \times 10^{-3}$

Calibrant	Real value (y_i)	Calculated value ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	Estimated uncertainty	Standard uncertainty
WA-1199-AL	0.0023	0.0024	-0.0001	0.00000001	-	-
WD-1000-M	0.0035	0.0035	0.0000	0.0000	-	-
WB-1000 AB	0.0980	0.0942	0.0038	0.00001444	0.005	0.0025
WA-1000 AB	0.1000	0.0947	0.0053	0.00002809	-	-
WB-3003 Y	0.1500	0.1538	-0.0038	0.00001444	0.006	0.003
G3000B3	0.2700	0.2781	-0.0081	0.00006561	0.008	0.004
G05 H1	0.6200	0.6105	0.0095	0.00009025	0.048	0.024
SS-6061 FY	0.6400	0.6466	-0.0066	0.00004356	0.02	0.01
SS-6201-G	0.7600	0.7582	0.0018	0.00000324	0.0	0.0
			Sy/x or U_{cal}	<u>0.00322267</u>		

Fe ; Regression equation : $6.801 \times 10^{-10}(\text{IR})^2 + 3.807 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 7.702 \times 10^{-3}$

Calibrant	Real value (y_i)	Calculated value ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	Estimated uncertainty	Standard uncertainty
WA-1199-AL	0.0015	0.0015	0.0000	0.0000	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0042	-0.0002	0.00000004	-	-
WB-1000 AB	0.1000	0.1023	-0.0023	0.00000529	0.005	0.0025
WA-1000 AB	0.1100	0.1054	0.0046	0.00002116	-	-
SS-6201-G	0.2500	0.2483	0.0017	0.00000289	-	-
WB-3003Y	0.3100	0.3075	0.0025	0.00000625	0.01	0.005
SS-6061 FY	0.3500	0.3562	-0.0062	0.00003844	0.02	0.01
G3000 B2	0.4000	0.4062	-0.0062	0.00003844	0.006	0.003
WA 3004 AB	0.6000	0.5878	0.0122	0.00014884	0.02	0.01
G3000 B4	0.8800	0.8813	-0.0013	0.00000169	0.031	0.0155
			Sy/x or U_{cal}	<u>0.003065</u>		

Cu ; Regression equation : $1.667 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 2.428 \times 10^{-5}(\text{IR}) + 6.444 \times 10^{-3}$

Calibrant	Real value (y_i)	Calculated value ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	Estimated uncertainty	Standard uncertainty
WB-1000 AB	0.0360	0.0359	0.0001	0.00000001	0.002	0.001
G3000 B4	0.1000	0.0990	0.0010	0.000001	0.005	0.0025
WA-3004 AB	0.1000	0.1025	-0.0025	0.00000625	0.005	0.0025
WB -3003 Y	0.2000	0.1946	0.0054	0.00002916	0.008	0.004
G3000 B2	0.2200	0.2216	-0.0016	0.00000256	0.006	0.003
G3000 B1	0.2400	0.2417	-0.0017	0.00000289	0.008	0.004
			Sy/x or U_{cal}	<u>0.00161768</u>		

Mn ; Regression equation : $4.073 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 4.974 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 6.613 \times 10^{-3}$

Calibrant	Real value (y_i)	Calculated value ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	Estimated uncertainty	Standard uncertainty
WA-1199-AL	0.0013	0.0013	0.0000	0.00000000	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0039	0.0001	0.00000001	-	-
WA-1000 AB	0.0100	0.0101	-0.0001	0.00000001	0.001	0.0005
SS-6201-G	0.0110	0.0110	0.0000	0.00000000	-	-
WB-1000 AB	0.0360	0.0356	0.0004	0.00000016	0.002	0.001
SS-6061 FY	0.0510	0.0512	-0.0002	0.00000004	0.003	0.0015
			Sy/x or U_{cal}	<u>0.00011726</u>		

Zn ; Regression equation : $-4.234 \times 10^{-9}(\text{IR})^2 + 6.192 \times 10^{-5}(\text{IR}) - 2.272 \times 10^{-2}$

Calibrant	Real value (y_i)	Calculated value ($\hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$)	($y_i - \hat{y}_i$) ²	Estimated uncertainty	Standard uncertainty
WA-1199-AL	0.0012	0.0010	0.0002	0.00000004	-	-
WD-1000-M	0.0040	0.0046	-0.0006	0.00000036	-	-
G3000 B2	0.0200	0.0202	-0.0002	0.00000004	0.0	0.0
WB-3003 Y	0.0220	0.0217	0.0003	0.00000009	0.001	0.0005
WB-1000 AB	0.0400	0.0390	0.001	0.000001	0.002	0.001
SS-6061 FY	0.0790	0.0796	-0.0006	0.00000036	0.004	0.002
G3000 B1	0.0900	0.0899	0.0001	0.00000001	0.005	0.0025
			Sy/x or U_{cal}	<u>0.00031623</u>		

Annex 5. The relationship between V_{eff} and t value at 95 % confidence level

V_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Value of t	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18
V_{eff}	14	16	18	20	25	30	35	40	45	50	100	∞
Value of t	2.14	2.12	2.10	2.09	2.06	2.04	2.03	2.02	2.01	2.01	1.98	1.96