



## การประมาณค่าความไม่แน่นอนจากข้อมูลการตรวจสอบ ความใช้ได้สำหรับการทดสอบโลหะ

### ด้วย เทคนิคสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรี

ในบทความเรื่องการทดสอบโลหะด้วยเทคนิคออปติคอลลิมิซชันสเปกโทรเมตรี (วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 56 ฉบับที่ 176 มกราคม 2551) ได้กล่าวถึงหลักการของเทคนิคออปติคอลลิมิซชันสเปกโทรเมตรีโดยเฉพาะสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรี (spark emission spectrometry) และการประยุกต์ใช้เทคนิคนี้ในการทดสอบปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก องค์ประกอบรอง และสารปนเปื้อนในตัวอย่างโลหะต่างๆ เช่น เหล็กและเหล็กกล้า อะลูมิเนียม และทองแดง สำหรับห้องปฏิบัติการที่เลือกใช้เทคนิคนี้ไม่ว่าเป็นห้องปฏิบัติการที่เป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการผลิตหรือห้องปฏิบัติการที่ให้บริการด้านการทดสอบทั้งภาครัฐและเอกชน ก่อนทำการทดสอบหรือให้บริการด้านการทดสอบควรมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 เพื่อพิจารณาว่าวิธีที่เลือกใช้เป็นไปตามวัตถุประสงค์หรือไม่ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีของเทคนิคสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรี ทำโดยการทดสอบคุณลักษณะเฉพาะ (performance characteristics) ต่างๆ ที่สำคัญของเทคนิคนี้คือ ขีดจำกัดในการตรวจพบ (limit of detection) ความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) และความคลาดเคลื่อน (drift) ซึ่งข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีเหล่านี้สามารถนำมาใช้ในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบปริมาณธาตุในโลหะนั้นๆ ได้



คุณลักษณะเฉพาะ ทำให้สามารถคำนวณค่าความไม่แน่นอนในการทดสอบได้ด้วย สำหรับคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ของเทคนิคสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรีคือ

1. ขีดจำกัดในการตรวจพบ เป็นคุณลักษณะเฉพาะที่สำคัญมากของเครื่องออปติคอลลิมิซชันสเปกโทรมิเตอร์ ที่บอกถึงความเข้มข้นต่ำสุดของธาตุที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้ การหาค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ ทำโดยการหาค่าบีอีซี (background equivalent concentration, BEC) ซึ่งเป็นการวัดปริมาณความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของธาตุที่สามารถตรวจวัดด้วยความยาวคลื่นที่เฉพาะ ค่าบีอีซีอาจมองเสมือนว่าเป็นการวัดอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal to noise ratio) การหาค่าบีอีซีอาจทำได้โดยการพิจารณาจากกราฟมาตรฐานหรือโดยการทดสอบก่อนโลหะมาตรฐานที่มีค่าของธาตุที่ต้องการในปริมาณสูงและต่ำจากนั้นคำนวณค่าบีอีซีจากสมการดังนี้

$$BEC = [(CH - CL)/(IH - IL) \times (IL - DC)] - CL$$

เมื่อ CH คือ ความเข้มข้นของธาตุในก้อนโลหะมาตรฐานที่มีค่าสูง  
 CL คือ ความเข้มข้นของธาตุในก้อนโลหะมาตรฐานที่มีค่าต่ำ  
 IH คือ ความเข้มแสงที่วัดได้ของธาตุในก้อนโลหะมาตรฐานที่มีค่าสูง

### การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีสำหรับเทคนิคสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรี

สำหรับห้องปฏิบัติการที่เลือกใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรีในการทดสอบโลหะควรมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 เพื่อพิจารณาว่าวิธีที่เลือกใช้เป็นไปตามวัตถุประสงค์การใช้งานหรือไม่ ซึ่งข้อมูลจากการศึกษา

IL คือ ความเข้มแสงที่วัดได้ของธาตุใน  
ก่อนโลหะมาตรฐานที่มีค่าต่ำ

DC คือ ค่าสัญญาณรบกวนทางไฟฟ้า (electronic  
noise)

เมื่อได้ค่าบีซีแล้ว สามารถคำนวณขีดจำกัดในการ  
ตรวจพบโดย

$$LOD = BEC/30$$

โดยทั่วไปแล้วค่าความไม่แน่นอนจากขีดจำกัด  
ในการตรวจพบจะไม่นำมารวมในการคำนวณค่าความ  
ไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

2. กราฟมาตรฐาน เป็นคุณสมบัติที่สำคัญ  
ของการทดสอบด้วยเครื่องมือตรวจวัดตัวอย่างที่มีระดับ  
ความเข้มข้นเป็นช่วง หากการทดสอบนัยสำคัญของ  
ความสัมพันธ์ที่ไม่เป็นเชิงเส้นพบว่ามีนัยสำคัญ สามารถ  
แก้ไขโดยการสร้างกราฟมาตรฐานที่ใช้สมการแบบที่ไม่  
เป็นเชิงเส้นหรือใช้ช่วงของความเข้มข้นที่แคบลง การสร้าง  
กราฟมาตรฐานสำหรับเทคนิคสเปกโตรเมตรี  
ทำโดยใช้ชุดของวัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิง (CRM/RM)  
ที่มีเมตริกซ์เดียวกับตัวอย่างที่ต้องการทดสอบกราฟ  
มาตรฐานที่ได้อาจเป็นสมการเส้นตรง หรือสมการ  
พหุนามเมื่อยกกำลัง 2 หรือ 3 การศึกษาคุณสมบัตินี้ทำให้  
ทราบช่วงของการใช้งานสำหรับธาตุที่ต้องการทดสอบ  
โดยปกติส่วนเบี่ยงเบนที่เหลือจากความสัมพันธ์เชิงเส้น  
จะรวมอยู่ในความเที่ยงทั้งหมด (overall precision) ที่  
ครอบคลุมตลอดช่วงความเข้มข้นทั้งหมดของกราฟ  
มาตรฐานที่เรียกว่าค่าความไม่แน่นอนจากกราฟมาตรฐาน  
ซึ่งห้องปฏิบัติการต้องนำไปใช้คำนวณค่าความไม่แน่นอน  
ของผลการทดสอบ

3. ความเอนเอียง คือผลต่างระหว่างค่าเฉลี่ย  
ของค่าที่วัดได้กับค่าจริงหรือค่าอ้างอิงที่เกิดเนื่องมาจาก  
ความผิดพลาดเชิงระบบของวิธีทดสอบ (method bias)  
และของห้องปฏิบัติการ (laboratory bias) ความเอนเอียง  
สามารถแสดงในรูปของค่าคืนกลับที่วิเคราะห์ (analytical  
recovery) สำหรับการหาความเอนเอียงของวิธีทดสอบ  
ธาตุในตัวอย่างโลหะโดยเทคนิคนี้ ค่าจริงหรือค่าอ้างอิง  
ได้จากการใช้วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิง ที่มีเมตริกซ์  
เดียวกับตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ โดยทำการทดสอบ  
วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิง (อาจเป็นชุดของวัสดุ  
อ้างอิงคนละชุดกับที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานเดิมที่อาจทำ  
จากโรงงานผู้ผลิตมาแล้ว แต่มีค่าของธาตุที่ต้องการ

ทดสอบครอบคลุมช่วงความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง)  
แต่ละความเข้มข้นทำการทดสอบอย่างน้อย 10 ครั้ง  
ทำการตรวจสอบค่าที่ทดสอบได้ว่ามีค่าใดเป็น outlier  
หรือไม่ จากนั้นนำผลการทดสอบมาคำนวณค่าเฉลี่ย  
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าคืนกลับ ในรูปค่าคืนกลับ  
เฉลี่ยของผลการวัด ( $\bar{R}_m$ ) และค่าคืนกลับของแต่ละ  
ตัวอย่าง ( $R_{ij}$ ) ที่ครอบคลุมช่วงความเข้มข้นและเมตริกซ์  
การคำนวณค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด,  $\bar{R}_m$

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{C}_{obs}}{C_{CRM}}$$

เมื่อ  $\bar{C}_{obs}$  คือ ค่าความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการ  
วัดที่วัดได้จากวัสดุอ้างอิงเฉลี่ย

$C_{CRM}$  คือ ค่าความเข้มข้นของธาตุจากวัสดุ  
อ้างอิงรับรอง

สำหรับการคำนวณค่าคืนกลับของแต่ละ  
ตัวอย่างที่วัด ( $R_{ij}$ ) ทำโดยคำนวณผลการทดสอบแต่ละ  
ครั้งที่แต่ละความเข้มข้นในรูปของค่าคืนกลับ คำนวณ  
ค่าเฉลี่ยของค่าคืนกลับที่แต่ละความเข้มข้น และหา  
ค่าเฉลี่ยของค่าคืนกลับเฉลี่ย ( $\bar{R}_m$ )

4. ความเที่ยง คือความใกล้เคียงของผลทดสอบ  
ซ้ำของตัวอย่างเดียวกัน การที่ผลทดสอบซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน  
ทั้งๆ ที่กระทำภายใต้สภาวะของการทดสอบตัวอย่างซ้ำ  
ในสภาวะเดิม (repeatability) หรือ การทดสอบตัวอย่างซ้ำ  
ในสภาวะการวัดที่เปลี่ยนแปลง (intermediate precision)  
ก็ตาม สาเหตุมาจากค่าคลาดเคลื่อนสุ่ม (random error)  
ซึ่งสามารถแสดงค่าทางสถิติเป็นส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน  
สำหรับการหาความเที่ยงของวิธีทดสอบธาตุในตัวอย่าง  
โลหะโดยเทคนิคนี้ โดยทำการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง/  
วัสดุอ้างอิงที่แต่ละความเข้มข้น ทำการทดสอบตัวอย่าง  
อย่างน้อย 10 ครั้ง จากนั้นคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบน  
มาตรฐาน สำหรับกรณีที่ตัวอย่างมีความเข้มข้นอย่าง  
น้อย 5 ความเข้มข้น ให้เขียนกราฟระหว่างค่าส่วนเบี่ยง  
เบนมาตรฐาน กับความเข้มข้น ถ้าได้ความสัมพันธ์เป็น  
เส้นตรง คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์รวม  
( $RSD_{pool}$ ) ส่วนกรณีที่ตัวอย่างมีความเข้มข้นน้อยกว่า 5  
ความเข้มข้น ผู้ทดสอบต้องใช้ดุลยพินิจพิจารณาว่าค่า  
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับ

ความเข้มข้นหรือไม่ ถ้ามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์รวม โดยใช้สมการ

$$RSD_{pool} = \sqrt{\frac{(n_1-1) \times RSD_1^2 + (n_2-1) \times RSD_2^2 + \dots}{(n_1-1) + (n_2-1) + \dots}}$$

แล้วนำค่า  $RSD_{pool}$  ที่ได้ไปใช้ในการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการวัด

5. ความคลาดเคลื่อน (drift) หรือความเสถียรในระยะยาว (long-term stability) ใช้เพื่อพิจารณาทางสถิติเพื่อดูว่าผลการทดสอบเปลี่ยนแปลงตามเวลาอย่างเป็นระบบ (systematically) หรือไม่ การแก้ไขความคลาดเคลื่อนทำได้โดย standardization ซึ่งบริษัทผู้ผลิตจะแนะนำให้ทำทุก 8 ชั่วโมงหรือเมื่อการทวนสอบบ่งชี้ว่า การอ่านค่าของตัวอย่างควบคุมอยู่นอกการควบคุมทางสถิติ การศึกษาความคลาดเคลื่อนทำได้โดยการทดสอบตัวอย่างเดียวกัน 25 ครั้งในช่วงของ 1 วันทำงาน จากนั้นเปรียบเทียบค่าความแตกต่างที่ต่อเนื่องของค่าเฉลี่ยกับความแปรปรวนมาตรฐาน (standard variance,  $s^2$ ) ที่รู้จักกันในชื่อของ Neumann test ซึ่งเป็นการคำนวณค่า  $\eta$  ตามสมการ

$$\eta = \frac{1}{(n-1)s^2} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)^2$$

เมื่อ  $x_i$  คือผลการวัดแต่ละครั้งตามเวลา

(n-1) คือจำนวนของความแตกต่างที่ต่อเนื่องที่ใช้ในการคำนวณ

จากนั้นเปรียบเทียบค่า  $\eta$  ที่ได้กับค่า  $\eta_{crit}$  สำหรับจำนวนการวัดที่ทำ

### การประมาณค่าความไม่แน่นอนสำหรับเทคนิคสปาร์กอมิสชันสเปกโทรเมตรี

หลังจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบความเอนเอียง ความเที่ยงสามารถนำมาใช้ในการประมาณค่าความไม่แน่นอน โดยถือเป็นแหล่งของค่าความไม่แน่นอนที่สำคัญ นอกจากนี้ แหล่งของความไม่แน่นอนที่ควรพิจารณาคือความคลาดเคลื่อน

1. ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเอนเอียง

จากค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด ( $\bar{R}_m$ ) และค่าคืนกลับของแต่ละตัวอย่างที่วัด ( $R_s$ ) สามารถคำนวณค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับทั้งสอง เพื่อนำมาคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม  $u(R)$  ได้ดังนี้

ค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ,  $u(\bar{R}_m)$

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left(\frac{S^2_{obs}}{N \times C^2_{obs}}\right) + \left(\frac{u(C_{CRM})^2}{C_{CRM}}\right)}$$

เมื่อ  $u(C_{CRM})$  คือค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการวัดที่ได้รับการรับรอง

$S^2_{obs}$  คือความแปรปรวนของการวัดซ้ำ 10 ครั้ง

เมื่อได้  $\bar{R}_m$  และ  $u(\bar{R}_m)$  ทดสอบความมีนัยสำคัญของความเอนเอียง โดยใช้สถิติทดสอบ t (t-test) โดยที่

$$t = \frac{|1 - \bar{R}_m|}{u(\bar{R}_m)}$$

และพิจารณาผลการทดสอบว่ามีนัยสำคัญหรือไม่ตามกรณีดังนี้

1)  $t_{cal} < t_{crit}$  ผลการทดสอบไม่มีนัยสำคัญ ไม่ต้องการนำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ แต่ยังคงนำค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(\bar{R}_m)$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

2)  $t_{cal} > t_{crit}$  ผลการทดสอบมีนัยสำคัญให้นำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ และยังคงนำค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(\bar{R}_m)$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

3)  $t_{cal} > t_{crit}$  ผลการทดสอบมีนัยสำคัญ แต่ไม่ต้องการนำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ ให้คำนวณค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ  $u(\bar{R}_m)''$  ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

$$u(\bar{R}_m)'' = \sqrt{\left(\frac{1 - \bar{R}_m}{k}\right)^2 + u(\bar{R}_m)^2}$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ (coverage factor) ที่จะถูกใช้ในการคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย

สำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ  $u(\bar{R}_s)$  จะเท่ากับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าคืนกลับเฉลี่ย ( $\bar{R}_s$ ) ของทุกช่วงความเข้มข้น

$$u(\bar{R}_s) = SD$$

เมื่อได้  $\bar{R}_s$  และ  $u(\bar{R}_s)$  ทดสอบความมีนัยสำคัญของความเอนเอียง โดยใช้สถิติทดสอบ t (t-test) โดยที่

$$t = \frac{|1 - \bar{R}_s|}{u(\bar{R}_s)}$$

และพิจารณาผลการทดสอบทำนองเดียวกับค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด  $\bar{R}_m$

ดังนั้นค่าความไม่แน่นอนรวมของความเอนเอียง  $u(R)$  เท่ากับ

$$u(R) = \sqrt{u(\bar{R}_m)^2 + u(\bar{R}_s)^2}$$

**2. ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง**

จากที่กล่าวไว้ใน การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีเรื่องความเที่ยง กรณีที่ตัวอย่างมีความเข้มข้นอย่างน้อย 5 ความเข้มข้น ให้เขียนกราฟระหว่างค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน กับความเข้มข้น ถ้าได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์รวมที่สามารถนำไปใช้ในการคำนวณค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง ซึ่งกรณีที่ตัวอย่างมีความเข้มข้นน้อยกว่า 5 ความเข้มข้น ผู้ทดสอบต้องใช้ดุลยพินิจพิจารณา ว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นหรือไม่ ถ้าไม่อาจเลือกใช้ค่าที่มากที่สุดเพื่อเป็นค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง

**3. ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความคลาดเคลื่อน**

จากที่กล่าวไว้ใน การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีเรื่องความคลาดเคลื่อน ถ้าการเปรียบเทียบค่า  $\eta$  ที่ได้น้อยกว่าค่า  $\eta_{crit}$  แสดงว่ามีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้น ต้องคำนวณค่าความไม่แน่นอน  $u(D)$

นอกจากแหล่งของความไม่แน่นอนทั้ง 3 นี้ ผลกระทบจากความเป็นเนื้อเดียวกันของสารอาจเป็นอีกแหล่งที่ควรพิจารณา อย่างไรก็ตามค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับความเป็นเนื้อเดียวกันไม่สามารถประมาณได้จากการทดลองโดยการทดสอบตัวอย่างที่ต่างกัน ดังนั้นการประมาณค่าความไม่แน่นอนของความเป็นเนื้อเดียวกันจึงขึ้นอยู่กับดุลยพินิจของผู้ทดสอบ โดยทั่วไปในการทดสอบต้องมั่นใจว่าผิวของตัวอย่างบริเวณที่ทดสอบต้องปราศจากรูที่ลึกลงไปเนื้อโลหะ

การทดสอบ outlier ด้วย Dixon's test อาจใช้เพื่อช่วยพิจารณาข้อมูลที่มีค่าน่าสงสัย

เมื่อได้แหล่งของความไม่แน่นอนต่างๆ แล้ว สามารถคำนวณค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม ( $u_c$ ) ดังนี้

$$u_c = C \sqrt{u(R)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + u(D)^2}$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของธาตุใดๆ

ความไม่แน่นอนขยาย (U) เป็นการคูณค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวมด้วยค่าคงที่ (k) เพื่อระบุระดับความเชื่อมั่น โดยทั่วไปใช้ k เท่ากับ 2 เพื่อแสดงระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

$$U = u_c \times 2$$

หลังจากได้ค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบธาตุแล้ว ห้องปฏิบัติการต้องพิจารณาว่าค่าความไม่แน่นอนนี้เป็นไปตามวัตถุประสงค์การใช้งานหรือไม่

**ตัวอย่างการประมาณค่าความไม่แน่นอนของธาตุต่างๆ ในตัวอย่างเหล็กกล้าเจือต่ำ**

สำหรับตัวอย่างการทดสอบธาตุต่างๆ กล่าวคือ ทองแดง (Cu) เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) ซิลิคอน (Si) และสังกะสี (Zn) ในโลหะผสมอะลูมิเนียม (Al alloy No 1100) ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ ไม่น้อยกว่า 99 ด้วยเทคนิคสเปกโตรมิสซันสเปกโทรเมตรีตามวิธีมาตรฐาน ASTM E 1251-2004 เมื่อมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีในคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ คือ กราฟมาตรฐานและช่วงการใช้งาน ความเอนเอียง ความเที่ยง และความคลาดเคลื่อน พบว่าช่วงการใช้งานของธาตุทั้ง 5 สามารถแสดงในตารางที่ 1 ส่วนการทดสอบความเอนเอียงมีการทดสอบนัยสำคัญของค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด และค่าคืนกลับของแต่ละตัวอย่างที่วัดดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าการทดสอบนัยสำคัญของความเอนเอียงของค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด และการทดสอบนัยสำคัญของความเอนเอียงของค่าคืนกลับของแต่ละตัวอย่างที่วัด ผลการทดสอบไม่มีนัยสำคัญ จึงไม่จำเป็นต้องนำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ เพียงแต่นำค่าความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(R_m)$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ สำหรับ

การทดสอบความคลาดเคลื่อนพบว่าความคลาดเคลื่อนของธาตุทั้ง 5 ไม่มีนัยสำคัญดังแสดงในตารางที่ 2 เช่นกัน การประมาณค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเอนเอียง การทดสอบความเที่ยง ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม และค่าความไม่แน่นอนขยายแสดงในตารางที่ 3 ตัวอย่างกรณีของธาตุทองแดงที่ความเข้มข้น (C) เท่ากับร้อยละ 0.29 ค่าความไม่แน่นอนขยายจะเท่ากับร้อยละ 0.0406 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

**ตารางที่ 1** ช่วงความเข้มข้นของธาตุต่างๆ ในตัวอย่างโลหะผสมอะลูมิเนียมที่ทดสอบโดยเทคนิคสเปกโทรเมตรี

ธาตุ	ช่วงความเข้มข้น (ร้อยละ)
ทองแดง (Cu)	0.0042 - 0.30
เหล็ก (Fe)	0.0049 - 0.88
แมงกานีส (Mn)	0.0042 - 0.079
ซิลิคอน (Si)	0.0051 - 0.76
สังกะสี (Zn)	0.0044 - 0.16

**ตารางที่ 2** การทดสอบความมีนัยสำคัญของความเอนเอียงและความคลาดเคลื่อน

ธาตุ	$t_{cal}$ ของการทดสอบ $\bar{R}_m$ ( $t_{crit} = 2.31$ )	$t_{cal}$ ของการทดสอบ $\bar{R}_s$ ( $t_{crit} = 2.31$ )	$\eta_{cal}$ ของการทดสอบความคลาดเคลื่อน ( $\eta_{crit} = 1.37$ )
ทองแดง (Cu)	0.56	0.18	1.92
เหล็ก (Fe)	0.60	0.37	1.39
แมงกานีส (Mn)	0.74	0.46	2.00
ซิลิคอน (Si)	0.86	0.68	1.88
สังกะสี (Zn)	0.99	0.13	1.94



**ตารางที่ 3** การประมาณค่าความไม่แน่นอนของธาตุต่างๆ ในตัวอย่างโลหะผสมอะลูมิเนียม

ธาตุ	ความเข้มข้น (ร้อยละ)	ค่าความไม่แน่นอนจากความเอนเอียง (u(R))	ค่าความไม่แน่นอนจากความเที่ยง (u(P)/p)	ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม (u <sub>c</sub> )	ค่าความไม่แน่นอนขยาย (U) (k = 2)
ทองแดง (Cu)	0.29	0.0657	0.0235	0.0203	0.0406
เหล็ก (Fe)	0.35	0.0640	0.0596	0.0309	0.0618
แมงกานีส (Mn)	0.05	0.0619	0.0280	0.0034	0.0068
ซิลิคอน (Si)	0.64	0.0999	0.0194	0.0654	0.1309
สังกะสี (Zn)	0.081	0.0734	0.0445	0.0070	0.0139

**บทสรุป**

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีสำหรับเทคนิคสเปกโทรเมตรีเพื่อทดสอบปริมาณธาตุต่างๆ ในตัวอย่างโลหะทำให้ห้องปฏิบัติการมั่นใจว่าวิธีที่เลือกใช้เป็นไปตามวัตถุประสงค์การใช้งาน ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีในส่วนของ การทดสอบความเอนเอียง ความเที่ยง และความคลาดเคลื่อนสามารถนำมาประมาณค่าความไม่แน่นอนของ



การทดสอบปริมาณธาตุในตัวอย่างได้ และสามารถตรวจสอบว่าค่าความไม่แน่นอนเป็นไปตามวัตถุประสงค์ การใช้งานที่ตั้งไว้หรือไม่ ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยงที่ได้สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาความสามารถของห้องปฏิบัติการให้มีค่าความไม่แน่นอนที่น้อยลงได้ การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ (method validation approach) นี้ เป็นแนวทาง การประมาณค่าความไม่แน่นอนอีกวิธีหนึ่งที่นับว่ามีความ ยุ่งยากน้อยกว่าการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดย bottom

approach หรือ ISO approach ซึ่งทำโดยการหาค่าความไม่แน่นอนจากแต่ละแหล่งของความไม่แน่นอนย่อยๆ และนำมารวมกันเพื่อได้ค่าความไม่แน่นอนขยาย การประมาณค่าความไม่แน่นอนที่ใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้นี้อาจถูกมองว่าเป็นภาพรวมของค่าความไม่แน่นอน ซึ่งค่าอาจมากกว่าค่าความไม่แน่นอนจาก ISO approach ที่บางแหล่งข้อมูลมองว่าเป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่ได้ค่าความไม่แน่นอนที่น้อยกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้ปัจจัยหลักที่มีผลต่อค่าความไม่แน่นอนโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ คือข้อจำกัดของทดสอบความเอนเอียง และ

## เอกสารอ้างอิง

- American Society for Testing and Materials. Standard test method for analysis of aluminum and aluminum alloys by atomic emission spectrometry standard . E 1251-2004. In **Annual book of ASTM standard**, Section 3, Vol. 03.05, 2006, p. 694-703.
- \_\_\_\_\_.Standard Practice for use of statistics in the evaluation of spectrometric data. E 876-reapproved 94. In **Annual book of ASTM standard: Section 3**, Vol. 03.05, 2002, p. 707-722.
- Australian Standard. **Analysis of metals- procedures for the setting up, calibration and standardization of atomic emission spectrometers using arc/spark discharge. AS 2883-1986.** North Sydney, N.S.W. : The Standards Association of Australia, 1986, p. 1-12.
- Bar wick, V.J. and Ellison, S L R. **VAM Project 3.2.1 development and harmonisation of measurement uncertainty principles.** Part (d) : protocol for uncertainty evaluation from validation data. Version 5.1. 2000.
- Drglin , Standard Practice An estimation of the measurement uncertainty for an optical emission spectrometric method. In **Accreditation and Quality Assurance**, 2003, Vol.8 , p.130-133.
- Miller, J C and Miller, J N. **Statistics for analytical chemistry.** 4th ed. West Sussex : Ellis Horwood, 2000.
- Thomsen, V. B. E. **Modern spectrochemical analysis of metals: An introduction for users of arc/spark instrumentation.** ASM International : The Materials Information Society, 1994.