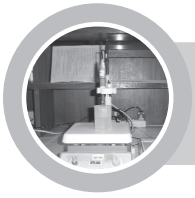


# ความใช้ได้ของการวัดค่าความเป็นกรด-เบส ในตัวอย่างน้ำ

*นีระนารถ แจ้งทอง*


## บทคัดย่อ

ค่าความเป็นกรด-เบส แสดงด้วยพีเอช จัดเป็นคุณลักษณะทางเคมีที่สำคัญของน้ำ การวัดค่าความเป็นกรด-เบส เพื่อให้ได้ผลการทดสอบที่มีความใช้ได้ กล่าวคือ มีความแม่นและความเที่ยง มีสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง คือ ความสอบกลับได้ของผลการวัด (traceability) โดยจัดให้มีการสอบเทียบพีเอชมิเตอร์ และใช้สารมาตรฐานที่สอบกลับได้ไปยังหน่วย SI มีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (method validation) โดยจัดทำคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่ ความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) และช่วงการทดสอบ (range) และมีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด (uncertainty of measurement) ไว้ด้วย นอกจากนี้ยังต้องมีการควบคุมคุณภาพระหว่างการทดสอบด้วย โดยจัดให้มีการทดสอบตัวอย่างควบคุมที่เหมาะสมพร้อมกับตัวอย่างในแต่ละชุด (batch)


## คำนำ

ในโลกยุคปัจจุบัน ผลการวัดจากห้องปฏิบัติการถือได้ว่ามีส่วนสำคัญในการตัดสินใจในเรื่องต่าง ๆ เช่น การดำเนินคดี อ้างอิง ฟ้องร้อง ปัญหาด้านความปลอดภัย สุขภาพ แนวทางในการรักษาทางการแพทย์ การตรวจสอบว่าวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์เป็นไปตามข้อกำหนดคุณลักษณะหรือไม่ เป็นต้น ผลการวัดที่นำมาใช้ประกอบการตัดสินใจในเรื่องเหล่านี้ ต้องมีความน่าเชื่อถือ คือ มีความแม่น และความเที่ยง ซึ่งต้องได้มาจากห้องปฏิบัติการที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถทางเทคนิคและการตรวจสอบความใช้ได้ของผลการวัด ในที่นี้ขอกล่าวถึง ผลการวัดค่าความเป็นกรด-เบสในตัวอย่างน้ำ ซึ่งได้แก่ น้ำดื่ม น้ำธรรมชาติ น้ำผ่านกรรมวิธี น้ำใช้ในอุตสาหกรรม น้ำทิ้ง และน้ำเสีย

ค่าความเป็นกรด-เบส แสดงด้วยพีเอชจัดเป็นคุณลักษณะทางเคมีที่สำคัญของน้ำ มีผลต่อกระบวนการต่าง ๆ แตกต่างกันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยทางเคมี หรือชีวภาพของกระบวนการนั้น ๆ ค่าพีเอชมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย ดังแสดงในสมการ

$$pH = -\log[H^+]$$

เมื่อ $[H^+]$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน หน่วยเป็นโมล/ลิตร

น้ำที่มีความเป็นกรดจะมีค่าพีเอชน้อยกว่า 7 (มีค่า $[H^+]$ มากกว่า $10^{-7}$) น้ำที่มีความเป็นเบสจะมีค่าพีเอชมากกว่า 7 (มีค่า $[H^+]$ น้อยกว่า $10^{-7}$) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเกิดจากการแตกตัวของกรดในน้ำ

ผลการวัดที่มีความใช้ได้แสดงได้จากผลการทดสอบที่มีความแม่น ซึ่งพิจารณาจากความเอนเอียง และความเที่ยง การวัดค่าความเป็นกรด-เบสในตัวอย่างน้ำให้มีความใช้ได้ของผลการวัด สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง คือ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ความสอบกลับได้ และค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด รวมทั้งการควบคุมคุณภาพระหว่างการทดสอบห้องปฏิบัติการสามารถจัดทำความใช้ได้ของผลการวัดโดยทำตามขั้นตอนต่อไปนี้ คือ กำหนดสิ่งที่ต้องการวัดได้แก่ ตัวอย่างที่จะทำการทดสอบ ช่วงการวัด และค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดโดยใช้ข้อมูลจากวิธีมาตรฐานมาเป็นแนวทางในการกำหนด จากนั้นเลือกวิธีทดสอบ จัดหาสารมาตรฐานอ้างอิงรับรอง (certified reference material, CRM) ที่มีเนื้อสารเหมือนหรือใกล้เคียงกับตัวอย่างทดสอบ เช่น สารมาตรฐานอ้างอิงรับรองน้ำธรรมชาติ จัดหาสารละลาย

บัฟเฟอร์มาตรฐานอ้างอิงรับรอง หรือสารมาตรฐานอ้างอิง (reference material) ที่มีค่าพีเอชครอบคลุมช่วงการทดสอบ ที่สอบกลับได้ไปยังหน่วย SI จัดให้มีการสอบเทียบพีเอชมิเตอร์ อิเล็กโทรด และเทอร์โมมิเตอร์ หรือหัววัดอุณหภูมิ (NTC temperature probe) แล้วดำเนินการจัดทำคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ โดยต้องทดสอบความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) และช่วงใช้งานที่เหมาะสม (range) โดยบุคลากรที่มีความสามารถผ่านการฝึกอบรมและผ่านการประเมินความสามารถ และหากไม่สามารถทดสอบตัวอย่างทันที ห้องปฏิบัติการต้องตรวจสอบว่าจะสามารถเก็บตัวอย่างไว้ได้เป็นระยะเวลาเท่าใดโดยที่ค่าความเป็นกรด-เบส ไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญหลังจากตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบแล้ว เมื่อจะนำวิธีทดสอบมาใช้ในการทดสอบตัวอย่างต้องมีการควบคุมคุณภาพผลการทดสอบด้วย บทความนี้ขอกล่าวถึงรายละเอียดในเรื่อง การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ การประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด และการควบคุมคุณภาพผลการทดสอบ

## การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบค่าความเป็นกรด-เบสในตัวอย่างน้ำ

คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่

**1. การทดสอบความเอนเอียง (bias study)** ความเอนเอียง หาได้จากผลต่างของค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดกับค่าอ้างอิงสามารถทดสอบโดยใช้สารมาตรฐานอ้างอิง ซึ่งได้แก่สารมาตรฐานอ้างอิงรับรองน้ำธรรมชาติ และสารละลายบัฟเฟอร์ แล้วพิจารณาค่าคืนกลับ (recovery ; $\bar{R}_m$ )

1.1 สารมาตรฐานอ้างอิงรับรองน้ำธรรมชาติ ทำการทดสอบ 10 ครั้ง ตรวจสอบ outlier โดยใช้ G-test แล้วคำนวณค่าเฉลี่ย ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) คำนวณค่าคืนกลับ (recovery ; $\bar{R}_m$ ) ค่าคืนกลับนี้ถือเป็นตัวแทนของวิธีทดสอบ

$$SD. = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$G = \frac{|\text{Suspect value} - \bar{x}|}{SD}$$

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

เมื่อ $\bar{C}_{obs}$ คือ ปริมาณที่วัดได้เฉลี่ย

$C_{CRM}$ คือปริมาณอ้างอิงของ CRM

1.2 ทดสอบสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH 4.01, 7.01 และ 10.01 สารละลายละ 10 ครั้ง เพื่อศึกษาความเอนเอียงให้ครอบคลุมช่วงการใช้งาน ตรวจสอบ outlier โดยใช้ G-test แล้วคำนวณค่าคืนกลับเฉลี่ย ($R_{s(i)}$)

$$(R_{s(i)}) = \frac{\bar{C}_{obs(i)}}{C_{std(i)}}$$

เมื่อ $\bar{C}_{obs(i)}$ คือ ปริมาณที่วัดได้เฉลี่ย

$C_{std(i)}$ คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

**2. การทดสอบความเที่ยง (precision study)** ทดสอบตัวอย่างน้ำชนิดต่าง ๆ ที่ระบุไว้ในขั้นตอนการกำหนดสิ่งที่ต้องการวัด จำนวนไม่น้อยกว่า 10 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 2 ซ้ำ หาค่าความแตกต่างของแต่ละตัวอย่าง (difference) ค่าความแตกต่างเทียบกับค่าเฉลี่ย (normalized difference) แล้วหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าความแตกต่างเทียบกับค่าเฉลี่ย (standard deviation of normalized difference, SD) ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของความเที่ยงในการหาค่าความเป็นกรด - เบส มีค่าเท่ากับ SD/ $\sqrt{2}$ เนื่องจากในการทดสอบตัวอย่างมีการทำซ้ำ 2 ครั้ง

**3. ทดสอบช่วงใช้งานที่เหมาะสม (range)** โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีค่าพีเอช 4, 7, 10 ซึ่งเป็นค่าพีเอชที่ครอบคลุมช่วงใช้งาน และสารมาตรฐานอ้างอิงน้ำธรรมชาติ

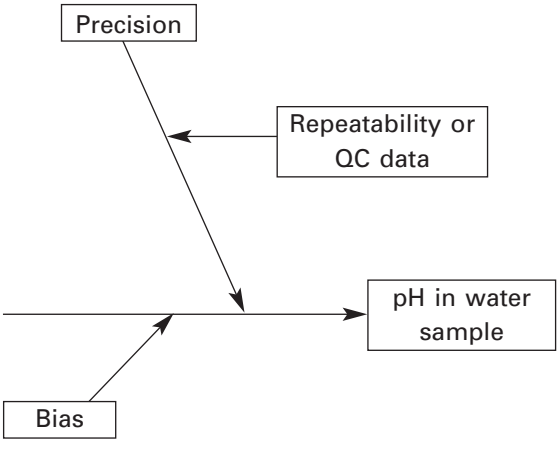
ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบห้องปฏิบัติการควรกำหนดเกณฑ์การยอมรับของการทดสอบความแม่นหรือความเอนเอียง และความเที่ยงไว้ด้วย เช่น ค่าความเป็นกรด-เบสที่วัดได้มีความแตกต่างจากค่าจากใบรับรองไม่เกิน 0.1 หน่วย pH และค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานไม่เกิน 0.13 หน่วย pH

เมื่อตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบแล้ว สามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีภายใต้ห้องปฏิบัติการเดียว (validation approach) ได้ ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

## การประเมินค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

1. กำหนดสิ่งที่ต้องการวัดค่าความเป็นกรด-เบสในตัวอย่างน้ำ (pH in water sample)

2. แหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดอาจหาได้โดยใช้แผนภูมิก้างปลา




3. ค่าความไม่แน่นอนแต่ละแหล่ง

3.1 ค่าความไม่แน่นอนจากความเอนเอียง

3.1.1 ค่าความไม่แน่นอนจากความเอนเอียง ($u(\bar{R}_m)$) หาได้จาก

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left(\frac{S_{obs}^2}{n \times C_{obs}^2}\right) + \left(\frac{u(C_{CRM})}{C_{CRM}}\right)^2}$$

เมื่อ $u(C_{CRM})$ คือ ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่าความเป็นกรด-เบสของสารมาตรฐานอ้างอิงรับรองน้ำธรรมชาติ

$S_{obs}^2$ คือ ความแปรปรวนจากการวัดซ้ำ 10 ครั้ง

หากต้องการทราบว่าความเอนเอียงมีนัยสำคัญหรือไม่ ต้องทดสอบความมีนัยสำคัญ โดยใช้สถิติทดสอบ t (t- test)

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

แล้วพิจารณาผลการทดสอบความมีนัยสำคัญของความเอนเอียงดังนี้

1) $t_{คำนวณ} < t_{ตาราง}$ ผลการทดสอบไม่มีนัยสำคัญ ไม่ต้องนำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ แต่ยังคงนำความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(R_m)$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

2) $t_{คำนวณ} > t_{ตาราง}$ ผลการทดสอบมีนัยสำคัญ ให้นำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ และยังคงนำความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(R_m)$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

3) $t_{คำนวณ} > t_{ตาราง}$ ผลการทดสอบมีนัยสำคัญ แต่ไม่ต้องการนำค่าคืนกลับไปแก้ค่าผลการทดสอบ ให้นำความไม่แน่นอนของค่าคืนกลับ ( $u(R_m)''$ ) ไปคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

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

เมื่อ k คือค่าคงที่ (coverage factor) ที่จะถูกใช้ในการหาค่าความไม่แน่นอนขยาย

3.1.2 ค่าความไม่แน่นอนจากความเอนเอียงครอบคลุมช่วงการใช้งาน ( $u(\bar{R}_s)$ ) จะเท่ากับค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าคืนกลับเฉลี่ยของทุกระดับความเข้มข้น

$$S_{Rs} = u(\bar{R}_s)$$

3.1.3 คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวมจากความเอนเอียง

$$u(R) = R\sqrt{\left(\frac{u(\bar{R}_m)}{R_m}\right)^2 + \left(\frac{u(R_s)}{R_s}\right)^2}$$

3.2 ความไม่แน่นอนจากความเที่ยง มีค่าเท่ากับ SD/ ซึ่งอยู่ในรูป $\frac{u(P)}{P}$ แล้ว

3.3 ค่าความไม่แน่นอนแหล่งอื่น ๆ ได้รวมอยู่ในขั้นตอนการศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยงแล้ว

4. คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม

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

เมื่อ pH คือค่าความเป็นกรด-เบสของตัวอย่างน้ำ

5. ความไม่แน่นอนขยาย

U = k x u(c) โดยทั่วไปใช้ค่า k = 2 เพื่อแสดงระดับความเชื่อมั่นที่ 95%

เมื่อได้ค่าความไม่แน่นอนของการวัดแล้วควรพิจารณาว่าเป็นไปตามวัตถุประสงค์การใช้งานหรือไม่ โดยนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่กำหนดไว้ในตอนแรก หากสอดคล้องกับค่าเป้าหมายที่กำหนดไว้ แสดงว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะสมต่อการใช้งาน

## การควบคุมคุณภาพผลการทดสอบ

ในการทดสอบตัวอย่างห้องปฏิบัติการต้องเลือกตัวอย่างควบคุมที่เหมาะสม แล้วทำการทดสอบไปพร้อมกับตัวอย่าง ตัวอย่างควบคุมสำหรับการทดสอบค่าความเป็นกรด-เบส ได้แก่

1. การทวนสอบกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่าพีเอช 7 ซึ่งเป็นคนละแหล่งกับแหล่งที่ใช้ปรับตั้งเครื่อง ตัวอย่างควบคุมนี้ใช้สำหรับตรวจสอบความเอนเอียงของผลการทดสอบเกณฑ์การยอมรับ ค่าที่อ่านได้ต้องแตกต่างจากค่าจากใบรับรองไม่เกิน 0.1 หน่วย pH หากไม่ผ่านเกณฑ์ต้องปรับตั้งเครื่องใหม่

2. การทำซ้ำทุกตัวอย่าง เกณฑ์การยอมรับ ค่าความแตกต่างต้องไม่เกิน 0.1 หน่วย pH หากไม่ผ่านเกณฑ์ต้องทำการทดสอบตัวอย่างนี้ใหม่ ตัวอย่างควบคุมนี้ใช้สำหรับตรวจสอบความเที่ยงของผลการทดสอบ

หากทดสอบตัวอย่างควบคุมซ้ำแล้วยังไม่ผ่านเกณฑ์อีก ต้องหาสาเหตุแล้วแก้ไขก่อนการทดสอบต่อไป

## สรุป

ความใช้ได้ของผลการวัดค่าความเป็นกรด-เบสในตัวอย่างน้ำ ได้มาจากการทดสอบด้วยบุคลากรที่มีความสามารถ การใช้วิธีการและเครื่องมือที่ได้ตรวจสอบความใช้ได้แล้ว การเลือกใช้สารมาตรฐานอ้างอิง และสารมาตรฐานอ้างอิงรับรองเพื่อให้ผลการวัดมีความสอบกลับได้ มีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดที่สมเหตุสมผล และมีการควบคุมคุณภาพและการประกันคุณภาพอย่างเหมาะสม อย่างไรก็ตามห้องปฏิบัติการควรได้รับการประเมินความสามารถจากหน่วยงานอิสระ เพื่อเป็นการยืนยันว่ามีความสามารถในการวัดเป็นไปตามมาตรฐานสากล

### เอกสารอ้างอิง

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21st ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005.

Bae 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. [Online] [cite dated 19 March 2009] Available from Internet : http://blpd.dss.go.th/training/dwdocuments/enews/VAM_uncertainty_0452.pdf.

International Organisation for Standardization. **General requirements for the competence of testing and calibration-laboratories. ISO/IEC 17025 - 2005.**

Miller.J.C; and Miller J.N. **Statistics for analytical chemistry.** 4th ed. West Sussex : Ellis Horwood, 2000.