

แหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดในการทดสอบปริมาณธาตุด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (Measurement Uncertainty Sources for Determination of elements by Atomic Absorption Spectrometry)

วันดี ลือสายวงศ์
นิเร-นรก แจ่มทอง

บทคัดย่อ

กระบวนการวัด ค่าความไม่แน่นอนของการวัด เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่บอกถึงช่วงของค่าที่วัดได้ การรายงานค่าผลการวัดและค่าความไม่แน่นอนของการวัด จะทำให้ผลการวัดมีความน่าเชื่อถือ การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดสามารถทำได้หลายวิธี สำหรับห้องปฏิบัติการทดสอบเดี่ยว (single laboratory) วิธีที่ใช้ประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดอาจทำได้ 2 วิธีคือ Method validation approach ซึ่งเป็นวิธีที่ประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี Bottom-up approach หรือที่รู้จักกันในชื่อ ISO-GUM approach (ISO/IEC Guide 98:1995 Guide to the expression of uncertainty in measurement) วิธีนี้ประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ข้อมูลจากแหล่งของค่าความไม่แน่นอนต่าง ๆ วิธีนี้ถือว่าได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางและถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดทางเคมีโดย EURACHEM ซึ่งขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยวิธีนี้คือการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้ครอบคลุมทุกแหล่ง บทความนี้กล่าวถึงขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยวิธี Bottom-up approach อย่างย่อ และเน้นรายละเอียดในขั้นการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัด โดยใช้การทดสอบปริมาณธาตุในตัวอย่างด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์

คำนำ

ผลการวัดจากห้องปฏิบัติการทดสอบที่น่าเชื่อถือ ต้องประกอบด้วยค่าผลการวัดและค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด ($x \pm u$) โดยผู้ทดสอบต้องสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดได้โดยวิธีใดวิธีหนึ่ง ปัจจุบันการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่วิธี Top down approach เป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยใช้ข้อมูลค่าความไม่แน่นอนของการวัดทั้งหมดจากการเข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญระหว่างห้องปฏิบัติการ วิธี Method validation approach เป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีระหว่างห้องปฏิบัติการหรือห้องปฏิบัติการทดสอบเดี่ยว วิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดแบบนี้สามารถนำไปใช้กับผลการวัดของงานประจำที่จะเกิดขึ้นในอนาคต และวิธี Bottom up approach เป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนแต่ละแหล่งแล้วนำมารวมกัน เป็นแนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดตาม ISO-GUM ซึ่งมีการพัฒนาเริ่มต้นมาเพื่อการวัดทางฟิสิกส์ และเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับทางมาตรฐาน ต่อมาคณะทำงานของ EURACHEM และ CITAC ได้ประยุกต์วิธีนี้สำหรับการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดทางเคมี โดยได้แสดงขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดและตัวอย่างทางเคมี ดังได้กล่าวมาแล้วว่าวิธี Bottom up approach เป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยการพิจารณาแหล่งของ

ค่าความไม่แน่นอนแต่ละแหล่ง แล้วนำค่าความไม่แน่นอนของทุกแหล่งมารวมกันเป็นค่าความไม่แน่นอนของการวัด ดังนั้นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการประมาณค่าความไม่แน่นอนตามวิธีนี้ คือการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้ครอบคลุมทุกแหล่ง ซึ่งการที่ผู้ทดสอบในห้องปฏิบัติการทางเคมีจะทำการวัดเพื่อให้ได้ผลการวัดที่ถูกต้องและสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดได้นั้น ผู้ทดสอบจำเป็นต้องมีความรู้ ความเข้าใจในหลักการวิเคราะห์หาค่าทดสอบ และมีทักษะที่ดีที่จะทำให้สามารถวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อการวัดได้อย่างครบถ้วน บทความนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนโดยย่อของการประมาณค่าความไม่แน่นอนตามเอกสาร EURACHEM และเน้นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการประมาณค่าความไม่แน่นอนตามวิธีนี้ คือการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้ครอบคลุมทุกแหล่ง โดยยกตัวอย่างการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่เกิดจากการทดสอบปริมาณธาตุในตัวอย่างด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรมิเตอร์ประกอบ เพื่อให้ผู้อ่านสามารถเข้าใจและนำไปประยุกต์ใช้กับงานในห้องปฏิบัติของตนได้ต่อไป

ขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดตาม EURACHEM

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดตามเอกสาร EURACHEM สามารถแบ่งออกเป็น 6 ขั้นตอนดังนี้

1. การกำหนดสิ่งที่ถูกวัด (Specification of the measurand) ทำโดยการพิจารณาจาก
 - 1.1 ขั้นตอนที่ชัดเจนของการวัดในรูปแผนภูมิ (Flow chart)
 - 1.2 สมการที่ใช้ในการคำนวณผลการวิเคราะห์ และ
 - 1.3 เครื่องมือหลักและสารมาตรฐานที่มีผลต่อการทดสอบ

2. การพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัด (Identifying uncertainty sources) เป็นการรวบรวมแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนที่คาดว่าจะมีผลกระทบต่อการวัด ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุด เพราะถ้าพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนไม่ครบถ้วน อาจทำให้แหล่งของค่าความไม่แน่นอนที่มีนัยสำคัญต่อค่าความไม่แน่นอนรวมหายไป แหล่งของค่าความไม่แน่นอนโดยทั่วไปอาจมาจาก การสุ่มตัวอย่าง ลักษณะของตัวอย่าง สภาพของการเก็บรักษาตัวอย่าง ผลกระทบจากเครื่องมือ ความบริสุทธิ์ของสารเคมีที่ใช้ การคาดคะเนเกี่ยวกับปริมาณสารสัมพันธ์ สภาพของการวัดตัวอย่าง การใช้ค่าแก้จากแบลงค์ (blank correction) ผลกระทบที่เกี่ยวกับการคำนวณ ผลกระทบแบบสุ่ม (random effect) และผู้ทำการวัด เครื่องมือที่นิยมใช้ในการหาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนคือ แผนภูมิก้างปลา (cause and effect diagram) ซึ่งมีหลักการจัดทำดังนี้ เขียนปริมาณที่ต้องการวัดไว้ที่หัวก้างปลา ก้างหลัก เป็นการเขียนแหล่งของค่าความไม่แน่นอนต่างๆ โดยพิจารณาจากสมการการคำนวณปริมาณที่ต้องการวัด ก้างย่อย เป็นการเขียนสาเหตุของค่าความไม่แน่นอนของแต่ละก้างหลัก แล้วพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนที่ซ้ำกัน จากนั้นจัดกลุ่มอีกครั้ง

3. การหาปริมาณค่าความไม่แน่นอน (Quantifying uncertainty) เป็นการหาปริมาณความไม่แน่นอนของแต่ละองค์ประกอบที่ได้มาจากขั้นที่ 2 ซึ่งค่าของค่าความไม่แน่นอนเหล่านี้อาจมาจาก

- 3.1 การทดลอง ซึ่งจัดเป็นค่าความไม่แน่นอน Type A
- 3.2 ข้อมูลที่มีอยู่ เช่น จากใบรับรองการสอบเทียบ หรือข้อมูลจากผู้ผลิต เช่น ข้อกำหนดคุณลักษณะ ค่าความคลาดเคลื่อนของเครื่องแก้ว
- 3.3 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดจากทฤษฎีพื้นฐาน เช่น ผลของอุณหภูมิต่อปริมาตรที่มีค่า $= \Delta T \cdot \alpha \cdot V$

เมื่อ ΔT คือ อุณหภูมิที่แตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่ทำการสอบ เทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ

α คือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวของของเหลว มีค่า $2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ สำหรับน้ำ

V คือ ปริมาตรของเครื่องแก้วที่ใช้

3.4 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด จากการตัดสินใจ หรือประสบการณ์ของผู้ทดสอบ ซึ่งผู้ทดสอบที่มีประสบการณ์สามารถทราบค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งต่างๆ ควรมีค่าเท่าใด สามารถลดได้ไหม มีความผิดปกติหรือไม่ ซึ่งค่าความไม่แน่นอนจากข้อมูลที่มีอยู่ จากทฤษฎีพื้นฐาน และจากการตัดสินใจหรือประสบการณ์ของผู้ทดสอบ จัดเป็นค่าความไม่แน่นอน Type B

4. การเปลี่ยนปริมาณค่าความไม่แน่นอน (Converting uncertainty) ที่หาค่าได้จากขั้นตอนที่ 3 ให้เป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน โดยหารด้วยแฟกเตอร์ที่เหมาะสม ซึ่งขึ้นอยู่กับรูปแบบการกระจายของแหล่งค่าความไม่แน่นอนนั้นๆ

5. คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม (Calculating the combined uncertainty) โดยนำค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานมารวมกันตามกฎการรวมค่าความไม่แน่นอน

6. คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย (Calculating the expanded uncertainty) โดยใช้ coverage factor ที่เหมาะสมภายใต้ระดับความเชื่อมั่นที่กำหนด มาคูณกับค่าความไม่แน่นอนรวม

ตัวอย่างการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนในการทดสอบปริมาณทองแดงในโลหะผสมอะลูมิเนียมด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์

การทดสอบปริมาณทองแดงในโลหะผสมอะลูมิเนียม ที่เตรียมโดยละลายตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1 กรัมด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1:1 เมื่อย่อย

ตัวอย่างจนสมบูรณ์แล้ว ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร เจือจางสารละลายลง 10 เท่า แล้วจึงนำสารละลายตัวอย่างมาทดสอบปริมาณทองแดงด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์โดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐาน

การกำหนดสิ่งที่ถูกวัด

ขั้นตอนการกำหนดสิ่งที่ถูกวัดพิจารณาจาก
- สมการการคำนวณคือ

$$\% \text{Cone} = \frac{\text{Conc.} \times D \times V_x \times 100 \times 10^{-6}}{\text{wt.sp.}}$$

เมื่อ Conc. คือ ความเข้มข้นของตัวอย่างที่หักลบค่าแบลนด์ (มิลลิกรัม/ลิตร)

D คือ แฟกเตอร์สำหรับการเจือจาง

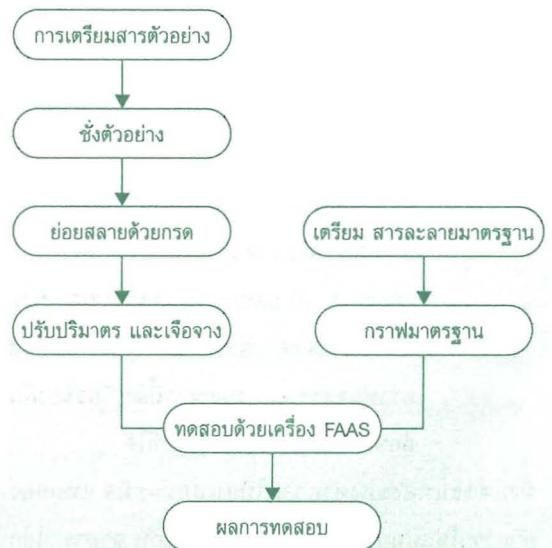
V คือ ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง

เริ่มต้น (มิลลิลิตร)

wt. sp. คือ น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

- ฟังไพล (Flow chart) ของกระบวนการทดสอบ แสดงในภาพที่ 1

การเตรียมสารตัวอย่าง



ภาพที่ 1 กระบวนการทดสอบเพื่อหาปริมาณทองแดงในโลหะผสมอะลูมิเนียม

- เครื่องมือ และสารมาตรฐาน
 - เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์
 - เครื่องชั่ง ความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม
 - ปิเปตปริมาตรขนาด 1, 2, 5, 10 มิลลิลิตร
 - ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
 - สารละลายมาตรฐานทองแดง 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

การพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการวัด

ขั้นตอนการพิจารณาแหล่งของค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบปริมาณทองแดงในโลหะผสมอะลูมิเนียมเมื่อพิจารณาจากสมการการคำนวณและแผนภูมิของกระบวนการทดสอบพบว่า แหล่งของค่าความไม่แน่นอน (ก้างหลักในแผนภูมิแกงปลา) มีดังนี้

- การชั่งตัวอย่าง ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับเครื่องชั่งที่ใช้
- การเตรียมสารละลายแบบลงค์ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับขวดวัดปริมาตร
- การปรับปริมาตรสารละลายตัวอย่าง ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับขวดวัดปริมาตร
- การเจือจาง ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับปิเปตและขวดวัดปริมาตรที่ใช้
- ค่าความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างและสารละลายแบบลงค์ ได้มาจากกราฟมาตรฐาน ดังนั้นแหล่งค่าความไม่แน่นอนจะเกี่ยวข้องกับสารละลายมาตรฐานทองแดงและเครื่องแก้วต่างๆ (ปิเปตและขวดวัดปริมาตร) ที่ใช้เตรียมชุดของสารละลายมาตรฐานที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน นอกจากนี้ยังเกี่ยวข้องกับลักษณะของกราฟมาตรฐานที่ได้

ซึ่งแต่ละแหล่งของค่าความไม่แน่นอนจะมีสาเหตุของค่าความไม่แน่นอน (ก้างย่อย) ที่แตกต่างกัน สามารถแยกพิจารณาได้ดังนี้

- การชั่ง** องค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนประกอบด้วย
- Balance calibration uncertainty ที่มีสาเหตุมาจากความแม่นยำที่จำกัดในการสอบเทียบพิจารณาจาก ค่า Linearity
 - Readability ที่มีสาเหตุมาจากความสามารถในการอ่านค่าของเครื่องชั่ง
 - Daily drift ที่มีสาเหตุมาจากปัจจัยต่างๆ รวมทั้งอุณหภูมิ
 - Run to run variation ที่มีสาเหตุมาจากปัจจัยต่างๆ

- ปริมาตร** องค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนประกอบด้วย
- Calibration uncertainty ที่มีสาเหตุมาจากความแม่นยำที่จำกัดในการสอบเทียบพิจารณาจาก ค่าความคลาดเคลื่อน (Tolerance) ของเครื่องแก้ว
 - Temperature ที่มีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจากอุณหภูมิขณะสอบเทียบทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาตรที่อุณหภูมิมาตรฐาน
 - Run to run variation ที่มีสาเหตุมาจากปัจจัยต่างๆ

การเจือจาง องค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนประกอบด้วยค่าความไม่แน่นอนของปิเปตและขวดวัดปริมาตรที่ใช้ ซึ่งค่าความไม่แน่นอนของปิเปตและขวดวัดปริมาตรพิจารณาเช่นเดียวกันกับปริมาตร

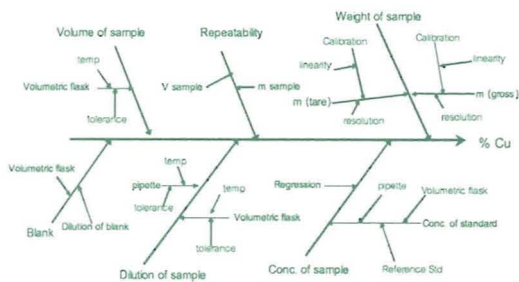
กราฟมาตรฐาน องค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนประกอบด้วย

- ค่าความไม่แน่นอนของแกน x ที่มาจากการเจือจางสารละลายมาตรฐานทองแดงให้ได้ชุดสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นเหมาะสมกับการสร้างกราฟมาตรฐาน องค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนประกอบด้วยค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐาน พิจารณาจากใบรับรอง และการเจือจางสารละลาย

มาตรฐานเพื่อให้ได้สารละลายมาตรฐานที่ใช้
สร้างกราฟมาตรฐาน

- ค่าความไม่แน่นอนของแกน y ที่มาจาก
Regression line

แผนภูมิแก๊งปลาของการหาปริมาณทองแดง
ในโลหะผสมอะลูมิเนียมที่แสดงแหล่งของความไม่
แน่นอนทั้งหมด หลังจากตัดแหล่งของความไม่แน่นอน
ที่ซ้ำกัน และจัดกลุ่มอีกครั้ง แสดงในภาพที่ 2 สังเกตว่ามี
แก๊งหลักเพิ่ม 1 แก๊งคือ Repeatability ที่มาจากการรวม
แหล่งของความไม่แน่นอนที่ซ้ำกันได้ และในส่วนของ
แก๊งหลักแบลงค์ (Blank) จะมีแก๊งย่อย 2 แก๊งคือแก๊งย่อย
ปริมาตรของแบลงค์ที่มีรายละเอียดเหมือนปริมาตรของ
ตัวอย่าง และแก๊งย่อยของการเจือจางที่มีรายละเอียด
เหมือนการเจือจางของตัวอย่าง อย่างไรก็ตามแผนภูมิ
แก๊งปลาที่แสดงนี้เป็นเพียงตัวอย่าง การเขียนแผนภูมิแก๊ง
ปลาสามารถเขียนตามความเข้าใจของผู้ทดสอบเพื่อให้ได้
แหล่งของความไม่แน่นอนทั้งหมด



ภาพที่ 2 แผนภูมิแก๊งปลาของแหล่งค่าความไม่แน่นอน
ของการหาปริมาณทองแดงในโลหะผสมอะลูมิเนียม
(Cause and effect diagram identifying uncertainty
sources for the determination of copper in
aluminum alloy)

เมื่อได้แหล่งของค่าความไม่แน่นอนทั้งหมดแล้ว
ทำการหาปริมาณค่าความไม่แน่นอนของแต่ละ
องค์ประกอบจากข้อมูลที่มีอยู่ จากนั้นทำการเปลี่ยน
ปริมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้เป็นค่าความ
ไม่แน่นอนมาตรฐานเพื่อที่จะสามารถคำนวณค่าความ
ไม่แน่นอนรวมและค่าความไม่แน่นอนขยายต่อไป

สรุป

บทความนี้กล่าวถึง การประมาณค่าความ
ไม่แน่นอนของการวัด โดยเน้นในขั้นตอนการพิจารณา
แหล่งของความไม่แน่นอนของการวัด ซึ่งเป็นขั้นตอน
ที่สำคัญที่สุดในการประมาณค่าความไม่แน่นอนตาม
EURACHEM และได้ยกตัวอย่างการทดสอบตัวอย่าง
ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์ โดย
ได้พิจารณาให้ครอบคลุมแหล่งของความไม่แน่นอน
ที่คิดว่าจะเกิดขึ้นทั้งหมดในการทดสอบด้วยเทคนิคนี้ ซึ่ง
ผู้อ่านสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิคอื่นที่ใกล้เคียง
เช่น ICP-OES, UV-VIS

ปัจจุบันห้องปฏิบัติการของโครงการเคมี กรม
วิทยาศาสตร์บริการ ได้รับการรับรองความสามารถห้อง
ปฏิบัติการตาม ISO/IEC 17025:2005 ในการทดสอบ
ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทร
เมตรีในหลายขอบข่าย เช่น การทดสอบปริมาณแคดเมียม
และตะกั่วในผลิตภัณฑ์เซรามิกและแก้ว และการทดสอบ
ปริมาณเหล็ก แมงกานีสและตะกั่วในสารส้ม ซึ่งสามารถ
รายงานค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้กับผู้ใช้บริการได้
นอกจากนี้กรมวิทยาศาสตร์บริการ ยังได้จัดให้มีหลักสูตร
ฝึกอบรมเกี่ยวกับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของผล
การวัดทางเคมี ผู้สนใจสามารถหาข้อมูลเพิ่มเติมได้จาก
เว็บไซต์ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารอ้างอิง

Eurachem/ CITAC Guide CG 4. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. 2nd ed. London : Laboratory of the Government Chemist, 2000.

International Organization for Standardization. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). **ISO/IEC Guide 98 : 1995**.

Magnusson, Bertil, et al. Handbook for calculation of measurement uncertainty in Environmental Laboratories. 2nd ed. Nordtest Report TR537. Approved 2004-02 **[Online]** [cited 15 September 2009] Available from Internet : <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>.

อนุสิทธิ์ สุขม่วง. ความไม่แน่นอนของการวัดจากกราฟมาตรฐาน. **วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ**, พฤษภาคม, 2552, ปีที่ 52, ฉบับที่ 180, หน้า 30-34.