

สาระ:

## การศึกษาความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/ วัสดุอ้างอิงรับรอง โดยใช้การวิเคราะห์การถดถอย

จันทร์ณี วรสรรพวิทย์\*

วัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองที่ผลิตขึ้นต้องมีการศึกษาหรือประเมินความเสถียรในสภาวะการเก็บรักษา และสภาวะการขนส่ง เพื่อนำผลการประเมินไปประมาณวันหมดอายุ และค่าความไม่แน่นอนอันเกิดจากความไม่เสถียร ซึ่งจำเป็นอย่างยิ่งต่อการผู้ผลิตวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง และการนำวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองนั้นไปใช้งานให้ตรงกับความต้องการ

การศึกษาความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง เป็นการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือวัสดุอ้างอิงรับรอง เมื่อเก็บไว้ภายในสภาวะที่เหมาะสมตามระยะเวลาที่กำหนดแล้วยังคงรักษาสมบัติเดิม โดยสามารถทดสอบความเสถียรในช่วงเวลาต่างๆ แบ่งเป็น

### ความเสถียรระยะสั้น (Short-term stability)

หมายถึง ความเสถียรของสมบัติของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ภายใต้สภาวะของการขนส่งที่กำหนดจากผู้ผลิตไปสู่ลูกค้า

**ความเสถียรระยะยาว (Long-term stability)** หมายถึง ความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ภายใต้สภาวะการเก็บรักษาที่กำหนดของผู้ผลิตวัสดุอ้างอิง ซึ่งจะแสดงถึงวันหมดอายุ (shelf life) หรือวันเสียสภาพของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง (life time)

การทดสอบความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองนั้นสามารถใช้การวิเคราะห์การถดถอยอย่างง่าย ซึ่งมีตัวแปรตาม Y เป็นค่าหรือผลของการทดสอบ และมีตัวแปรอิสระ X เป็นระยะเวลาในการเก็บวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ซึ่งสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนจากความเสถียรและคำนวณวันหมดอายุของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองได้

### ตัวแบบของการวิเคราะห์การถดถอยอย่างง่าย

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

เมื่อ  $Y_i$  คือค่าสังเกตของตัวแปรตามจากหน่วยที่  $i$  (ผลของการทดสอบ)

$X_i$  คือค่าสังเกตของตัวแปรอิสระจากหน่วยที่  $i$  (ระยะเวลาในการเก็บวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง)

$\beta_0$  และ  $\beta_1$  เป็นพารามิเตอร์ของตัวแบบโดย  $\beta_0$  เป็นจุดตัดแกน Y และค่าของ  $\beta_1$  คือสัมประสิทธิ์การถดถอย (regression coefficient) เป็นความชันของเส้นถดถอย

เมื่อประมาณค่าโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด จะได้ 
$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{และ} \quad b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

\* นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการพิเศษ สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ

การทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับ  $\beta_1$  สำหรับการทดสอบความเสถียร

$$H_0 : \beta_1 = 0 \quad \text{และ} \quad H_a : \beta_1 \neq 0$$

สถิติทดสอบ

$$t = \frac{(b_1 - \beta_1^*)}{S(b_1)}$$

ถ้ากำหนดระดับนัยสำคัญเท่ากับ  $\alpha$  ดังนั้น จะปฏิเสธสมมติฐานหลัก หรือการทดสอบมีนัยสำคัญ เมื่อ  $|t| > t_{\alpha/2, n-2}$  แสดงว่าความชันของเส้นถดถอยไม่เป็น 0 นั่นคือ วัสดุ/ตัวอย่างไม่มีความเสถียร หรืออาจจะใช้การทดสอบแบบเอฟ ได้โดยการสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การวิเคราะห์ความแปรปรวน

แหล่งของความแปรปรวน	องศาความเป็นอิสระ	ผลบวกกำลังสอง	ค่าเฉลี่ยกำลังสอง	เอฟ
สมการถดถอย	1	SSR	MSR = SSR	$F = \frac{MSR}{MSE}$
ค่าคงเหลือ	n-2	SSE	MSE = SSE/(n-2)	
รวม	n-1	SST		

นั่นคือ จะปฏิเสธ  $\beta_0 : \beta_1 = 0$  ที่ระดับนัยสำคัญ  $\alpha$

เมื่อค่าเอฟที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่าเอฟที่เปิดจากตารางที่องศาความเป็นอิสระเท่ากับ 1 และ n-2 และระดับนัยสำคัญเท่ากับ  $\alpha$  ซึ่งแสดงถึงวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองไม่มีความเสถียร และเมื่อพบว่าความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองเพียงพอแล้ว สามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นจากความไม่เสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองได้

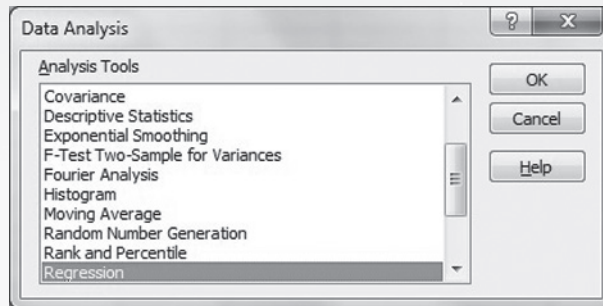
ตัวอย่างการคำนวณ

ตารางที่ 2 ข้อมูลตัวอย่างการทดสอบความเสถียรของโครเมียมในตัวอย่างดิน

เวลา (เดือน)	ปริมาณโครเมียม (มิลลิกรัม/กิโลกรัม)
0	97.76
12	101.23
24	102.14
36	97.72

การใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Microsoft Excel 2010

- คลิก data / เลือก data analysis
- เลือก Regression กด OK

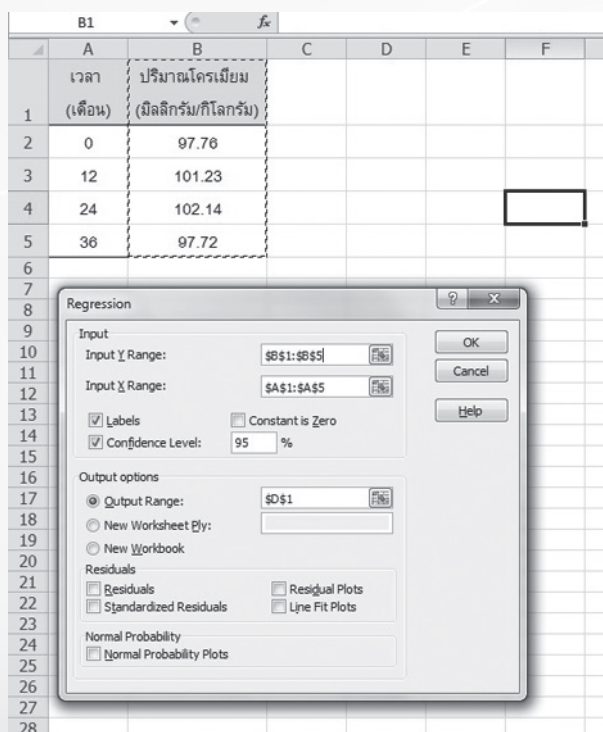


- หน้า Regression ช่อง Input

- Input Y Range : เลือกช่วงของข้อมูลเชิงปริมาณในที่นี้คือปริมาณโครเมียม
- Input X Range : เลือกช่วงของระยะเวลาที่ศึกษาความเสถียร

คลิก Labels เพื่อชี้บ่งว่าบรรทัดแรกเป็น Text และเลือก Confidence Level เป็น 95% สำหรับการทดสอบที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

- ช่อง Output options เลือกช่วงที่ต้องการแสดงผล ในที่นี้เลือกให้แสดงผลตั้งแต่ cell D1





- ได้ผลลัพธ์ดังนี้

SUMMARY OUTPUT								
<b>Regression Statistics</b>								
Multiple R	0.044							
R Square	0.002							
Adjusted R Square	-0.497							
Standard Error	2.624							
Observations	4							
<b>ANOVA</b>								
	df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	0.031	0.031	0.004	0.956			
Residual	2	15.947	7.973					
Total	3	15.978						
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	99.594	2.362	42.156	0.001	89.429	109.759	89.429	109.759
เวลา (ปีน)	0.007	0.105	0.063	0.956	-0.446	0.459	-0.446	0.459

เมื่อพิจารณาค่า Significance F มีค่ามากกว่าระดับนัยสำคัญ 0.05 สรุป ยอมรับสมมติฐานหลัก ไม่มีสมการถดถอยในสมการ ความชันเป็น 0 หรือแสดงว่าเมื่อเวลาเปลี่ยนไป ผลทดสอบของตัวอย่าง ไม่เปลี่ยนแปลง

จากตัวอย่างข้างต้นจึงสรุปได้ว่าตัวอย่างดินที่นำมาทดสอบความเสถียรหาปริมาณโครเมียมมีความเสถียรตลอดอายุ 36 เดือน โดยสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากความเสถียรได้

$$\text{จากสูตร } u_{\text{ts}} = s_b \cdot t$$

เมื่อ  $u_{\text{ts}}$  คือ ค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากความไม่เสถียรของตัวอย่าง

$s_b$  คือ ค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากความชัน

$t$  คือ ระยะเวลา หรืออายุของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง (เดือน)

แทนค่า  $u_{\text{ts}} = 0.105 \times 36 = 3.78$  มิลลิกรัม/กิโลกรัม

ดังนั้น จะได้ค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากความเสถียรระยะยาว จากอายุของตัวอย่างที่ผลิตเป็นวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง เท่ากับ 3.78 มิลลิกรัม/กิโลกรัม

### ผู้ผลิตวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง

สามารถนำการวิเคราะห์การถดถอยมาประยุกต์ใช้ในการทดสอบความเสถียรระยะสั้น และระยะยาว และห้องปฏิบัติการหรือผู้จัดโปรแกรมทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการยังสามารถสถิติสำหรับการวิเคราะห์การถดถอยมาประยุกต์ใช้ในการทดสอบความเสถียรของตัวอย่างควบคุม หรือตัวอย่างสำหรับการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการได้

และปัจจุบันสำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ได้ให้การรับรองความสามารถผู้ผลิตวัสดุอ้างอิง ตาม ISO Guide 34 หากผู้ผลิตวัสดุอ้างอิงใดสนใจ โปรดติดต่อได้ที่ สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ

### เอกสารอ้างอิง

International Organization for Standardization. Reference materials - General and statistical principles for certification. ISO Guide 35 : 2006