

รายงานวิชาการ

ฉบับที่ สอพ 1/2555

แนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ ของวิธีทดสอบทางเคมี

นันทนา กันยานุวัฒน์

นุชนาท นาคำ

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

อธิบดีกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่
นายสมเกียรติ ภู่งชัยฤทธิ์

ผู้อำนวยการสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน
นายสุระ เพชรพิรุณ

จัดพิมพ์โดย

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน
กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่
ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ. 10400
โทรศัพท์ 0 2463 5942
โทรสาร 0 2464 2054

พิมพ์ครั้งที่ 1

กรกฎาคม 2555
จำนวน 10 เล่ม

ข้อมูลการลงรายการบรรณานุกรม

นางนันทนา กันยานุวัฒน์ และนางนุชนาท นาคำ.

แนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี/ โดย นางนันทนา กันยานุวัฒน์
และนางนุชนาท นาคำ.-- กรุงเทพฯ : สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและ
การเหมืองแร่, 2555.

107 หน้า : ภาพประกอบ : ตาราง ; 30 ซม.

รายงานวิชาการ ฉบับที่ สอพ 1/2555.

สารบัญ

บทคัดย่อ	IX
คำขอบคุณ	X
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 หลักการและเหตุผล	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบข่ายการดำเนินการ	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี	4
2.1 ความหมายและนิยาม	4
2.1.1 การตรวจสอบความใช้ได้	4
2.1.2 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	4
2.1.3 ประเภทของการทดสอบ	4
2.1.4 คุณลักษณะเฉพาะของวิธี	5
2.2 วิธีทดสอบที่ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี	6
2.3 หน่วยงานผู้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	6
2.4 ขั้นตอนการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ	7
2.5 คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ	8
2.5.1 ความแม่นยำ	8
2.5.2 ความเที่ยง	10
2.5.3 ขีดจำกัดในการตรวจพบ	11
2.5.4 ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ	12
2.5.5 ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง	12
2.5.6 สภาพไว	13
2.5.7 ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบหรือช่วงการใช้งาน	13
2.5.8 ความจำเพาะ	13
2.5.9 ความแข็งแกร่งหรือความคงทนของวิธี	14
2.6 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบคุณสมบัติของวิธี.....	14
2.7 การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธี.....	15
2.7.1 การตรวจสอบความแม่นยำ	15
2.7.2 การตรวจสอบความเที่ยง	19
2.7.3 การตรวจสอบขีดจำกัดในการตรวจพบ	22
2.7.4 การตรวจสอบขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ	24
2.7.5 การตรวจสอบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง.....	24

2.7.6	การตรวจสอบช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ	24
2.7.7	การตรวจสอบความจำเพาะ	25
2.7.8	การตรวจสอบความแข็งหรือความคงทนของวิธี	25
บทที่ 3	ความสอกลับได้และความไม่แน่นอนของการทดสอบ	28
3.1	ความหมายของความสอกลับได้	29
3.2	การแสดงความสอกลับได้	31
3.3	ความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ	32
3.4	แหล่งของค่าความไม่แน่นอน	32
3.5	แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอน	33
3.6	ขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอน	34
3.7	การรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ	40
บทที่ 4	สถิติที่ใช้ในงานทดสอบ	41
4.1	ความรู้พื้นฐานทางสถิติในงานทดสอบ	41
4.1.1	การคำนวณหาค่าแนวโน้มสู่ค่ากลาง	41
4.1.2	การวัดการกระจายของข้อมูล	43
4.2	สถิติที่ใช้ในการประเมินผลการทดสอบ	46
4.2.1	การตรวจสอบ outlier	47
4.2.2	การทดสอบสมมติฐาน (Test of Hypothesis)	50
4.2.3	สถิติทดสอบเอฟ (F-test)	52
4.2.4	สถิติทดสอบที (t-test)	54
4.2.5	การวิเคราะห์ความแปรปรวน	59
4.3	การประยุกต์ใช้สถิติในงานวิเคราะห์ทดสอบ	60
4.3.1	สถิติในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ.....	60
4.3.2	สถิติในการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด	60
4.3.3	สถิติในการสร้างแผนภูมิควบคุม	61
บทที่ 5	การกำหนดแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบห้องปฏิบัติการทดสอบกรม อุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่	68
5.1	สภาพการปฏิบัติงานของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและ การเหมืองแร่.....	68
5.2	การกำหนดแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของห้องปฏิบัติการ ทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่	69
บทที่ 6	กรณีศึกษา การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณทองคำในโลหะทองคำผสม ตามแนวทางมาตรการที่กำหนด	74
6.1	วัสดุอุปกรณ์	74
6.2	วิธีการ	75

6.3 ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม	76
6.4 สรุปผลการดำเนินการกรณีศึกษา	81
บทที่ 7 สรุปและวิจารณ์	82
7.1 บทสรุปและวิจารณ์	82
7.2 ข้อเสนอแนะ	83
เอกสารอ้างอิง	84
ภาคผนวก ก	87
ภาคผนวก ข	103

สารบัญรูป

2.1 แสดงการเลือก การพัฒนา และประเมินวิธีทดสอบ	8
2.2 ผังการตรวจสอบความแม่นยำที่ได้ 2 แบบ	9
2.3 ความแตกต่างระหว่างความเที่ยงและความแม่นยำ 4 แบบ	11
2.4 ความสัมพันธ์ของ Horwitz 's Curve	20
2.5 กราฟแสดงการหาค่า LOD จากการทดสอบ spiked sample blank และหาจุดตัด	23
3.1 ความสัมพันธ์ของการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ความสอบกลับได้ และการ ประมาณค่าความไม่แน่นอน ส่งผลต่อความน่าเชื่อถือของผลการวัดหรือทดสอบ	28
3.2 แสดงความสอบกลับได้ อย่างต่อเนื่องไม่ขาดช่วงถึงมาตรฐานระหว่างชาติ	29
3.3 การทดสอบของห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง ที่ต่างสอบกลับไปยังค่าของวัสดุอ้างอิงที่ไม่ สัมพันธ์กัน	30
3.4 การทดสอบของห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง ที่สอบกลับไปยังวัสดุอ้างอิงซึ่งสามารถสอบ กลับได้ถึงวัสดุอ้างอิงรับรอง X_0 อันเดียวกัน	30
3.5 ขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด	34
3.6 Flowchart diagram ของการหาความเข้มข้นของ HCl ด้วยการไทเทรตกับ NaOH	35
3.7 การจัดทำผังก้างปลา (Cause and effect diagram) แสดงแหล่งที่มาของความไม่ แน่นอน	36
3.8 กราฟแท่ง (Histogram) แสดงแหล่งที่มาของความไม่แน่นอน	38
3.9 ผลการทดสอบที่รวมค่าความไม่แน่นอน ซึ่งส่งผลต่อการตัดสินใจในการยอมรับ หรือไม่ยอมรับผลิตภัณฑ์	40
4.1 การกระจายของข้อมูล 3 ชุด ที่แตกต่างกันแต่มีค่ากลางเท่ากัน	43
4.2 ขอบเขตวิกฤตและค่าวิกฤต	52
4.3 แสดงแผนภูมิควบคุม $\bar{X} - R$ Chart เครื่องซัง	64
4.4 แสดงลักษณะแผนภูมิควบคุมที่มีความผิดปกติ 8 ลักษณะ	66

สารบัญตาราง

2.1	การเลือกคุณลักษณะเฉพาะตามประเภทของวิธีทดสอบ ตามแนวทางของมาตรฐาน SP ...	15
2.2	ตัวอย่างการตรวจสอบความแม่นยำในการทดสอบลงในแร่พลวงด้วยหลักสถิติ t-test	16
2.3	เกณฑ์การยอมรับ %Recovery ตามมาตรฐานการทดสอบน้ำและน้ำทิ้ง	18
2.4	เกณฑ์การยอมรับ %Recovery ตามมาตรฐานทางอาหารและยา	19
2.5	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับ Predicted Horwitz จากการทดสอบซ้ำ	21
2.6	ตัวอย่างการตรวจยืนยันค่า LOD	23
2.7	ตัวอย่างการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความคงทนของวิธี	26
2.8	ตัวอย่างการวางแผนการตรวจสอบความคงทนของวิธี	26
2.9	แสดงตัวอย่างการคำนวณผลกระทบจากปัจจัยต่าง ๆ 7 ปัจจัย	27
3.1	ตัวหารที่ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของการวัดและระดับความเชื่อมั่น	37
4.1	การคำนวณค่ากลาง	42
4.2	การเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของค่ากลางทั้ง 3 แบบ	42
4.3	สูตรที่ใช้ในการคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานในลักษณะงานที่ต่างกัน	44
4.4	ตัวอย่างการคำนวณค่า s จากผลการวัดตัวอย่างจำนวน k ตัวอย่างที่แตกต่างกัน แต่ละตัวอย่างวัดซ้ำ 2 ครั้ง	45
4.5	ตัวอย่างการหาข้อมูลที่เป็น outlier ตามวิธี Rule of the Huge Error, Dixon's Test และ Grubbs's Test	48
4.6	ตัวอย่างการหา outlier จากห้องปฏิบัติการต่างๆ ตามวิธี Youden Test	49
4.7	ตัวอย่างการหา outlier จากห้องปฏิบัติการต่างๆ ตามวิธี Cochran's test	50
4.8	ตัวอย่างการเปรียบเทียบความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี	54
4.9	ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการวัดกับค่าอ้างอิง	55
4.10	สูตรในการคำนวณค่าที่ใช้ในการเปรียบเทียบข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน	56
4.11	ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน	57
4.12	ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 กลุ่มที่ไม่เป็นอิสระจากกัน	58
4.13	ตัวอย่างการวิเคราะห์ความแปรปรวนด้วย ANOVA-Single Factor	60
4.14	การคำนวณขอบเขตควบคุม $\bar{X} - R$ Chart.....	62
4.15	ตัวอย่างข้อมูลน้ำหนักของวัสดุควบคุมที่ใช้ทำแผนภูมิควบคุมของเครื่องชั่ง	63
4.16	ตัวอย่างการคำนวณเส้นพิกัดในแผนภูมิควบคุมเครื่องชั่ง	64
5.1	การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่ 1 (Limit test)	69
5.2	การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่ 2 (Analyte at low concentration)	70

5.3	การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่3 (Analyte at high concentration)	71
5.4	การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่4 (Analyte at interval concentration).....	72
5.5	แนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของ ห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่.....	73
6.1	การตรวจสอบความแม่นยำของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดยวิธี ที่ดัดแปลง โดยการหา %Recovery	77
6.2	การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดย การหา Standard Deviation และ Repeatability limit	78
6.3	การเปรียบเทียบผลระหว่างบุคลากร โดยใช้ F-test และ t-test	80

รายการสัญลักษณ์และคำย่อ

AAS	=	Atomic Absorption Spectrometer
AOAC	=	The Association of Official Agricultural Chemists
APLAC	=	Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation
AS	=	Australian Standard
ASTM	=	สมาคมวิชาชีพด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (American Society for Testing and Material)
AWWA	=	American Water Work Association
BIPM	=	Bureau International des Poids et Measures
CITAC	=	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
EURACHEM	=	A focus for analytical chemistry and quality related issues in Europe
GC	=	Gas Chromatography
ICP	=	Inductively Coupled Plasma Spectrometer
IEC	=	คณะกรรมการเทคนิคทางไฟฟ้าระหว่างประเทศ (International Electrotechnical Commission)
ILAC	=	International Laboratory Accreditation Cooperation
ISO	=	องค์การระหว่างประเทศว่าด้วยมาตรฐาน (International Organization for Standardization)
MS	=	Mass Spectrometry
NATA	=	National Association of Testing Authorities, Australia
USP	=	The United States Pharmacopeia
SI unit	=	หน่วยในระบบสากล (International System of Unit)
g/l	=	กรัมต่อลิตร
mg/kg	=	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม
mg/l	=	มิลลิกรัมต่อลิตร
ppm	=	หนึ่งในล้านส่วน (parts per million)

แนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี

โดย นันทนา กันยานุวัฒน์ และนุชนาท นาคำ

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ คือ กระบวนการที่พิสูจน์ว่าวิธีทดสอบมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ทดสอบตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการใช้งาน โดยจัดทำหลักฐานที่เป็นรูปธรรมยืนยันเพื่อแสดงถึงคุณภาพ ระดับความน่าเชื่อถือของการทดสอบภายใต้เงื่อนไขความจำเพาะของวิธีทดสอบ ทั้งนี้โดยการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบ (method performance characteristic) ได้แก่ การตรวจสอบ ความเที่ยง (Precision) ความแม่นยำ (Accuracy) ขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection ; LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation ; LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความจำเพาะ (Selective/Specificity) สภาพไว (Sensitivity) ช่วงการใช้งาน (Work Range) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linearity) ความคงทนของวิธี (Ruggedness & Robustness) ซึ่งวิธีทดสอบแต่ละวิธี ไม่จำเป็นต้องตรวจสอบทุกคุณลักษณะเฉพาะ ขึ้นอยู่กับประเภทของวิธีทดสอบ

เอกสารฉบับนี้ได้นำเสนอแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี ของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ เพื่อให้ผู้ทดสอบ ปฏิบัติในแนวเดียวกัน อันเป็นการสร้างหลักประกันคุณภาพผลการทดสอบ ภายในเอกสารประกอบด้วย ความหมายของคุณลักษณะเฉพาะของวิธี ทดสอบ แนวทาง การพิจารณาเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ วิธีการตรวจสอบในแต่ละคุณลักษณะเฉพาะ พร้อมเกณฑ์ยอมรับ และการประเมินผลด้วยหลักการทางสถิติ ตลอดจนกรณีศึกษาการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสมที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน ASTM E1335-08, Method A ผลการตรวจสอบ พบว่าวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสมที่ดัดแปลง มีความแม่นยำผ่านเกณฑ์ยอมรับ ให้ค่าการคืนกลับ (%Recovery) อยู่ในช่วง 96.05%-98.89% ความเที่ยงไม่แตกต่างกับวิธีมาตรฐาน ASTM E1335-08 Method A ให้ค่า Repeatability limit อยู่ในช่วง 0.035%-0.132% ซึ่งต่ำกว่าค่า Reproducibility limit ของวิธีมาตรฐาน ASTM 1335-08, Method A (มีค่าสูงสุดที่ 0.193%) และมีขอบข่ายการทดสอบทองคำอยู่ในช่วง 20.00%-90.00%

จากกรณีศึกษา สรุปได้ว่าแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี ของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ สามารถประยุกต์ใช้กับการปฏิบัติงานจริงได้ ซึ่งเป็นการยกระดับคุณภาพ และสร้างความน่าเชื่อถือแก่ผลการทดสอบ

คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอขอบคุณคุณสุระ เพชรพิรุณ ผู้อำนวยการสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน ที่ให้การสนับสนุนในการจัดทำเอกสารวิชาการ และขอขอบคุณข้าราชการเพื่อนร่วมงานในกลุ่มพัฒนาส่งเสริมการประกอบการอุตสาหกรรมพื้นฐาน สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน ที่ให้ความช่วยเหลือด้วยดีมาโดยตลอด

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

ปัจจุบันการดำเนินกิจกรรมหลายๆ อย่าง ต้องอาศัยผลการทดสอบทางวิทยาศาสตร์จากห้องปฏิบัติการทดสอบ ในแต่ละวันมีการรายงานผลการทดสอบเป็นล้านๆ ฉบับ จากห้องปฏิบัติการต่างๆ นับพันๆ แห่งทั่วโลก เพื่อนำผลไปใช้ในวัตถุประสงค์ต่างๆ มากมาย เช่น การทดสอบคุณภาพน้ำดื่ม การตรวจเลือดเพื่อการวินิจฉัยโรค การทดสอบ โลหะผสมเพื่อยืนยันคุณภาพก่อนนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องบิน การตรวจสอบทางนิติวิทยาศาสตร์เพื่อใช้ในการดำเนินคดีอาชญากรรม การทดสอบ คุณภาพแร่ หิน ดิน ทรายน เพื่อการบริหารจัดการทรัพยากรแร่ เป็นต้น ผลการทดสอบ ต่างๆ เหล่านี้ จะมีผลกระทบโดยตรงต่อการนำ ผลทดสอบ ไปใช้ประโยชน์ เช่น ผลการทดสอบที่แสดงว่า ตัวอย่างอาหารไม่เหมาะสมต่อการบริโภค ซึ่งจะส่งผลต่อการฟ้องร้องเรียกค่าเสียหาย จะเห็นได้ว่าการทดสอบทางวิทยาศาสตร์ ได้เข้ามามีบทบาททั้งทางเศรษฐกิจ คุณภาพชีวิต สุขภาพ กฎหมาย รวมถึงการกีดกันทางการค้า ดังนั้น เพื่อความโปร่งใสและเป็นธรรมแก่ทั้งสองฝ่าย ผู้ทำการทดสอบจึงต้องทดสอบ ให้ได้ผลที่มีความถูกต้องแม่นยำ น่าเชื่อถือ และต้องสามารถแสดงหลักฐานที่เป็นรูปธรรมว่าผลการทดสอบมีความถูกต้องตามหลักวิชาการ

โดยทั่วไปผู้ขอรับบริการทดสอบหรือลูกค้ามีความคาดหวังว่าห้องปฏิบัติการต้องมีความเชี่ยวชาญในการทดสอบ และให้ผลที่มีความถูกต้องแม่นยำ และน่าเชื่อถือ ดังนั้น เพื่อตอบสนองต่อความต้องการของลูกค้า ห้องปฏิบัติการทดสอบจึงต้องแสดงความเป็นมืออาชีพในงานทดสอบ โดยการรายงานผลที่ชัดเจน และสรุปผลอย่างเหมาะสม ที่สำคัญห้องปฏิบัติการทดสอบต้องมีหลักฐานที่แสดงว่าวิธีที่ทดสอบมีความเหมาะสมต ริงตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการ นั่นก็คือ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (method validation) ก่อนนำวิธีไปใช้ทดสอบ

ในกระบวนการทดสอบ ถึงแม้ว่าวิธีทดสอบจะดีอย่างไร ผู้ทดสอบมีความชำนาญสูง แต่ถ้าวิธทดสอบนั้นไม่เหมาะสมกับ ตัวอย่าง ผลการทดสอบจะคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่ถูกต้อง ในทางกลับกัน ถ้าวิธทดสอบเหมาะสมกับตัวอย่าง และตรงตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการ การทดสอบจากผู้ที่มีทักษะ ก็สามารถให้ผลการทดสอบที่ถูกต้องแม่นยำได้ จึงเป็นเหตุผลที่ว่า ก่อนนำวิธีทดสอบที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐานมาใช้ทดสอบ ห้องปฏิบัติการต้องทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบเสียก่อน เพื่อแสดงความถูกต้องน่าเชื่อถือของวิธีทดสอบ โดยมีการสอบกลับได้ของผลการทดสอบไปยัง หน่วยตามมาตรฐานสากล และมีค่าของความไม่แน่นอนของผลการทดสอบด้วย เพื่อให้ผู้ใช้ผลการทดสอบมีความมั่นใจ และช่วยลดข้อผิดพลาดในการตัดสินใจ

ห้องปฏิบัติการทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ตระหนักถึงความสำคัญดังกล่าว เนื่องจากผลการทดสอบต้องนำไปใช้เป็นข้อมูลในการจัดเก็บค่าภาคหลวงแร่ การดำเนินคดี การตรวจสอบคุณภาพแร่เพื่อ การบริหารจัดการทรัพยากรให้ได้ประโยชน์สูงสุด ซึ่งผลการ

ทดสอบต้องมีความน่าเชื่อถือตามหลักวิชาการ จึงได้ดำเนินการรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ จาก มาตรฐาน ต่าง ๆ ทั้งสถาบันมาตรฐานระดับชาติ ระดับภูมิภาค และระหว่างประเทศ เช่น สถาบันมาตรวิทยาแห่งประเทศไทย สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ EURACHEM, ISO, AOAC เป็นต้น เพื่อกำหนดเป็น แนวทางในการปฏิบัติงานของห้องปฏิบัติการของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ทำให้เกิดความเชื่อมั่นในผลการทดสอบ มีความโปร่งใส และเป็นธรรมทั้งต่อผลประโยชน์ของภาครัฐและผู้ประกอบการ นอกจากนี้ประโยชน์ที่กรมได้รับแล้ว ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเอกสารฉบับนี้สามารถช่วยส่งเสริมให้ผู้มีวิชาเดียวกัน และผู้ที่เกี่ยวข้องสามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือประยุกต์ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อสร้างหลักประกันคุณภาพผลการทดสอบว่ามีความถูกต้อง และน่าเชื่อถือตามหลักวิชาการ

1.2.2 เพื่อยกระดับคุณภาพของห้องปฏิบัติการทดสอบ ของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐาน และการเหมืองแร่ให้มีประสิทธิภาพเทียบเท่ามาตรฐานสากล

1.2.3 เพื่อเตรียมความพร้อมของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ในการยื่นขอรับการรับรองความสามารถของห้องปฏิบัติการ ทดสอบตามมาตรฐาน มอก . 17025 (ISO/IEC 17025)

1.2.4 เพื่อใช้เป็นแนวปฏิบัติในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ต่อไป

1.2.5 เพื่อสร้างความโปร่งใส และเป็นธรรม ทั้งต่อภาครัฐและผู้ประกอบการ

1.3. ขอบข่ายการดำเนินการ

1.3.1 ศึกษา รวบรวมข้อมูล การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบจากมาตรฐานต่าง ๆ ทั้งสถาบันมาตรฐานระดับชาติ ระดับภูมิภาค และระหว่างประเทศ

1.3.2 วิเคราะห์ เปรียบเทียบข้อมูลในแต่ละมาตรฐาน เพื่อ สรุปหาแนวทางที่เหมาะสมที่สุดสำหรับห้องปฏิบัติการทดสอบแร่ และโลหะ

1.3.3 กำหนดแนวทาง มาตรการ ในการดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบแร่ และโลหะ เพื่อใช้เป็นมาตรฐานในการปฏิบัติงานของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

1.3.4 ดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ตามแนวทาง มาตรการ ที่ กำหนด โดยยกตัวอย่างกรณีศึกษา

1.3.5 สรุปผลการดำเนินการตามแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบที่ กำหนด และข้อเสนอแนะ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้เกิดความมั่นใจในรายงานผลการทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ว่ามีความถูกต้อง และความน่าเชื่อถือตามหลักวิชาการ

1.4.2 ห้องปฏิบัติการทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ มีแนวทางการทดสอบแร่และโลหะที่เป็นมาตรฐานเดียวกัน และเป็นที่ยอมรับทั้งภายในและต่างประเทศ

1.4.3 ห้องปฏิบัติการทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ มีความพร้อมสำหรับการขอรับรอง ความสามารถของห้องปฏิบัติการทดสอบตามมาตรฐาน มอก .17025 (ISO/IEC 17025)

1.4.4 กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ มีแนวปฏิบัติในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบที่เป็นมาตรฐานเดียวกัน

1.4.5 ทั้งภาครัฐและผู้ประกอบการได้รับประโยชน์และความสะดวก ลดการทดสอบซ้ำอันเป็นการประหยัดทรัพยากรและค่าใช้จ่าย

บทที่ 2

บททวนเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

2.1 ความหมายและนิยาม

2.1.1 การตรวจสอบความใช้ได้ (validation)

การตรวจสอบความใช้ได้ ตามมาตรฐาน ISO/IEC 17025 : 2005 หมายถึง การยืนยันโดยการตรวจสอบและจัดทำหลักฐานที่เป็นรูปธรรม เพื่อแสดงว่าข้อกำหนดพิเศษต่างๆ สำหรับการใช้ตามที่ตั้งใจไว้โดยเฉพาะสามารถบรรลุผลได้ครบถ้วน

2.1.2 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (test method validation)

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ คือ กระบวนการที่พิสูจน์ว่าวิธีทดสอบมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ทดสอบตามวัตถุประสงค์ ที่ต้องการใช้ โดยมีหลักฐานยืนยัน (EURACHEM guide, 1998) หลักฐาน ที่ต้องทำการ ตรวจสอบ ยืนยันนั้น ขึ้นอยู่ วัตถุประสงค์ ของการทดสอบ วัตถุประสงค์ที่แตกต่างกัน การตรวจสอบยืนยันจะแตกต่างกัน ด้วย เช่น การทดสอบเชิงคุณภาพ กับการทดสอบเชิงปริมาณ จะมีปัจจัยที่ต้องตรวจสอบต่างกัน ดังนั้นการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยหลายประการ เช่น ประเภทของการทดสอบ

2.1.3 ประเภทของการทดสอบ

ประเภทของการทดสอบ มีการจำแนกได้หลายวิธี ดังนี้ (ทิพวรรณ นิ่งน้อย และ วันทนีย์ ขำเลิศ, 2552)

(1) จำแนกตามลักษณะวิธีทดสอบ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

- Defining method/Empirical method หมายถึงวิธีทดสอบที่ผลการทดสอบ ขึ้นอยู่กับวิธีการที่กำหนดในวิธีทดสอบนั้น (method-dependent result) และผลการทดสอบจะสอบกลับได้ไปที่วิธี การทดสอบที่ใช้ แต่ไม่สามารถ สอบกลับถึง หน่วยในระบบสากล (International System of Unit ; SI unit) เช่น การหาความชื้นในตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่ถ้าอบที่ อุณหภูมิ หรือเวลาต่างกัน ผลการทดสอบจะต่างกันด้วย ดังนั้น การทดสอบด้วยลักษณะวิธีแบบนี้ห้าม ดัดแปลงวิธีทดสอบ ต้องทำตามวิธีที่กำหนด

- Non-defining method/Rational method หมายถึงวิธีทดสอบที่ผลการทดสอบ ไม่ขึ้นกับวิธีการ ที่กำหนดในวิธีทดสอบ นั้น (method-independent result) การใช้วิธีที่แตกต่างกัน จะ ให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างกัน และผลการทดสอบจะสอบกลับถึงหน่วยในระบบสากล (SI unit)

(2) จำแนกตามปริมาณธาตุที่ทดสอบ แบ่งเป็น 3 ประเภท คือ

- Impurity : Low concentration หมายถึงการทดสอบธาตุปริมาณต่ำ การทดสอบประเภทนี้ ห้องปฏิบัติการต้องตรวจสอบ หาค่าขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation ; LOQ) โดยมีหลักฐานเป็นรูปธรรมที่แสดงว่าปริมาณต่ำสุดเท่าไรที่ห้องปฏิบัติการสามารถทดสอบได้ โดยมีความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision) เป็นที่ยอมรับ
- Limit test หมายถึงการทดสอบธาตุปริมาณต่ำมาก ๆ ซึ่งอาจมี หรือไม่มีธาตุนั้นในตัวอย่างก็ได้ การรายงานผลคือตรวจพบหรือตรวจไม่พบ การทดสอบประเภทนี้ต้องหาค่า ขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of detection ; LOD)
- Major components : High concentration หมายถึงการทดสอบธาตุที่มี ปริมาณความเข้มข้นสูงในตัวอย่าง ซึ่งห้องปฏิบัติการต้องตรวจสอบว่าความเข้มข้นที่สามารถทดสอบได้อยู่ระหว่างเท่าไร การทดสอบประเภทนี้ไม่จำเป็นต้องหาค่า LOD และ LOQ

2.1.4 คุณลักษณะเฉพาะของวิธี (method performance characteristic)

หลักฐานที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ เพื่อยืนยันของห้องปฏิบัติการ คือ ผลการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ ของวิธี (method performance characteristic) ซึ่งเป็นข้อมูลที่แสดงถึงคุณภาพ ระดับความน่าเชื่อถือของการทดสอบภายใต้เงื่อนไข ความจำเพาะของวิธีทดสอบ โดยใช้หลักการทางสถิติมาแสดง (AOAC, 2002) ได้แก่ ความเที่ยง (Precision) ความแม่นยำ (Accuracy) ขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection ; LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation ; LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความจำเพาะ (Selective/Specificity) สภาพไว (Sensitivity) ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ (Work Range) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linearity) ความคงทนของวิธี (Ruggedness & Robustness) โดยจะกล่าวละเอียดในแต่ละคุณลักษณะอีกครั้งหนึ่ง

ห้องปฏิบัติการต้องเลือกวิธีทดสอบตามความเหมาะสมกับตัวอย่าง โดยทั่วไปจะเลือกใช้วิธีมาตรฐาน (standard method) ซึ่งเป็นวิธีที่ยอมรับทั่วไปในวงการที่เกี่ยวข้อง มีการตีพิมพ์ไม่ว่าจะเป็นมาตรฐานระหว่างประเทศ ระดับภูมิภาค หรือระดับประเทศ หรือโดยองค์การทางวิชาการที่มีชื่อเสียง เช่น ISO, ASTM, AOAC และ AWWA เป็นต้น วิธีมาตรฐานจะมีข้อมูลที่แสดงคุณลักษณะเฉพาะของวิธี หรือมีข้อมูลการเปรียบเทียบผลการวัดระหว่างห้องปฏิบัติการที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะด้าน (collaborative trial) เมื่อพิจารณาแล้วว่า วิธีมาตรฐาน ที่เลือกมีความเหมาะสมกับ ความต้องการ ห้องปฏิบัติการต้องทำการทวนสอบ (verification) เพื่อยืนยันว่าสามารถนำมาใช้ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดและยังคงให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างจากที่กำหนดในวิธีมาตรฐาน ก่อนนำมาใช้

อย่างไรก็ตาม บ่อยครั้งที่ห้องปฏิบัติการไม่สามารรถดำเนินการตามวิธีมาตรฐานได้ทั้งหมด ซึ่งอาจด้วยข้อจำกัดด้านเครื่องมือ หรือความต้องการของลูกค้า ดังนั้น ก่อนนำวิธีที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐานมาใช้งาน ห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ด้วยการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ ของวิธี และไม่จำเป็นต้องตรวจสอบทุกองค์ประกอบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน

2.2 วิธีทดสอบที่ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ถือเป็นกระบวนการหนึ่งของการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการทดสอบ ซึ่งห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องดำเนินการ โดยทั่วไป วิธีทดสอบที่ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ได้แก่ (EURACHEM guide, 1998)

2.2.1 วิธีทดสอบที่ไม่ใช่วิธี มาตรฐาน (non-standard method) เป็นวิธีที่ยังไม่ได้รับการยอมรับทั่วไป ในวงการที่เกี่ยวข้อง เช่น วิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนาเอง (laboratory developed method) วิธีที่ห้องปฏิบัติการปรับเปลี่ยนหรือดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน (in-house method) เป็นต้น เมื่อห้องปฏิบัติการนำมาใช้ ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี โดย ต้องตรวจสอบปัจจัย หรือ คุณลักษณะเฉพาะของวิธีทุกด้านที่มีผลกระทบกับผลการทดสอบ เพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

2.2.2 วิธีทดสอบที่ใช้นอกขอบเขตวิธีมาตรฐาน เช่น วิธีมาตรฐานกำหนดขอบเขตสามารถทดสอบปริมาณธาตุได้ระหว่าง 40%–80% ถ้าห้องปฏิบัติการใช้นอกขอบเขตดังกล่าว ก็ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ก่อนนำมาใช้ทดสอบ

2.2.3 เมื่อตัวชี้บ่งการควบคุมคุณภาพของห้องปฏิบัติการ แสดงค่าให้เห็นว่าวิธีทดสอบดังกล่าวมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

2.2.4 การนำไปใช้ต่างห้องปฏิบัติการ หรือต่างเครื่องมือกัน

2.2.5 เมื่อต้องการแสดงให้เห็นว่าวิธีสองวิธีไม่แตกต่างกัน เช่น วิธีใหม่กับวิธีมาตรฐาน

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้วิธีทดสอบจะเป็นวิธีมาตรฐาน ก็ควรทวนสอบตามที่ได้กล่าวมาแล้ว เพื่อยืนยันว่าสามารถนำมาใช้ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดแล้วให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างจากที่กำหนดในวิธีมาตรฐาน

2.3 หน่วยงานผู้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ห้องปฏิบัติการผู้วิธีทดสอบนั้น เป็นผู้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ทดสอบ โดยมีหลักปฏิบัติ ดังนี้

2.3.1 ผู้ตรวจสอบจะต้องเป็นผู้มีความรู้ ความเข้าใจและประสบการณ์ในงานนั้นเป็นอย่างดี และมีความรู้พื้นฐานทางสถิติที่ใช้ในการประเมิน

2.3.2 เครื่องมือต้องตรวจสอบแล้วว่าใช้งานได้ตามปกติ มีความถูกต้องแม่นยำ เครื่องมือที่มีผลกระทบกับผลการทดสอบต้องผ่านการสอบเทียบ

2.3.3 วัสดุที่ใช้ต้องมีความคงตัว เป็นเนื้อเดียวกัน มีเนื้อสารใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ทดสอบเป็นประจำ และมีปริมาณเพียงพอ

2.3.4 สารเคมีที่ใช้เป็น analytical reagent grade

หากต้องการให้เป็นวิธีมาตรฐานที่ใช้ได้กับห้องปฏิบัติการทั่วไปในตัวอย่างประเภทเดียวกัน ก็ต้องทำการตรวจสอบร่วมกัน หลายๆห้องปฏิบัติการ (method validation by collaborative study) การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีจะทำเข้มงวดระดับใด ห้องปฏิบัติการผู้ทดสอบจะต้องชั่งน้ำหนักเองระหว่างเวลา ค่าใช้จ่าย และผลที่ได้มาว่าจะคุ้มค่าหรือไม่เพียงใด

2.4 ขั้นตอนการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี มีขั้นตอน ดังนี้

2.4.1 เลือกวิธีทดสอบที่เหมาะสมกับประเภทตัวอย่างและปริมาณธาตุที่ต้องการทดสอบจากวิธีมาตรฐาน หรือความต้องการของลูกค้า

2.4.2 ทำการทดสอบจนวิธีการนี้และเห็นว่าเหมาะสมที่จะนำมาใช้ทดสอบ จัดทำเป็นเอกสารคู่มือการปฏิบัติงาน (Standard Operation Procedure ; SOP) ที่มีรายละเอียดครบถ้วน

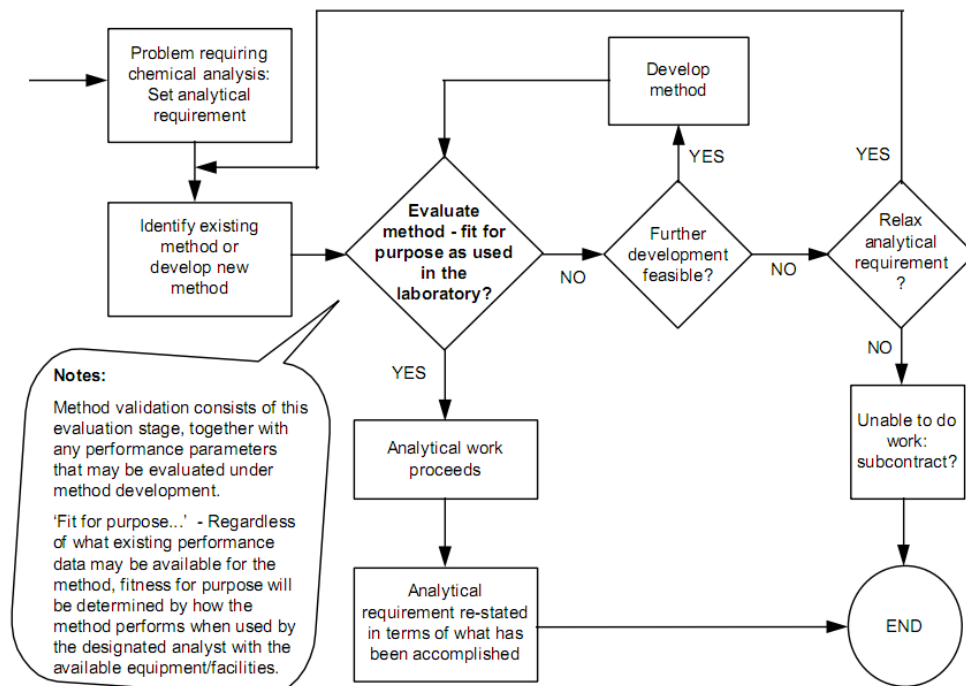
2.4.3 ตั้งเกณฑ์กำหนดที่ต้องการ (requirement) ในการทดสอบธาตุนั้น ซึ่ง requirement อาจได้จากข้อกำหนดตามกฎหมาย วิธีมาตรฐานที่อ้างอิง ผู้ใช้ผลการทดสอบหรือลูกค้า หรือเกณฑ์กำหนดที่ได้จากประสบการณ์ที่ผ่านมาหรือความสามารถของห้องปฏิบัติการ ประเภทวิธีทดสอบ ปริมาณธาตุที่ทดสอบ ช่วงความเข้มข้น และเนื้อสาร (matrix) ของตัวอย่าง เกณฑ์กำหนดที่ชัดเจนสามารถนำไปเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม

2.4.4 เลือกคุณลักษณะเฉพาะที่ต้องตรวจสอบ พร้อมทั้งกำหนดเกณฑ์การยอมรับและสถิติที่ใช้ในการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะแต่ละตัว เช่น เกณฑ์การยอมรับความเที่ยง และความแม่นยำ เป็นต้น

2.4.5 ดำเนินการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะแต่ละตัวที่เลือก ตามวิธีที่กำหนด ดูรายละเอียดในหัวข้อ 2.7

2.4.6 ตรวจสอบว่าเกณฑ์กำหนดต่างๆ สามารถบรรลุผลหรือไม่ เปรียบเทียบผลการทดสอบที่ได้กับเกณฑ์ที่กำหนดไว้ โดยใช้หลักสถิติช่วยในการตรวจสอบ หากผลการตรวจสอบไม่ผ่านเกณฑ์ อาจจำเป็นต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีใหม่ ปรับเปลี่ยนวิธีทดสอบ หรือปรับเกณฑ์กำหนด ดังรายละเอียดในรูปที่ 2.1

2.4.7 สรุปผลว่าเป็นไปตามวัตถุประสงค์การใช้งาน เป็นข้อมูลที่จะระบุว่าวิธีทดสอบได้มี การตรวจสอบความใช้ได้เหมาะสม และบรรลุวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ คุณลักษณะเฉพาะที่ ต้องตรวจสอบจะต้องผ่านเกณฑ์ทุกองค์ประกอบที่ตรวจสอบ



รูปที่ 2.1 แสดงการเลือก การพัฒนา และประเมินวิธีทดสอบ คัดลอกจาก EURACHEM guide (1998)

2.5 คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ (Method Performance Characteristic)

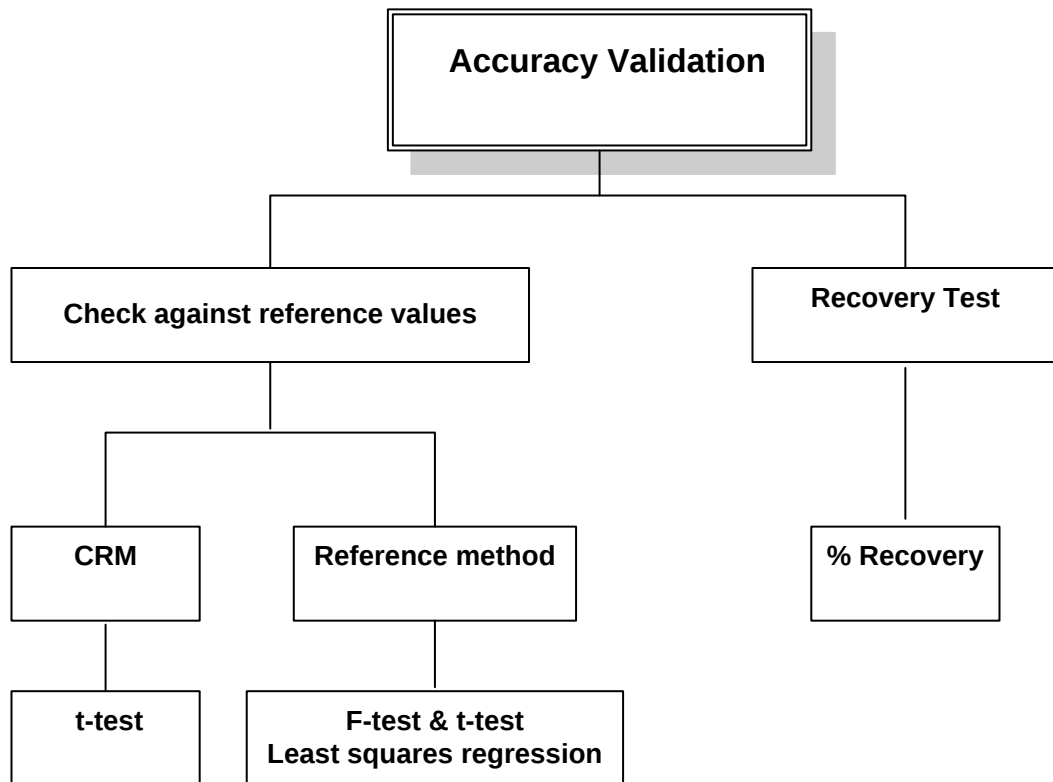
คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ ตาม EURACHEM Guide, 1998 และ NATA Technical Note 17, 2009 ได้ให้แนวทางไว้ ดังนี้

2.5.1 ความแม่นยำ(Accuracy)

Accuracy เป็นคุณลักษณะที่ชี้ว่าผลการทดสอบมีค่าเข้าใกล้ค่าจริงหรือค่าอ้างอิงหรือค่าที่ยอมรับ เนื่องจากในทางปฏิบัติยากที่จะทราบค่าจริง จึงใช้วิธีเปรียบเทียบกับค่าที่ยอมรับแทน เป็นคุณลักษณะที่แสดงถึงความสอดคล้องกับค่าจริง การตรวจสอบความแม่นยำของวิธีทดสอบ ทำได้ 2 แบบ ดังแสดงผังการตรวจสอบในรูปที่ 2.2 ดังนี้

(1) การเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงหรือค่าที่ยอมรับ (reference value) ทำได้ 2 วิธี คือ ทดสอบเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิง (Reference Material; RM) ซึ่งวัสดุอ้างอิง ควรจะสอบกลับ (traceable) ไปยังระบบมาตรฐานสากลซึ่งถ้าเป็นไปได้ควรไปถึง SI unit โดยทั่วไปวัสดุที่สอบกลับไปถึง SI unit คือวัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material ; CRM) และอีกวิธีโดยการทดสอบ ตัวอย่างกับวิธีอื่นที่อ้างอิงได้ เช่น reference method หรือ standard method และเปรียบเทียบผลโดยใช้หลักทางสถิติ

(2) การตรวจสอบค่าคืนกลับ (recovery test) กรณีไม่มีวัสดุอ้างอิง การตรวจสอบความแม่นยำให้ทำโดยการ เติมธาตุที่ทดสอบซึ่งเป็นสารมาตรฐานและรู้ค่าที่แน่นอน ปริมาณน้อยลงในตัวอย่าง (spike/fortified sample) แล้วทดสอบ และคำนวณหา % recovery แทน



รูปที่ 2.2 ผังการตรวจสอบความแม่นยำที่ทำได้ 2 แบบ

ปัจจุบันมาตรฐานต่างๆ ให้ความหมายของ accuracy ใน 2 นัยยะ คือรวมความถูกต้อง (trueness) ที่เกิดจากความคลาดเคลื่อนของระบบ (systematic error) กับความเที่ยง (precision) ที่เกิดจากความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random error) ซึ่งความเที่ยงจะกล่าวในหัวข้อถัดไป การหาค่า trueness จะหาในรูปแบบของ ความเอนเอียง (bias) หาค่าได้โดยการเปรียบเทียบผลกับ วัสดุอ้างอิงรับรอง หรือ ค่าที่ยอมรับ เพื่อตรวจสอบว่ามีค่าคลาดเคลื่อนไปจากค่าอ้างอิง หรือค่าที่ยอมรับเป็นเท่าไร การหาค่า bias ทำได้ 2 แบบ คือ ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (absolute error) และเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน (percentage error) ตัวอย่างเช่น การทดสอบปริมาณทองแดงในแร่ทองแดงที่ทราบค่าอ้างอิง (X_t) เท่ากับ 20.00% ทดสอบ 7 ครั้ง ได้ค่า 19.40% 19.50% 19.60% 19.80% 19.90% 20.10% และ 20.30% ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 19.80% การหาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย ทำดังนี้

$$E = \bar{X} - X_t \quad \text{และ} \quad E_r = \frac{\bar{X} - X_t}{X_t} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } E &= \text{ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ เฉลี่ย} \\ E_r &= \text{เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน เฉลี่ย} \\ \bar{X} &= \text{ค่าเฉลี่ยของการทดสอบ} \\ X_t &= \text{ค่าอ้างอิง} \end{aligned}$$

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยจากตัวอย่างข้างต้นเท่ากับ $19.80 - 20.00 = -0.20\%$
และเปอร์เซ็นต์ ความคลาดเคลื่อน เฉลี่ยเท่ากับ $\frac{19.80 - 20.00}{20.00} \times 100 = -1\%$

ค่าความคลาดเคลื่อน ถ้ามีค่าน้อย แสดงว่ามีความถูกต้องสูง การตรวจสอบ bias มักใช้
ในการตรวจสอบผลการทดสอบเมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่งแล้ว เพื่อตรวจสอบว่าวิธีทดสอบดังกล่าวยังให้
ผลที่มีความถูกต้องคงเดิมอยู่หรือไม่

2.5.2 ความเที่ยง (Precision)

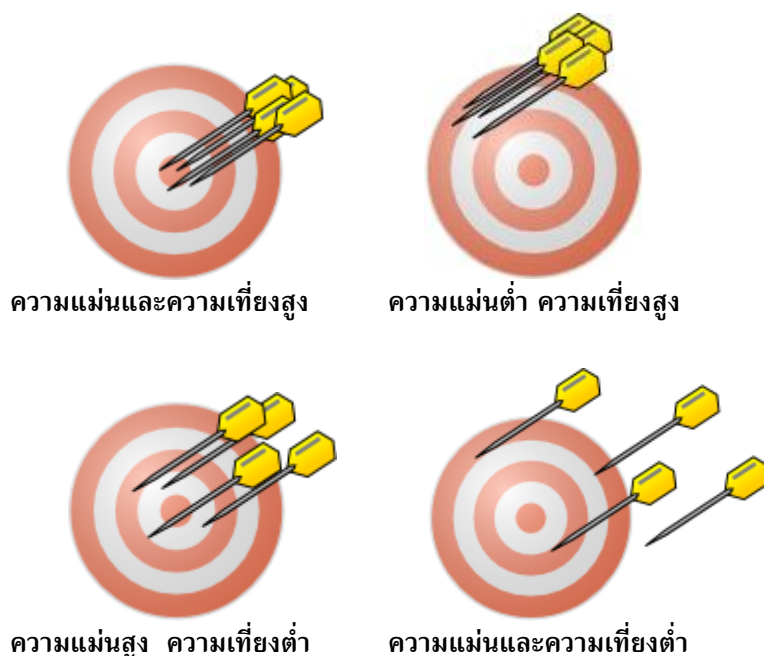
ความเที่ยง เป็นคุณลักษณะที่แสดง ความสามารถในการทดสอบ ตัวอย่างซ้ำหลายครั้ง
แล้วให้ผลใกล้เคียงกัน หรือ หมายถึง การทดสอบนั้นให้ผลที่ใกล้เคียงเมื่อ ทำด้วยวิธีเดียวกัน ภายใต้
สภาวะที่ใกล้เคียงกัน มักแสดงในรูปของค่า ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation ; s) หรือค่า
ความแปรปรวน (Variance ; s²) หรือสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (Coefficient of Variation ; CV)
หรือค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation ; RSD) เกี่ยวข้องกับการ
คลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random error) ค่าที่จะแสดงค่าความเที่ยงในวิธี ทดสอบต่างๆ มักจะใช้คำว่า
repeatability หรือ reproducibility อย่างไรก็ตาม ความเที่ยงไม่ได้บอกถึงความถูกต้องของผลการ
ทดสอบ แต่ชี้ว่าการทดสอบนั้นมีความสม่ำเสมอ เที่ยงตรงในระดับใดเมื่อมีการทดสอบซ้ำ โดยทั่วไปการ
ตรวจสอบความเที่ยงใช้สภาวะ (condition) ในการทดสอบ 3 สภาวะ คือ

(1) **Repeatability condition** เป็นสภาวะการทดสอบ ที่ทำในสภาวะเดิมทั้งหมด ได้แก่
ตัวอย่าง เครื่องมือ สารเคมี วิธีทดสอบ ผู้ทดสอบ และห้องปฏิบัติการเดียวกัน ทดสอบซ้ำในช่วงเวลาสั้น
ที่สุดเท่าที่ทำได้ ข้อมูลที่ได้จากการ ตรวจสอบสภาวะแบบนี้ใช้ชี้คุณลักษณะของวิ ธีได้ แต่ไม่สามารถใช้
ควบคุมสภาวะการทดสอบในระยะยาวได้

(2) **Intermediate precision condition** เป็นสภาวะการทดสอบ ที่ทำในสถานที่เดิม
ทดสอบในช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งอาจทำให้สภาวะการ ทดสอบอื่นๆ ที่เปลี่ยนด้วย เช่น เปลี่ยนผู้ทดสอบ ทั้งนี้
เพื่อให้สามารถครอบคลุมการเปลี่ยน แปลงที่อาจเกิดขึ้นในสภาวะการทำงานจริง ข้อมูลที่ได้สามารถ
นำไปใช้ควบคุมคุณภาพการทดสอบในระยะยาวของห้องปฏิบัติการได้

(3) **Reproducibility condition** เป็นสภาวะการวัดตัวอย่างเดิม แต่มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะบางประการ เช่น เปลี่ยนผู้ทดสอบด้วยเครื่องมือและ ห้องปฏิบัติการที่ต่างกัน การตรวจสอบด้วยสภาวะเช่นนี้ไม่จำเป็นสำหรับห้องปฏิบัติการเดี่ยว แต่ใช้ในกรณี ที่ต้องการให้วิธีทดสอบเป็นวิธีมาตรฐานสามารถใช้กับห้องปฏิบัติการทั่วไป ความเที่ยงที่ได้จึงเป็นตัวแทนของวิธีทดสอบ การทำ intermediate precision ก็ถือเป็น reproducibility ของห้องปฏิบัติการเดี่ยวได้

ความแตกต่างของ ความเที่ยง และความแม่นยำ แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจน ตามรูปที่ 2.3 ซึ่งมีผลการทดสอบ 4 แบบ ห้องปฏิบัติการบางแห่งอาจให้ผลการทดสอบที่มี ค่าความเที่ยงสูง แต่มีความแม่นยำต่ำ ในทางกลับกันบางแห่งอาจให้ค่า ความแม่นยำสูงแต่ความเที่ยงต่ำ และที่แน่นอนที่สุดก็คือทุกห้องปฏิบัติการต้องการทั้งความเที่ยงและความแม่นยำ สูงด้วยกันทั้งนั้น ซึ่งก็ต้องขึ้นอยู่กับ การควบคุมคุณภาพที่ดีของห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 2.3 ความแตกต่างระหว่างความเที่ยงและความแม่นยำ 4 แบบ

2.5.3 ขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection ; LOD)

ขีดจำกัดในการตรวจพบ หมายถึงปริมาณความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ แต่ไม่สามารถแสดงปริมาณ ได้อย่างมีความ ถูกต้องหรือค่า ความแม่นยำ เป็นค่าที่ต่างจากค่าศูนย์ และมีค่ามากกว่าค่าความไม่แน่นอนของวิธีทดสอบ คุณลักษณะข้อนี้จำเป็นต้องจัดทำในกรณีที่วัดสารปริมาณ น้อยมากๆ มีการรายงานว่าตรวจไม่พบในตัวอย่าง จำเป็นต้องรายงานค่าขีดจำกัดในการตรวจพบด้วย

ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่แสดงความสามารถของวิธีในการตรวจวัดได้โดยมีความมั่นใจร้อยละ 99 ว่าสัญญาณที่ตรวจพบเป็นสัญญาณที่มาจากสารที่วัด การรายงานค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ ไม่ต้องรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ ค่า LOD ของวิธีทดสอบ ต่างกับค่าสัญญาณต่ำสุดของเครื่องมือทดสอบที่ใช้ signal to the noise ratio ในการชี้บ่งคุณลักษณะของเครื่องมือ แต่การหาค่า LOD ของวิธีทดสอบต้องทำตามขั้นตอนของวิธีทดสอบ ทั้งหมด รายละเอียดดูในหัวข้อ 2.7.3 โดยทั่วไป LOD มีค่าประมาณ 3 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายแปลงค่าของตัวอย่าง

2.5.4 ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation , LOQ)

ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ คือ ปริมาณความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่ทดสอบ ซึ่งสามารถหาปริมาณได้โดยที่มีความแม่นยำและความเที่ยงเป็นที่ยอมรับ สามารถแสดงค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบได้ ดังนั้นขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณจึงเป็นคุณสมบัติของวิธีที่แสดงความสามารถของวิธีในการรายงานผลที่ ความเข้มข้นต่ำสุดที่มีความแม่นยำ ความเที่ยง และความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ โดยทั่วไป LOQ จะมีค่าเป็น 3 เท่าของ LOD หรือประมาณ 10 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน แต่บางกรณี LOQ อาจมากกว่าหรือน้อยกว่า 10 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ก็ได้ ขึ้นอยู่กับแต่ละเทคนิคของการทดสอบ และการนำผลการตรวจสอบความแม่นยำมาพิจารณาปรับตามความเหมาะสม

การตรวจสอบ LOD และ LOQ จะตรวจสอบ เฉพาะการทดสอบธาตุปริมาณต่ำๆ เท่านั้น ในระดับ trace หรือ ultra-trace ในการทดสอบธาตุปริมาณสูง ไม่ต้องตรวจสอบ

2.5.5 ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linearity)

ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงหรือช่วงความเป็นเส้นตรง เป็นคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบที่แสดงความสัมพันธ์อย่างเป็นสัดส่วนโดยตรง ระหว่างปริมาณที่ทราบค่ากับปริมาณจากการวัด / ทดสอบ จำเป็นต้องตรวจสอบสำหรับวิธีที่มีช่วงการทดสอบ หรือมีช่วงการใช้งานที่กว้าง การตรวจสอบความความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงทำได้ 2 กรณี คือ

(1) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของเครื่องมือ เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสัมพันธ์อย่างเป็นสัดส่วนโดยตรง ระหว่างสัญญาณจากเครื่องมือวัด (response) และความเข้มข้นของสารในช่วงของการใช้งาน โดยใช้กราฟมาตรฐาน (calibration curve) โดยตามทฤษฎีแล้วความสัมพันธ์ ระหว่างปริมาณกับสัญญาณจากเครื่องมือเป็นเส้นตรง ในการหาปริมาณความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของเครื่องมือเกี่ยวข้องกับสภาพไว และบางกรณีเกี่ยวข้องกับ matrix effect ด้วย

(2) ความสัมพันธ์เชิงเส้นของวิธี ทดสอบ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารมาตรฐานที่วัดกับปริมาณที่วัดได้ ทดสอบโดยใช้วัสดุอ้างอิงรับรองหรือวัสดุอ้างอิงที่มีเนื้อสารเดียวกัน หรือใกล้เคียงกับตัวอย่าง

ความสัมพันธ์เชิงเส้นไม่ใช่คุณสมบัติเชิงปริมาณ หากการตรวจสอบพบว่าความสัมพันธ์ไม่เป็นเส้นตรง อาจสามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้สมการอื่น หรือกำหนดช่วงให้แคบลงที่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

2.5.6 สภาพไว (Sensitivity)

สภาพไวของวิธีทดสอบ หมายถึงโอกาสที่สัญญาณการวัดจะเปลี่ยนไปเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไป ถ้ามีสภาพไวสูงแสดงว่าวิธีดังกล่าวสามารถแสดงความแตกต่างได้ดีเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนเพียงเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลงของสัญญาณวัดกับความเข้มข้นจะต้องมีความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรง จึงจะใช้สภาพไว ในสภาวะนั้นในการทดสอบเชิงปริมาณได้ สภาพไวของวิธีการทดสอบ บางครั้งแสดงคุณสมบัติใน 2 ลักษณะ คือ ชัดจำกัดในการตรวจพบ และชัดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ

หากวิธีทดสอบมีสภาพไวเปลี่ยนแปลงในแต่ละวัน วิธีทดสอบดังกล่าว ก็ต้องทำการตรวจสอบสภาพไว โดยทั่วไปวิธีทดสอบที่สภาพไวเปลี่ยนแปลงได้ง่าย การตรวจสอบสภาพไวมักจะเป็นส่วนหนึ่งของการประกันคุณภาพหรือการควบคุมคุณภาพประจำ

2.5.7 ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบหรือช่วงการใช้งาน (Work Range)

ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบหรือช่วงการใช้งาน หมายถึง ขอบข่ายของการทดสอบหรือช่วงใช้งานหรือช่วงของการวัด เป็นช่วงของความเข้มข้นที่วิธีนั้น ๆ จะใช้ทดสอบได้ เช่น ช่วงความเข้มข้นในการทดสอบซิลิคอนในตัวอย่างเฟอร์โรซิลิคอนตามมาตรฐาน ASTM E 360-96, 1997 มีค่าอยู่ระหว่าง 40%-80% ในกรณีตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำ การตรวจสอบช่วงของความเข้มข้นที่ทดสอบจะเริ่มต้นที่ค่า LOQ ขึ้นไป ช่วงการทดสอบไม่จำเป็นต้องมีความสัมพันธ์เชิงเส้นเสมอไป

ช่วงการใช้งาน เป็นคุณสมบัติของวิธีที่แสดงถึงความสามารถในการวัดตัวอย่างในช่วงความเข้มข้นหรือปริมาณสารที่สนใจได้โดยมีความถูกต้องหรือความแม่นยำ ความเที่ยง และความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด โดยห้องปฏิบัติการต้องดำเนินการตรวจสอบ ความแม่นยำและความเที่ยงอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง ครอบคลุมช่วงการใช้งาน

2.5.8 ความจำเพาะ (Selectivity / Specificity)

ความจำเพาะของวิธีทดสอบ เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสามารถของวิธีที่จะตรวจวัด / ทดสอบได้อย่างมีความแม่นยำ ความเที่ยง และความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ โดยมีธาตุรบกวนจากสารอื่น (interference) เจือปนอยู่ หรือ ความสามารถของวิธีที่จะตรวจวัดได้เฉพาะสิ่งที่ต้องการตรวจวัดโดยไม่มีการรบกวนจากสารอื่นที่มีคุณสมบัติคล้ายกัน หากวิธีสามารถทดสอบได้โดยไม่มีการรบกวนจากสารเจือปนทุกระดับ แสดงว่าวิธีนั้นมีความจำเพาะสูง เช่น การทดสอบด้วยเครื่อง chromatograph หรือ mass spectrometer จะมีความจำเพาะสูง ในขณะที่การทดสอบด้วยเทคนิคทางเคมี (colorimetric techniques) จะมีความจำเพาะต่ำ เนื่องจากมีโอกาสที่ธาตุรบกวนจะเกิดสับสนด้วย การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ก็คือการศึกษาชนิดของสารที่สงสัยว่าจะรบกวนในวิธีนั้น ๆ (interference study) ในทางปฏิบัติห้องปฏิบัติการต้องใช้ประสบการณ์ เพื่อพิจารณาความจำเป็นเปรียบเทียบกับค่าใช้จ่ายและเวลาที่จะสูญเสียไป ไม่ต้องทำทุกธาตุรบกวน

2.5.9 ความแข็งแกร่งหรือความคงทนของวิธี (Ruggedness & Robustness)

ความแข็งแกร่งหรือความคงทนของวิธี เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสามารถของวิธีที่ผลการทดสอบจะไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะเพียงเล็กน้อยจากสภาวะปกติ ได้แก่ อุณหภูมิที่ต่างกัน ความเป็นกรด-ด่าง ระยะเวลาการดำเนินการบางขั้นตอน ความเข้มข้นของสารละลาย ในการย่อยสลายตัวอย่าง ฯลฯ เนื่องจากการทดสอบมักมีปัจจัยทำให้ผลทดสอบมีความแตกต่างกันได้ตลอดเวลา ไม่ว่าจะเป็นห้องปฏิบัติการเดียวกันหรือต่างกัน การทดสอบความแข็งแกร่งหรือความคงทนของวิธี จึงเป็นการทดสอบโดยตั้งใจที่จะเปลี่ยนตัวแปรของวิธีปฏิบัติ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบความแข็งแกร่งของวิธีทดสอบภายใต้สภาวะการทำงานปกติที่มีตัวแปรตัวใดหรือหลายตัวเปลี่ยนแปลง ศึกษาโดยใช้วัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material ; CRM) หรือวัสดุอ้างอิง (Reference Material ; RM) ปรับเปลี่ยนครั้งละ 1 ตัวแปร เปรียบเทียบผลทดสอบที่ได้ หากมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ต้องควบคุมตัวแปรที่มีผลกระทบ ถ้าไม่สามารถควบคุมได้ต้องศึกษาว่ามีผลกระทบอย่างไร แล้วนำมาคำนวณค่าความไม่แน่นอน ในกรณีที่มีการศึกษาผลกระทบหลายตัวแปร ต้องออกแบบการทดลองให้เหมาะสม

การตรวจสอบความแข็งแกร่งของวิธีก็เช่นเดียวกับการตรวจสอบความจำเพาะ ที่ห้องปฏิบัติการต้องใช้ประสบการณ์ และซึ่่งน้ำหนักเองถึงความจำเป็นในการตรวจสอบ แต่ เมื่อต้องการให้เป็นวิธีมาตรฐาน เพื่อให้ห้องปฏิบัติการอื่นๆ นำไปใช้ได้ ห้องปฏิบัติการแห่งแรกที่พัฒนาวิธีทดสอบ จำเป็นต้องตรวจสอบความแข็งแกร่งหรือความคงทนของวิธีทดสอบนั้น

2.6 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบคุณสมบัติของวิธี

ห้องปฏิบัติการต้องเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต่อการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี โดยคิดถึงเหตุผลความจำเป็น ไม่ต้องทำทุกคุณลักษณะเฉพาะ โดยมีหลักพิจารณา ดังนี้

- 2.6.1 ลักษณะวิธีของการทดสอบ ถ้าเป็น Defining method ไม่ต้องตรวจสอบความแม่นยำ
- 2.6.2 ปริมาณธาตุที่ทดสอบ ถ้าธาตุที่ทดสอบมีปริมาณสูง ไม่ต้องตรวจสอบ LOD และ LOQ
- 2.6.3 ขอบข่ายของวิธีทดสอบ ถ้าอยู่ในช่วงความเข้มข้นสูง ไม่ต้องตรวจสอบ LOD และ LOQ
- 2.6.4 เทคนิควิธีที่ใช้ทดสอบ เช่น เทคนิคทาง Atomic Absorption Spectrometer ต้องตรวจสอบความเป็นเส้นตรง
- 2.6.5 matrix ที่อยู่ในขอบข่าย หากสงสัยว่า matrix ดังกล่าวมีโอกาสที่จะทำให้ผลการทดสอบเปลี่ยนไป ก็ต้องตรวจสอบความจำเพาะด้วย

องค์การที่กำหนดมาตรฐานทางยา (The United States Pharmacopeia , USP) ได้ให้แนวทางการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็น ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะตามประเภทของวิธีทดสอบ ตามแนวทางของมาตรฐาน USP คัดลอกจากทิววรรณ นิ่งน้อย และวันทนีย์ ขำเลิศ(2552)

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

Performance characteristic	Major component /Active ingredient	Impurity/Degradation	
		Quantitative	Limit tests
Precision	Y	Y	N
Accuracy	Y	Y	?
LOD	N	N	Y
LOQ	N	Y	N
Sensitivity	Y	Y	Y
Linearity	Y	Y	N
Working range	Y	Y	?
Robustness	Y	Y	Y

2.7 การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธี

การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ ตามมาตรฐานของ EURACHEM Guide, 1998 และ AOAC, 2002 ได้ให้แนวทางไว้ ดังนี้

2.7.1 การตรวจสอบความแม่นยำ ตรวจสอบได้ 2 แบบ ตามที่ได้กล่าวข้างต้น โดยดำเนินการดังนี้

แบบที่ 1 กรณีมีวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ทำดังนี้

(1) ให้ทดสอบวัสดุอ้างอิง หรือวัสดุอ้างอิงรับรอง อย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นที่ใกล้เคียงค่าต่ำ กลาง และสูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และหรือ 0.5 เท่า 1.0 เท่า 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนด (target concentration) เช่น ค่าที่กำหนดตามกฎหมาย แต่ละความเข้มข้นทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ

(2) คำนวณหาค่าเฉลี่ยของแต่ละความเข้มข้น

(3) เปรียบเทียบการยอมรับ ให้เลือกวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังนี้

วิธีที่ 1 ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง มีค่าอยู่ในช่วงของค่ารับรอง ง เช่น ค่ารับรองมีค่า $40.00\% \pm 0.15\%$ ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดสอบต้องอยู่ในช่วง 39.85% ถึง 40.15%

วิธีที่ 2 ใช้หลักสถิติทดสอบค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดสอบเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงว่าเป็นไปตามเกณฑ์หรือไม่ โดยใช้ t-test จากสูตร ดังนี้

$$t_{cal} = (\bar{X} - \mu) \frac{\sqrt{n}}{s}$$

เมื่อ t_{cal} = ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ
 $\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ย
 μ = ค่าอ้างอิง
 s = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation)
 n = จำนวนครั้งที่วิเคราะห์

นำค่าที่คำนวณได้ (t_{cal}) ไปเปรียบเทียบกับค่าที่จากตาราง (t_{crit}) โดยมีเกณฑ์ว่า t_{cal} น้อยกว่า t_{crit} แสดงว่าค่าเฉลี่ยของการทดสอบไม่แตกต่างจากค่าอ้างอิงอย่างมีนัยสำคัญ ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างการตรวจสอบความแม่นยำในการทดสอบพลังงานในแร่พลวงด้วยหลักสถิติ t -test

Experiment No.	ผลการทดสอบพลังงานในแร่พลวง, %
1	59.82
2	59.65
3	59.75
4	59.45
5	59.66
6	59.50
7	59.70
8	59.80
9	59.72
10	59.62
Average	59.67
Standard deviation	0.120
Certified value	59.75
t_{cal}	2.108
t_{crit} (n=10)	2.262
สรุป t_{cal} มีค่าน้อยกว่า t_{crit} แสดงว่าค่าเฉลี่ยของการทดสอบมีค่าไม่แตกต่างจากค่าอ้างอิงอย่างมีนัยสำคัญ	

วิธีที่ 3 คำนวณค่าแตกต่างสัมบูรณ์ (ค่าแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดกับค่ารับรอง) และค่าความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง โดยมีขั้นตอนดังนี้

- คำนวณค่าแตกต่างสัมบูรณ์

$$\Delta_m = |C_m - C_{CRM}|$$

เมื่อ Δ_m = ค่าแตกต่างสัมบูรณ์
 C_m = ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัด
 C_{CRM} = ค่าอ้างอิงรับรอง

- ประเมินค่าความไม่แน่นอนของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง ซึ่งมาจากความไม่แน่นอนของการวัด และค่าความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิงรับรอง ดังนี้

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2}$$

เมื่อ u_Δ = ความไม่แน่นอนของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง
 u_m = ความไม่แน่นอนของการวัด
 u_{CRM} = ความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิงรับรอง

- ขยายค่าความไม่แน่นอน ของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยคูณด้วย coverage factor (k) = 2

$$U_\Delta = 2 \times u_\Delta$$

เมื่อ U_Δ = ความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง

- เกณฑ์การยอมรับค่าแตกต่างสัมบูรณ์ มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับค่าความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง ($\Delta_m \leq U_\Delta$) แสดงว่าการทดสอบมีความแม่นยำ ไม่มี bias

แบบที่ 2 กรณีไม่มีวัสดุอ้างอิง / วัสดุอ้างอิงรับรอง ให้เตรียม QC Sample ที่มี matrix ใกล้เคียงกับตัวอย่าง เพื่อทำ spiked/fortified sample แล้วคำนวณหา %Recovery ทำดังนี้

(1) ให้เติมสารมาตรฐานที่ทำการทดสอบจำนวนเล็กน้อยลงใน QC Sample ซึ่งคือ spiked sample และ QC Sample คือ unspiked sample โดยทดสอบ spiked sample และ unspiked sample อย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นที่ใกล้เคียงค่าต่ำ กลาง และสูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และหรือ 0.5 เท่า 1.0 เท่า 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนด (target concentration) แต่ละความเข้มข้นทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ

(2) คำนวณหา % Recovery ของการทดสอบแต่ละซ้ำ จากสูตร ดังนี้

$$\% \text{ Recovery} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_3}$$

โดยที่ C_1 = ความเข้มข้นของ spiked sample
 C_2 = ความเข้มข้นของตัวอย่าง unspiked sample
 C_3 = ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่าง

(3) คำนวณค่าเฉลี่ยของ %Recovery จากการทดสอบ 10 ซ้ำ นำไปเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่ยอมรับ

(4) เกณฑ์การยอมรับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวอย่าง ตัวอย่างเกณฑ์ยอมรับ %Recovery เพื่อใช้เป็นแนวทางในการทดสอบน้ำและน้ำทิ้ง แสดงในตารางที่ 2.3 และการเกณฑ์ยอมรับตามมาตรฐานทางอาหารและยา แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 เกณฑ์การยอมรับ %Recovery ตามมาตรฐานการทดสอบน้ำและน้ำทิ้ง คัดลอกจากกรมวิทยาศาสตร์บริการ (2551)

สิ่งที่ต้องการทดสอบ	เกณฑ์ยอมรับ %Recovery
กรด	60-140
แอนไอออน	80-120
เบสหรือสารที่เป็นกลาง	70-130
ยาฆ่าแมลงชนิดคาร์บาเมต	50-150
ยาฆ่าวัชพืช	40-160
โลหะ	80-120

ตารางที่ 2.4 เกณฑ์การยอมรับ %Recovery ตามมาตรฐานทางอาหารและยาคัดลอกจาก AOAC (2002)

ความเข้มข้น		Recovery limit, %
100	%	98-101
10	%	95-102
1	%	92-105
0.1	%	90-108
0.01	%	85-110
10	µg/g (ppm)	80-115
1	µg/g (ppm)	75-120
10	µg/kg (ppb)	70-125

เกณฑ์การยอมรับตามตารางข้างต้น เป็นเพียงแนวทางเท่านั้น ห้องปฏิบัติการอาจปรับตามความเหมาะสม หรือตามค่าอ้างอิงเฉพาะของการทดสอบแต่ละด้าน เกณฑ์ค่ากลางๆ ทั่วไปแนะนำให้อยู่ที่ 80%-120% และถ้าตรวจสอบแล้วได้ค่าต่ำกว่า 60%-70% หรือสูงกว่า 120% ควรปรับปรุงวิธีใหม่

การหาความแม่นยำ ถ้าไม่สามารถหา CRM หรือ RM หรือสารบริสุทธิ์มาตรฐานที่จะทำ spiked/fortified sample ได้ ให้ทดสอบเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน โดยห้องปฏิบัติการต้องมีความสามารถทดสอบโดยวิธีมาตรฐาน แต่ถ้าทำไม่ได้ให้เข้าร่วมทดสอบความชำนาญ (Proficiency Test ; PT) ซึ่งจัดโดย PT provider ที่ดำเนินงานเป็นไปตามมาตรฐานสากล

2.7.2 การตรวจสอบความเที่ยง ความเที่ยงจะแสดงในรูปของ Repeatability ได้แก่ Repeatability standard deviation (s) หรือ Relative Standard Deviation (RSD) หรือ Repeatability limit (2.8 s) โดยดำเนินการ ดังนี้

(1) ทำการทดสอบ ตัวอย่างซ้ำ ในช่วงความเข้มข้นที่ครอบคลุมช่วงการใช้งาน ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ (ไม่น้อยกว่า 7 ซ้ำ) ใช้ข้อมูลชุดเดียวกับการหาความแม่นยำได้ โดยใช้ผลการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง หรือ spiked/fortified sample

(2) ทดสอบอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และหรือ 0.5 เท่า 1.0 เท่า 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนด (target concentration)

(3) คำนวณค่า Repeatability ตามที่วิธีมาตรฐานแสดงข้อมูลไว้ เช่น Repeatability standard deviation (s) หรือ Relative Standard Deviation (RSD) หรือ Repeatability limit

(4) นำค่าที่ได้ไปเทียบกับเกณฑ์ที่กำหนด ให้เลือกวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังนี้

วิธีที่ 1 เกณฑ์การยอมรับที่ถูกกำหนดไว้แล้ว ได้แก่ ข้อกำหนดตามกฎหมาย ข้อกำหนดของลูกค้า ตามวิธีมาตรฐานกำหนด เช่น ค่า Repeatability ของห้องปฏิบัติการในแต่ละความเข้มข้น ควรมีค่าน้อยกว่าหรือใกล้เคียงกับค่า Reproducibility ที่วิธีมาตรฐานกำหนด

วิธีที่ 2 การประเมินผลตาม Horwitz equation ให้นำค่าการคำนวณ RSD จากการทดสอบซ้ำ มาเปรียบเทียบกับ RSD จากการคำนวณใน สูตรของ Horwitz equation ซึ่งเป็นสมการที่ Dr. William Horwitz แห่งสถาบัน AOAC ได้ทำการศึกษาข้อมูลการทำ collaborative study จากเอกสารมากกว่า 4,000 ฉบับ พบว่า RSD สัมพันธ์กับ log concentration ที่สามารถแสดงความสัมพันธ์ ดังรูปที่ 2.4 โดยที่การทดสอบซ้ำจากหลายห้องปฏิบัติการ พบความสัมพันธ์ว่า $RSD = \pm 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ และการทดสอบซ้ำภายในห้องปฏิบัติการเดียวกันจะมีค่า RSD อยู่ที่ 2 ใน 3 (~0.66) ของการทดสอบจากหลายห้องปฏิบัติการ โดยสรุปเป็นสมการ Horwitz equation ดังนี้

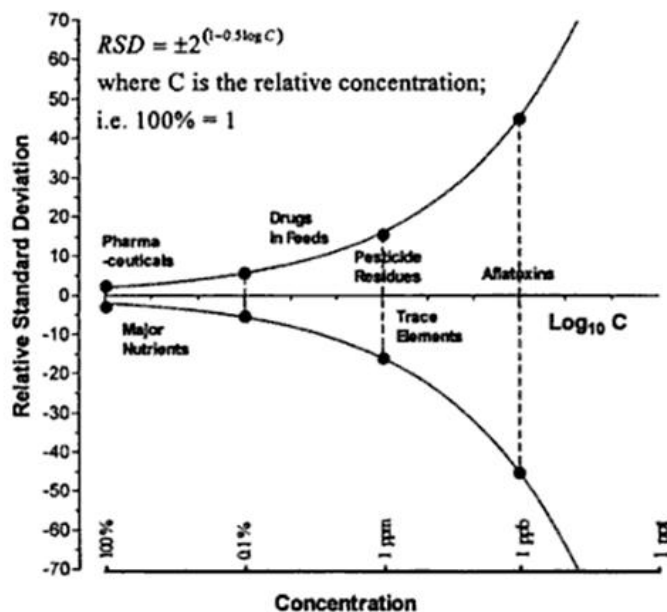
$$RSD_R = \pm 2 \times C^{-0.1505}$$

วัดซ้ำจากหลายห้องปฏิบัติการ

$$RSD_r = \pm 0.66 \times 2 \times C^{-0.1505}$$

วัดซ้ำภายในห้องปฏิบัติการเดียวกัน

ในขณะที่ $C = \text{Concentration ratio}$



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ของ Horwitz's Curve (Horwitz trumpet)

จากสมการ Horwitz equation ข้างต้น เมื่อคำนวณ RSD ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้ค่า Predicted Horwitz ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับ Predicted Horwitz จากการทดสอบซ้ำ

[RSD_R = ทดสอบซ้ำจากหลายห้องปฏิบัติการ และ RSD_r = ทดสอบซ้ำภายในห้องปฏิบัติการเดียวกัน]

Concentration	Conc. Ratio : C	Predicted Horwitz	
		RSD_R	RSD_r
100 %	1	2.0	1.3
10 %	0.1	2.8	1.9
1 %	0.01	4.0	2.6
0.1 %	0.001	5.7	3.7
0.01 %	0.0001	8.0	5.3
10 ppm	0.00001	11.3	7.5
1 ppm	0.000001	16.0	10.6
10 ppb	0.0000001	22.6	14.9

เกณฑ์การยอมรับความเที่ยงตาม Horwitz equation

- ค่า RSD จากการทดสอบ/ทดลอง ต้องน้อยกว่า RSD จากสูตรในการคำนวณตามสมการ Horwitz equation
- ถ้า RSD จากการทดสอบ/ทดลอง มากกว่า RSD จากสูตรในการคำนวณ ให้หาค่า HORRAT จากสูตร ดังนี้

$$\text{HORRAT} = \text{HoR} = \frac{\text{Experimental RSD}}{\text{Predicted RSD}}$$

- ค่าที่ยอมรับ HORRAT ต้องอยู่ระหว่าง 0.5–1.5
- AOAC ยอมรับ HORRAT น้อยกว่าหรือเท่ากับ 2
- EU, Codex ยอมรับ HORRAT น้อยกว่า 2

2.7.3 การตรวจสอบขีดจำกัดในการตรวจพบ ทำได้หลายวิธี ที่นิยมคือการวัดแบลงค์ของตัวอย่าง (sample blank or matrix blank) หรือตัวอย่างที่มีธาตุที่ทดสอบปริมาณต่ำมาก ทำการวัดซ้ำ 10 ครั้ง คำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และประมาณค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ อย่างไรก็ตามในกระบวนการวัดที่ซับซ้อนหรือมีเนื้อสารหลากหลาย ที่ไม่สามารถวัดซ้ำถึง 10 ครั้งได้ ควรวัดซ้ำอย่างน้อย 4 ครั้ง

การตรวจสอบขีดจำกัดในการตรวจพบ ทำได้หลายกรณี ดังนี้

(1) กรณีแบลงค์อ่านค่าได้ ให้ทดสอบแบลงค์ 7-10 ซ้ำ คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และคำนวณ LOD ดังนี้

$$LOD = \overline{X}_{bl} + 3s_{bl}$$

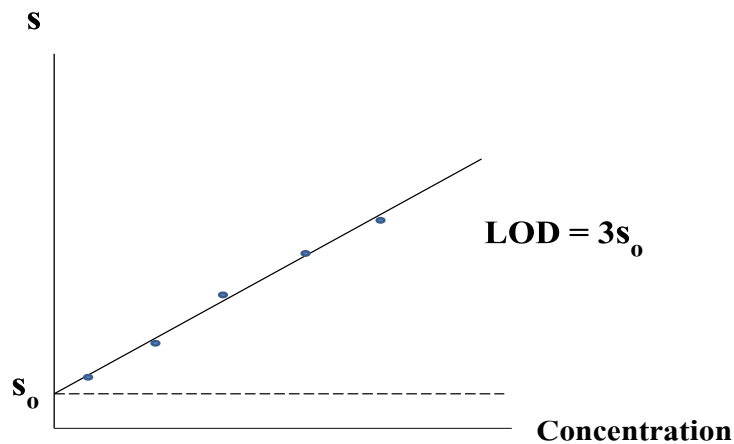
$$\begin{array}{lcl} \text{โดยที่} & \overline{X}_{bl} & = \text{ค่าเฉลี่ยของแบลงค์} \\ & s_{bl} & = \text{ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของแบลงค์} \end{array}$$

(2) กรณีแบลงค์อ่านค่าไม่ได้ ให้ทดสอบ spiked sample blank โดยการเติมสารมาตรฐานให้มีความเข้มข้นที่ใกล้ค่า LOD ทำการทดสอบ 7-10 ซ้ำ คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยไม่ต้องหาค่าเฉลี่ย เนื่องจากเป็นสารมาตรฐานที่เติมลงไป และคำนวณ LOD ดังนี้

$$LOD = 3 s$$

(3) ทดสอบ spiked sample blank ที่ความเข้มข้นน้อยๆ หลายระดับ อย่างน้อย 3 ระดับ ทำการทดสอบซ้ำจุดละ 7-10 ครั้ง คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และหาค่าเฉลี่ยของแต่ละความเข้มข้น เขียนกราฟระหว่างส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน กับความเข้มข้นเฉลี่ยแต่ละจุด ลากเส้นตัดแกน y จุดตัดคือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายแบลงค์ (s_0) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 การสร้างกราฟต้องตรวจสอบความเป็นเส้นตรงด้วย คำนวณ LOD ดังนี้

$$LOD = 3 s_0$$



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงการหาค่า LOD จากการทดสอบ spiked sample blank และหาจุดตัด

การตรวจยืนยันค่า LOD เมื่อได้ค่า LOD แล้ว ต้องตรวจยืนยันให้แน่ใจอีกครั้งหนึ่ง โดย

- ทดสอบ sample blank ที่เติมสารที่ต้องการทดสอบในช่วงความเข้มข้นต่างๆ (น้อยๆ) ที่มีใกล้ค่า LOD
- แต่ละความเข้มข้นทดสอบ 10 ซ้ำ โดยวัดแบบสุ่ม
- เกณฑ์การยอมรับ ที่ความเข้มข้นใดที่ตรวจพบสารที่ต้องการทดสอบทั้ง 10 ซ้ำ จึงจะถือว่าเป็นค่า LOD ของวิธีนั้น ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.6
- การรายงานผล LOD ไม่มีการระบุค่าความไม่แน่นอน

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างการตรวจยืนยันค่า LOD

ความเข้มข้น, mg/kg	จำนวนครั้งที่ทดสอบ	จำนวนครั้งที่ตรวจพบ/ไม่พบ
200	10	10/0
100	10	10/0
75	10	5/5
50	10	1/9
25	10	0/10

ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจพบ 10 ครั้ง คือ 100 mg/kg $\Rightarrow$ LOD ของวิธีนี้คือ 100 mg/kg

2.7.4 การตรวจสอบ ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ การตรวจสอบ LOQ ทำไปพร้อมๆ กับ LOD โดย LOQ มีค่าประมาณ 3 เท่าของ LOD หรือ 10 s ใช้ข้อมูลการตรวจสอบเดียวกัน

การตรวจยืนยันค่า LOQ ที่มีความแม่นยำและความเที่ยงที่ยอมรับได้ โดย

- เตรียมสารละลายมาตรฐานที่ระดับ LOQ ลงใน sample blank วัดอย่างน้อย 7 ซ้ำ
- คำนวณ %Recovery เพื่อตรวจสอบความแม่นยำและ RSD เพื่อตรวจสอบความเที่ยง
- ถ้าค่าที่ได้อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ ก็สามารถใช้นั้นเป็น LOQ ของวิธี
- ถ้าค่าที่ได้ไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ ให้กำหนดค่าใหม่ที่สูงกว่าเดิม แล้วทดสอบ

ความแม่นยำและความเที่ยงจนกว่าจะได้

2.7.5 การตรวจสอบ ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง ตาม แนว ทาง ของ EURACHEM Guide, 1998 ให้ดำเนินการ ดังนี้

(1) เตรียมสารละลายมาตรฐาน หรือ spiked matrix blank ที่ความเข้มข้นต่างๆ อย่างน้อย 6 ระดับ โดยแต่ละระดับต้องเตรียมให้มีอิสระต่อกัน วัด 1 ซ้ำ ตรวจสอบคร่าวๆ ด้วยตา เพื่อหาความเข้มข้นที่ต่ำสุดและสูงสุดที่มีความเป็นเส้นตรง

(2) เตรียมสารละลายมาตรฐาน หรือ spiked matrix blank ในช่วงความเข้มข้นที่มีความเป็นเส้นตรง อย่างน้อย 6 ระดับ แต่ละระดับวัด 3 ซ้ำ

(3) สร้างกราฟกราฟระหว่างสัญญาณที่วัดได้บนแกน y กับความเข้มข้นบนแกน x และตรวจสอบความเป็นเส้นตรง ดังนี้

- หาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) ค่า r ควรเข้าใกล้ 1
- สร้างเส้น regression line โดยใช้ method of least square
- ทำ residual plot เพื่อยืนยันความเป็นเส้นตรง

(4) ในกรณีวิธีทดสอบหาค่าตั้งแต่ LOQ ช่วงความเป็นเส้นตรง ต้องตรวจสอบ จนกว่าค่า LOQ มีค่าความแม่นยำและความเที่ยงเป็นที่ยอมรับ

2.7.6 การตรวจสอบช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ

การตรวจสอบช่วงความเข้มข้นหรือขอบข่ายที่ทดสอบ มีความสัมพันธ์กับการตรวจสอบความแม่นยำ และความเที่ยง ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (กรณีมี calibration curve) และ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) สามารถทำไปพร้อมกันได้ คือทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ และตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ข้อมูลการตรวจสอบความแม่นยำและความเที่ยงที่ความเข้มข้นต่ำจนถึงสูงที่ให้ค่าความแม่นยำและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ คำนั้นคือขอบข่ายที่ทดสอบ

2.7.7 การตรวจสอบความจำเพาะ ทำได้หลายกรณี ดังนี้

(1) กรณีมี matrix blank ให้เติมสารที่จะศึกษาหรือสารที่คิดว่าจะรบกวนต่อการทดสอบลงใน matrix blank (spiked matrix blank) แล้วทดสอบ matrix blank และ spiked matrix blank แล้วเปรียบเทียบผล ถ้าสัญญาณของ matrix blank น้อยกว่า spiked matrix blank แสดงว่าไม่มีการรบกวนจากสารอื่นใน matrix blank

(2) กรณีไม่มี matrix blank ให้ทดสอบตัวอย่างด้วยวิธีที่ศึกษา เปรียบเทียบกับการทดสอบด้วยเทคนิคอื่นที่ให้ spectral data เช่น MS, UV, Fluorescence ที่สามารถเทียบกับสารมาตรฐาน

(3) กรณีมีวิธีมาตรฐานที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อ matrix นั้น ให้ทดสอบตัวอย่างด้วยวิธีที่ศึกษา เปรียบเทียบผลกับวิธีมาตรฐานที่มีความจำเพาะเจาะจง

(4) เติมสารที่สงสัยว่าจะรบกวนลงในตัวอย่าง (spiked sample) ทดสอบ ตัวอย่าง (unspiked sample) และ spiked sample โดยทำซ้ำ (n ครั้ง) แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้ โดยใช้ t-test

การยืนยันผลการตรวจสอบความจำเพาะ

- หากเป็นระดับที่ไม่มีผลต่อการทดสอบ ไม่ต้องเปลี่ยนแปลง แต่ระบุปริมาณที่รบกวน
- หากเป็นระดับที่มีผลต่อการทดสอบ ต้องทำการปรับ หรือดัดแปลงแล้วจึงนำมาทำ Validate ใหม่
- หากไม่สามารถแก้ปัญหาได้ ควรเปลี่ยนวิธี

2.7.8 การตรวจสอบความแข็งหรือความคงทนของวิธี

การตรวจสอบความคงทนของวิธี ทำได้ 2 แนวทาง คือ

(1) ทดสอบ CRM หรือ RM ที่ทราบความเข้มข้น เปรียบเทียบกับการทดสอบ CRM หรือ RM ที่ปรับปัจจัยที่ต้องการศึกษา ครั้งละ 1 ตัวแปร ประเมินผลโดยใช้ t-test และ F-test หรือใช้ ANOVA

(2) ตรวจสอบตามแนวทางที่ AOAC แนะนำ โดยใช้วิธีของ Youden Ruggedness Trial ที่ศึกษาโดย Youden, W.J. & Steiner, E.H. ในปี 1975 เหมาะสำหรับวิธีที่พัฒนาใหม่ ดำเนินการ ดังนี้

- วิเคราะห์วิธีทดสอบว่า มีปัจจัยใดที่มีโอกาสทำให้ผลการทดสอบเปลี่ยนแปลงได้บ้าง รวบรวมปัจจัยที่ต้องการศึกษา ให้ได้ 7 ปัจจัย กำหนดให้สภาวะสูง หรือสภาวะปกติ ใช้อักษรตัวพิมพ์ใหญ่ และสภาวะต่ำหรือสภาวะที่เปลี่ยนแปลงใช้อักษรตัวพิมพ์เล็ก ตัวอย่างในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ตัวอย่างการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความคงทนของวิธี คัดลอกจาก AOAC (2002)

Factor	High value	Low value
Weight of test portion	A = 1.00 g	a = 0.50 g
Extraction temperature	B = 30 °C	b = 20 °C
Volume of solvent	C = 100 mL	c = 50 mL
Solvent	D = alcohol	d = ethyl acetate
Extraction time	E = 60 min	e = 30 min
Stirring	F = magnetically	f = Swirl 10 min intervals
Irradiation	G = light	g = dark

• วางแผนการทดสอบ โดย ทดสอบ 8 ครั้ง ครั้งที่ 1 เป็นสภาวะสูง หรือสภาวะปกติ และอีก 7 ครั้งมีการเปลี่ยนแปลงปัจจัยต่างๆ และคำนวณผลการทดสอบในแต่ละการทดลอง ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ตัวอย่างการวางแผนการตรวจสอบความคงทนของวิธี คัดลอกจาก AOAC (2002)

Experiment No.	Factor combinations							Measurement obtained
1	A	B	C	D	E	F	G	X_1
2	A	B	c	D	e	f	g	X_2
3	A	b	C	d	E	f	g	X_3
4	A	b	c	d	e	F	G	X_4
5	a	B	C	d	e	F	g	X_5
6	a	B	c	d	E	f	G	X_6
7	a	B	C	D	e	f	G	X_7
8	a	B	c	D	E	F	g	X_8

• ประเมินผลการทดสอบในแต่ละปัจจัย โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือสภาวะสูงหรือสภาวะปกติ (ตัวพิมพ์ใหญ่) และสภาวะต่ำ (ตัวพิมพ์เล็ก) ดังตัวอย่างการประเมิน ดังนี้

$$\text{ปัจจัยของ A และ a} = \frac{4A}{4} - \frac{4a}{4} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4} - \frac{X_5 + X_6 + X_7 + X_8}{4} = J$$

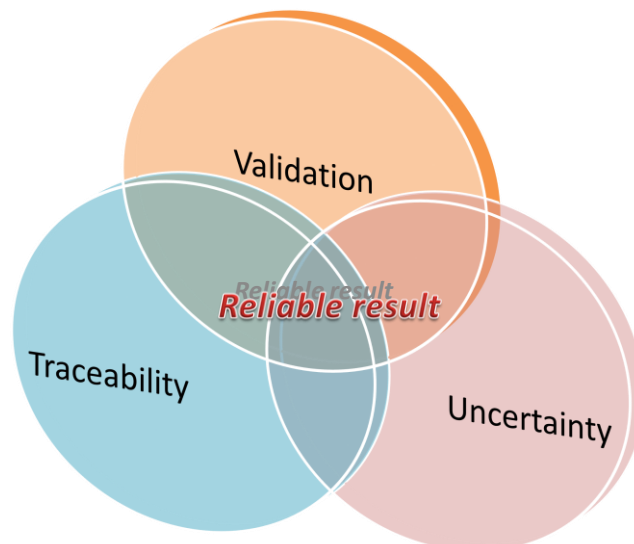
$$\text{ปัจจัยของ B และ b} = \frac{4B}{4} - \frac{4b}{4} = \frac{X_1 + X_2 + X_5 + X_6}{4} - \frac{X_3 + X_4 + X_7 + X_8}{4} = K$$

บทที่ 3

ความสอบกลับได้และความไม่แน่นอนของการทดสอบ

ถึงแม้ว่าการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีจะมีความสำคัญเพียงใด แต่ หากขาดปัจจัยสนับสนุนในเรื่อง ความสอบกลับได้และความไม่แน่นอนของการวัดหรือทดสอบ จะทำให้ผลการวัดขาดความน่าเชื่อถือ ดังนั้น การตรวจสอบความใช้ได้ของ วิธี จึงต้องมีการเปรียบเทียบผลการวัดกับค่าอ้างอิงที่สามารถสอบกลับได้ถึงมาตรฐานที่กำหนดโดยมาตรฐานแห่งชาติ หรือระหว่างชาติ ซึ่งเป็นตัว บ่งบอกถึงความแม่นยำของผลการวัด และประกอบด้วยการแสดงค่าความไม่แน่นอนของการวัด ซึ่งทั้ง 3 เรื่องมีความสัมพันธ์กัน ทำให้ผลการวัด หรือทดสอบมี คุณภาพ น่าเชื่อถือ และเป็นที่ยอมรับ สามารถเปรียบเทียบผลของการทดสอบระหว่างกันได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.1

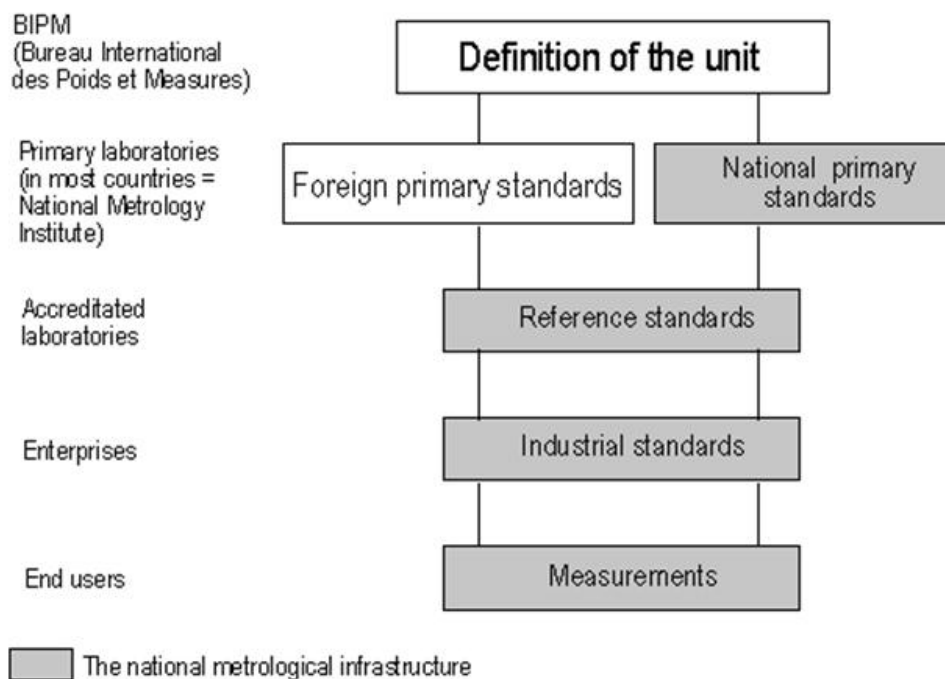
ความสอบกลับได้ เป็ นตัวชี้บ่งความยอมรับในผลการวัด ว่ามีความแม่นยำหรือความถูกต้อง ในขณะที่ค่าความไม่แน่นอนของการวัดเป็นค่า ที่ชี้ให้เห็นการกระจายตัวของผลการวัดที่เกิดจากความคลาดเคลื่อน ของการวัด ซึ่งเป็นที่ยอมรับแล้วว่าถึงแม้จะควบคุมคุณภาพได้อย่างไรหรือมีการปรับแก้ค่าให้เหมาะสมแล้ว ยังคงมีความไม่แน่นอนของความถูกต้องอยู่ดี ดังนั้น ค่าความไม่แน่นอนของการวัดจึงใช้ในการเปรียบเทียบความสามารถระหว่างห้องปฏิบัติการ และในอนาคตห้องปฏิบัติการจะแข่งขันกันด้วย ค่าความไม่แน่นอน ซึ่งใครทำได้เล็กหรือน้อยกว่า แสดงถึงความสามารถที่มาก กว่า จึงเป็นเหตุผลที่ผู้ปฏิบัติงานด้านทดสอบและมาตรวิทยาจำเป็นต้องศึกษาและทำความเข้าใจให้ถูกต้อง เพื่อการประยุกต์ใช้ได้อย่างเหมาะสม



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ของการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ความสอบกลับได้ และการประมาณค่าความไม่แน่นอน ส่งผลต่อความน่าเชื่อถือของผลการวัดหรือทดสอบ

3.1 ความหมายของความสอบกลับได้ (traceability)

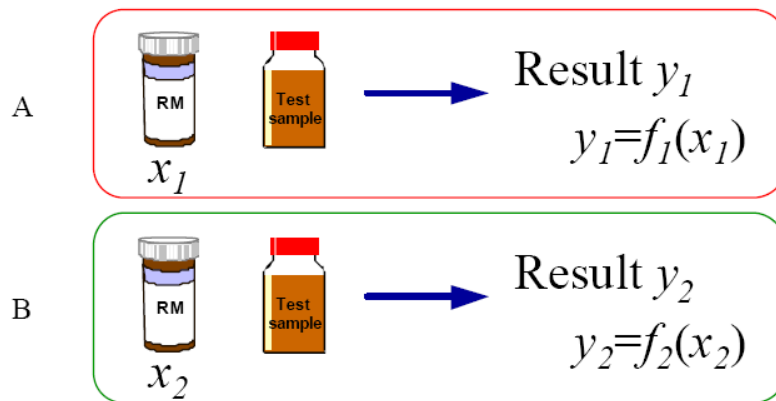
ความสอบกลับได้ หมายถึง สมบัติของผลการวัด หรือค่าของมาตรฐานการวัดที่สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ ถึงสิ่งอ้างอิงที่ระบุไว้แล้ว ปกติคือ มาตรฐานแห่งชาติ หรือระหว่างชาติ โดยการเปรียบเทียบอย่างต่อเนื่องกันเป็นโซ่ห่วงที่ไม่ขาดช่วงในหน่วยวัดเดียวกัน ดังรูปที่ 3.2 และมีการระบุค่าความไม่แน่นอนไว้ในแต่ละผลการเปรียบเทียบ ความสามารถสอบกลับได้จึงเป็นการส่งต่อหน่วยวัดจากจุดเริ่มต้นจนถึงผู้ใช้งาน ความสามารถสอบกลับได้ของผลการวัดจึงต้องได้รับการถ่ายทอดผ่านห้องปฏิบัติการสอบเทียบหลายระดับจนกว่าจะถึงผู้ใช้งาน



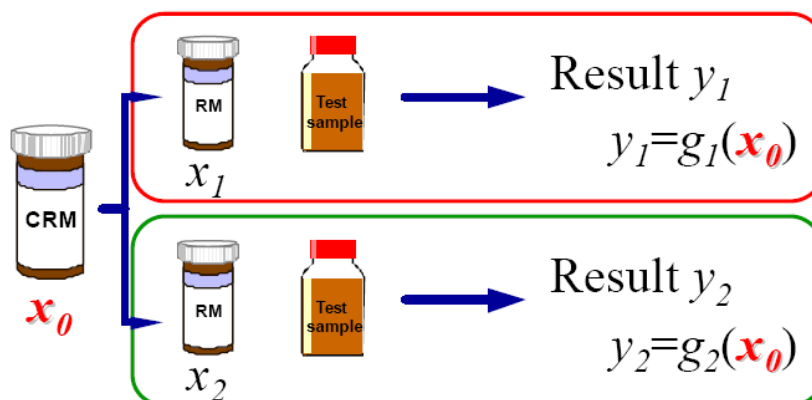
รูปที่ 3.2 แสดงความสอบกลับได้ อย่างต่อเนื่องไม่ขาดช่วงถึงมาตรฐานระหว่างชาติ คัดลอกจาก สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ, 2553

ในการทดสอบทางเคมี ความสอบกลับได้ของผลการทดสอบต้องเริ่มตั้งแต่เครื่องมืออุปกรณ์ที่มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อความแม่นยำของผลการทดสอบ โดยห้องปฏิบัติการต้องจัดให้มีการสอบเทียบเครื่องมือที่ใช้ในการวัด โดยการสอบเทียบเครื่องมือวัดควรความสอบกลับได้ถึงหน่วยวัดในระดับสากล คือหน่วยวัด SI และหากผลการสอบกลับได้ของการทดสอบไม่อาจใช้การสอบเทียบเครื่องมือวัดเพียงอย่างเดียว หรือในบางกรณี การสอบกลับได้ของการวัดสู่หน่วยวัด SI ไม่สามารถเป็นไปได้หรือไม่สมเหตุสมผล ห้องปฏิบัติการอาจจะใช้วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรองแล้ว (Certified Reference Material : CRM) จากผู้ส่งมอบที่มีความสามารถหรือการใช้วิธีบ่งชี้เฉพาะ และหรือ การใช้มาตรฐานที่ตกลงยอมรับร่วมกันของผู้เกี่ยวข้องทั้งหมดก็ได้

การเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ สามารถอธิบายให้เข้าใจง่าย ดังตัวอย่างในรูปที่ 3.3 และ 3.4 ห้องปฏิบัติการ A และ B ทดสอบตัวอย่างเดียวกัน โดยห้องปฏิบัติการ A วัดเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิง X_1 ได้ผลการทดสอบคือ Y_1 ในขณะที่ ห้องปฏิบัติการ B วัดเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิง X_2 ได้ผลการทดสอบคือ Y_2 ซึ่งผลการวัดของ Y_1 และ Y_2 วัดเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิงที่ต่างกันโดยวัสดุอ้างอิงทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์กัน ดังนั้น ผลการวัดจึงเปรียบเทียบกันไม่ได้ แต่หากตัวอย่างวัสดุอ้างอิง X_1 และ X_2 ต่างอ้างอิงผลไปถึงวัสดุอ้างอิงรับรอง X_0 เหมือนกัน (รูปที่ 3.4) ในกรณีเช่นนี้ แสดงให้เห็นว่ามีความสอบกลับได้ของการวัด ผลการทดสอบ Y_1 และ Y_2 สามารถเปรียบเทียบผลกันได้ กล่าวโดยสรุปก็คือ เมื่อผลการทดสอบ คำนวณเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิง ผลการทดสอบจะสอบกลับไปยังค่าของวัสดุอ้างอิงและถ้าวัสดุอ้างอิงสอบกลับต่อไปยังมาตรฐานระดับชาติหรือระหว่างชาติ แสดงว่ามี ความสอบกลับได้ ของผลการทดสอบ ทำให้ผลการทดสอบดังกล่าว สามารถเปรียบเทียบผลการทดสอบกับห้องปฏิบัติการอื่นได้



รูปที่ 3.3 การทดสอบ ของห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง ที่ต่างสอบกลับไปยังค่าของวัสดุอ้างอิง ที่ไม่สัมพันธ์กัน คัดลอกจาก EURACHEM/CITAC Guide (2003)



รูปที่ 3.4 การทดสอบของห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง ที่สอบกลับไปยังวัสดุอ้างอิงซึ่งสามารถสอบกลับได้ถึงวัสดุอ้างอิงรับรอง X_0 อันเดียวกัน คัดลอกจาก EURACHEM/CITAC Guide (2003)

3.2 การแสดงความสอกลับได้

ในการแสดงความสอกลับได้ที่สมบูรณ์ ห้องปฏิบัติการควรรนำวิธีดังต่อไปนี้มาพิจารณา ร่วมกันตามความเหมาะสม (กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2550)

3.2.1 การสอบเทียบเครื่องมือวัด

การสอบเทียบเครื่องมือวัดเป็นหลักการพื้นฐานที่สำคัญของความสอกลับได้ที่ใช้งาน ในทุกกรณี จะต้องสอกลับได้ถึงมาตรฐานที่เหมาะสม โดย เครื่องมือวัดที่มีผล กระทบต่อความถูกต้อง ของผลการทดสอบต้องได้รับการสอบเทียบ เช่น เครื่องชั่ง เครื่องแก้ววัดปริมาตร เทอร์โมมิเตอร์ ซึ่ง สามารถสอกลับได้ถึงหน่วยในระบบ SI แต่ในเครื่องมือที่มีความซับซ้อน เช่น ICP, AAS, GC เป็นต้น ต้องอาศัยการสอกลับด้วยวัสดุอ้างอิงมาตรฐานที่เป็นสารบริสุทธิ์ โดยการสร้างกราฟมาตรฐานก่อนการ ทดสอบตัวอย่าง ซึ่งความสอกลับได้ของผลการวัดโดยเครื่องมือดังกล่าว จะสอกลับได้ไปยังค่าอ้างอิง ของสารอ้างอิงมาตรฐานนั้น

3.2.2 การวัดโดยวิธีปฐมภูมิ

วิธีปฐมภูมิ หมายถึงวิธีทางมาตรวิทยาสูงสุด ที่มีรายละเอียดและเป็นที่เข้าใจอย่าง สมบูรณ์ โดยแสดงค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดในหน่วย SI และมีค่าความไม่แน่นอนน้อยที่สุดเมื่อ เทียบกับการวัดปริมาณเดียวกันด้วยวิธีอื่น วิธีปฐมภูมิมักจะดำเนินการโดยสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ งานด้านทดสอบหรือสอบเทียบจะใช้วิธีนี้น้อยมาก

3.2.3 การวัดโดยใช้วัสดุอ้างอิงที่บริสุทธิ์

การแสดงความสอกลับได้ของการวัดด้วยการเติมสารมาตรฐานอ้างอิง บริสุทธิ์ ที่รู้ ปริมาณลงในตัวอย่าง ซึ่งวิธีนี้อาจมีความแตกต่างกันระหว่างสารที่มีอยู่เดิมในตัวอย่าง กับสารมาตรฐาน ที่เติมลงไป จึงต้องตรวจสอบปฏิกิริยาของระบบการวัดที่ตอบสนองเสียก่อน หากการทดสอบที่ได้ปรับ ค่าแก้แล้ว แต่ยังมีค่าความไม่แน่นอนสูงมากเกินกว่าจะยอมรับได้ หรือไม่สามารประมาณค่าความไม่แน่นอนได้ก็หมายถึงไม่สามารถแสดงการสอกลับได้ของการวัด

3.2.4 การใช้วัสดุอ้างอิงรับรองที่มีเนื้อสารเดียวกับหรือใกล้เคียงกับตัวอย่าง

ในการทดสอบทางเคมี ค่าจริงเป็นค่าในอุดมคติไม่สามารถหาได้ ในทางปฏิบัติสามารถ หาได้เพียงค่าที่เปรียบเทียบเสมือนค่าจริง โดยการทดสอบตัวอย่างเดียวกันจากหลาย ๆ ห้องปฏิบัติการ ที่มีความชำนาญเป็นที่ยอมรับ ค่าเฉลี่ยที่ได้จะใช้แทนค่าจริง ซึ่งก็คือ วัสดุอ้างอิงรับรอง หรือ วัสดุอ้างอิง

การใช้วัสดุอ้างอิงรับรองที่มีเนื้อสารเดียวกับหรือใกล้เคียงกับตัวอย่าง (matrix CRM) เป็นวิธีการเปรียบเทียบผลการวัดกับค่าอ้างอิงของวัสดุอ้างอิงรับรอง ความสอกลับวิธีนี้มีค่าความไม่แน่นอนน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การใช้วัสดุอ้างอิงบริสุทธิ์ วิธีนี้วัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้ต้องสามารถ สอกลับไปยังหน่วยสากลได้ ผลการวัดจึงจะสอกลับได้ด้วย อย่างไรก็ตามหากค่าความไม่แน่นอนสูง

มากเกินไปจะยอมรับได้ หรือไม่สามารรถ่ายค่าอย่างเหมาะสม ก็หมายถึงไม่สามารถแสดงการสอบกลับได้ของการวัด

3.2.5 การวัดโดยใช้วิธีที่ยอมรับ

การแสดงความสอบกลับได้ด้วยการใช้วิธีที่ยอมรับ ซึ่งอาจเป็นวิธีมาตรฐาน และปฏิบัติโดยเคร่งครัดตามวิธีที่ยอมรับ ซึ่งอาจจะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ โดยการทดสอบต้องพิสูจน์ได้ว่าสามารถสอบกลับไปยังค่าอ้างอิงได้ ค่าความไม่แน่นอนมาจากค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากตัวแปร

3.3 ความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

ความไม่แน่นอนในการวัด เป็นค่าที่รู้จักกันดีในห้องปฏิบัติการสอบเทียบ เพื่อประเมินคุณภาพของเครื่องมือวัดว่ามีความเหมาะสมที่จะใช้ได้ตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการหรือไม่ เนื่องจากเครื่องมือวัดจะมีเกณฑ์กำหนดของความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้ ดังนั้นเมื่อผลการสอบเทียบที่ได้เทียบกับเกณฑ์ที่กำหนดแล้ว ผู้ทดสอบจะสามารถระบุได้ว่าเครื่องมือวัดมีคุณภาพอยู่ในกรอบของความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้หรือไม่ ปกติในการใช้เครื่องมือวัด จะมีความคลาดเคลื่อนของการวัดเกิดขึ้นเสมอ ซึ่งสามารถประเมินค่าความคลาดเคลื่อนดังกล่าวใน ค่าของความไม่แน่นอนของการวัด ซึ่งมีค่า กระจายตัวอยู่รอบค่าที่วัดได้

ในการทดสอบทางเคมี ซึ่งจะใช้เครื่องมือวัดหรือไม่ก็ตาม ก็ต้องประเมินค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบเช่นกัน โดยเฉพาะในผลการทดสอบที่ มีการกำหนดค่าขอบเขตไว้ การแสดงค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบจะ ช่วยในการตัดสินใจว่าจะ ยอมรับหรือไม่ยอมรับในสินค้าหรือผลิตภัณฑ์

3.4 แหล่งของค่าความไม่แน่นอน

ในการพิจารณาค่าความไม่แน่นอนในการวัดพบว่า มีแหล่งของความไม่แน่นอน ที่แตกต่างกันไปตามปริมาณและวิธีในการทดสอบ จัดเป็นกลุ่มได้ 2 กลุ่ม ดังนี้

3.4.1 ความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random errors) เป็นแหล่งของความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นจากความแตกต่างกันของค่าที่ได้จากการวัดแต่ละครั้ง เป็นสาเหตุให้ข้อมูลมีการกระจายตัวไปรอบๆ ค่าเฉลี่ย โดยไม่สามารถ ควบคุมได้และหลีกเลี่ยงไม่ได้ รวมทั้งไม่อาจคาดการณ์แนวโน้มของความแตกต่างได้ ความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มก็คือผลสะท้อนของ การวัดซ้ำ ซึ่งก็คือ precision หรือ repeatability จัดเป็นความไม่แน่นอน type A

3.4.2 ความคลาดเคลื่อนของระบบ (systematic error) เป็นแหล่งความแน่นอนที่เกิดขึ้นจากความไม่สมบูรณ์ในการวัด มีขนาดเท่าเดิมเมื่อทำด้วยวิธีเดิม ไม่สามารถทำให้ปริมาณลดลงได้ด้วยการวัดซ้ำ ความคลาดเคลื่อนนี้ทำให้ค่าที่อ่านได้ต่างไปจากค่าที่ยอมรับ มีค่า bias ปกติชุดตัวอย่างที่วัดด้วยวิธีเดียวกัน หากมี bias เป็นบวก ผลการทดสอบทั้งชุดจะมีค่าเป็นสูงทั้งหมด ในทาง

กลับกันถ้าค่า bias เป็นลบ ผลจะมีค่าต่ำทั้งหมด จัดเป็นความไม่แน่นอน type B แหล่งของความไม่แน่นอน type B ได้แก่

- ค่าความผิดพลาดของมาตรฐานซึ่งได้จากใบแสดงผลการสอบเทียบ
- ค่าความไม่แน่นอนในการวัดที่แสดงไว้ในใบแสดงผลการสอบเทียบ
- ค่าความละเอียดของมาตรฐานหรือเครื่องมือวัด (resolution)
- การ drift ของมาตรฐาน
- วิธีการดำเนินการ
- สภาพแวดล้อมของการทดสอบ

3.5 แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอน

การรายงานผลการทดสอบที่สมบูรณ์ต้องประกอบด้วยผลการทดสอบ พร้อมด้วยค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบ ดังนั้นห้องปฏิบัติการต้องจัดทำวิธีการประมาณ ค่าความไม่แน่นอนของวิธีทดสอบ ซึ่งมีหลายแนวทาง ได้แก่

3.5.1 Bottom-up approach วิธีนี้จะพิจารณาความไม่แน่นอนจากทุกแหล่งที่มีผลต่อการวัด เหมาะสมกับวิธีทดสอบใหม่ๆ ที่ยังไม่มีข้อมูลจากการประกันคุณภาพและการควบคุมคุณภาพอย่างเหมาะสม แนวทางนี้พัฒนามาจากการวัดทางฟิสิกส์ และนำมาประยุกต์ใช้ในเอกสารของ EURACHEM วิธีนี้มีความเข้มงวด และมีรูปแบบการคำนวณค่าความไม่แน่นอนที่ชัดเจน

3.5.2 ใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ การคำนวณผลรวมขององค์ประกอบความไม่แน่นอนมาจาก ข้อมูลส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดสอบ intermediate precision ค่าความเอนเอียงของการวัด และข้อมูล อื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น การศึกษาความคงทนของวิธี แนวทางนี้ปฏิบัติได้ง่าย ค่าใช้จ่ายไม่สูง และประยุกต์ใช้ได้สะดวก

อย่างไรก็ดี หากข้อมูลจำนวนและชนิดของวัสดุอ้างอิงรับรองมีจำกัด และความสามารถในการสอบกลับได้อยู่ในระดับชั้นความแม่นยำ ห้องปฏิบัติการควรพิจารณาปัจจัยอื่น ๆ ที่อาจไม่ได้รวมในการประมาณค่าความไม่แน่นอนเพิ่มเติม

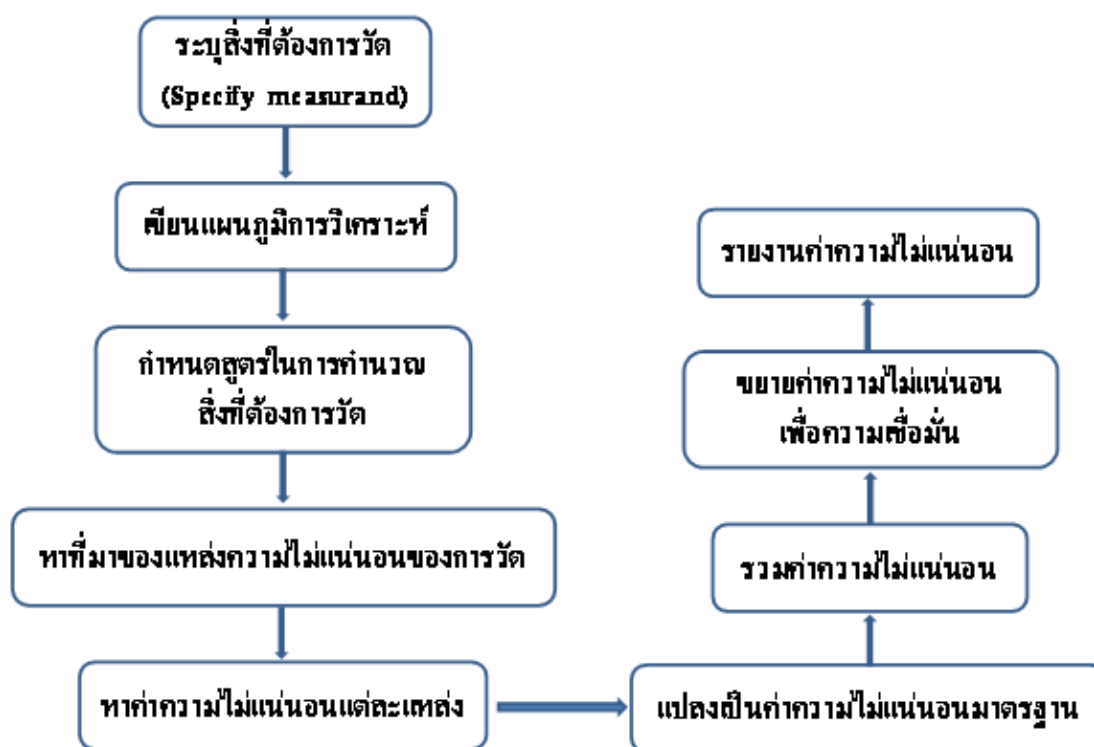
3.5.3 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด จากวิธีทดสอบที่เป็นที่รู้จักกันดีแล้ว โดยวิธีทดสอบดังกล่าวได้กำหนดขีดจำกัดของการควบคุม แหล่งของความไม่แน่นอนหลัก รูปแบบการรายงาน รวมทั้งอาจจะระบุค่าความไม่แน่นอนของการวัดสูงสุดที่ยอมรับได้ มีการระบุขอบเขตของสถานะแวดล้อมหรือปัจจัยอื่นๆ ที่มีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญกับผลการทดสอบ ห้องปฏิบัติการที่ต้องการประมาณ ด้วยวิธีนี้ต้องมีหลักฐานแสดงให้เห็นว่าการทดสอบได้ดำเนินการตามเงื่อนไขที่กำหนดอย่างเคร่งครัด

3.5.4 Top-down approach เป็นการประมาณค่าความไม่แน่นอนจากกลุ่ม ห้องปฏิบัติการ โดยนำค่าความผิดพลาด ของระบบ คือ ค่าความเอนเอียง และความผิดพลาด แบบสุ่ม คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ที่ได้จาก การทดสอบ ทั้งค่า repeatability และ reproducibility มาพิจารณาค่า

ความไม่แน่นอนรวม ส่วนรายละเอียดของแหล่งความไม่แน่นอนย่อยๆ ไม่นำมาคิด เนื่องจากได้คิดรวมไว้แล้ว แนวทางนี้จะดำเนินการได้หากมีการทดสอบความชำนาญอย่างเหมาะสม

3.6 ขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอน

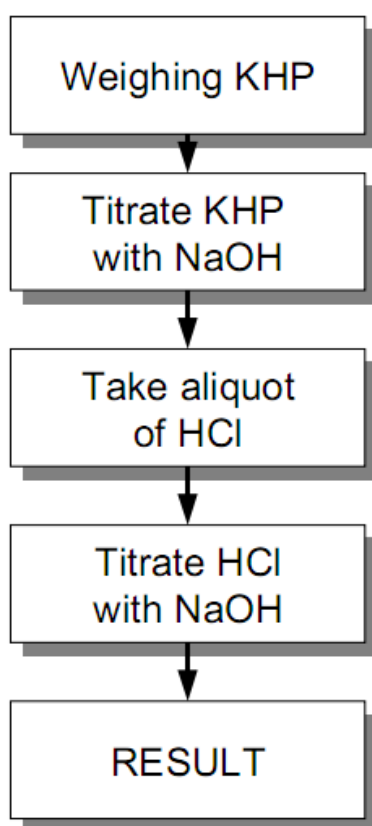
แนวทาง การ ประมาณค่าความไม่แน่นอน ในการทดสอบ ที่กล่าวมาข้างต้น ห้องปฏิบัติการต้องพิจารณาเลือกตามความเหมาะสม วิธี bottom-up approach เป็นแบบที่มีความชัดเจน คำนึงถึงความไม่แน่นอนทุกแหล่งย่อย ทำให้ทราบความไม่แน่นอนแต่ละแหล่งย่อยและแหล่งใดมีนัยสำคัญ มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยมีรายละเอียดดังนี้ (EURACHEM/CITAC Guide, 2000)



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด

3.6.1 ระบุสิ่งที่ต้องวัด (Specify measurand) คือการระบุว่าสิ่งที่ต้องวัด /ทดสอบคืออะไร มีหน่วยเป็นอย่างไร เช่น สิ่งที่ต้องการวัดคือความเข้มข้นของ HCl หน่วยเป็น mol/l

3.6.2 เขียนแผนภูมิหรือขั้นตอนการทดสอบอย่างย่อ และ Flowchart diagram Analysis ที่แสดงให้เห็นปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการวัดค่า โดยต้องเขียนให้ชัดเจนจากคู่มือวิธีปฏิบัติงาน (SOP) ถ้ามีการสุ่มตัวอย่างซึ่งมีผลต่อค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบก็ต้องระบุในขั้นตอนด้วย ระบุกระบวนการทดสอบที่สำคัญ รวมทั้งแหล่งที่เกิดความไม่แน่นอนของการทดสอบ ถ้าในวิธีทดสอบมีการเตรียมสารละลายเบงค์ (blank) และในสูตรคำนวณมีค่าเบงค์มาเกี่ยวข้องด้วย ก็ต้องเขียนเบงค์ใน flow diagram ด้วย ตัวอย่างสิ่งที่ต้องการวัด คือ หาความเข้มข้นของ HCl ด้วยการไทเทรตกับ NaOH หน่วยเป็น mol/l เขียน Flowchart ได้ดังนี้



รูปที่ 3.6 Flowchart diagram ของการหาความเข้มข้นของ HCl ด้วยการไทเทรตกับ NaOH

3.6.3 กำหนดสูตรในการคำนวณสิ่งที่ต้องการวัด หรือสมการสุดท้ายที่ใช้ในการคำนวณผลลัพธ์ หรือสูตรที่วิธีทดสอบกำหนดไว้เฉพาะ จากตัวอย่างข้างต้น การหาความเข้มข้นของ HCl หน่วยเป็น mol/l มีสูตรการคำนวณ ดังนี้

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

c_{HCl} :concentration of the HCl solution
[mol l⁻¹]

1000 :conversion factor [ml] to [l]

m_{KHP} :mass of KHP taken [g]

P_{KHP} :purity of KHP given as mass fraction

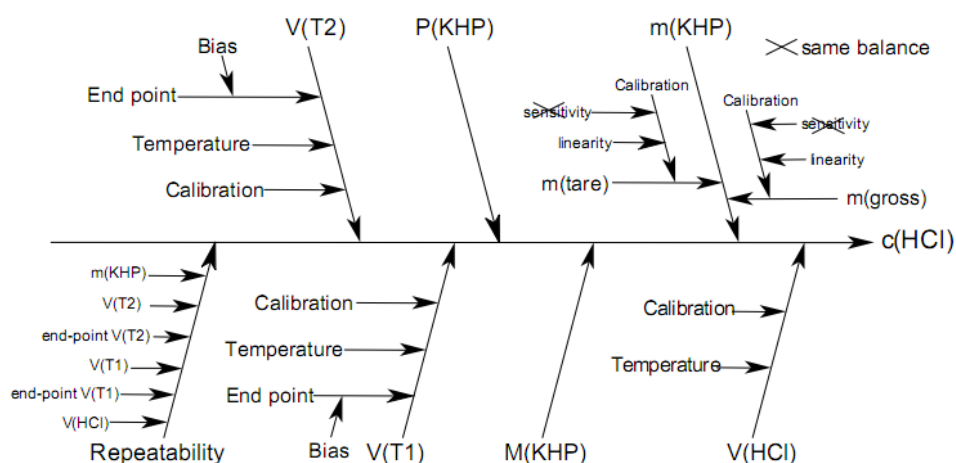
V_{T2} :volume of NaOH solution to titrate HCl
[ml]

V_{T1} :volume of NaOH solution to titrate KHP
[ml]

M_{KHP} : molar mass of KHP [g mol⁻¹]

V_{HCl} :volume of HCl titrated with NaOH
solution [ml]

3.6.4 หาที่มาของแหล่งความไม่แน่นอนของการวัด (Identify uncertainty source) โดยพิจารณาจากแหล่งความไม่แน่นอน ในสูตรการคำนวณ ให้ครอบคลุมทุกแหล่ง เช่น เครื่องมือ อุปกรณ์ ความบริสุทธิ์ของสาร สภาวะของการวัด แล้วจัดทำแผนภูมิแก้งปลา จากสูตร (Cause and effect diagram) โดยเขียนให้ผลลัพธ์เป็นแกน ส่วน parameters ต่างๆ ในสูตรเป็นก้างปลาหลัก และหาแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนที่เกี่ยวข้องในแต่ละก้างปลาหลัก ว่ามีอะไรบ้างแยกออกเป็นก้างปลาย่อย ดังตัวอย่างในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การจัดทำผังก้างปลา (Cause and effect diagram) แสดงแหล่งที่มาของความไม่แน่นอน

3.6.5 หาค่าความไม่แน่นอนของแต่ละแหล่ง (Quantify uncertainty components) โดยหาค่าความไม่แน่นอนของแต่ละก้างปลายย่อยในก้างปลาหลัก และรวมค่าความไม่แน่นอนรวมของแต่ละก้างปลาหลัก เช่น ความไม่แน่นอนของปริมาตรกรด (V(HCl)) ในรูปมาจากอุณหภูมิ และใบรับรองการสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตร เป็นต้น การรวมค่าความไม่แน่นอนแต่ละก้างปลาหลักให้แปลงค่าความไม่แน่นอนในก้างปลายย่อยเป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน (Standard Uncertainty, u_{std}) ก่อนรวมกัน โดยใช้หลักการเดียวกันกับข้อ 3.6.6

3.6.6 แปลงค่าความไม่แน่นอนแต่ละแหล่งเป็นค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน (Standard uncertainty; u_{std}) โดยนำค่าความไม่แน่นอนที่ได้หารด้วยตัวหาร (divisor; d) ซึ่งขึ้นอยู่กับแบบของการกระจายตัว (distribution) และค่าความเชื่อมั่น (confidence) ของการวัด ตัวหะมีค่าต่างๆ ดังตาราง ที่ 3.1 (กรณีไม่ระบุความเชื่อมั่น และไม่ทราบรูปแบบการกระจายตัว ให้ถือเป็นกระจายตัวแบบสี่เหลี่ยม คือทุกค่ามีโอกาสเกิดได้เท่ากันตลอดช่วง หารด้วยตัวที่มีค่าใหญ่ คือ $\sqrt{3}$)

ตารางที่ 3.1 ตัวหารที่ขึ้นอยู่กับกระจายตัวของการวัดและระดับความเชื่อมั่น

แหล่งของความไม่แน่นอน	ระดับความเชื่อมั่น, % / Distribution	ตัวหาร (divisor)
การสอบเทียบเครื่องมือและอุปกรณ์ทั่วไป	ที่ระบุความเชื่อมั่นที่ 99	3
การตรวจสอบเครื่องมือ (performance test)	ที่ระบุความเชื่อมั่นที่ 95	2
การสอบเทียบเครื่องมือและอุปกรณ์ทั่วไป	ที่ไม่ระบุระดับความเชื่อมั่น	$\sqrt{3}$
ความบริสุทธิ์ของสารมาตรฐานที่ระบุเป็นช่วง	ให้ถือเป็นกระจายตัวแบบ	
ปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากอุณหภูมิ	สี่เหลี่ยม คือทุกค่ามีโอกาส	
ความไม่แน่นอนจากสเกลเครื่องมือวัดทั่วไป (resolution)	เกิดได้เท่ากันตลอดช่วง	
Tolerance ของเครื่องแก้ว		
Resolution ของเครื่องแก้ว	กระจายตัวแบบสามเหลี่ยม	$\sqrt{6}$
การวัด/ทดสอบซ้ำเพื่อหาความเที่ยง	ไม่ระบุระดับความเชื่อมั่น	1
การตรวจสอบเครื่องมือ (performance test)		

3.6.7 รวมค่าความไม่แน่นอนจากแต่ละแหล่ง (combined uncertainty) โดยจัดทำเป็นตาราง

(1) กรณีค่าความไม่แน่นอนแต่ละแหล่งมีหน่วยเดียวกัน ให้นำค่า Standard uncertainty มารวมกันได้เลย โดยใช้สูตรดังนี้

$$u_c = \sqrt{u_{a1}^2 + u_{a2}^2 + u_{b1}^2 + u_{b2}^2 + \dots u_{bn}^2}$$

(2) กรณีหน่วยต่างกัน ให้เปลี่ยนเป็นความไม่แน่นอนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Uncertainty, u_{rsu}) โดยนำค่า Standard Uncertainty หารด้วยปริมาณ (quantity) ของ parameter นั้นก่อน แล้วจึงนำมารวมกัน ดังสูตร

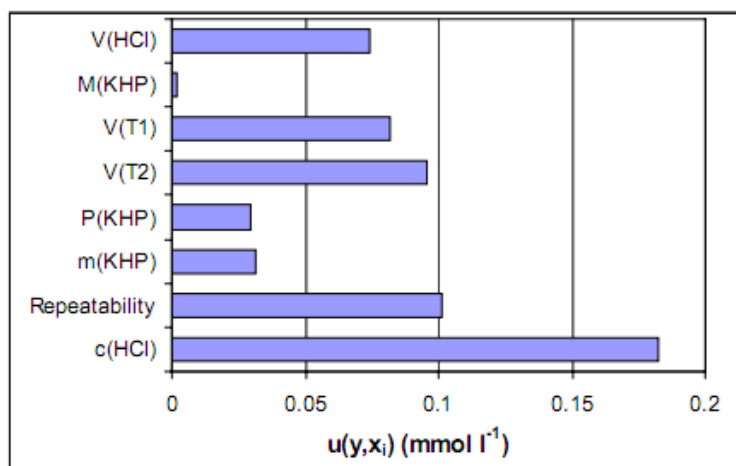
$$u_{rsu} = u_{std}/quantity$$

$$\frac{u_c}{quantity} = \sqrt{u_{rsu1}^2 + u_{rsu2}^2 + \dots + u_{rsun}^2}$$

จากตัวอย่างการหาความไม่แน่นอนรวมของการวัดความเข้มข้นของ HCl จะได้สูตรดังนี้

$$\frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2}$$

3.6.8 นำค่าความไม่แน่นอนจากแต่ละแหล่งมาเขียนกราฟแท่ง (Histogram) โดยให้ปัจจัยที่ทำให้เกิดความไม่แน่นอนอยู่แกน Y และ Relative Standard Uncertainty อยู่บนแกน X เพื่อใช้ในการพิจารณาปรับปรุงค่าความไม่แน่นอนให้เล็กลง หรือใช้ในการตัดค่าที่มีขนาดเล็กมากออกไป ตัวอย่างการเขียนแผนภูมิแจกแจงค่าความไม่แน่นอน ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กราฟแท่ง (Histogram) แสดงแหล่งที่มาของความไม่แน่นอน

การเขียนกราฟจะทำให้เห็นภาพความไม่แน่นอนที่ชัดเจน ทำให้ ชี้บ่งองค์ประกอบของความไม่แน่นอนได้ องค์ประกอบหนึ่ง ๆ ของความไม่แน่นอนของการทดสอบที่มีค่าน้อยกว่า 1/5 ถึง 1/3 ของค่าความไม่แน่นอนรวม จะไม่มีผลกระทบต่อความไม่แน่นอนรวม

3.6.9 คำนวณค่าความไม่แน่นอนรวม (Combined uncertainty) และขยายความไม่แน่นอน (expanded uncertainty) เพื่อความเชื่อมั่น การขยายค่าความไม่แน่นอนรวมโดยคูณด้วยค่า coverage factor (k) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ให้ใช้ค่า k = 2 แต่ถ้าในการทดสอบทำการทดสอบซ้ำน้อยกว่า 7 ให้ใช้ค่า k ตามค่าในตารางที่ T-Distribution table (t-table) สูตรคำนวณ ดังนี้

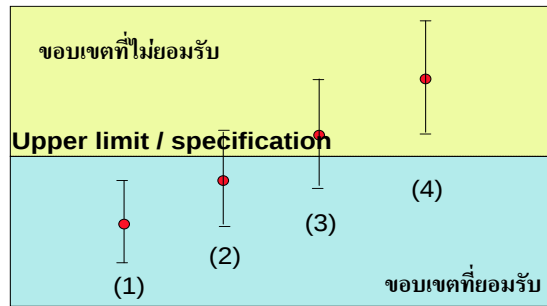
$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots u_n^2}$$

$$U_{\text{expand}} = k u_c$$

เมื่อ	u_c	=	ความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม
	$u_{1\dots n}$	=	ความไม่แน่นอนมาตรฐานของแต่ละปัจจัย
	U_{expand}	=	ความไม่แน่นอนขยาย
	k	=	coverage factor

3.6.10 การประเมินค่าความไม่แน่นอน ตาม EURACHEM/CITAC Guide, 2007 ได้ให้แนวทางการประเมินค่าความไม่แน่นอนไว้ ดังนี้

- ค่าที่วัดได้รวมกับค่าความไม่แน่นอนแล้ว อยู่เกณฑ์ที่ยอมรับ สามารถรายงานค่าความไม่แน่นอนได้ ดูรูปที่ 3.9 (1)
- ค่าที่วัดได้อยู่เกณฑ์ที่ยอมรับ แต่เมื่อรวมกับค่าความไม่แน่นอนแล้ว อาจยอมรับได้แล้วแต่ตกลงกันกับลูกค้า ดูรูปที่ 3.9 (2) การลดค่าความไม่แน่นอนในกรณีนี้ ให้ดูกราฟ Histogram ว่าปัจจัยใดหรือแหล่งใดที่มีค่าความไม่แน่นอนสูง ให้ลดค่านั้นลง ซึ่งเป็นการแก้ที่ต้นเหตุ
- ค่าที่วัดได้อยู่นอกเกณฑ์ที่ยอมรับ แต่เมื่อรวมกับค่าความไม่แน่นอนแล้ว อาจยอมรับได้แล้วแต่ตกลงกันกับลูกค้า ดูรูปที่ 3.9 (3)
- ค่าที่วัดได้อยู่นอกเกณฑ์ที่ยอมรับและเมื่อรวมกับค่าความไม่แน่นอนแล้ว ก็ยัง อยู่ นอกเกณฑ์ที่ยอมรับ ดูรูปที่ 3.9 (4) ถือว่าออกนอกขอบเขตยอมรับ คือ ไม่ยอมรับ
- ค่าความไม่แน่นอนขยายที่คำนวณได้ควรน้อยกว่า 1/10 ของค่าความเข้มข้น
- ค่าความเข้มข้นที่น้อยกว่า LOQ ไม่ต้องคำนวณค่าความไม่แน่นอน



รูปที่ 3.9 ผลการทดสอบที่รวมค่าความไม่แน่นอน ซึ่งส่งผลต่อการตัดสินใจในการยอมรับหรือไม่ยอมรับผลิตภัณฑ์

3.7 การรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ

ความจำเป็นในการรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ ตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 : 2005 ข้อ 5.10.3.1(c) ระบุว่าควรรายงาน ค่าความไม่แน่นอน เมื่อค่าความไม่แน่นอนมีผล เกี่ยวข้องกับความถูกต้อง ใช้ได้หรือการ นำผลการทดสอบไป ใช้ ความต้องการของลูกค้า หรือเมื่อค่าความไม่แน่นอนมีผลต่อการตัดสินใจว่า เป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนดหรือไม่ ในการรายงาน ค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ มีหลักเกณฑ์ ดังนี้

3.7.1 เมื่อผลการทดสอบรายงานค่าเป็นตัวเลข ให้รายงาน ค่าความไม่แน่นอน ในรูปแบบค่าความไม่แน่นอนขยาย ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ร้อยละ 95 โดยประมาณ ดูข้อ 3.6.9

3.7.2 การรายงานค่าความไม่แน่นอน ควรหลีกเลี่ยงการใช้จำนวนทศนิยมที่มากเกินไป หากไม่มีการระบุเงื่อนไขให้พิเศษทศนิยมของผลการวัดให้สอดคล้องกับเลขนัยสำคัญของค่าความไม่แน่นอนของการวัด ส่วนใหญ่ตัวเลขหลังจุดทศนิยม (นอกจากค่าศูนย์) นิยมรายงานตัวเลขไม่เกินสองตัว เช่น ± 0.0025 , ± 0.015 เป็นต้น

3.7.3 หากผลการทดสอบไม่ได้แสดงค่าเป็นตัวเลข เช่น ตรวจพบ ไม่พบ ไม่ต้องประมาณค่าความไม่แน่นอน

3.7.4 ผลการทดสอบมีค่าความเข้มข้นที่น้อยกว่าขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) ไม่ต้องประมาณค่าความไม่แน่นอน

บทที่ 4

สถิติที่ใช้ในงานทดสอบ

4.1 ความรู้พื้นฐานทางสถิติในงานทดสอบ

สถิติ คือ ศาสตร์ที่ว่าด้วยการเก็บรวบรวมข้อมูล การวิเคราะห์ข้อมูล และการนำเสนอข้อมูล ปัจจุบันมีการนำหลักการทางสถิติมาประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ มากมาย เพื่อช่วยในการตัดสินใจ เช่น การวางแผนในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ การขยายงานด้านธุรกิจ การวิจัยต่าง ๆ ในงานด้าน ทดสอบ ก็เช่นกัน มีการนำหลักทางสถิติมาใช้ เพื่อช่วยให้การตัดสินใจ ได้อย่างถูกต้องมากยิ่งขึ้น วิธีการทางสถิติใช้ในการ จัดการของ ห้องปฏิบัติการทดสอบ นำไปสู่ผลการทดสอบที่ถูกต้องและแม่นยำ ตลอดจนการแก้ไขปัญหาได้อย่างตรงจุดและรวดเร็ว ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับอย่างสากล

ในการทดสอบ หรือการวัดใด ๆ โดยธรรมชาติจะมีความแปรปรวนและความคลาดเคลื่อนติดมาด้วย การทดสอบซ้ำ ๆ มีค่าไม่คงที่ ถึงแม้ว่าจะระมัดระวังเป็นอย่างดีแล้ว ก็ยังพบว่ามี ความคลาดเคลื่อนหรือความไม่แน่นอนเกิดขึ้น ซึ่งมีส่วนทำให้การวัดเกิดการกระจายตัว วิธีการทางสถิติ จะช่วยจัดการข้อมูลเหล่านั้นให้เป็นข้อมูลที่น่าเชื่อถือ สถิติพื้นฐานในงานทดสอบ ได้แก่ การคำนวณหา ค่าแนวโน้มสู่ค่ากลาง และการหาค่าการกระจายของข้อมูล

4.1.1 การคำนวณหาค่าแนวโน้มสู่ค่ากลาง

การคำนวณหาค่าแนวโน้มสู่ค่ากลาง เป็นการคำนวณค่ากลางว่าอยู่ที่ใด และสามารถหาค่ากลางบอกลักษณะของข้อมูล ทำให้ผู้ใช้ทราบถึงการแจกแจงของข้อมูลว่าเป็นอย่างไร ทำได้หลายวิธี ดังนี้

(1) ค่าเฉลี่ย (mean)

ค่าเฉลี่ย หมายถึงผลรวมของข้อมูลทั้งหมด หารด้วยจำนวนครั้งที่วัด คำนวณได้จากสูตรดังนี้ ตัวอย่างการคำนวณตามตารางที่ 4.1

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

เมื่อ	$\bar{x}$	=	ค่าเฉลี่ย
	x_i	=	ข้อมูลที่วัดแต่ละครั้ง
	n	=	จำนวนครั้งที่วัด

(2) ค่ามัธยฐาน (median)

ค่ามัธยฐาน หมายถึงค่าตรงกลางของชุดข้อมูล โดยเรียงจากมากไปหาน้อย หรือจากน้อยไปหามาก แต่ถ้าข้อมูลเป็นจำนวนคู่ เมื่อเรียงแล้วให้หาค่าเฉลี่ยของค่ากลางทั้งสองตัวอย่างการหาค่ามัธยฐาน ดังตารางที่ 4.1 ค่ามัธยฐานมีประโยชน์ในแง่ ถ้าข้อมูลทั้งหมดมีข้อมูลหนึ่งโดดออกนอกค่าของกลุ่ม การหาค่าเฉลี่ยจะทำให้ค่าผิดพลาดจากความเป็นจริง จึงใช้ค่ามัธยฐานแทน

(3) ค่าฐานนิยม (mode)

ค่าฐานนิยม หมายถึงค่าของข้อมูลที่เกิดขึ้นบ่อยที่สุดหรือมีความถี่ในการเกิดสูงที่สุดนั่นเอง ตัวอย่างการหาค่าฐานนิยม ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การคำนวณหาค่ากลาง

ค่ากลาง	ข้อมูล	ผลลัพธ์
ค่าเฉลี่ย	4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7, 8, 9	$(4+4+5+5+6+6+7+7+7+8+9)/11 = 6$
ค่ามัธยฐาน	4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7, 8, 9	6
ค่าฐานนิยม	4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7, 8, 9	7

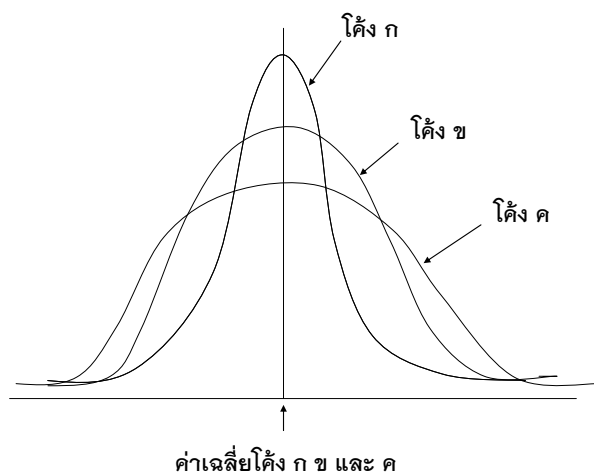
การคำนวณค่ากลางทั้ง 3 แบบ ต่างมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป จึงต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมกับชนิดของข้อมูล ในงานทดสอบค่าเฉลี่ยเป็นค่าที่นำมาใช้มากที่สุด เนื่องจากคำนวณสะดวก เข้าใจง่าย และมีค่าเดียว แต่อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้ค่ากลางแบบใดต้องคำนึงถึงการกระจายตัวของข้อมูลประกอบด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของค่ากลางทั้ง 3 แบบ

ค่ากลาง	ข้อดี	ข้อเสีย
ค่าเฉลี่ย	- นิยมใช้ในการเปรียบเทียบข้อมูลหลายๆ ชุด - สะดวกในการคำนวณ ถึงแม้จะเก็บข้อมูลไม่ครบ	- ใช้กับข้อมูลเชิงปริมาณเท่านั้น - ค่าเฉลี่ยอาจไม่ใช่ค่ากลางที่ดี ถ้ามีข้อมูลผิดปกติไป (ค่าที่สูงเกินไปหรือต่ำเกินไป) ดังนั้นข้อมูลต้องมีการกระจายตัวแบบปกติ จึงจะเหมาะสม
ค่ามัธยฐาน	ค่ามัธยฐานจะไม่ถูกกระทบกระเทือน เมื่อมีข้อมูลที่ผิดปกติไป (ข้อมูลเบี่ยงหรือเบ้ขวา)	ใช้กับข้อมูลเชิงปริมาณเท่านั้น
ค่าฐานนิยม	- ค่าฐานนิยมจะไม่ถูกกระทบกระเทือน เมื่อมีข้อมูลที่ผิดปกติไป - ใช้ได้กับข้อมูลทั้งเชิงคุณภาพและข้อมูลเชิงปริมาณ	- ในกรณีไม่มีค่าข้อมูลซ้ำกัน จะไม่มีค่าฐานนิยม - อาจมีค่าฐานนิยมได้มากกว่า 1 ค่า ในข้อมูลชุดหนึ่งๆ โดยที่อาจมีค่าแตกต่างกันมาก

4.1.2 การวัดการกระจายของข้อมูล

การหาค่ากลางเพื่อเป็นตัวแทนของกลุ่มข้อมูลเพียง ง่ายอย่างเดียว ยังไม่เพียงพอที่จะบอก ลักษณะของกลุ่มข้อมูล เนื่องจากข้อมูลที่มีค่ากลางเท่ากัน อาจมีลักษณะของการกระจาย ตัวของข้อมูลที่แตกต่างกัน ดังรูป ที่ 4.1 ข้อมูลในส่วนโค้ง ก มีการกระจายตัวของข้อมูลน้อยกว่าข้อมูลในส่วนโค้ง ข และ ค สรุปก็คือ ข้อมูลทั้ง 3 ชุดมีค่ากลางเท่ากัน แต่การกระจายตัวแตกต่างกัน



รูปที่ 4.1 การกระจายของข้อมูล 3 ชุด ที่แตกต่างกันแต่มีค่ากลางเท่ากัน

ในการวัดการกระจายตัว ของข้อมูล คือ การหาค่าที่แสดงถึงการกระจายตัวรอบ ๆ ค่ากลาง ค่าทางสถิติที่ใช้ในการวัดการกระจายในงานทดสอบ โดยทั่วไปมีดังนี้

(1) พิสัย (range; R)

พิสัย เป็นการวัดการกระจาย ตัวอย่างหยาบ ๆ ที่ง่ายที่สุด ที่ได้จากผลต่างของค่าสูงสุดกับค่าต่ำสุดของข้อมูล ข้อมูลที่มีค่าพิสัยเท่ากัน อาจมีการกระจายตัวต่างกันก็ได้ ดังนั้น การวัดการกระจายตัวของข้อมูลด้วยค่าพิสัย จึงใช้ในกรณีที่ต้องการความรวดเร็ว หรือพิจารณาอย่างคร่าว ๆ เท่านั้น และต้องคู่กับการหาค่ากลางด้วย

(2) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation; s)

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เป็นค่าที่ใช้วัดการกระจายที่เบี่ยงเบนไปจากค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่มีค่าน้อยแสดงว่าข้อมูลมีค่าใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานถือว่าเป็นการวัดการกระจายตัวที่ดีที่สุด ทั้งนี้เพราะการคำนวณใช้ข้อมูลทุกค่าโดยไม่คำนึงถึงเครื่องหมาย จึงเป็นที่นิยมใช้กันมากในการวัดการกระจายตัวของข้อมูล ในงานทดสอบข้อมูลส่วนใหญ่จะทดสอบไม่มากนักน้อยกว่า 30 ครั้ง จึงใช้สูตรในการคำนวณ ดังนี้

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

เมื่อ s = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 $\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ย
 x_i = ข้อมูลที่วัดแต่ละครั้ง
 n = จำนวนครั้งที่วัด

ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน สามารถชี้ให้เห็นลักษณะของข้อมูลได้ ดังนี้ (ยุทธ ไกยวรรณ, 2553)

- ค่า $s = 0$ หมายความว่า ข้อมูลชุดนั้นไม่มีการกระจายตัว
- ค่า $s = 1$ หมายความว่า ข้อมูลมีลักษณะการกระจายตัวเป็นโค้งปกติ
- ค่า s เข้าใกล้ 0 หมายความว่า ข้อมูลมีการกระจายตัวน้อย ถ้าเป็นการทดสอบซ้ำ แสดงว่าการทดสอบแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกันมาก
- ค่า s เข้าใกล้ 1 หมายความว่า ข้อมูลมีการกระจายตัวใกล้เคียงโค้งปกติ
- ค่า s มากกว่า 1 หมายความว่า การนำเสนอข้อมูลด้วยค่าเฉลี่ย จะไม่เหมาะสม ควรนำเสนอด้วยสถิติค่ากลางตัวอื่น

ในงานด้านทดสอบ บ่อยครั้งที่ต้องมีการวิเคราะห์ ผลระหว่างชุดข้อมูล ซึ่งอาจเป็นการทดสอบในตัวอย่างเดียว วกกันแต่จำนวนทดสอบซ้ำต่างกัน หรือทดสอบธาตุเดียวกันแต่ต่างชุดตัวอย่าง (ความเข้มข้นต่างกัน) ซึ่งสามารถประยุกต์สูตรในการคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และตัวอย่างการคำนวณในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 สูตรที่ใช้ในการคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานในลักษณะงานที่ต่างกัน

ลักษณะจำเพาะ	สูตรคำนวณ	หมายเหตุ
วัดซ้ำตัวอย่างเดียวกัน	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	$\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ย x_i = ข้อมูลที่วัดแต่ละครั้ง n = จำนวนครั้งที่วัด
วัดตัวอย่างหลายชุด แต่ละชุดวัดซ้ำ 2 ครั้ง (ทดสอบธาตุเดียวกัน คนละตัวอย่างก็ได้)	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k d^2}{2k}}$	d = ผลต่างของการวัดซ้ำ k = จำนวนชุดตัวอย่าง
วัดตัวอย่างหลายชุด แต่ชุดวัดซ้ำตั้งแต่ 2 ขึ้นไป (ทดสอบธาตุเดียวกัน คนละตัวอย่างก็ได้)	$s = \frac{\bar{R}}{d_2}$	$\bar{R}$ = พิสัยเฉลี่ย d_2 = factor degree of freedom (เปิดจากตารางดูในภาคผนวกก)

ตารางที่ 4.4 ตัวอย่างการคำนวณค่า s จากผลการวัดตัวอย่างจำนวน k ตัวอย่างที่แตกต่างกัน แต่ละตัวอย่างวัดซ้ำ 2 ครั้ง

ผลการทดสอบ			คำนวณค่า s จากผลต่าง		คำนวณค่า s จากพิสัย
k	X_1	X_2	$ d $	d^2	R
1	19.80	20.25	0.45	0.2025	0.45
2	20.20	20.30	0.10	0.0100	0.10
3	19.80	20.15	0.35	0.1225	0.35
4	20.40	20.05	0.35	0.1225	0.35
5	20.15	19.85	0.30	0.0900	0.30
6	19.85	20.05	0.20	0.0400	0.20
7	20.15	19.95	0.20	0.0400	0.20
8	19.98	20.20	0.22	0.0484	0.22
9	20.15	20.10	0.05	0.0025	0.05
10	19.75	20.20	0.45	0.2025	0.45
				$\sum_{i=1}^k d^2 = 0.881$	$\bar{R} = 0.27$
				$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k d^2}{2k}} = \sqrt{\frac{0.881}{2 \times 10}} = 0.21$	$s = \frac{\bar{R}}{d_2} = \frac{0.27}{1.16} = 0.23$

(3) ความแปรปรวน (variance; s^2)

ค่าความแปรปรวน จะพิจารณาจากผลรวมของความแตกต่างระหว่างข้อมูลแต่ละค่ากับค่าเฉลี่ยยกกำลังสองแล้วหารด้วยจำนวนข้อมูล ซึ่งก็คือค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสองนั่นเอง ในกรณีข้อมูลน้อยกว่า 30 ใช้สูตรการคำนวณ ดังนี้

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

หรือ

$$s = \sqrt{s^2}$$

เมื่อ

s = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

s^2 = ความแปรปรวน

$\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ย

x_i = ข้อมูลที่วัดแต่ละครั้ง

n = จำนวนครั้งที่วัด

(4) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation; RSD) และสัมประสิทธิ์ความแปรผัน (Coefficient of Variation; CV)

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) เป็นการวัดการกระจายตัวของข้อมูลที่ไม่มีหน่วย ซึ่งต่างจากการวัดค่าการกระจายตัวอื่น ๆ ที่กล่าวมาแล้วซึ่งมีหน่วยเช่นเดียวกับข้อมูล ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานหารด้วยค่าเฉลี่ยที่มีหน่วยเดียวกันกับข้อมูล จึงทำให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่มีหน่วย ทำให้สามารถใช้เปรียบเทียบข้อมูลตั้งแต่ 2 ชุดขึ้นไปได้อย่างชัดเจน ถึงแม้ว่าข้อมูลจะมีหน่วยต่างกัน หรือมีขนาดที่ต่างกัน ดังสูตรต่อไปนี้

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}}$$

ค่าสัมประสิทธิ์ความแปรผัน (CV) ก็คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่คำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์ ซึ่งในการเปรียบเทียบผลนิยามคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์ ดังสูตรต่อไปนี้

$$CV = \%RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

ตัวอย่างการใช้ค่าสัมประสิทธิ์ความแปรผัน หรือเปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ในการเปรียบเทียบผลเพื่อการตัดสินใจ เช่น การพิจารณาซื้อหุ้นของ 2 บริษัท โดยที่บริษัท A ให้ผลตอบแทนต่อหุ้น 12 บาท โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 3 บาท ในขณะที่บริษัท B ให้ผลตอบแทนต่อหุ้น 15 บาท มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 5 บาท ให้คำนวณ %RSD เพื่อการตัดสินใจ ซึ่งพบว่าบริษัท B ถึงแม้จะให้ค่าตอบแทนที่สูงกว่า แต่ก็มีความเสี่ยงสูงกว่าหรือมีความผันผวนสูงกว่า

$$\%RSD(A) = \frac{3}{12} \times 100 = 25\%$$

$$\%RSD(B) = \frac{5}{15} \times 100 = 33.33\%$$

4.2 สถิติที่ใช้ในการประเมินผลการทดสอบ

ในการทดสอบนอกจากการคำนวณค่าเฉลี่ย การกระจายตัวของข้อมูลแล้ว บ่อยครั้งที่ต้องการประเมินผลการทดสอบ ซึ่งต้องใช้หลักการทางสถิติมาช่วยในการตัดสินใจ ซึ่งผู้ทดสอบควรมีความรู้เกี่ยวกับหลักการประเมินผลทางสถิติ (กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2551) ดังนี้

4.2.1 การตรวจสอบ outlier

Outlier หมายถึง ข้อมูลที่มีค่าแตกต่างจากข้อมูลอื่นในชุดเดียวกันมากจนผิดปกติ ทางสถิติหมายถึงข้อมูลที่ไม่ได้อยู่ในกลุ่มประชากรเดียวกัน ข้อมูลที่เป็น outlier อาจเป็นสาเหตุให้ผลการวัด/ทดสอบ (ค่าเฉลี่ย และค่าการกระจายของข้อมูล) คลาดเคลื่อนไปจากที่ควรจะเป็น หากเกิดบ่อยๆ แสดงว่ามีความผิดปกติในกระบวนการวัดและการควบคุมคุณภาพ การตรวจสอบ outlier เบื้องต้น ให้นำข้อมูลมาเรียงค่าจากน้อยไปหามาก ข้อมูลที่เป็น outlier คือข้อมูลที่แตกต่างจากข้อมูลที่อยู่ติดกันมากหรือน้อยเกินไปอย่างผิดปกติ การใช้หลักทางสถิติในการตรวจสอบมีหลายวิธี ดังนี้

(1) **Rule of the Huge Error** ให้นำข้อมูลมาเรียงกัน เมื่อมีข้อมูลที่สงสัยว่าเป็น outlier ให้หาค่าเฉลี่ยและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโดยไม่ต้องนำค่าที่สงสัยมาคำนวณด้วย จากนั้น คำนวณหาค่าทางสถิติ ดังนี้

$$M = \frac{|X_q - \bar{X}|}{s}$$

เมื่อ	M	=	ค่าสถิติที่ได้จากการคำนวณ
	X_q	=	ค่าที่สงสัย
	$\bar{X}$	=	ค่าเฉลี่ย
	s	=	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

โดยมีเกณฑ์การตัดสินข้อมูลว่าเป็น outlier ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 98% ดังนี้ ดูตัวอย่างการคำนวณในตารางที่ 4.5

- $5 < n \leq 8$ ค่า $M > 6 \implies$ เป็น outlier
 - $8 < n \leq 14$ ค่า $M > 5 \implies$ เป็น outlier
 - $15 \leq n$ ค่า $M > 4 \implies$ เป็น outlier
- โดยที่ n = จำนวนครั้งของการวัด

(2) **Dixon's Test (Q-test)** ให้เรียงลำดับข้อมูลจากน้อยไปหามาก หรือมากไปหาน้อย ค่าที่สงสัยจะเป็นค่าสูงสุด หรือค่าต่ำสุด ให้ตรวจสอบ ค่าที่สงสัยที่ละค่า โดยคำนวณค่า Q ตามสูตร ดังนี้

$$D_{highest}(Q_{exp}) = \frac{|X_n - X_{n-1}|}{|X_n - X_1|} \quad \text{หรือ} \quad D_{lowest}(Q_{exp}) = \frac{|X_2 - X_1|}{|X_n - X_1|}$$

เมื่อ	Q_{exp}	=	ค่าสถิติที่ได้จากการคำนวณ
	X_n	=	ค่าสูงสุด
	X_1	=	ค่าต่ำสุด

เกณฑ์การพิจารณา ให้นำมาเทียบกับตารางค่าวิกฤต Dixon ; Q_{crit} (ดูภาคผนวก ก) ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ต้องการ ถ้าค่าที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าในตาราง ($Q_{exp} > Q_{crit}$) แสดงว่าข้อมูลที่สงสัยเป็น outlier ดูตัวอย่างการคำนวณในตารางที่ 4.5

(3) Grubbs's Test (T_n -test) นำข้อมูลมาเรียงกันเช่นเดียวกับวิธีอื่น หาค่าเฉลี่ยและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน แล้วให้ตรวจสอบค่าที่สงสัยที่ละค่า โดยคำนวณตามสูตรดังนี้

$$T_{n_cal} = \frac{X_n - \bar{X}}{s} \quad \text{หรือ} \quad T_{n_cal} = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$$

เมื่อ T_{n_cal} = ค่าสถิติที่ได้จากการคำนวณ
 s = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 X_n = ค่าสูงสุด
 X_1 = ค่าต่ำสุด

เกณฑ์การพิจารณา ให้นำมาเทียบกับตารางค่าวิกฤต Grubbs ; T_{n_crit} (ดูภาคผนวก ก) ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ต้องการ ถ้าค่าที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าในตาราง ($T_{n_cal} > T_{n_crit}$) แสดงว่าข้อมูลที่สงสัยเป็น outlier ดูตัวอย่างการคำนวณในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ตัวอย่างการหาข้อมูลที่เป็น outlier ตามวิธี Rule of the Huge Error, Dixon's Test และ Grubbs's Test

ข้อมูล	Rule of the Huge Error	Dixon's Test (Q-test)	Grubbs's Test (T_n -test)
24.35 25.05 25.15 25.35 25.45 25.50 25.60	ค่าสงสัยคือค่าต่ำ คำนวณค่า s และค่า $\bar{X}$ โดยไม่นำค่าที่สงสัยมาคำนวณ ได้ค่าดังนี้ $s = 0.212$ $\bar{X} = 25.35$ $X_q = 24.35$ คำนวณหาค่าทางสถิติ ดังนี้ $M = \frac{ X_q - \bar{X} }{s}$ $M = \frac{ 24.35 - 25.35 }{0.212}$ $M = 4.71$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 98% M มีค่าน้อยกว่า 6 ค่าที่สงสัยไม่เป็น outliers	$X_n = 25.60$ $X_1 = 24.35$ (ค่าสงสัย) ค่าสงสัยเป็นค่าต่ำ จึงใช้สูตรดังนี้ $Q_{exp} = \frac{ X_2 - X_1 }{ X_n - X_1 }$ $Q_{exp} = \frac{ 25.05 - 24.35 }{ 25.60 - 24.35 }$ $Q_{exp} = 0.56$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่า Q_{crit} จากตาราง = 0.507 $Q_{exp} > Q_{crit}$	คำนวณค่า s และค่า $\bar{X}$ ได้ค่าดังนี้ $s = 0.425$ $\bar{X} = 25.21$ $X_1 = 24.35$ (ค่าสงสัย) ค่าสงสัยเป็นค่าต่ำ จึงใช้สูตรดังนี้ $T_{n_cal} = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$ $T_{n_cal} = \frac{25.21 - 24.35}{0.425}$ $T_{n_cal} = 2.02$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่า T_{n_crit} จากตาราง = 1.938 $T_{n_cal} > T_{n_crit}$
สรุป	ค่าที่สงสัย(24.35) ไม่เป็น outlier	ค่าที่สงสัย (24.35) เป็น outlier	ค่าที่สงสัย (24.35) เป็น outlier

(4) Youden test for outlying laboratory เป็นสถิติที่ใช้ในการประเมินผลระหว่างห้องปฏิบัติการ มีประโยชน์ในการทำการทดสอบความชำนาญระหว่างห้องปฏิบัติการ (Proficiency Test ; PT) และการทดสอบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ (collaborative study) ใช้ในการประเมินห้องปฏิบัติการว่าข้อมูลจากห้องปฏิบัติการแต่ละแห่งมี outlier หรือไม่

วิธีทดสอบโดยนำข้อมูลตัวอย่างเดียวกันในแต่ละห้องปฏิบัติการ เรียงค่าจากมากไปหาน้อย ข้อมูลที่มีค่าสูงสุดให้ได้ 1 คะแนน ข้อมูลถัดไปได้คะแนน 2, 3 และ 4 ตามลำดับ รวมผลแต่ละห้องปฏิบัติการ นำผลมาเปรียบเทียบกับตาราง Youden Test (ดูภาคผนวก ก) หากคะแนนของห้องปฏิบัติการได้นอกช่วงคะแนนที่กำหนดในตาราง แสดงว่าห้องปฏิบัติการนั้นเป็น outlier ดังตัวอย่างในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตัวอย่างการหา outlier จากห้องปฏิบัติการต่างๆ ตามวิธี Youden Test

ห้องปฏิบัติ การ	ผลการทดสอบ (ตัวอย่างที่)					การตรวจสอบ outlier					
						คะแนนแต่ละตัวอย่าง					คะแนน รวม
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
ก	10.6	14.5	20.0	18.1	12.5	1	1	1	2	1	6
ข	10.1	13.8	19.7	18.2	11.7	5	5	3	1	5	19
ค	10.2	14.2	19.8	17.8	12.0	4	2	2	4	4	16
ง	9.9	14.0	19.5	17.9	12.1	6	3	6	3	3	21
จ	10.4	13.7	19.7	17.7	11.5	3	6	3	5	6	23
ฉ	10.5	13.9	19.6	17.6	12.4	2	4	5	6	2	19
สรุป	เปิดค่าจากตาราง Youden Test จำนวนห้องปฏิบัติการ 6 แห่ง 5 ตัวอย่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% มีค่าระหว่าง 7-28 พบว่าห้องปฏิบัติการ ก มีค่าคะแนนรวมน้อยกว่าค่าในตาราง แสดงว่าห้องปฏิบัติการ ก เป็น outlier										

(5) Cochran's test for extreme values of variance (C-test) ใช้ในการประเมินผลของชุดข้อมูล โดยคำนวณหาค่าความแปรปรวนของแต่ละชุดข้อมูล และหาค่าทางสถิติ เพื่อประเมิน outlier ด้วยการนำค่าความแปรปรวนที่มีค่ามากที่สุดหารด้วยผลรวมของความแปรปรวนทั้งหมด นำค่าที่คำนวณได้ไปเทียบกับค่าวิกฤตในตาราง Cochran's test (C_{crit}) ดูภาคผนวก ก หากค่าที่คำนวณมีค่ามากกว่าค่าวิกฤตในตาราง ($C_{cal} > C_{crit}$) แสดงว่าการทดสอบมีนัยสำคัญ ข้อมูลที่สงสัยเป็น outlier ตัวอย่างการหาตามวิธีนี้ดังตารางที่ 4.7 สูตรในการคำนวณ ดังนี้

$$C_{cal} = \frac{s_m^2}{\sum s^2}$$

เมื่อ C_{cal} = ค่าสถิติที่ได้จากการคำนวณ
 s_m^2 = ค่าความแปรปรวนสูงสุด
 s^2 = ค่าความแปรปรวนแต่ละชุดข้อมูล

ตารางที่ 4.7 ตัวอย่างการหา outlier จากห้องปฏิบัติการต่างๆ ตามวิธี Cochran's test

ห้อง ปฏิบัติ การ	ผลการทดสอบซ้ำ (ครั้งที่)							การตรวจสอบ outlier	
	1	2	3	4	5	6	7	s^2	C_{cal}
ก	10.24	10.35	10.20	10.45	10.62	10.17	9.98	0.043	$C_{cal} = \frac{s_m^2}{\sum s^2}$ $C_{cal} = \frac{0.145}{0.327}$ $C_{cal} = 0.443$
ข	9.80	9.95	10.18	10.25	10.15	10.05	9.98	0.024	
ค	9.98	9.52	10.78	10.25	10.17	9.95	10.20	0.145	
ง	10.30	10.40	10.28	10.05	9.75	9.98	10.02	0.051	
จ	10.22	10.50	10.12	10.35	9.88	9.78	10.07	0.064	
	$\sum s^2 =$							0.327	
สรุป	เปิดค่าจากตาราง Cochran Test จำนวนห้องปฏิบัติการ 5 แห่ง 7 การทดสอบซ้ำ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% มีค่าวิกฤต $C_{crit} = 0.4783$ พบว่าค่าที่คำนวณมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤตในตาราง ($C_{cal} < C_{crit}$) แสดงว่าไม่มีห้องปฏิบัติการใดเป็น outlier								

4.2.2 การทดสอบสมมติฐาน (Test of Hypothesis)

การทดสอบสมมติฐาน เป็นวิธีการทางสถิติที่จะตอบข้อสงสัยหรือข้อกำหนด ที่ต้องการทราบว่าจะถูกต้องหรือไม่ เนื่องจากในทางปฏิบัติไม่ได้วัดผลจากประชากรทั้งหมด แต่เป็นการเลือกหรือสุ่มตัวอย่าง ซึ่งข้อมูลที่ได้ไม่ใช่ตัวแทนทั้งหมดของประชากร ดังนั้นการสรุปข้อมูลจากตัวอย่างเพื่อ ตอบข้อสงสัยหรือสิ่งที่คาดไว้จะจริงหรือไม่นั้น ต้องตั้งสมมติฐานเพื่อการทดสอบ เช่น ในงานทดสอบทางเคมี ถ้าต้องการทราบว่าวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นใหม่ให้ผลการทดสอบที่ถูกต้องเหมาะสมหรือไม่ อาจจะ พิสูจน์ ด้วยการดูว่า ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบใหม่ไม่แตกต่างจากค่าเฉลี่ยที่ได้ จากวิธีมาตรฐาน เป็นต้น การตั้งสมมติฐานเพื่อการทดสอบประกอบด้วยสมมติฐาน 2 ชนิดทุกครั้งของการทดสอบ คือ สมมติฐานว่าง (null hypothesis) ใช้สัญลักษณ์ H_0 และสมมติฐานทางเลือก (alternative hypothesis) ใช้สัญลักษณ์ H_1 การทดสอบสมมติฐานทางสถิติมีขั้นตอน ดังนี้ (กัลยา วานิชย์บัญชา, 2540)

(1) **ตั้งสมมติฐาน เพื่อการทดสอบ** เป็นการกำหนดสมมติฐานว่างและสมมติฐานทางเลือก เพื่อการยอมรับและปฏิเสธ มีหลักดังนี้ ถ้าสิ่งที่คาดไว้มีเครื่องหมายเท่ากับ (=) อยู่ด้วย ให้กำหนดเป็น H_0 และสมมติฐาน H_1 อยู่ในทิศตรงกันข้าม แต่ถ้าสิ่งที่คาดไว้ไม่มีเครื่องหมายเท่ากับ (คือมีเครื่องหมาย > หรือ < หรือ $\neq$) ให้กำหนดเป็น H_1 และ H_0 อยู่ในทิศตรงกันข้าม การกำหนดสมมติฐานมีดังนี้

- การทดสอบแบบสองทาง กำหนดดังนี้

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$$

ตัวอย่างการทดสอบสมมติฐานสองทางในงานทดสอบทางเคมี ได้แก่ การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยจากการวัดด้วยวิธีที่พัฒนากับค่าเฉลี่ยจากวิธีมาตรฐาน ว่าแตกต่างกันหรือไม่

- การทดสอบแบบทางเดียว กำหนดดังนี้

$$\text{แบบที่ 1 } H_0 : \mu_1 \leq \mu_2 \quad \text{หรือเขียนง่ายๆว่า } H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 > \mu_2 \quad H_1 : \mu_1 > \mu_2$$

$$\text{แบบที่ 2 } H_0 : \mu_1 \geq \mu_2 \quad \text{หรือเขียนง่ายๆว่า } H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 < \mu_2 \quad H_1 : \mu_1 < \mu_2$$

ตัวอย่างการทดสอบสมมติฐานแบบทางเดียวในงานทดสอบทางเคมี ได้แก่ การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยจากการวัดด้วยวิธีที่ 1 ว่ามีค่ามากกว่าค่าเฉลี่ยจากวิธีที่ 2 หรือไม่

(2) **เลือกสถิติทดสอบที่เหมาะสม** สถิติทดสอบที่เลือกใช้ขึ้นอยู่กับ การแจกแจงของประชากร ขนาดของตัวอย่าง และพารามิเตอร์ที่จะทดสอบ ในงานวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี สถิติที่ใช้ทดสอบ ได้แก่

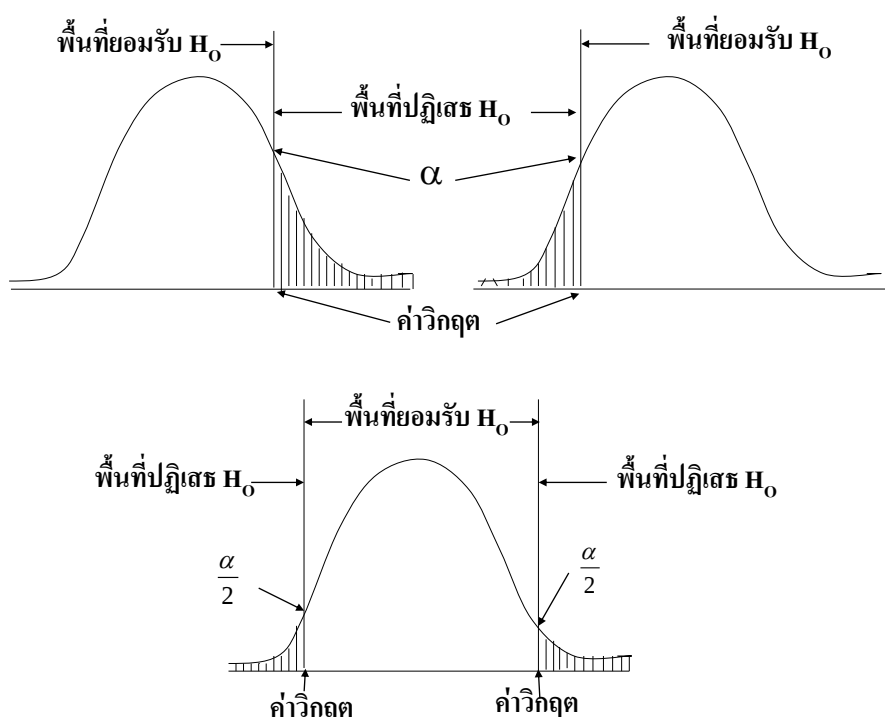
- การทดสอบเกี่ยวกับค่าเฉลี่ย เมื่อการแจกแจงปกติ ขนาดตัวอย่างใหญ่ ($n \geq 30$) ใช้สถิติทดสอบซี (Z-test) แต่ถ้าตัวอย่างขนาดเล็ก ($n < 30$) ใช้สถิติทดสอบแบบที (t-test)
- การทดสอบเกี่ยวกับค่าความแปรปรวน ของสองกลุ่มข้อมูล ใช้สถิติทดสอบเอฟ (F-test)

(3) **คำนวณค่าสถิติ ทดสอบ** เมื่อเลือกสถิติทดสอบที่เหมาะสมแล้ว คำนวณค่าสถิติทดสอบจากข้อมูลตัวอย่างที่สุ่มมา

(4) **เลือกระดับนัยสำคัญ** ระดับนัยสำคัญ (level of significance) ใช้สัญลักษณ์ α เป็นการกำหนดความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับให้เกิดขึ้นได้ในการทดสอบสมมติฐาน โดยที่ถ้าเกิดความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าที่กำหนด ก็จะยอมรับ H_0 แต่ถ้าคลาดเคลื่อนมากกว่าที่กำหนดก็จะปฏิเสธ H_0 เช่น ถ้ากำหนด α เป็น 0.05 แสดงว่ายอมรับความผิดพลาดได้ 5 ครั้งใน 100 ครั้ง และถ้าพิจารณาในลักษณะของความเชื่อมั่นว่าจะไม่เกิดความคลาดเคลื่อนขึ้น เขียนแทนด้วย $1 - \alpha$ จะเรียกว่า ระดับความ

เชื่อมั่น (level of confidence) คิดในรูปร้อยละ เช่น ระดับนัยสำคัญเท่ากับ 0.10, 0.05 และ 0.01 จะเท่ากับระดับความเชื่อมั่นที่ 90%, 95% และ 99% ตามลำดับ

(5) กำหนดขอบเขตหรือพื้นที่วิกฤต หมายถึงขอบเขตที่จะ ปฏิเสธสมมติฐาน H_0 ซึ่งกำหนดตามค่านัยสำคัญทางสถิติที่ตั้งไว้ ขอบเขตวิกฤตจะอยู่ด้านซ้ายหรือด้านขวาของปลายโค้งของการแจกแจงหรืออยู่ทั้งสองข้างของโค้ง ค่าวิกฤต (critical value) คือค่าที่แบ่งเขตปฏิเสธและเขตยอมรับ H_0 นั้นเอง ตามรูปที่ 4.2 ค่าวิกฤต หาได้จากตารางทาง สถิติ โดยขึ้นอยู่กับ ประเภทสถิติทดสอบ การตั้งสมมติฐาน และการเลือกระดับนัยสำคัญ



รูปที่ 4.2 ขอบเขตวิกฤตและค่าวิกฤต คัดลอกจาก ยุทธ ไกยวรรณ (2553)

(6) สรุปผลการทดสอบ นำค่าสถิติที่คำนวณได้เทียบกับ ค่าวิกฤตที่ได้จากตาราง ถ้าค่าสถิติทดสอบที่คำนวณได้อยู่ในเขตปฏิเสธหรือบริเวณวิกฤต จะสรุปว่าปฏิเสธ H_0 (ยอมรับ H_1) แต่ถ้าค่าสถิติทดสอบอยู่นอกเขตปฏิเสธ จะสรุปว่ายอมรับ H_0 (ปฏิเสธ H_1)

4.2.3 สถิติทดสอบเอฟ (F-test)

สถิติทดสอบ เอฟ เป็นสถิติ ที่ใช้ทดสอบ ว่า ความแปรปรวนของข้อมูล 2 ชุด มีความแตกต่างกันหรือไม่ จะใช้สถิติทดสอบเอฟได้ต่อเมื่อ กลุ่มตัวอย่างที่ได้มาโดยการสุ่มที่เป็นอิสระจากกัน ข้อมูลมีการแจกแจงแบบปกติและอยู่ในมาตราอันดับหรืออัตราส่วน การทดสอบสถิติเอฟ มีขั้นตอนดังนี้

(1) กำหนดสมมติฐานทางสถิติ

- การทดสอบแบบสองทาง กำหนดดังนี้

$$H_0 : s_1^2 = s_2^2$$

$$H_1 : s_1^2 \neq s_2^2$$

- การทดสอบแบบทางเดียว กำหนดดังนี้

$$H_0 : s_1^2 = s_2^2$$

$$H_1 : s_1^2 > s_2^2 \quad \text{หรือ} \quad H_1 : s_1^2 < s_2^2 \quad \text{อย่างใดอย่างหนึ่ง}$$

(2) เลือกสถิติทดสอบ การเปรียบเทียบค่า ความแปรปรวนของ ข้อมูล 2 ชุด ใช้สถิติทดสอบเอฟ

(3) คำนวณค่าสถิติ F จากสูตร

$$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } F_{cal} &= \text{ค่า F ที่ได้จากการคำนวณ} \\ s_1^2 &= \text{ค่าความแปรปรวนของข้อมูลชุดที่ 1} \\ s_2^2 &= \text{ค่าความแปรปรวนของข้อมูลชุดที่ 2} \end{aligned}$$

ในทางสถิติมักนิยามคำนวณค่า F โดยให้ใช้ค่าความแปรปรวนของข้อมูลที่มีค่ามากเป็นพิเศษ ซึ่งจะทำให้ขอบเขตวิกฤตอยู่ทางขวาเสมอ

(4) เลือกระดับนัยสำคัญ (α)

(5) กำหนดขอบเขตวิกฤต โดยหาค่า F วิกฤต (F_{crit} ; $F_{\alpha, df1, df2}$) จากตาราง (ดูในภาคผนวก ก)

(6) สรุปผลการทดสอบ

$F_{cal} \geq F_{crit}$ จะปฏิเสธ H_0 แสดงว่าข้อมูล 2 ชุด มีความแปรปรวนแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

$F_{cal} < F_{crit}$ จะยอมรับ H_0 แสดงว่าข้อมูล 2 ชุด มีความแปรปรวนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตัวอย่างการใช้ F-test ในงานทดสอบทางเคมี ได้แก่ การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบความเที่ยง (precision) ของวิธีที่พัฒนาขึ้นเองกับวิธีมาตรฐาน หรือเปรียบเทียบความเที่ยงของผู้วิเคราะห์ 2 คน ตัวอย่างการคำนวณ ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ตัวอย่างการเปรียบเทียบความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี

สิ่งที่ต้องการทราบ	ขั้นตอน	วิธีทำ
ความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาดีกว่าความเที่ยงของวิธีมาตรฐานหรือไม่ โดยวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกัน ทั้ง 2 วิธี แต่ละวิธีวิเคราะห์ 10 ซ้ำ หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของแต่ละวิธี ได้ค่า $s_1 = 1.50$ และ $s_2 = 0.78$ คำนวณค่าสถิติ F เพื่อเปรียบเทียบ	ตั้งสมมติฐาน	ตั้งสมมติฐานว่า ค่าเที่ยงของทั้ง 2 วิธีมีค่าเท่ากัน $H_0 : s_1^2 = s_2^2$ $H_1 : s_1^2 < s_2^2$
	เลือกสถิติทดสอบ	การเปรียบเทียบค่าความแปรปรวนของข้อมูล 2 ชุด ใช้สถิติทดสอบเอฟ
	คำนวณค่าสถิติทดสอบ	$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$ $F_{cal} = \frac{(1.50)^2}{(0.78)^2}$ $F_{cal} = 3.698$
	เลือกระดับนัยสำคัญ	$\alpha = 0.05$ หรือระดับความเชื่อมั่นที่ 95%
	กำหนดขอบเขตวิกฤต	ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ในตารางเอฟแบบทางเดียว $F_{crit} (F_{0.05,9,9}) = 3.179$
	สรุปผลการทดสอบ	$F_{cal} > F_{crit}$ ปฏิเสธ H_0 ความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาแตกต่างกับความเที่ยงของวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญ

4.2.4 สถิติทดสอบที (t-test)

สถิติทดสอบที เป็นสถิติที่ใช้ทดสอบเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย มีหลายกรณี ดังนี้

(1) การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย หึ่งกลุ่ม เป็นการนำค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่างไปเปรียบเทียบกับค่าที่คาดหวังหรือเกณฑ์กำหนด ซึ่งก็คือการทดสอบค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่างหนึ่งกลุ่มว่าเป็นไปตามเกณฑ์หรือไม่ ในงานวิเคราะห์ทางเคมีใช้ทดสอบค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ / การวัดกับค่าอ้างอิงรับรองหรือค่าอ้างอิง เพื่อตรวจสอบความแม่นยำ และ หาความเอนเอียง (bias) หรือ systematic error ของวิธีวิเคราะห์ มีสูตรที่ใช้ในการคำนวณ ดังนี้

$$t_{cal} = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s}$$

เมื่อ	t_{cal}	=	ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ
	$\bar{x}$	=	ค่าเฉลี่ย
	μ	=	ค่าอ้างอิง
	s	=	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	n	=	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์

นำค่าที่คำนวณได้ (t_{cal}) ไปเปรียบเทียบกับค่าที่จากตาราง (t_{crit}) โดยมีเกณฑ์ว่า t_{cal} น้อยกว่า t_{crit} จะยอมรับ H_0 ซึ่งแสดงว่าค่าเฉลี่ยของการวัดไม่แตกต่างจากค่าอ้างอิงอย่างมีนัยสำคัญ ตัวอย่างการคำนวณ ดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการวัดกับค่าอ้างอิง

สิ่งที่ต้องการทราบ	ขั้นตอน	วิธีทำ
วิธีวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างโลหะผสม มีความเอนเอียง (bias) หรือไม่ โดยการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในตัวอย่างโลหะผสมอ้างอิง ที่ทราบค่าตะกั่วเท่ากับ 20.00% ทำ 10 ซ้ำ หาค่าเฉลี่ย ได้ค่าตะกั่วเท่ากับ 20.09% โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (s) = 0.13 คำนวณค่าสถิติ t-test เพื่อเปรียบเทียบ	ตั้งสมมติฐาน	ตั้งสมมติฐานว่า ค่าเฉลี่ยมีค่าเท่ากับค่าอ้างอิง $H_0 : \mu_1 = \mu_2$ $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$
	เลือกสถิติทดสอบ	การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยข้อมูลหนึ่งกลุ่ม กับค่าอ้างอิง ใช้สถิติทดสอบที
	คำนวณค่าสถิติทดสอบ	$t_{cal} = \frac{(\bar{x} - \mu)}{s} \sqrt{n}$ $t_{cal} = \frac{(20.09 - 20.00)}{0.13} \sqrt{10}$ $t_{cal} = 2.189$
	เลือกระดับนัยสำคัญ	$\alpha = 0.05$ หรือระดับความเชื่อมั่นที่ 95%
	กำหนดขอบเขตวิกฤต	ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ในตารางที่แบบสองทาง $t_{crit} (t_{0.05,9}) = 2.262$
	สรุปผลการทดสอบ	$t_{cal} < t_{crit}$ การทดสอบไม่มีนัยสำคัญ วิธีวิเคราะห์นี้มีความแม่นยำ (accuracy) ไม่มี bias และ systematic error

(2) การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย 2 กลุ่ม เป็นการเปรียบเทียบว่าค่าเฉลี่ย ของ 2 กลุ่มแตกต่างกันหรือไม่ มี 2 ลักษณะ คือ

- การเปรียบเทียบข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน (t-test independent) เป็นการเปรียบเทียบว่าข้อมูล 2 กลุ่มที่เป็นอิสระจากกัน มีค่าเฉลี่ยแตกต่างกันหรือไม่ เช่น การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย ที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี หรือการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย ที่ได้จากผู้วิเคราะห์ 2 คนด้วยวิธีเดียวกัน (วิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกัน) มี 2 กรณี สูตรการคำนวณ ดังตารางที่ 4.10 และตัวอย่างการคำนวณดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.10 สูตรในการคำนวณค่าที่ใช้ในการเปรียบเทียบข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน

ข้อมูล	สูตรคำนวณ	หมายเหตุ
ข้อมูล 2 ชุดมีค่าความแปรปรวนเท่ากันหรือไม่แตกต่างกัน	$t_{cal} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$ $s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$	t_{cal} = ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ $\bar{x}_1$ = ค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดที่ 1 $\bar{x}_2$ = ค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดที่ 2 s_1^2 = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานข้อมูลชุดที่ 1 s_2^2 = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานข้อมูลชุดที่ 2 n_1 = จำนวนครั้งในการวิเคราะห์ของข้อมูลชุดที่ 1 n_2 = จำนวนครั้งในการวิเคราะห์ของข้อมูลชุดที่ 2 s_p = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานรวม (Proof Standard deviation) df = degree of freedom
ข้อมูล 2 ชุดมีค่าความแปรปรวนไม่เท่ากันหรือไม่แตกต่างกัน	$t_{cal} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$ โดยมี $df = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$	

ตารางที่ 4.11 ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน

สิ่งที่ต้องการทราบ			ขั้นตอน	วิธีทำ
วิธีวิเคราะห์หาปริมาณเฉลี่ยในตัวอย่างหนึ่ง ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นใหม่ กับวิธีมาตรฐาน ได้ผลการวิเคราะห์แตกต่างกันหรือไม่			ตั้งสมมติฐาน	ตั้งสมมติฐานว่า ค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 ชุดมีค่าเท่ากัน $H_0 : \mu_1 = \mu_2$ $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$
ครั้งที่	วิธีที่พัฒนา, %	วิธีมาตรฐาน %	เลือกสถิติทดสอบ	การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยข้อมูล 2 กลุ่มที่อิสระจากกัน ใช้สถิติทดสอบเอฟเพื่อดูว่ามีค่าความแปรปรวนเท่ากันหรือแตกต่างกัน แล้วจึงเลือกสถิติทดสอบต่อไป
1	9.90	9.98	คำนวณค่าสถิติทดสอบ	$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ $F = \frac{(0.320)^2}{(0.125)^2} = 6.554$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ในตาราง F แบบสองทาง ค่า $F_{0.05,9,9} = 4.026$ แสดงว่า $F_{cal} > F_{crit}$ ดังนั้น ข้อมูล 2 ชุดมีค่าความแปรปรวนแตกต่างกัน $t_{cal} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$ $t_{cal} = \frac{10.279 - 9.998}{\sqrt{\frac{(0.320)^2}{10} + \frac{(0.125)^2}{10}}}$ $t_{cal} = 2.586$ โดยมี $df = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$ จากการคำนวณได้ $df \sim 12$
2	9.95	10.20		
3	10.25	10.12		
4	10.70	10.05		
5	10.50	9.90		
6	10.08	9.85		
7	10.18	10.05		
8	10.35	10.08		
9	10.03	9.95		
10	10.85	9.80		
ค่าเฉลี่ย	10.279	9.998		
S	0.320	0.125		
			เลือกระดับนัยสำคัญ	$\alpha = 0.05$ หรือระดับความเชื่อมั่น 95%
			กำหนดขอบเขตวิกฤต	ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ในตารางที่แบบสองทาง $t_{0.05,12} = 2.178$
			สรุปผลการทดสอบ	$t_{cal} > t_{crit}$ การทดสอบมีนัยสำคัญ วิธีทดสอบที่พัฒนามีความแตกต่างกับวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญ

• การเปรียบเทียบข้อมูล 2 กลุ่มที่สัมพันธ์กัน หรือไม่เป็นอิสระจากกัน (t-test dependent) อาจเรียกว่าการทดสอบความแตกต่างโดยวิธีจับคู่ (Paired sample t-test) ลักษณะของข้อมูลที่นำมาเปรียบเทียบสองกลุ่มสัมพันธ์กัน เช่น ข้อมูลจากการวัด 2 ครั้งมาจากกลุ่มตัวอย่างเดียวกัน ตัวอย่างในงานวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ ธาตุเดียวกัน 2 วิธี ด้วยตัวอย่างเดียวกัน แต่มีหลายชุดตัวอย่าง โดยมีสูตรการคำนวณ ดังนี้

$$t_{cal} = \frac{\bar{d}}{s_d / \sqrt{n}}$$

เมื่อ t_{cal} = ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ
 $\bar{d}$ = ค่าเฉลี่ยของผลต่างของข้อมูลแต่ละคู่
 s_d = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลต่าง
 n = จำนวนชุดตัวอย่าง

นำค่าที่คำนวณได้ (t_{cal}) ไปเปรียบเทียบกับค่าที่จากตาราง (t_{crit}) โดยมีเกณฑ์ว่า t_{cal} น้อยกว่า t_{crit} จะยอมรับ H_0 ซึ่งแสดงว่าค่าเฉลี่ยของการวัดจากข้อมูลทั้ง 2 ชุด ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ตัวอย่างการคำนวณดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ตัวอย่างการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูล 2 กลุ่มที่ไม่เป็นอิสระจากกัน

สิ่งที่ต้องการทราบ	ตัวอย่างที่	วิธีที่ปรับปรุง	วิธีมาตรฐาน	ผลต่าง (d)	วิธีทำ
วิธีวิเคราะห์หาปริมาณ ฟอสฟอรัสในตัวอย่างเหล็กกล้า ด้วยวิธีที่ปรับปรุง กับวิธีมาตรฐาน มีผลแตกต่างกันหรือไม่	1	19.50	18.90	0.60	$t_{cal} = \frac{\bar{d}}{s_d / \sqrt{n}}$ $t_{cal} = \frac{0.183}{0.695 / \sqrt{7}}$ $t_{cal} = 0.696$
	2	22.30	22.80	-0.50	
	3	21.30	22.70	-1.40	
	4	20.80	20.28	0.52	
	5	15.20	15.00	0.20	
	6	24.80	25.10	-0.30	
	7	12.70	13.10	-0.40	
ค่าเฉลี่ยของผลต่าง = -0.183					ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ในตารางที่แบบสองทาง $t_{crit} = 2.4469$ สรุปว่า $t_{cal} < t_{crit}$ วิธีทดสอบที่ปรับปรุง ไม่ มีความแตกต่างกับวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญ
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลต่าง = 0.695					

4.2.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance, ANOVA)

การวิเคราะห์ความแปรปรวน เป็นวิธีการทดสอบความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยประชากร / กลุ่มตั้งแต่ 3 กลุ่มขึ้นไป โดยการทดสอบเพียงครั้งเดียว ซึ่งหลักเกณฑ์สำคัญที่ใช้ในการทดสอบสมมติฐาน คือ การแยกความแปรปรวนทั้งหมดของข้อมูลออกตามสาเหตุที่ทำให้ข้อมูลแตกต่างกัน โดยแยกเป็นความแปรปรวนระหว่างกลุ่ม และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกัน

ความแปรปรวนทั้งหมด = ความแปรปรวนระหว่างกลุ่ม + ความแปรปรวนภายในกลุ่ม

การวิเคราะห์ความแปรปรวนจะพิจารณาจากอัตราส่วนของความแปรปรวนระหว่างกลุ่ม และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกัน โดยมีหลักการ ดังนี้

- เมื่ออัตราส่วนมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤตในตาราง F แสดงว่าความแปรปรวนระหว่างกลุ่มและความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกัน มีค่าใกล้เคียงกัน การทดสอบสมมติฐานจึงไม่นัยสำคัญ ดังนั้นค่าเฉลี่ยของกลุ่มทุกกลุ่มไม่แตกต่างกัน

- เมื่ออัตราส่วนมีค่ามากกว่าค่าวิกฤตในตาราง F แสดงว่าความแปรปรวนระหว่างกลุ่มมีมากเมื่อเทียบกับความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกัน การทดสอบสมมติฐานจึงมีนัยสำคัญ ดังนั้นค่าเฉลี่ยของประชากรจะต่างกัน โดยมีค่าเฉลี่ยอย่างน้อย 1 คู่ที่แตกต่างกัน

การวิเคราะห์แหล่งของความแปรผันที่ทำให้ข้อมูลมีค่าแตกต่างกัน อาจจะมีเพียงปัจจัยเดียวหรือหลายปัจจัย ประกอบด้วยการทดลองหลายระดับ (level) ในการวิเคราะห์ความแปรปรวนเพื่อทดสอบความแตกต่างของข้อมูลที่ได้รับปัจจัยที่ต่างระดับกัน จะทำโดยการสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance Table) ซึ่งเรียกย่อๆ ว่า ANOVA เพื่อทดสอบความแตกต่างดังกล่าว

การวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบมีปัจจัยเดียว (ANOVA-Single Factor / One-way ANOVA) เป็นการจำแนกข้อมูลด้วยตัวแปรหรือปัจจัยเพียงตัวเดียว คือวิเคราะห์ความแตกต่างของข้อมูลโดยพิจารณาจากปัจจัยที่มีผลกระทบต่อข้อมูลเพียงปัจจัยเดียว หรือเป็นการวิเคราะห์ความแตกต่างกันของระดับต่างๆ ของปัจจัยนั่นเอง ดังนั้นวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบมีปัจจัยเดียว คือ ทดสอบความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยของประชากรที่ได้รับปัจจัยที่ต่างระดับกันตั้งแต่ 3 ระดับขึ้นไป นั่นคือเพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยประชากรตั้งแต่ 3 ประชากรขึ้นไป (กัลยา วานิชย์บัญชา, 2540)

การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยประชากรโดยการทดสอบสมมติฐานนั้น จะต้องเก็บข้อมูลตัวอย่างหรือทำการทดลองโดยการกำหนดระดับของปัจจัยให้แก่หน่วยทดลอง (Experimental Unit) อย่างสุ่ม โดยที่จะเรียกปัจจัยว่า สิ่งทดลอง หรือ ทรีตเมนต์ (Treatment) ดังนั้น ทรีตเมนต์คือปัจจัยที่ทำให้ข้อมูลแตกต่างกัน หรือ ทรีตเมนต์ หมายถึง วิธีการหรือลักษณะ ต่างๆ ที่ต้องการเปรียบเทียบ โดยข้อมูลที่นำมาเปรียบเทียบจะวัดได้จากหน่วยทดลอง (กัลยา วานิชย์บัญชา, 2540)

การประยุกต์ใช้ ANOVA-Single Factor ในงานวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ การเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง เช่น ห้องปฏิบัติการต้องการเตรียมตัวอย่าง control sample ของตัวอย่างแร่ดิบๆ จึงเตรียมตัวอย่างแร่ดิบๆ

เป็น 10 ตัวอย่าง แต่ละตัวอย่าง แบ่งเป็น 2 ตัวอย่างย่อย นำไปวิเคราะห์หาปริมาณดิบๆ เพื่อทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง โดยใช้ ANOVA-Single Factor ในโปรแกรมสำเร็จรูป Excel ซึ่งปัจจัยที่วิเคราะห์ก็คือความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างแร่ดิบๆ จำนวนทรีทเมนต์ของข้อมูลคือ 10 จำนวนหน่วยทดลองคือ 20 ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ตัวอย่างการวิเคราะห์ความแปรปรวนด้วย ANOVA-Single Factor

สิ่งที่ต้องการทราบ			Anova: Single Factor						
ตัวอย่างแร่ดิบๆมีความเป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่			SUMMARY						
No.	Sn, %		Groups	Count	Sum	Average	Variance		
1	40.80	41.00	Exp 1	10	408.47	40.847	0.00760		
2	40.86	40.94	Exp 2	10	408.77	40.877	0.01133		
3	40.90	40.80	ANOVA						
4	40.73	40.94							
5	40.99	40.84	Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
6	40.86	40.76	Between Groups	0.00450	1	0.00450	0.4753	0.4994	4.4139
7	40.77	40.70	Within Groups	0.17042	18	0.00947			
8	40.76	40.84	Total	0.17492	19				
9	40.83	40.92	สรุป ความแปรปรวนระหว่างกลุ่ม มีค่า 0.00450 และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกัน 0.00947 เมื่อเทียบอัตราส่วนแล้วมีค่าเท่ากับ 0.4753 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤต 4.4139 หรือพิจารณาค่า P-value เท่ากับ 0.4994 ซึ่งมีค่ามากกว่า 0.05 นั่นก็คือ ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้ง 10 ชุด มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าตัวอย่างทั้ง 10 ตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน						
10	40.97	41.03							

4.3 การประยุกต์ใช้สถิติในงานวิเคราะห์ทดสอบ

4.3.1 สถิติในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบได้กล่าวโดยละเอียดในบทที่ 2 และสถิติที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบให้ดูรายละเอียดในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7

4.3.2 สถิติในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดได้กล่าวโดยละเอียดในบทที่ 3 และสถิติที่ใช้ในประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.6

4.3.3 สถิติในการสร้างแผนภูมิควบคุม

แผนภูมิควบคุม (Control Chart) คือแผนภูมิ หรือแผ่นกราฟที่เขียนขึ้นล่วงหน้าโดยอาศัยข้อมูลจากข้อกำหนดที่ระบุคุณสมบัติทางคุณภาพข้อใดข้อหนึ่ง ของสิ่งที่ต้องการควบคุม (วีรพงษ์ เจริญจิระรัตน์, 2539) เป็นแผนภูมิที่ใช้เพื่อตรวจสอบค่าของตัวแปรที่ต้องการควบคุมว่าเกิดความแปรผันเกินขอบเขตที่กำหนดไว้หรือไม่ ในการประยุกต์ใช้กับห้องปฏิบัติการ หมายถึงข้อมูลที่เก็บล่วงหน้าจากเครื่องมือหรืออุปกรณ์ ในขณะที่เครื่องมือหรืออุปกรณ์อยู่ในสภาวะปกติ เพื่อใช้เป็นแนวทางในการติดตามผลการปฏิบัติงาน ช่วยให้ผู้ปฏิบัติงานทราบว่า ขั้นตอนที่ปฏิบัติอยู่นั้น เป็นค่าปกติหรือเบี่ยงเบนออกนอกขอบข่ายควบคุม ทำให้สามารถแก้ไขปัญหาได้ล่วงหน้า ก่อนจะสายเกินไป เป็นการลดค่าใช้จ่ายและเวลา

แผนภูมิควบคุม แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

(1) แผนภูมิควบคุมสำหรับการวัดแบบตัวแปร (Control Chart for Variable) หรือแผนภูมิควบคุมเชิงปริมาณ เป็นแผนภูมิควบคุมที่ได้จากข้อมูลการวัดเชิงปริมาณที่เป็นหน่วยวัด เช่น ความยาว น้ำหนัก ความเข้มข้น ค่าความต้านทาน แผนภูมิควบคุมเชิงปริมาณที่นิยมใช้งาน คือ แผนภูมิควบคุมค่าเฉลี่ย $\bar{X}$ -Chart (เอ็กซ์บาร์ชาร์ท) และแผนภูมิควบคุมค่าพิสัย R-Chart (อาร์ชาร์ท) โดยมากนิยมใช้ร่วมกัน เป็นแผนภูมิควบคุมค่าเฉลี่ยและค่าพิสัย $\bar{X}-R$ Chart (เอ็กซ์บาร์-อาร์ชาร์ท) การควบคุมคุณภาพในห้องปฏิบัติการเคมี นิยมใช้แผนภูมิควบคุมเชิงปริมาณ

(2) แผนภูมิควบคุมสำหรับการวัดแบบคุณสมบัติ (Control Chart for Attribute) หรือแผนภูมิควบคุมเชิงคุณภาพ เป็นแผนภูมิควบคุมที่ได้จากข้อมูลเชิงคุณภาพที่เป็นหน่วยนับ หมายถึงแผนภูมิควบคุมที่ได้จากการจำแนกข้อมูลออกเป็นประเภท “ดี” ได้มาตรฐาน และ “เสีย” ไม่ได้มาตรฐาน จำนวนชิ้นงานที่เป็นของเสีย หรือสัดส่วนของเสีย จำนวนตำหนิ แผนภูมิควบคุมเชิงคุณภาพที่นิยมใช้งาน คือ แผนภูมิควบคุม สัดส่วนของเสีย (P-Chart) และแผนภูมิควบคุม จำนวนข้อบกพร่อง (C-Chart) แผนภูมิประเภทนี้เหมาะกับการควบคุมคุณภาพการผลิตในอุตสาหกรรม

การประยุกต์ใช้แผนภูมิควบคุมในห้องปฏิบัติการทางเคมี นิยมใช้ $\bar{X}-R$ Chart เนื่องจากสามารถควบคุมค่าเฉลี่ยและ ควบคุมการกระจายตัวของข้อมูลด้วย ขั้นตอนการจัดทำแผนภูมิ ให้เก็บข้อมูลการวัดตั้งแต่ 20 กลุ่มย่อย (subgroup) ขึ้นไป แต่ละกลุ่มย่อยต้องวัดอย่างน้อย 2 ครั้ง คำนวณหาเส้นพิสัย พล็อตค่าลงในแผนภูมิควบคุม แกะไขเส้นพิสัยใหม่ (ถ้ามีค่าออกนอกเขตควบคุม) และเขียนแผนภูมิใหม่ สูตรการคำนวณเส้นพิสัย ดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 การคำนวณขอบเขตควบคุม $\bar{X} - R$ Chart

$\bar{X} - \text{Chart}$	$R - \text{Chart}$
$\text{Central line } (\bar{\bar{X}}) = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{X}_i}{k}$ $\text{Control Limit } (UCL, LCL) = \bar{\bar{X}} \pm A_2 \bar{R}$ หรือ $UCL, LCL = \bar{\bar{X}} \pm 3\sigma$ $\text{Warning Limit} = \bar{\bar{X}} \pm 2\sigma$ เมื่อ $\bar{X}_i$ = ค่าเฉลี่ยของแต่ละกลุ่มย่อย $\bar{\bar{X}}$ = ค่าเฉลี่ยทั้งหมดจากค่าเฉลี่ยของกลุ่มย่อย k = จำนวนกลุ่มย่อย A_2 = ค่าทางสถิติ (factors for control chart) เปิดจากตาราง σ = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	$\text{Central line } (\bar{\bar{R}}) = \frac{\sum_{i=1}^k R_i}{k}$ $\text{Upper Control Limit } (UCL_R) = D_4 \bar{\bar{R}}$ $\text{Lower Control Limit } (LCL_R) = D_3 \bar{\bar{R}}$ เมื่อ R_i = ค่าพิสัยแต่ละกลุ่มย่อย $\bar{\bar{R}}$ = ค่าเฉลี่ยของพิสัย k = จำนวนกลุ่มย่อย D_3, D_4 = ค่าทางสถิติ (factors for control chart) เปิดจากตาราง

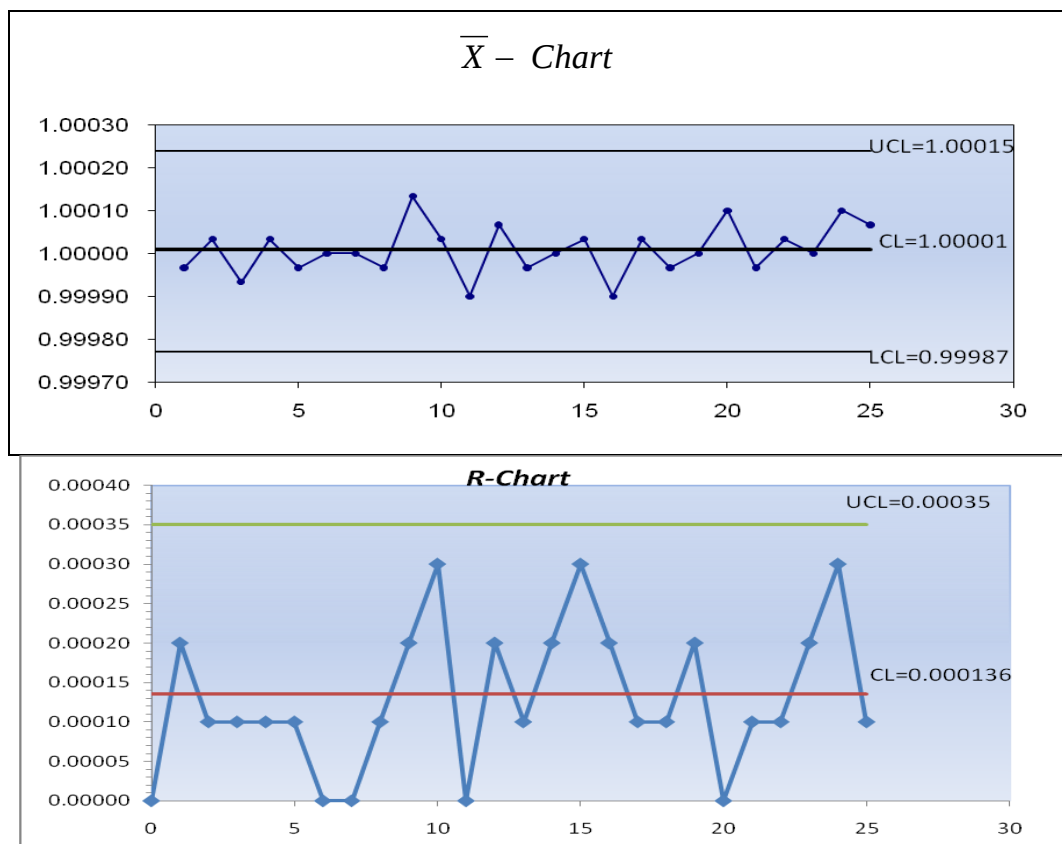
ตัวอย่างการทำแผนภูมิควบคุมของเครื่องซึ่ง หลังจากสอบเทียบเครื่องซึ่งแล้ว ให้อั่ง น้ำหนักวัสดุควบคุม (control material ซึ่งมีน้ำหนักคงที่) ครั้งละ 3-5 ข้อมูล และทำเป็นช่วงๆ ทุกวัน จนได้ข้อมูลประมาณ 20-25 กลุ่มย่อย ทุกกลุ่มย่อยต้องเก็บจำนวนข้อมูลเท่ากัน ดังข้อมูลในตารางที่ 4.15 คำนวณหาเส้นพิกัด ดังตารางที่ 4.16 และพล็อตแผนภูมิควบคุม $\bar{X} - R$ Chart ดังรูปที่ 4.3 โดยนิยมเขียน $\bar{X} - \text{Chart}$ อยู่บน และ $R - \text{Chart}$ อยู่ล่าง จัดให้แนวดิ่งตรงกันเสมอ เพื่อสะดวกในการอ่านและวิเคราะห์ผลต่อไป

ตารางที่ 4.15 ตัวอย่างข้อมูลน้ำหนักของวัสดุควบคุมที่ใช้ทำแผนภูมิควบคุมของเครื่องชั่ง

กลุ่มย่อยที่	น.น.วัสดุควบคุม, กรัม			Mean	Range
	x_1	x_2	x_3	$(\bar{X})$	(R)
1	0.9999	0.9999	1.0001	0.99997	0.00020
2	1.0001	1.0000	1.0000	1.00003	0.00010
3	1.0000	0.9999	0.9999	0.99993	0.00010
4	1.0000	1.0001	1.0000	1.00003	0.00010
5	1.0000	0.9999	1.0000	0.99997	0.00010
6	1.0000	1.0000	1.0000	1.00000	0.00000
7	1.0000	1.0000	1.0000	1.00000	0.00000
8	0.9999	1.0000	1.0000	0.99997	0.00010
9	1.0000	1.0002	1.0002	1.00013	0.00020
10	1.0000	0.9999	1.0002	1.00003	0.00030
11	0.9999	0.9999	0.9999	0.99990	0.00000
12	1.0000	1.0002	1.0000	1.00007	0.00020
13	0.9999	1.0000	1.0000	0.99997	0.00010
14	1.0000	1.0001	0.9999	1.00000	0.00020
15	0.9999	1.0000	1.0002	1.00003	0.00030
16	0.9998	1.0000	0.9999	0.99990	0.00020
17	1.0001	1.0000	1.0000	1.00003	0.00010
18	1.0000	1.0000	0.9999	0.99997	0.00010
19	0.9999	1.0001	1.0000	1.00000	0.00020
20	1.0001	1.0001	1.0001	1.00010	0.00000
21	0.9999	1.0000	1.0000	0.99997	0.00010
22	1.0001	1.0000	1.0000	1.00003	0.00010
23	1.0000	0.9999	1.0001	1.00000	0.00020
24	0.9999	1.0002	1.0002	1.00010	0.00030
25	1.0001	1.0001	1.0000	1.00007	0.00010

ตารางที่ 4.16 ตัวอย่างการคำนวณเส้นพิกัดในแผนภูมิควบคุมเครื่องจักร

$\bar{X} - \text{Chart}$	$R - \text{Chart}$
$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{X}_i}{k}$ $\bar{\bar{X}} = \frac{0.99997 + 1.00003 + \dots + 1.00007}{25}$ $\bar{\bar{X}} = 1.00001$ $UCL, LCL = \bar{\bar{X}} \pm A_2 \bar{R}$ $UCL, LCL = 1.00001 \pm (1.023 \times 0.000136)$ $UCL = 1.00015$ $LCL = 0.99987$	$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^k R_i}{k}$ $\bar{R} = \frac{0.00020 + 0.00010 + \dots + 0.00010}{25}$ $\bar{R} = 0.000136$ $UCL_R = D_4 \bar{R}$ $UCL_R = 2.575 \times 0.000136$ $UCL_R = 0.00035$ กรณีข้อมูลในแต่ละกลุ่มย่อยน้อยกว่า 7 ข้อมูล ค่า D_3 เท่ากับศูนย์ ดังนั้นในตัวอย่างนี้จึงไม่มี ค่า LCL_R

รูปที่ 4.3 แสดงแผนภูมิควบคุม $\bar{X} - R \text{ Chart}$ เครื่องจักร

สิ่งสำคัญที่สุดของการควบคุมคุณภาพโดยใช้แผนภูมิควบคุม คือ การอ่านหรือตีความหมายจากภาพที่ปรากฏบนแผนภูมิ เนื่องจากภาพที่ปรากฏบนแผนภูมิจะมีรูปแบบให้เห็นเป็นรูปธรรม ซึ่งสามารถบอก ความผิดปกติของกระบวนการนั้นได้ เพื่อหาทางแก้ไขและปรับสภาวะให้สู่สภาวะที่อยู่ในการควบคุมได้ต่อไป

เพื่อประโยชน์ในการตรวจเช็คแผนภูมิควบคุม ให้แบ่งช่วงเขตควบคุมออกเป็น 6 เขต แต่ละเขตกว้าง 1σ เนื่องจากขอบเขตควบคุมค่าสูงสุดและต่ำสุดมาจาก $\pm 3\sigma$ โดยใช้อักษร A, B, C, C, B, A แทนเขตต่างๆ (ISO 8258, 1991) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 โดยแผนภูมิควบคุมที่มีความผิดปกติและต้องแก้ไขมี 8 ลักษณะ ดังนี้

(1) มีหนึ่งจุดออกนอกเขตควบคุม เรียกว่าจุดอยู่นอกการควบคุม (Out of control) อาจนอกค่าสูงหรือค่าต่ำก็ได้ (รูปที่ 4.4 Case 1)

(2) มีข้อมูลตกอยู่ชิดใดชิดหนึ่งของแผนภูมิควบคุม เรียกว่าเกิดรัน (run) คือมีจุดปรากฏติดต่อกันบนชิดใดชิดหนึ่งของเส้นกลาง ตั้งแต่ 9 จุดขึ้นไป (รูปที่ 4.4 Case 2)

(3) เกิดแนวโน้ม การที่มีจุดต่อเนื่องกันไปในทิศทางเดียวกันอย่างต่อเนื่อง โดยไม่มีการสลับฟันปลาเลย ตั้งแต่ 6 จุดขึ้นไป มีผลทำให้เส้นต่อจุดเหล่านั้น คล้ายๆ เส้นตรงพาดขึ้นหรือพาดลง เช่นนี้เราเรียกว่า มีการเกิดแนวโน้ม (Trend) ขึ้นในแผนภูมิควบคุม (รูปที่ 4.4 Case 3)

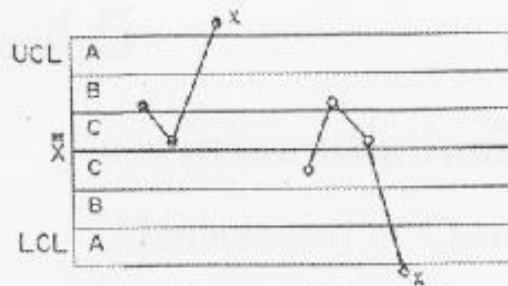
(4) การเกิดวัฏจักร มีลักษณะเส้นกราฟเปลี่ยนแปลงขึ้นลง เป็นฟันปลาหรือเป็นวงจรหรือวัฏจักร ตั้งแต่ 14 จุด (รูปที่ 4.4 Case 4)

(5) เกิดการเข้าใกล้เขตควบคุม คือ 2 ใน 3 จุดที่อยู่ต่อเนื่องกันในแต่ละช่วง ตกไปอยู่ในพื้นที่เขต A ถือว่าได้เกิดการเข้าใกล้เส้นขอบเขตควบคุมแล้ว (รูปที่ 4.4 Case 5)

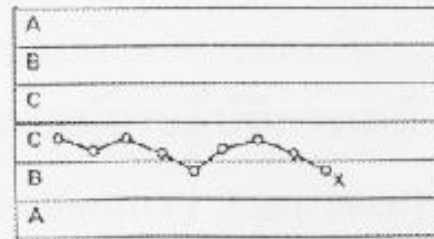
(6) เกิด 4 ใน 5 จุดที่อยู่ต่อเนื่องกัน ตกอยู่ในพื้นที่เขต B หรือ A ถือว่ามีความผิดปกติเกิดขึ้น (รูปที่ 4.4 Case 6)

(7) เกิดการเข้าใกล้เส้นค่ากลาง ลักษณะคือ 15 จุดที่อยู่ต่อเนื่องกันในเขต C การที่เส้นกราฟทั้งหมดตกอยู่ในเขต 1σ นับจากเส้นค่ากลาง (เขต C) ไม่ว่าจะขึ้นหรือลง ไม่ได้หมายความว่ากระบวนการนั้นอยู่ในควบคุม แต่กลับแสดงว่า คงจะมีความผิดพลาดเกิดขึ้นในการกำหนดขนาดของกลุ่มย่อย ข้อมูลอาจมีการปะปนกัน หรือข้อมูลอาจมาจากต่างประชากรกัน หรือเกิดปะปนกันในกลุ่มย่อยก็ได้ จึงทำให้เส้น 3σ ที่ได้กว้างเกินไป จะต้องตรวจสอบทบทวนวิธีการเก็บข้อมูลใหม่ ซึ่งเรียกอาการนี้ว่า เกิดการเข้าใกล้เส้นค่ากลาง (รูปที่ 4.4 Case 7)

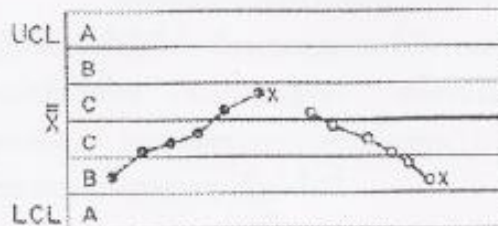
(8) ไม่มีข้อมูลเข้าใกล้เส้นค่ากลาง ลักษณะคือ 8 จุดที่อยู่ต่อเนื่องกัน ไม่มีค่าใดเลยที่ตกอยู่ในเขต C ถือว่ามีความผิดปกติเกิดขึ้น (รูปที่ 4.4 Case 8)



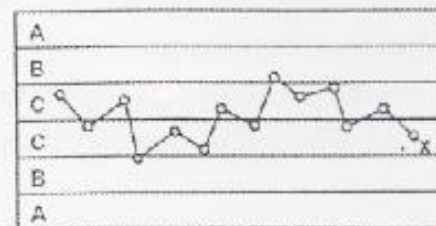
Case 1. One point beyond Zone A



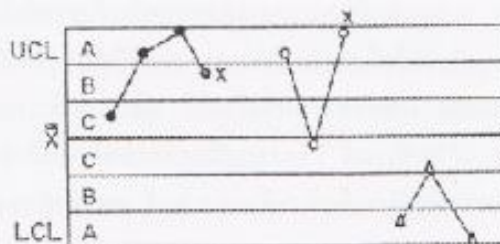
Case 2. Nine points in a row in Zone C or beyond on one side of control line



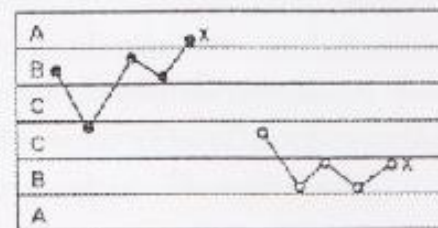
Case 3. Six points in a row steadily increasing or decreasing



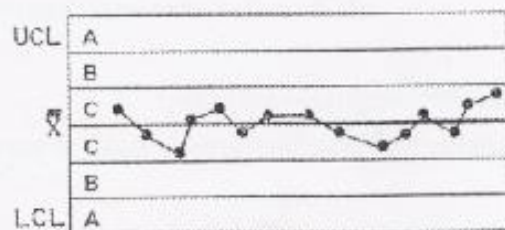
Case 4. Fourteen points in a row alternately up and down



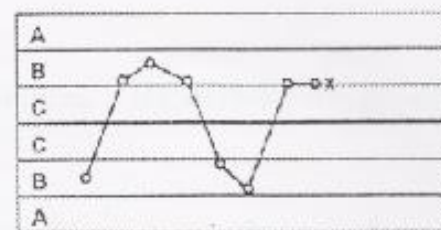
Case 5. Two out of three points in a row in Zone A or beyond



Case 6. Four out of five points in a row in Zone B or beyond



Case 7. Fifteen points in a row in Zone C above and below central line



Case 8. Eight points in a row on both sides of central line with none in Zone C

รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะแผนภูมิควบคุมที่มีความผิดปกติ ลักษณะ คัดลอกจาก ISO 8258 (1991)

สาเหตุที่แผนภูมิควบคุมเกิด ลักษณะผิดปกติ มีด้วยกันหลายสาเหตุ สำหรับห้องปฏิบัติการเคมี อาจมาจากสาเหตุของสภาวะแวดล้อมแตกต่างกันในระหว่างกลุ่มย่อย การแก้ไขจึงควรเก็บข้อมูลแต่ละกลุ่มย่อย ให้อยู่ภายใต้เงื่อนไขหรือสภาวะแวดล้อมที่ใกล้เคียง กันให้มากที่สุด ข้อมูลที่เก็บได้ในเวลาที่ต่อเนื่องกัน หรือมีระยะเวลาห่างกันไม่มาก ในการสำรวจดูชั้นแรกๆ นิยมเก็บข้อมูล 4-5 ข้อมูล และกลุ่มย่อย 20-25 กลุ่ม (ISO 8258, 1991)

หากแผนภูมิควบคุมที่มีเพียงบางจุดที่ออกนอกเขตควบคุม ความผิดปกติลักษณะที่ 1 อาจจะมาจากการที่ชุดกลุ่มย่อยที่ออกนอกเขตควบคุม ทำในเงื่อนไขที่ต่างจากกลุ่มย่อยอื่น วิธีแก้ไขให้ตัดชุดกลุ่มย่อยที่ออกนอกเขตควบคุมออกไป แล้วทำแผนภูมิควบคุมใหม่ แต่ถ้าลักษณะผิดปกติลักษณะอื่น ห้องปฏิบัติการต้องพิจารณาว่าสาเหตุมาจากอะไร และแก้ไขที่ต้นเหตุ เช่น การเกิดการเข้าใกล้เส้นกลาง ก็อาจมาจากสาเหตุข้อมูลปะปนกัน หรือการเก็บข้อมูลในระยะเวลาห่างกันไม่มาก เป็นต้น

บทที่ 5

การกำหนดแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

ของห้องปฏิบัติการทดสอบ

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

5.1 สภาพการปฏิบัติงานของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

ห้องปฏิบัติการทดสอบทางเคมีของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ให้บริการทดสอบหาปริมาณธาตุในตัวอย่างแร่ หิน ดิน ทรายน โลหะ โลหะผสม และตัวอย่างน้ำ ด้วยวิธีทางเคมี ซึ่งสามารถจำแนก การทดสอบ ออกเป็น 2 ประเภทหลัก คือ ประเภท Wet Analytical Chemistry or Classical Analytical method ซึ่งเป็นวิธีที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีแล้วเกิด การเปลี่ยนแปลง เช่น การเปลี่ยนสี ด้วยการไทเทรต (titrate) การตกตะกอน เป็นต้น และ ประเภท Instrumental method ซึ่งเป็นวิธีที่อาศัยเครื่องมือในการวัดสมบัติของสารชนิดต่าง ๆ ค่าที่วัดได้จะบอกทั้งคุณภาพและปริมาณของสารที่สนใจวิเคราะห์ เช่น เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer เป็นต้น

วิธีทดสอบทั้ง 2 ประเภทที่ ห้องปฏิบัติการ ทดสอบ ของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ใช้ในการทดสอบ สามารถจัดเป็นกลุ่มย่อย ตามปริมาณธาตุหรือวัตถุประสงค์การใช้งานได้เป็น 4 รูปแบบ คือ

รูปแบบที่ 1 ทดสอบหาปริมาณธาตุที่ความเข้มข้นต่ำมาก ๆ อาจมีหรือไม่มีธาตุนั้นในตัวอย่าง (Limit Test) คือปริมาณที่ทดสอบ ได้มีค่าน้อยกว่าค่า ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation; LOQ) มีการรายงานว่าตรวจพบหรือตรวจไม่พบในตัวอย่าง จำเป็นต้องรายงานค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection; LOD) ด้วย เช่น การทดสอบหาปริมาณแคดเมียมในแหล่งน้ำธรรมชาติใกล้ชุมชนเหมือง

รูปแบบที่ 2 ทดสอบหา ปริมาณธาตุที่ความเข้มข้นต่ำ (Quantify an analyte at low concentration) คือปริมาณที่ทดสอบได้มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation; LOQ) ธาตุที่ทดสอบมีปริมาณน้อยในตัวอย่าง เช่น การทดสอบหาปริมาณเหล็กในทรายแก้ว

รูปแบบที่ 3 ทดสอบหา ปริมาณธาตุที่ความเข้มข้นสูง (Quantify an analyte at high concentration) คือธาตุที่ต้องการทดสอบเป็น major element หรือ minor element ของตัวอย่าง เช่น การทดสอบหาปริมาณเหล็กในแร่เหล็ก

รูปแบบที่ 4 ทดสอบหาปริมาณธาตุที่กำหนดช่วงความเข้มข้น (Quantify an analyte at interval concentration) เช่น การทดสอบหาปริมาณโครเมียม และนิกเกิลในเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่กำหนดค่าโครเมียมอยู่ในช่วง 18.00%-20.00% และนิกเกิล 8.00%-10.50% เป็นต้น

วิธีทดสอบทั้ง 4 รูปแบบที่ห้องปฏิบัติการของกรมเลือกใช้ ส่วนใหญ่ใช้วิธีมาตรฐาน เช่น ASTM, ISO, AS เป็นต้น โดยบางวิธีอาจมีการดัดแปลงหรือขยายขอบข่ายตามความจำเป็น

5.2 การกำหนดแนวทางการการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

จากสภาพการปฏิบัติงาน จริงของห้องปฏิบัติการทดสอบกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ที่จำแนกรูปแบบการทดสอบตามปริมาณธาตุในตัวอย่างออกเป็น 4 รูปแบบดังกล่าว เปรียบเทียบกับข้อมูลคำแนะนำตาม EURACHEM, 1998 และ NATA Technical Note 17, 2009 สามารถวิเคราะห์และกำหนดแนวทาง การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ ที่จำเป็น ในแต่ละรูปแบบ ตามรายละเอียดและเหตุผลในตารางที่ 5.1-5.4

ตารางที่ 5.1 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่ 1 (Limit test)

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

คุณลักษณะเฉพาะ (Performance characteristic)	การตรวจสอบ (Verification)	วิธีการตรวจสอบ (Verification Activity)	เหตุผล
LOD	Y	ตรวจสอบตามวิธีในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.3 และทดสอบยืนยันค่า LOD	- ค่า LOD มีความใกล้เคียงกับ matrix ของตัวอย่าง และความจำเพาะของเครื่องมือ จึงต้องตรวจสอบ
LOQ	Y	ทดสอบยืนยันค่า LOQ ตามวิธีในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.4	- ค่า LOQ มีความใกล้เคียงกับ matrix ของตัวอย่าง และความจำเพาะของเครื่องมือ จึงต้องตรวจสอบ
Specificity	?	ดูวิธีตรวจสอบในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.7	- ขึ้นอยู่กับวิธีทดสอบที่เลือกใช้ ถ้าเป็นวิธีมาตรฐานที่มี interference study แล้ว ไม่ต้องทำอีก - ตัวอย่างมี interference อื่น ที่มีผลกระทบหรือไม่ ถ้ามีต้องตรวจสอบ

ตารางที่ 5.2 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่ 2
(Analyte at low concentration)

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

คุณลักษณะเฉพาะ (Performance characteristic)	การตรวจสอบ (Verification)	วิธีการตรวจสอบ (Verification Activity)	เหตุผล
Accuracy	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.1	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ 3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง
Precision	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.2	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ 3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง - ควรทำ intermediate precision และ เปรียบเทียบผลระหว่างบุคลากร
Specificity	?	ดูวิธีตรวจสอบในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.7	- ขึ้นอยู่กับวิธีทดสอบที่เลือกใช้ ถ้าเป็นวิธี มาตรฐานที่มี interference study แล้ว ไม่ต้องทำอีก - ตัวอย่างมี interference อื่น ที่มี ผลกระทบหรือไม่ ถ้ามีต้องตรวจสอบ
LOQ	Y	ทดสอบยืนยันค่า LOQ ตามวิธีในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.4	- ต้องตรวจสอบค่า LOQ เพื่อหาค่าต่ำสุด ที่สามารถทดสอบได้ โดยมีความแม่นยำ และความเที่ยงเป็นที่ยอมรับ
Linearity/Range	Y	ดูวิธีตรวจสอบในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.5	- กรณีใช้เครื่องมือ และมีการสร้าง calibration curve ต้องตรวจสอบ Linearity ด้วย - การตรวจสอบ accuracy และ precision ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง เป็นการ ตรวจสอบ Range แล้ว
Robustness	?	ดูวิธีตรวจสอบในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.8	- ให้ตรวจสอบ ถ้าเป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการ พัฒนาขึ้นเอง

ตารางที่ 5.3 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่ 3

(Analyte at high concentration)

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

คุณลักษณะเฉพาะ (Performance characteristic)	การตรวจสอบ (Verification)	วิธีการตรวจสอบ (Verification Activity)	เหตุผล
Accuracy	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.1	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ 3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง
Precision	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.2	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ 3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง
Specificity	?	ดูวิธีตรวจสอบในบท ที่ 2 หัวข้อ 2.7.7	- ขึ้นอยู่กับวิธีทดสอบที่เลือกใช้ ถ้าเป็นวิธีมาตรฐานที่มี interference study แล้ว ไม่ต้องทำอีก - ตัวอย่างมี interference อื่น ที่มีผลกระทบหรือไม่ ถ้ามีต้องตรวจสอบ
Linearity/Range	Y	-	- การตรวจสอบ accuracy และ precision ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง เป็นการตรวจสอบ Range แล้ว
Robustness	?	ดูวิธีตรวจสอบในบท ที่ 2 หัวข้อ 2.7.8	- ให้ตรวจสอบ ถ้าเป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนาขึ้นเอง

ตารางที่ 5.4 การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ในการทดสอบรูปแบบที่4

(Analyte at interval concentration)

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

คุณลักษณะเฉพาะ (Performance characteristic)	การตรวจสอบ (Verification)	วิธีการตรวจสอบ (Verification Activity)	เหตุผล
Accuracy	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.1	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง
Precision	Y	ตรวจสอบตามวิธีใน บทที่ 2 หัวข้อ 2.7.2	- ขอบข่ายแคบ ทำเพียงความเข้มข้นเดียว - ขอบข่ายกว้างต้องทำ3 ความเข้มข้น คือ ต่ำ กลาง สูง
Specificity	?	ดูวิธีตรวจสอบในบท ที่ 2 หัวข้อ 2.7.7	- ขึ้นอยู่กับวิธีทดสอบที่เลือกใช้ ถ้าเป็นวิธีมาตรฐานที่มี interference study แล้ว ไม่ต้องทำอีก - ตัวอย่างมี interference อื่น ที่มีผลกระทบหรือไม่ ถ้ามีต้องตรวจสอบ
LOQ	?	ทดสอบยืนยันค่า LOQ ตามวิธีในบทที่ 2 หัวข้อ 2.7.4	- ถ้าช่วงความเข้มข้นมีค่าต่ำ ใกล้ค่า LOQ ก็ต้องตรวจสอบค่า LOQ ด้วย
Linearity/Range	Y	-	- การตรวจสอบ accuracy และ precision ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง เป็นการตรวจสอบ Range แล้ว
Robustness	?	ดูวิธีตรวจสอบในบท ที่ 2 หัวข้อ 2.7.8	- ให้ตรวจสอบ ถ้าเป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนาขึ้นเอง

จากการวิเคราะห์รูปแบบการทดสอบ บทั้ง 4 รูปแบบในตารางที่ 5.1-5.4 สามารถสรุปกำหนดเป็นแนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ดังแสดงในตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 แนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

[Y = ตรวจสอบ, N = ไม่ต้องตรวจสอบ, ? = ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานและปริมาณสารที่ต้องการทดสอบ]

Performance characteristic	Analyte at Low concentration; Limit test (รูปแบบที่ 1)	Analyte at low concentration (รูปแบบที่ 2)	Analyte at high concentration (รูปแบบที่ 3)	Analyte at interval concentration (รูปแบบที่ 4)
Accuracy	N	Y	Y	Y
Precision	N	Y	Y	Y
Specificity	?	?	?	?
LOD	Y	N	N	N
LOQ	Y	Y	N	?
Linearity/ Range	N	Y	Y	Y
Robustness	N	?	?	?

อย่างไรก็ตาม การเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีตามตารางที่ 5.5 เป็นเพียงแนวทางเท่านั้น เจ้าหน้าที่ผู้รับผิดชอบการทดสอบต้องชั่งน้ำหนักระหว่างค่าใช้จ่าย เวลาและความจำเป็น ประกอบการพิจารณาเป็นรายวิธีทดสอบก่อนดำเนินการ

บทที่ 6

กรณีศึกษา

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณทองคำ ในโลหะทองคำผสม ตามแนวทางมาตรการที่กำหนด

การกำหนดแนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ของ ห้องปฏิบัติการทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ตามที่ระบุในบทที่ 5 นั้น ห้องปฏิบัติการทดสอบสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ได้ดำเนินการ ตามแนวทางดังกล่าว กรณีศึกษา คือ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ หาปริมาณทองคำ (Au) ในโลหะทองคำผสม โดยใช้วิธีของ ASTM E 1335-08, method A (Fire Assay Cupellation Analysis) ขอบข่ายที่ทดสอบ Au 20.00%-90.00% ซึ่งวิธีทดสอบต้องใช้ lead foil 99.99% (0.001% Ag, max. และ 0.0005% Au, max.) แต่ห้องปฏิบัติการสามารถหา lead foil ความบริสุทธิ์ได้เพียง 99.0% จึงถือว่าการดัดแปลงวิธีทดสอบ ดังนั้นห้องปฏิบัติการต้องดำเนินการ ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ ก่อนนำไปใช้ปฏิบัติงานจริง

ตามแนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบของ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ที่วางไว้ในตารางที่ 5.5 วิธีทดสอบนี้เป็นรูปแบบที่ 3 คือ ธาตุ ที่ทดสอบมีความเข้มข้นสูง ซึ่งต้องตรวจสอบ ความแม่นยำ (Accuracy) ความเที่ยง (Precision) และช่วง การใช้งาน (Working range) ส่วนความจำเพาะ (Specificity) และความคงทนของวิธี (Robustness) ไม่จำเป็นต้องตรวจสอบ เนื่องจากวิธีที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐานที่ศึกษามาแล้ว

6.1 วัสดุอุปกรณ์

- (1) เตา Muffle furnace อุณหภูมิสูงสุดไม่น้อยกว่า 1,100 °C และเกณฑ์ยอมรับ ± 10 °C
- (2) เครื่องรีดโลหะ
- (3) เครื่องชั่งไฟฟ้า ความละเอียด 5 ตำแหน่ง (0.01 mg)
- (4) Porcelain crucible
- (5) เบ้า Cupel ขนาด 6A
- (6) โลหะทองแดง ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.9% (Au 0.0005%, max.)
- (7) โลหะทองคำ ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.99%
- (8) Lead foil ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.0%
- (9) โลหะเงิน ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.9% (Au 0.0005%, max.)
- (10) กรดไนตริก (chloride 0.0002%, max.)

6.2 วิธีการ

6.2.1 เนื่องจากไม่มีตัวอย่าง วัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM) ห้องปฏิบัติการจึงเตรียมตัวอย่าง QC Sample จำนวน 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง (Au ประมาณ 20%, 50% และ 90% ตามลำดับ) เพื่อใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ

6.2.2 ตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC Sample ทั้ง 3 ความเข้มข้น ก่อนนำไปตรวจสอบความแม่นยำและความเที่ยง โดยแบ่งตัวอย่าง QC sample เป็น 10 ตัวอย่าง ทำการทดสอบตัวอย่าง ละ 2 ซ้ำ วิเคราะห์ความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบมีปัจจัยเดียว (ANOVA : Single Factor) ในโปรแกรมสำเร็จรูป Excel ดูผลการวิเคราะห์ความเป็นเนื้อเดียวกัน ในภาคผนวก ข

6.2.3 การตรวจสอบความแม่นยำ (Accuracy)

(1) ให้เติมสารมาตรฐานโลหะทองคำบริสุทธิ์ 99.99% ที่ทราบปริมาณแน่นอน จำนวนเล็กน้อยลงในตัวอย่าง QC Sample ให้เติมปริมาณน้อย ซึ่งคือ spiked sample และ QC Sample คือ unspiked sample

(2) ทดสอบ spiked sample 10 ซ้ำ ส่วนค่า unspiked sample ให้ใช้ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการตรวจสอบความเที่ยงในข้อ 6.2.4

(3) คำนวณค่าการคืนกลับในรูป % Recovery ของการทดสอบแต่ละซ้ำ จากสูตร

$$\% \text{ Recovery} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_3}$$

โดยที่ C_1 = ความเข้มข้นของ spiked sample
 C_2 = ความเข้มข้นของตัวอย่าง (unspiked sample)
 C_3 = ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่าง

(4) คำนวณค่าเฉลี่ยของ %Recovery จากการทดสอบ 10 ซ้ำ นำไปเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่ยอมรับ (90%-110%)

6.2.4 การตรวจสอบความเที่ยง (Precision)

(1) ให้ทดสอบตัวอย่าง QC Sample โดยแต่ละความเข้มข้นทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ

(2) คำนวณค่า Standard deviation (s) ของแต่ละความเข้มข้น จากสูตร ดังนี้

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

เมื่อ	s	=	Standard deviation
	$\bar{X}$	=	ค่าเฉลี่ยการทดสอบ
	X_i	=	ผลการทดสอบแต่ละซ้ำ
	n	=	จำนวนทดสอบซ้ำ

(3) คำนวณค่า Repeatability limit ของแต่ละความเข้มข้น จากสูตร ดังนี้

$$\begin{aligned}\text{Repeatability limit} &= 2.8 s \\ s &= \text{Standard deviation}\end{aligned}$$

(4) เกณฑ์การยอมรับเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM E 1335-08, method A ค่า Repeatability ในรูป Repeatability limit (ค่าที่แตกต่างกันสูงสุดที่ยอมรับได้จากผล การทดสอบ 2 ครั้ง โดยขยายที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 %) ของห้องปฏิบัติการ ควรมีค่าน้อยกว่าหรือใกล้เคียงกับค่า Reproducibility limit ที่แสดงไว้ในวิธีมาตรฐาน ASTM E 1335-08, method A

6.2.5 การตรวจสอบช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ (Working Range) เมื่อการตรวจสอบความแม่นยำและความเที่ยงที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง ผ่านเกณฑ์ยอมรับ แสดงว่าความเข้มข้นต่ำถึงสูงเป็นช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ (Working Range)

6.2.6 กรณีที่มีเจ้าหน้าที่ทดสอบมากกว่า 1 คน ให้ทำการเปรียบเทียบผลระหว่างบุคลากร โดยให้บุคลากรแต่ละคนทดสอบตัวอย่าง QC Sample อย่างน้อย 1 ตัวอย่าง โดยทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ นำข้อมูลมาเปรียบเทียบระหว่างเจ้าหน้าที่ทดสอบว่ามีค่าความแปรปรวนและค่าเฉลี่ยของข้อมูลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยใช้สถิติทดสอบเอฟ (F-test) และสถิติทดสอบที (t-test)

6.3 ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม

6.3.1 ผลการทดสอบความแม่นยำของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดยวิธีที่ดัดแปลง โดยทำ spiked sample และคำนวณหา %Recovery ในตัวอย่าง QC Sample จำนวน 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง พบว่า %Recovery เท่ากับ 98.89%, 97.30% และ 96.05% ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์ที่ยอมรับ (90%-110%) ดังรายละเอียดในตารางที่ 6.1 แสดงว่าวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสมที่ดัดแปลงมี ค่าความแม่นยำ เป็นที่ยอมรับ ตามหลักวิชาการ

ตารางที่ 6.1 การตรวจสอบความแม่นยำของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดยวิธีที่ดัดแปลง โดยการหา %Recovery

No	ความเข้มข้นต่ำ (Au ~ 20%), %				ความเข้มข้นกลาง (Au ~ 50%), %				ความเข้มข้นสูง (Au ~ 90%), %			
	Unspiked sample	Spiked sample	Au add	% Recovery	Unspiked sample	Spiked sample	Au add	% Recovery	Unspiked sample	Spiked sample	Au add	% Recovery
1	20.72	23.03	2.32	99.57	49.61	54.83	5.12	101.95	89.25	93.36	4.35	94.48
2	20.72	22.77	2.05	100.00	49.61	54.66	4.94	102.23	89.25	93.12	4.12	93.93
3	20.72	22.91	2.22	98.65	49.61	54.72	5.01	102.00	89.25	93.37	4.29	96.04
4	20.72	23.09	2.38	99.58	49.61	54.83	5.09	102.55	89.25	93.52	4.44	96.17
5	20.72	22.65	1.96	98.47	49.61	54.55	5.02	98.41	89.25	93.17	4.03	97.27
6	20.72	22.67	1.99	97.99	49.61	54.27	5.01	93.01	89.25	93.27	4.12	97.57
7	20.72	22.84	2.17	97.70	49.61	53.67	5.09	79.76	89.25	93.25	4.13	96.85
8	20.72	22.85	2.13	100.00	49.61	55.02	5.04	107.34	89.25	93.43	4.41	94.78
9	20.72	22.62	1.91	99.48	49.61	54.14	5.03	90.06	89.25	93.39	4.30	96.28
10	20.72	22.61	1.94	97.42	49.61	54.49	5.10	95.69	89.25	93.35	4.22	97.16
ค่าเฉลี่ย				98.89	97.30				96.05			
เกณฑ์การยอมรับ % Recovery				90-110	90-110				90-110			

6.3.2 ผลการทดสอบความเที่ยง ของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดยวิธีที่ดัดแปลง โดยการทดสอบตัวอย่าง QC Sample จำนวน 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง ความเข้มข้นละ 20 ซ้ำ พบว่าได้ค่า Repeatability limit เท่ากับ 0.035%, 0.040% และ 0.132% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่า Reproducibility limit ของวิธีมาตรฐาน ASTM 1335-08, method A (มีค่าสูงสุดที่ 0.193%) แสดงว่าห้องปฏิบัติการมีความสามารถทำการทดสอบที่ให้ค่าความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่วิธีมาตรฐาน ASTM E 1335-08, method A ดำเนินการได้ รายละเอียดดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีทดสอบหาปริมาณทองคำในตัวอย่างทองคำผสม โดย
การหา Standard Deviation และ Repeatability limit

No.	ความเข้มข้นต่ำ (Au~20%)	ความเข้มข้นกลาง (Au~50%)	ความเข้มข้นสูง (Au~90%)
1	20.72	49.60	89.15
2	20.72	49.60	89.19
3	20.71	49.61	89.20
4	20.71	49.62	89.25
5	20.70	49.60	89.23
6	20.71	49.61	89.26
7	20.72	49.61	89.23
8	20.69	49.60	89.19
9	20.71	49.60	89.24
10	20.71	49.61	89.22
11	20.74	49.60	89.27
12	20.73	49.63	89.28
13	20.70	49.64	89.27
15	20.72	49.59	89.35
15	20.73	49.60	89.26
16	20.71	49.61	89.24
17	20.73	49.59	89.26
18	20.72	49.64	89.23
19	20.72	49.61	89.31
20	20.70	49.62	89.32
Average	20.72	49.61	89.25
Standard Deviation	0.012	0.014	0.047
Repeatability limit	0.035	0.040	0.132
Reproducibility limit ของวิธีมาตรฐาน ASTM 1335-08, method A มีค่าสูงสุดที่ 0.193%			

6.3.3 ขอบข่ายที่ใช้ในการทดสอบทองคำ คือ Au 20.00%-90.00 % โดยห้องปฏิบัติการได้ตรวจสอบความแม่นยำและความเที่ยงจำนวน 3 ความเข้มข้น ที่ใกล้เคียงกับขอบข่ายที่ใช้ในการทดสอบ คือ Au = 20.72%, 49.61% และ 89.25% ซึ่งค่าความแม่นยำและความเที่ยงทั้ง 3 ความเข้มข้น ผ่านเกณฑ์ยอมรับ

6.3.4 การเปรียบเทียบผลระหว่างบุคลากร 2 คน โดยแต่ละคนทดสอบตัวอย่าง QC Sample 1 ตัวอย่าง คนละ 10 ซ้ำ นำข้อมูลไปตรวจสอบด้วยสถิติทดสอบเอฟ (F-test) พบว่ามีค่าความแปรปรวนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และการทดสอบค่าเฉลี่ยด้วยสถิติทดสอบที (t-test) พบว่าของค่าเฉลี่ยของบุคลากรทั้ง 2 คนมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 การเปรียบเทียบผลระหว่างบุคลากร โดยใช้ F-test และ t-test

สิ่งที่ต้องการทราบ			ขั้นตอน	วิธีทำ
บุคลากร 2 คนมีผลการทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม มีค่าความเที่ยง และค่าเฉลี่ย ต่างกันหรือไม่			ตั้งสมมติฐาน	ตั้งสมมติฐานว่า ค่าเฉลี่ยของบุคลากร 2 คน มีค่าเท่ากัน $H_0 : \mu_1 = \mu_2$ $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$
ครั้งที่	บุคคลที่ 1, %	บุคคลที่ 2, %	เลือกสถิติทดสอบ	ใช้ F-test ตรวจสอบความแปรปรวนว่าเท่ากันหรือแตกต่างกัน แล้วจึงใช้ t-test ตรวจสอบค่าเฉลี่ยว่าต่างกันหรือไม่
1	20.74	20.73	คำนวณค่าสถิติทดสอบ	$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ $F = \frac{(0.023)^2}{(0.012)^2} = 3.674$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ในตาราง F แบบสองทาง ค่า $F_{0.05,9,9} = 4.026$ แสดงว่า $F_{cal} < F_{crit}$ ดังนั้น ข้อมูล 2 ชุดมีค่าความแปรปรวนไม่แตกต่างกัน $s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$ $s_p = \sqrt{\frac{(10 - 1)(0.023)^2 + (10 - 1)(0.012)^2}{10 + 10 - 2}}$ $s_p = 0.018$ $t_{cal} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$ $t_{cal} = \frac{20.72 - 20.71}{0.018 \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)}}$ $t_{cal} = 1.242$
2	20.75	20.72		
3	20.70	20.71		
4	20.72	20.71		
5	20.74	20.70		
6	20.68	20.71		
7	20.73	20.72		
8	20.72	20.69		
9	20.72	20.71		
10	20.69	20.70		
ค่าเฉลี่ย	20.72	20.71		
S	0.023	0.012		
			เลือกระดับนัยสำคัญ	$\alpha = 0.05$ หรือระดับความเชื่อมั่นที่ 95%
			กำหนดขอบเขตวิกฤต	ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ในตารางที่แบบสองทาง $t_{0.05,18} = 2.101$
			สรุปผลการทดสอบ	$t_{cal} < t_{crit}$ บุคลากรทั้ง 2 คน มีผลการทดสอบค่าเฉลี่ยที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

6.4 สรุปผลการดำเนินการกรณีศึกษา

การดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม ด้วยวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีของ ASTM E 1335-08, method A โดยใช้แนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ที่กำหนดไว้ในตารางที่ 5.5 รูปแบบที่ 3 คือ ธาตุที่ทดสอบมีความเข้มข้นสูง ซึ่งต้องตรวจสอบความแม่นยำ (Accuracy) ความเที่ยง (Precision) และช่วงการใช้งาน (Working range) ส่วนความจำเพาะ (Specificity) และความคงทนของวิธี (Robustness) ไม่จำเป็นต้องตรวจสอบ เนื่องจากวิธีที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐานที่ศึกษามาแล้ว ได้ผลการตรวจสอบดังนี้

6.4.1 ความแม่นยำ (accuracy) อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับตามหลักวิชาการ โดยพิจารณาจากค่าการคืนกลับ (%Recovery) ผลการตรวจสอบอยู่ในช่วง 96.05%–98.89% ซึ่งผ่านเกณฑ์ยอมรับที่กำหนดไว้คือ 90%–110%

6.4.2 ความเที่ยง (Precision) ทำในรูป Repeatability limit โดยมีค่าน้อยกว่า Reproducibility limit ของวิธีมาตรฐาน ASTM 1335-08, method A ทั้ง 3 ความเข้มข้น แสดงว่าห้องปฏิบัติการมีความสามารถทำการทดสอบที่ให้ค่าความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่วิธีมาตรฐาน ASTM E 1335-08, method A ดำเนินการได้

6.4.3 ขอบข่ายที่ใช้ในการทดสอบทองคำ คือ ช่วงความเข้มข้นต่ำจนถึงสูงที่ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงผ่านเกณฑ์ยอมรับ คือ Au 20.00%–90.00%

6.4.4 การเปรียบเทียบระหว่างบุคลากรโดยใช้สถิติทดสอบ F-test เพื่อตรวจสอบความเที่ยง และ t-test เพื่อตรวจสอบค่ากลาง พบว่าบุคลากรทั้ง 2 คน มีผลการทดสอบไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งการเปรียบเทียบระหว่างบุคลากรด้วยวิธีทางสถิติเป็นที่ยอมรับในวงการวิชาการ

6.4.5 จากผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม ที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน ASTM E 1335-08, method A สรุปได้ว่า วิธีทดสอบดังกล่าวเป็นวิธีที่เหมาะสมสามารถนำไปใช้ทดสอบ ทองคำในโลหะทองคำผสม ของห้องปฏิบัติการทดสอบสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ได้

จากกรณีศึกษาดังกล่าว จะเห็นได้ว่า แนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ที่กำหนดไว้ในตารางที่ 5.5 สามารถประยุกต์ใช้กับงานทดสอบของสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ได้เป็นอย่างดี เป็นไปตามหลักการทางวิชาการ ซึ่งใช้เป็นหลักฐานแสดงถึงคุณภาพและระดับความเชื่อถือของผลการทดสอบ

บทที่ 7

สรุปและวิจารณ์

7.1 บทสรุปและวิจารณ์

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ทดสอบ ถือเป็นกระบวนการหนึ่งของการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการทดสอบ ที่ห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องดำเนินการ ซึ่งเป็น หนึ่งในข้อกำหนดทั่วไปว่าด้วยความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบและห้องปฏิบัติ การสอบเทียบ มอก . 17025- 2548 (ISO/IEC 17025-2005) ข้อที่ 5.4.5 ซึ่งห้องปฏิบัติการต้องดำเนินการ เมื่อห้องปฏิบัติการใช้วิธีทดสอบที่ไม่เป็นมาตรฐาน วิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนาหรือออกแบบขึ้นเอง วิธีมาตรฐานที่ใช้ นอกขอบข่ายที่กำหนดไว้ การขยายและดัดแปลงวิธีมาตรฐาน ทั้งนี้เพื่อยืนยันว่าวิธีนั้นเหมาะสมกับการใช้งานตามที่ตั้งใจไว้

ห้องปฏิบัติการทดสอบสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ตระหนักถึงความสำคัญของการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ จึง ได้รวบรวมเอกสารที่เกี่ยวกับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ทดสอบ จากมาตรฐานต่างๆ ทั้งสถาบันมาตรฐานระดับชาติ ระดับภูมิภาค และระหว่างประเทศ เช่น สถาบันมาตรวิทยาแห่งประเทศไทย สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ EURACHEM, AOAC, NATA ตั้งแต่นิยามศัพท์ที่เกี่ยวข้อง เกณฑ์การพิจารณาเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่จำเป็นต้องตรวจสอบ ขั้นตอนการดำเนินการและวิธีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีใน แต่ละคุณลักษณะเฉพาะ พร้อมเกณฑ์ยอมรับและการประเมินผล ด้วยหลักการทางสถิติ พบว่าคุณลักษณะเฉพาะที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี เพื่อแสดงคุณภาพและระดับความน่าเชื่อถือของผลการทดสอบ ได้ แก่ การตรวจสอบ ความเที่ยง (Precision) ความแม่นยำ (Accuracy) ขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection ; LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation ; LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความจำเพาะ (Selective/Specificity) สภาพไว (Sensitivity) ช่วงการใช้งาน (Work Range) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linearity) ความคงทนของวิธี (Ruggedness & Robustness) ซึ่งวิธีทดสอบแต่ละวิธี ไม่จำเป็นต้องตรวจสอบทุกคุณลักษณะเฉพาะ ขึ้นอยู่กับประเภทหรือลักษณะของวิธีทดสอบ

จากการ วิเคราะห์ ข้อมูลการปฏิบัติงานจริงขอ ห้องปฏิบัติการ ทดสอบ ในกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ พบว่าประเภทของการทดสอบจำแนก ออกเป็น 4 รูปแบบ ตามปริมาณธาตุที่ต้องการทดสอบ คือ

- รูปแบบที่ 1 การทดสอบธาตุความเข้มข้นต่ำมาก ๆ อาจมีหรือไม่มีธาตุนั้นในตัวอย่าง (Limit Test)
- รูปแบบที่ 2 การทดสอบธาตุที่ความเข้มข้นต่ำ (Quantify an analyte at low concentration)

- รูปแบบที่ 3 การทดสอบธาตุที่ความเข้มข้นสูง (Quantify an analyte at high concentration)
- รูปแบบที่ 4 การทดสอบธาตุที่กำหนดช่วงความเข้มข้น (Quantify an analyte at interval concentration)

นำข้อมูลที่จำแนก ไปเปรียบเทียบกับ เกณฑ์การพิจารณาคัดเลือกคุณลักษณะเฉพาะที่ จำเป็นต้องตรวจสอบจากมาตรฐานที่รวบรวมมา ทำให้สามารถเสนอแนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะ ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทั้ง 4 รูปแบบ ดังแสดงใน ตารางที่ 5.5 ซึ่งสรุปได้ว่า การทดสอบรูปแบบที่ 1 (Limit test) ให้ตรวจสอบ LOD, LOQ และความจำเพาะตามความจำเป็น ส่วน การทดสอบอีก 3 รูปแบบ ต้องตรวจสอบ ความเที่ยง ความแม่นยำ ช่วง การใช้งาน ส่วน ความจำเพาะและความคงทนของวิธีตรวจสอบตามความจำเป็น ทั้งนี้ในกรณีการทดสอบรูปแบบที่ 2 ความเข้มข้นต่ำ ให้ตรวจสอบ LOQ ด้วย และ กรณีการทดสอบรูปแบบที่ 4 ถ้าช่วงการใช้งานอยู่ใกล้ค่า LOQ ก็ต้องตรวจสอบค่า LOQ ด้วยเช่นกัน

เมื่อนำแนวทางการเลือกคุณลักษณะเฉพาะในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่กำหนด มาทดลองเป็นกรณีศึกษา ในการ ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสม ซึ่งเป็น วิธีที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน ASTM E1335-08, Method A พบว่าวิธีทดสอบทองคำในโลหะทองคำผสมที่ดัดแปลง เป็นวิธีทดสอบรูปแบบที่ 3 ความเข้มข้นสูง ซึ่งต้องตรวจสอบความแม่นยำ ความเที่ยง และช่วงการใช้งาน ส่วนความจำเพาะและความคงทนของวิธีพิจารณาแล้วเห็นว่าไม่จำเป็นต้องตรวจสอบ เนื่องจากวิธีที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐานที่ศึกษามาแล้ว ผลการตรวจสอบ พบว่ามีความแม่นยำผ่านเกณฑ์ยอมรับ ให้ค่าการคืนกลับ (%Recovery) อยู่ในช่วง 96.05%–98.89% ความเที่ยงไม่แตกต่างกับวิธีมาตรฐาน ASTM E1335-08 Method A ให้ค่า Repeatability limit อยู่ในช่วง 0.035%–0.132% ซึ่งต่ำกว่าค่า Reproducibility limit ของวิธีมาตรฐาน ASTM 1335-08, Method A (มีค่าสูงสุดที่ 0.193%) และมี ช่วงการใช้งานที่ ทองคำ 20.00%–90.00%

สรุปได้ว่าแนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี ของห้องปฏิบัติการ ทดสอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ สามารถประยุกต์ใช้กับการปฏิบัติงานจริงได้ ซึ่งเป็นการยกระดับคุณภาพ และสร้างความน่าเชื่อถือแก่ผลการทดสอบ

7.2 ข้อเสนอแนะ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ทดสอบถือเป็นสิ่งสำคัญ ที่ห้องปฏิบัติ การทดสอบทุก แห่งไม่อาจมองข้าม ถึงแม้ว่าจะต้องใช้เวลาและงบประมาณในการดำเนินการอยู่บ้าง แต่ผลลัพธ์ที่ได้ มีความคุ้มค่า เพราะไม่เพียงแต่สร้างความน่าเชื่อถือให้แก่ผลการทดสอบ และความพึงพอใจของลูกค้า เท่านั้น ห้องปฏิบัติการเองก็มีความเชื่อมั่นในผลการทดสอบของตนเองและสามารถแสดงหลักฐานที่เป็น รูปธรรมได้อย่างชัดเจน

เอกสารอ้างอิง

- กรมวิทยาศาสตร์บริการ , 2550, แนวทางการจัดทำความใช้ได้ของวิธี (Guidelines on Validation Of Measurement) : คณะกรรมการด้านวิชาการของกรมวิทยาศาสตร์บริการ, 33 หน้า
- กรมวิทยาศาสตร์บริการ , 2551, สถิติสำหรับงานวิเคราะห์ทดสอบและวิจัย (อบรมผ่านเครือข่าย อินเทอร์เน็ต) ระหว่างวันที่ 1 เมษายน ถึง 30 มิถุนายน 2551 : กรมวิทยาศาสตร์บริการ.
- กัลยา วาณิชบัญชา, 2540, หลักสถิติ, พิมพ์ครั้งที่ 5, ภาควิชาสถิติ คณะพาณิชยศาสตร์และการบัญชี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย : กรุงเทพฯ, โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 398 หน้า.
- ทิพวรรณ นิ่งน้อย และวันทนีย์ ขำเลิศ , 2552, การตรวจความใช้ได้ของวิธี ในเอกสารประกอบการฝึกอบรมหลักสูตรการตรวจความใช้ได้ของวิธี ระหว่างวันที่ 23-27 มีนาคม 2552 : กรมวิทยาศาสตร์บริการ.
- สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ , 2553, ความหมายของการสอบกลับได้ : เข้าถึงทางอินเทอร์เน็ต : <http://www.nimt.or.th/knowledge/Default.html>, วันที่อ้างอิง กุมภาพันธ์ 2553.
- ยุทธ ไกยวรรณ, 2553, หลักสถิติวิจัยและการใช้โปรแกรม SPSS : กรุงเทพฯ, สำนักพิมพ์แห่ง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 563 หน้า.
- American Society for Testing and Materials, 2009, Standard Test Methods for Determination of Zinc in Zinc Ores and Concentrates by Complexometric Titration : Annual Book of ASTM Standard, E 945-07, v.03.05, p 619-622.
- American Society for Testing and Materials, 2010, Standard Test Methods for Determination of Gold in Bullion by Fire Assay Cupellation Analysis, Test method A and B : Annual Book of ASTM Standard, E 1335-08, v.03.05, p 686-691.
- AOAC International, 2002, Requirements for Single Laboratory Validation of Chemical Method, Available from internet : http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf, cited Jan. 2009, 38 p.
- EURACHEM Guide, 1998, The Fitness for Purpose of Analytical Methods ; A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1st ed., Available from internet : <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>, cited Jan. 2012, 61p.
- EURACHEM/CITAC Guide CG4, 2000, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed., Available from internet : <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>, cited Feb. 2010, 120p.
- EURACHEM/CITAC Guide, 2003, Traceability in Chemical Measurement; A guide to achieving Available from internet : http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/EC_Trace_2003.pdf, cited Feb. 2012, 37p.

- EURACHEM/CITAC Guide, 2007, Use of uncertainty information in compliance assessment, 1st ed., Available from internet : <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>, cited Mar. 2010, 15p.
- International Organization for Standardization, 2005, General requirement for the competence of testing and calibration laboratories, ISO/IEC 17025 : International Organization for Standardization, 30 p.
- International Organization for Standardization, 1991, Shewhart control charts (first edition), ISO 8258 : International Organization for Standardization, 29 p.
- NATA Technical Note 17, 2009, Guideline for the validation of chemical test methods : Australia, National Association of Testing Authorities, 11p.

ภาคผนวก ก

ตารางทางสถิติ

ตารางที่ ก-1	Critical values for the Dixon test of outliers
ตารางที่ ก-2	Critical values for the Grubbs test (one tailed)
ตารางที่ ก-3	Critical values for the Grubbs test (two tailed)
ตารางที่ ก-4	Values for Use in the Yonden Test to Identify Consistent Outlying Performance Approximate 5% Two-tail Limit for Ranking Scores
ตารางที่ ก-5	Values for Use in the Cochran Test for Extreme Values for Variance (Five percent risk of wrong decision)
ตารางที่ ก-6	Critical values of F for a one-tailed test ($P=0.05$)
ตารางที่ ก-7	Critical values of F for a two-tailed test ($P=0.05$)
ตารางที่ ก-8	ตารางการแจกแจง t (t -Distribution)
ตารางที่ ก-9	Factor for Control Chart

ตารางที่ ก-1 Critical values for the Dixon test of outliers

Test Statistic	N	Level of significance α						
		0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005
$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	3	0.684	0.781	0.886	0.941	0.976	0.988	0.994
	4	0.471	0.560	0.679	0.765	0.846	0.889	0.926
	5	0.373	0.451	0.557	0.642	0.729	0.780	0.821
	6	0.318	0.386	0.482	0.560	0.644	0.698	0.740
	7	0.281	0.344	0.434	0.507	0.596	0.637	0.680
$r_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	8	0.318	0.385	0.479	0.554	0.631	0.683	0.725
	9	0.288	0.352	0.441	0.512	0.587	0.635	0.677
	10	0.265	0.325	0.409	0.477	0.551	0.597	0.639
$r_{21} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	11	0.391	0.442	0.517	0.576	0.638	0.679	0.713
	12	0.370	0.419	0.490	0.546	0.605	0.642	0.675
	13	0.351	0.399	0.467	0.521	0.578	0.615	0.649
$r_{22} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	14	0.370	0.421	0.492	0.546	0.602	0.641	0.674
	15	0.353	0.402	0.472	0.525	0.579	0.616	0.647
	16	0.338	0.386	0.454	0.507	0.559	0.595	0.624
	17	0.325	0.373	0.438	0.490	0.542	0.577	0.605
	18	0.314	0.361	0.424	0.475	0.527	0.561	0.589
	19	0.304	0.350	0.412	0.462	0.514	0.547	0.575
	20	0.295	0.340	0.401	0.450	0.502	0.535	0.562
	21	0.287	0.331	0.391	0.440	0.491	0.524	0.551
	22	0.280	0.323	0.382	0.430	0.481	0.514	0.541
	23	0.274	0.316	0.374	0.421	0.472	0.505	0.532
	24	0.268	0.310	0.367	0.413	0.464	0.497	0.524
	25	0.262	0.304	0.360	0.406	0.457	0.489	0.516

ตารางที่ ก-2 Critical values for the Grubbs test (one tailed)

Number of Data Points	Risk of False Rejection				
	0.1%	0.5%	1%	5%	10%
3	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	1.496	1.496	1.492	1.463	1.425
5	1.780	1.764	1.749	1.672	1.602
6	2.011	1.973	1.944	1.822	1.729
7	2.201	2.139	2.097	1.938	1.828
8	2.358	2.274	2.221	2.032	1.909
9	2.492	2.387	2.323	2.110	1.977
10	2.606	2.482	2.410	2.176	2.036
15	2.997	2.806	2.705	2.409	2.247
20	3.230	3.001	2.884	2.557	2.385
25	3.389	3.135	3.009	2.663	2.486
50	3.789	3.483	3.336	2.956	2.768
100	4.084	3.754	3.600	3.207	3.017

ตารางที่ ก-3 Critical values for the Grubbs test (two tailed)

p	one largest or one smallest		two largest or two smallest	
	upper 1%	Upper 5%	Lower 1%	Lower 5%
3	1.155	1.155	-	-
4	1.496	1.481	0.000 0	0.000 2
5	1.764	1.715	0.001 8	0.009 0
6	1.973	1.887	0.011 6	0.034 9
7	2.139	2.020	0.030 8	0.070 8
8	2.274	2.126	0.056 3	0.110 1
9	2.387	2.215	0.085 1	0.149 2
10	2.482	2.290	0.115 0	0.186 4
11	2.564	2.355	0.144 8	0.221 3
12	2.636	2.412	0.173 8	0.253 7
13	2.699	2.462	0.201 6	0.283 6
14	2.755	2.507	0.288 0	0.311 2
15	2.806	2.549	0.253 0	0.336 7
16	2.852	2.585	0.276 7	0.360 3
17	2.894	2.620	0.299 0	0.382 2
18	2.932	2.651	0.320 0	0.402 5
19	2.968	2.681	0.339 8	0.421 4
20	3.001	2.709	0.358 5	0.439 1
21	3.031	2.733	0.376 1	0.455 6
22	3.060	2.758	0.392 7	0.471 1
23	3.087	2.781	0.408 5	0.485 7
24	3.112	2.802	0.423 4	0.499 4
25	3.135	2.822	0.437 6	0.512 3
26	3.157	2.841	0.451 0	0.524 5
27	3.178	2.859	0.463 8	0.536 0
28	3.199	2.876	0.475 9	0.547 0
29	3.218	2.893	0.487 5	0.557 4
30	3.236	2.908	0.498 5	0.567 2
31	3.253	2.924	0.509 1	0.576 6
32	3.270	2.938	0.519 2	0.585 6
33	3.286	2.952	0.528 8	0.594 1
34	3.301	2.965	0.538 1	0.602 3
35	3.316	2.979	0.546 9	0.610 1
36	3.330	2.991	0.555 4	0.617 5
37	3.343	3.003	0.563 6	0.624 7
38	3.356	3.014	0.571 4	0.631 6
39	3.369	3.025	0.578 9	0.638 2
40	3.381	3.036	0.586 2	0.644 5

P คือจำนวนห้องปฏิบัติการ

ตารางที่ ก-4 Values for Use in the Yonden Test to Identify Consistent Outlying
Performance Approximate 5% Two-tail Limit for Ranking Scores

Number of	Number of Materials												
Participants	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3		4	5	7	8	10	12	13	15	17	19	20	22
		12	15	17	20	22	24	27	20	31	33	36	38
4		4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
		16	19	22	25	28	31	34	37	40	43	46	49
5		5	7	9	11	13	16	18	21	23	26	28	31
		19	23	27	31	35	38	42	45	49	52	56	59
6	3	5	7	10	12	15	18	21	23	26	29	32	35
	18	23	28	32	37	41	45	49	54	58	62	66	70
7	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	32	36	39
	21	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72	76	81
8	3	6	9	12	15	18	22	25	29	32	36	39	43
	24	30	36	42	48	54	59	65	70	76	81	87	92
9	3	6	9	13	16	20	24	27	31	35	39	43	47
	27	34	41	47	54	60	66	73	79	85	91	97	103
10	4	7	10	14	17	21	26	30	34	38	43	47	51
	29	37	45	52	60	67	73	80	87	94	100	107	114
11	4	7	11	15	19	23	27	32	36	41	46	51	55
	32	41	49	57	65	73	81	88	96	103	110	117	125
12	4	7	11	15	20	24	29	34	39	44	49	54	59
	35	45	54	63	71	80	88	96	104	112	120	128	136
13	4	8	12	16	21	26	31	36	42	47	52	58	63
	38	48	58	68	77	86	95	104	112	121	130	138	147
14	4	8	12	17	22	27	33	38	44	50	56	61	67
	41	52	63	73	83	93	102	112	121	130	139	149	158
15	4	8	13	18	23	29	35	41	47	53	59	65	71
	44	56	67	78	89	99	109	119	129	139	149	159	169

ตารางที่ ก-5 Values for Use in the Cochran Test for Extreme Values for Variance
(Five percent risk of wrong decision)

Number of Variances Compared	Number of Replicate Values Used to Compute Each Variance							
	2	3	4	5	6	7	10	∞
2	.9985	.9750	.9392	.9057	.8772	.8534	.8010	.5000
3	.9969	.8709	.7977	.7457	.7071	.6771	.6167	.333
4	.9065	.7679	.6841	.6287	.5895	.5598	.5017	.2500
5	.8412	.6838	.5981	.5441	.5065	.4783	.4214	.2000
6	.7808	.6161	.5321	.4803	.4447	.4184	.3682	.1667
7	.7271	.5612	.4800	.4307	.3974	.3726	.3259	.1429
10	.6020	.4450	.3733	.3311	.3029	.2823	.2439	.1000
20	.3894	.2750	.2205	.1921	.1735	.1602	.1357	.0500
30	.2929	.1980	.1593	.1377	.1237	.1137	.0958	.0333
40	.2370	.1576	.1259	.1082	.0968	.0887	.0745	.0250
60	.1737	.1131	.0895	.0765	.0682	.0623	.0520	.0167

ตารางที่ ก-6 Critical values of F for a one-tailed test ($P=0.05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

v_1 = number of degrees of freedom of the numerator and v_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

ตารางที่ ก-7 Critical values of F for a two-tailed test ($P=0.05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

v_1 = number of degrees of freedom of the numerator and v_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

ตารางที่ ก-8 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution)

df	0.1	0.05	0.025	0.02	0.015	0.01	0.005	0.0025	0.0005	One-tail
	0.2	0.1	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.001	Two-tail
1	3.0777	6.3137	12.7062	15.8945	21.2051	31.8210	63.6559	127.3211	636.5776	
2	1.8856	2.9200	4.3027	4.8487	5.6428	6.9645	9.9250	14.0892	31.5998	
3	1.6377	2.3534	3.1824	3.4819	3.8961	4.5407	5.8408	7.4532	12.9244	
4	1.5332	2.1318	2.7765	2.9985	3.2976	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101	
5	1.4759	2.0150	2.5706	2.7565	3.0029	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685	
6	1.4398	1.9432	2.4469	2.6122	2.8289	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587	
7	1.4149	1.8946	2.3646	2.5168	2.7146	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081	
8	1.3968	1.8595	2.3060	2.4490	2.6338	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414	
9	1.3830	1.8331	2.2622	2.3984	2.5738	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809	
10	1.3722	1.8125	2.2281	2.3593	2.5275	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868	
11	1.3634	1.7959	2.2010	2.3281	2.4907	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369	
12	1.3562	1.7823	2.1788	2.3027	2.4607	2.6810	3.0545	3.4284	4.3178	
13	1.3502	1.7709	2.1604	2.2816	2.4358	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209	
14	1.3450	1.7613	2.1448	2.2638	2.4149	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403	
15	1.3406	1.7531	2.1315	2.2485	2.3970	2.6025	2.9467	3.2860	4.0728	
16	1.3368	1.7459	2.1199	2.2354	2.3815	2.5835	2.9208	3.2520	4.0149	
17	1.3334	1.7396	2.1098	2.2238	2.3681	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651	
18	1.3304	1.7341	2.1009	2.2137	2.3562	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217	
19	1.3277	1.7291	2.0930	2.2047	2.3457	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833	
20	1.3253	1.7247	2.0860	2.1967	2.3362	2.5280	2.8453	3.1534	3.8496	
21	1.3232	1.7207	2.0796	2.1894	2.3278	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193	
22	1.3212	1.7171	2.0739	2.1829	2.3202	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922	
23	1.3195	1.7139	2.0687	2.1770	2.3132	2.4999	2.8073	3.1040	3.7676	
24	1.3178	1.7109	2.0639	2.1715	2.3069	2.4922	2.7970	3.0905	3.7454	
25	1.3163	1.7081	2.0595	2.1666	2.3011	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251	
26	1.3150	1.7056	2.0555	2.1620	2.2958	2.4786	2.7787	3.0669	3.7067	
27	1.3137	1.7033	2.0518	2.1578	2.2909	2.4727	2.7707	3.0565	3.6895	
28	1.3125	1.7011	2.0484	2.1539	2.2864	2.4671	2.7633	3.0470	3.6739	
29	1.3114	1.6991	2.0452	2.1503	2.2822	2.4620	2.7564	3.0380	3.6595	
30	1.3104	1.6973	2.0423	2.1470	2.2783	2.4573	2.7500	3.0298	3.6460	
31	1.3095	1.6955	2.0395	2.1438	2.2746	2.4528	2.7440	3.0221	3.6335	
32	1.3086	1.6939	2.0369	2.1409	2.2712	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218	
33	1.3077	1.6924	2.0345	2.1382	2.2680	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109	
34	1.3070	1.6909	2.0322	2.1356	2.2650	2.4411	2.7284	3.0020	3.6007	
35	1.3062	1.6896	2.0301	2.1332	2.2622	2.4377	2.7238	2.9961	3.5911	

ตารางที่ ก-8 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution) ต่อ

df	0.1	0.05	0.025	0.02	0.015	0.01	0.005	0.0025	0.0005	One-tail
	0.2	0.1	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.001	Two-tail
36	1.3055	1.6883	2.0281	2.1309	2.2595	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821	
37	1.3049	1.6871	2.0262	2.1287	2.2570	2.4314	2.7154	2.9853	3.5737	
38	1.3042	1.6860	2.0244	2.1267	2.2546	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657	
39	1.3036	1.6849	2.0227	2.1247	2.2524	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581	
40	1.3031	1.6839	2.0211	2.1229	2.2503	2.4233	2.7045	2.9712	3.5510	
41	1.3025	1.6829	2.0195	2.1212	2.2483	2.4208	2.7012	2.9670	3.5443	
42	1.3020	1.6820	2.0181	2.1195	2.2463	2.4185	2.6981	2.9630	3.5377	
43	1.3016	1.6811	2.0167	2.1179	2.2445	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316	
44	1.3011	1.6802	2.0154	2.1164	2.2428	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258	
45	1.3007	1.6794	2.0141	2.1150	2.2411	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203	
46	1.3002	1.6787	2.0129	2.1136	2.2395	2.4102	2.6870	2.9488	3.5149	
47	1.2998	1.6779	2.0117	2.1123	2.2380	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099	
48	1.2994	1.6772	2.0106	2.1111	2.2365	2.4066	2.6822	2.9426	3.5050	
49	1.2991	1.6766	2.0096	2.1099	2.2351	2.4049	2.6800	2.9397	3.5005	
50	1.2987	1.6759	2.0086	2.1087	2.2338	2.4033	2.6778	2.9370	3.4960	
51	1.2984	1.6753	2.0076	2.1076	2.2325	2.4017	2.6757	2.9343	3.4917	
52	1.2980	1.6747	2.0066	2.1066	2.2313	2.4002	2.6737	2.9318	3.4877	
53	1.2977	1.6741	2.0057	2.1055	2.2301	2.3988	2.6718	2.9293	3.4837	
54	1.2974	1.6736	2.0049	2.1046	2.2289	2.3974	2.6700	2.9270	3.4799	
55	1.2971	1.6730	2.0040	2.1036	2.2279	2.3961	2.6682	2.9247	3.4765	
56	1.2969	1.6725	2.0032	2.1027	2.2268	2.3948	2.6665	2.9225	3.4730	
57	1.2966	1.6720	2.0025	2.1018	2.2258	2.3936	2.6649	2.9204	3.4695	
58	1.2963	1.6716	2.0017	2.1010	2.2248	2.3924	2.6633	2.9184	3.4663	
59	1.2961	1.6711	2.0010	2.1002	2.2238	2.3912	2.6618	2.9164	3.4632	
60	1.2958	1.6706	2.0003	2.0994	2.2229	2.3901	2.6603	2.9146	3.4602	
61	1.2956	1.6702	1.9996	2.0986	2.2220	2.3890	2.6589	2.9127	3.4572	
62	1.2954	1.6698	1.9990	2.0979	2.2212	2.3880	2.6575	2.9110	3.4545	
63	1.2951	1.6694	1.9983	2.0971	2.2203	2.3870	2.6561	2.9093	3.4517	
64	1.2949	1.6690	1.9977	2.0965	2.2195	2.3860	2.6549	2.9076	3.4491	
65	1.2947	1.6686	1.9971	2.0958	2.2188	2.3851	2.6536	2.9060	3.4466	
66	1.2945	1.6683	1.9966	2.0951	2.2180	2.3842	2.6524	2.9045	3.4441	
67	1.2943	1.6679	1.9960	2.0945	2.2173	2.3833	2.6512	2.9030	3.4418	
68	1.2941	1.6676	1.9955	2.0939	2.2166	2.3824	2.6501	2.9015	3.4395	
69	1.2939	1.6672	1.9949	2.0933	2.2159	2.3816	2.6490	2.9001	3.4372	
70	1.2938	1.6669	1.9944	2.0927	2.2152	2.3808	2.6479	2.8987	3.4350	

ตารางที่ ก-8 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution) ต่อ

df	0.1	0.05	0.025	0.02	0.015	0.01	0.005	0.0025	0.0005	One-tail
	0.2	0.1	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.001	Two-tail
71	1.2936	1.6666	1.9939	2.0922	2.2146	2.3800	2.6469	2.8974	3.4329	
72	1.2934	1.6663	1.9935	2.0916	2.2139	2.3793	2.6458	2.8961	3.4308	
73	1.2933	1.6660	1.9930	2.0911	2.2133	2.3785	2.6449	2.8948	3.4289	
74	1.2931	1.6657	1.9925	2.0906	2.2127	2.3778	2.6439	2.8936	3.4270	
75	1.2929	1.6654	1.9921	2.0901	2.2122	2.3771	2.6430	2.8924	3.4249	
76	1.2928	1.6652	1.9917	2.0896	2.2116	2.3764	2.6421	2.8913	3.4232	
77	1.2926	1.6649	1.9913	2.0891	2.2110	2.3758	2.6412	2.8902	3.4214	
78	1.2925	1.6646	1.9908	2.0887	2.2105	2.3751	2.6403	2.8891	3.4197	
79	1.2924	1.6644	1.9905	2.0882	2.2100	2.3745	2.6395	2.8880	3.4180	
80	1.2922	1.6641	1.9901	2.0878	2.2095	2.3739	2.6387	2.8870	3.4164	
81	1.2921	1.6639	1.9897	2.0873	2.2090	2.3733	2.6379	2.8860	3.4148	
82	1.2920	1.6636	1.9893	2.0869	2.2085	2.3727	2.6371	2.8850	3.4132	
83	1.2918	1.6634	1.9890	2.0865	2.2080	2.3721	2.6364	2.8840	3.4116	
84	1.2917	1.6632	1.9886	2.0861	2.2076	2.3716	2.6356	2.8831	3.4101	
85	1.2916	1.6630	1.9883	2.0857	2.2071	2.3710	2.6349	2.8822	3.4086	
86	1.2915	1.6628	1.9879	2.0854	2.2067	2.3705	2.6342	2.8813	3.4073	
87	1.2914	1.6626	1.9876	2.0850	2.2063	2.3700	2.6335	2.8804	3.4059	
88	1.2912	1.6624	1.9873	2.0846	2.2058	2.3695	2.6329	2.8795	3.4046	
89	1.2911	1.6622	1.9870	2.0843	2.2054	2.3690	2.6322	2.8787	3.4033	
90	1.2910	1.6620	1.9867	2.0839	2.2050	2.3685	2.6316	2.8779	3.4019	
91	1.2909	1.6618	1.9864	2.0836	2.2047	2.3680	2.6309	2.8771	3.4006	
92	1.2908	1.6616	1.9861	2.0833	2.2043	2.3676	2.6303	2.8763	3.3995	
93	1.2907	1.6614	1.9858	2.0830	2.2039	2.3671	2.6297	2.8755	3.3982	
94	1.2906	1.6612	1.9855	2.0826	2.2035	2.3667	2.6291	2.8748	3.3970	
95	1.2905	1.6611	1.9852	2.0823	2.2032	2.3662	2.6286	2.8741	3.3958	
96	1.2904	1.6609	1.9850	2.0820	2.2028	2.3658	2.6280	2.8733	3.3948	
97	1.2903	1.6607	1.9847	2.0817	2.2025	2.3654	2.6275	2.8727	3.3937	
98	1.2903	1.6606	1.9845	2.0814	2.2022	2.3650	2.6269	2.8720	3.3926	
99	1.2902	1.6604	1.9842	2.0812	2.2018	2.3646	2.6264	2.8713	3.3915	
100	1.2901	1.6602	1.9840	2.0809	2.2015	2.3642	2.6259	2.8707	3.3905	
105	1.2897	1.6595	1.9828	2.0796	2.2000	2.3624	2.6235	2.8676	3.3856	
110	1.2893	1.6588	1.9818	2.0784	2.1986	2.3607	2.6213	2.8648	3.3811	
115	1.2890	1.6582	1.9808	2.0773	2.1973	2.3592	2.6193	2.8622	3.3772	
120	1.2886	1.6576	1.9799	2.0763	2.1962	2.3578	2.6174	2.8599	3.3734	
125	1.2884	1.6571	1.9791	2.0754	2.1951	2.3566	2.6157	2.8577	3.3701	
130	1.2881	1.6567	1.9784	2.0746	2.1942	2.3554	2.6142	2.8557	3.3670	

ตารางที่ ก-8 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution) ต่อ

df	0.1	0.05	0.025	0.02	0.015	0.01	0.005	0.0025	0.0005	One-tail
	0.2	0.1	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.001	Two-tail
140	1.2876	1.6558	1.9771	2.0731	2.1924	2.3533	2.6114	2.8522	3.3613	
150	1.2872	1.6551	1.9759	2.0718	2.1909	2.3515	2.6090	2.8492	3.3565	
160	1.2869	1.6544	1.9749	2.0706	2.1896	2.3499	2.6069	2.8465	3.3523	
170	1.2866	1.6539	1.9740	2.0696	2.1885	2.3485	2.6051	2.8441	3.3487	
180	1.2863	1.6534	1.9732	2.0687	2.1874	2.3472	2.6034	2.8421	3.3453	
190	1.2860	1.6529	1.9725	2.0679	2.1865	2.3461	2.6020	2.8402	3.3424	
200	1.2858	1.6525	1.9719	2.0672	2.1857	2.3451	2.6006	2.8385	3.3398	
250	1.2849	1.6510	1.9695	2.0645	2.1826	2.3414	2.5956	2.8322	3.3299	
300	1.2844	1.6499	1.9679	2.0627	2.1805	2.3388	2.5923	2.8279	3.3232	
350	1.2840	1.6492	1.9668	2.0614	2.1790	2.3370	2.5899	2.8249	3.3186	
400	1.2837	1.6487	1.9659	2.0605	2.1779	2.3357	2.5882	2.8227	3.3151	
500	1.2832	1.6479	1.9647	2.0591	2.1763	2.3338	2.5857	2.8195	3.3101	
600	1.2830	1.6474	1.9639	2.0582	2.1753	2.3326	2.5841	2.8175	3.3068	
700	1.2828	1.6470	1.9634	2.0576	2.1745	2.3317	2.5829	2.8160	3.3044	
800	1.2826	1.6468	1.9629	2.0571	2.1740	2.3310	2.5820	2.8148	3.3027	
900	1.2825	1.6465	1.9626	2.0567	2.1735	2.3305	2.5813	2.8140	3.3014	
1000	1.2824	1.6464	1.9623	2.0564	2.1732	2.3301	2.5807	2.8133	3.3002	
1500	1.2821	1.6459	1.9615	2.0555	2.1722	2.3288	2.5791	2.8112	3.2970	
2000	1.2820	1.6456	1.9612	2.0551	2.1716	2.3282	2.5783	2.8102	3.2954	
3000	1.2818	1.6454	1.9608	2.0546	2.1711	2.3276	2.5775	2.8091	3.2938	
4000	1.2818	1.6452	1.9606	2.0544	2.1709	2.3273	2.5771	2.8086	3.2930	
5000	1.2817	1.6452	1.9604	2.0543	2.1707	2.3271	2.5768	2.8083	3.2925	
10000	1.2816	1.6450	1.9602	2.0540	2.1704	2.3267	2.5763	2.8076	3.2915	
20000	1.2816	1.6449	1.9601	2.0539	2.1702	2.3265	2.5761	2.8074	3.2911	
30000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1702	2.3265	2.5760	2.8072	3.2908	
40000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1702	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908	
50000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1702	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908	
60000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1701	2.3264	2.5759	2.8071	3.2908	
70000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1701	2.3264	2.5759	2.8071	3.2906	
80000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1701	2.3264	2.5759	2.8071	3.2906	
90000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1701	2.3264	2.5759	2.8071	3.2906	
100000	1.2816	1.6449	1.9600	2.0538	2.1701	2.3264	2.5759	2.8071	3.2906	

ตารางที่ ก-9 Factor for Control Chart

Number of Observations	Chart for Averages			Chart for Standard Deviations					
	Factors for Control Limits			Factor for Central Line		Factor for Control Limits			
Sample, n	A	A ₁	A ₂	C ₂	1/C ₂	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
2	2.121	3.760	1.880	0.5642	1.7725	0	1.843	0	3.267
3	1.732	0.394	1.023	0.7236	1.3820	0	1.858	0	2.568
4	1.500	1.880	0.729	0.7979	1.2533	0	1.808	0	2.266
5	1.342	1.596	0.577	0.8407	1.1894	0	1.756	0	2.059
6	1.225	1.410	0.483	0.8686	1.1512	0.026	1.711	0.030	1.970
7	1.134	1.277	0.419	0.8882	1.1259	0.105	1.672	0.118	1.882
8	1.061	1.175	0.373	0.9027	1.1078	0.167	1.638	0.185	1.815
9	1.000	1.094	0.337	0.9139	1.0942	0.219	1.609	0.339	1.761
10	0.949	1.028	0.308	0.9227	1.0837	0.262	1.584	0.284	1.716
11	0.905	0.973	0.285	0.9300	1.0753	0.299	1.561	0.321	1.679
12	0.865	0.925	0.266	0.9359	1.0684	0.331	1.541	0.354	1.646
13	0.832	0.884	0.249	0.9410	1.0627	0.359	1.523	0.382	1.618
14	0.802	0.848	0.235	0.9153	1.0579	0.384	1.507	0.405	1.594
15	0.775	0.816	0.223	0.9400	1.0537	0.406	1.492	0.428	1.572
16	0.750	0.788	0.212	0.9523	1.0501	0.427	1.478	0.448	1.552
17	0.728	0.762	0.203	0.9551	1.0170	0.445	1.465	0.466	1.534
18	0.707	0.735	0.194	0.9576	1.0442	0.461	1.454	0.482	1.518
19	0.688	0.717	0.187	0.9599	1.0413	0.477	1.443	0.497	1.503
20	0.671	0.697	0.180	0.9619	1.0396	0.491	1.433	0.510	1.490
21	0.655	0.679	0.173	0.9638	1.0376	0.504	1.424	0.523	1.477
22	0.640	0.662	0.167	0.9655	1.0358	0.516	1.415	0.534	1.406
23	0.626	0.647	0.162	0.9670	1.0342	0.527	1.407	0.545	1.455
24	0.612	0.632	0.157	0.9684	1.0327	0.638	1.399	0.555	1.445
25	0.600	0.619	0.153	0.9696	1.0313	0.548	1.392	0.565	1.436
Over 25		$\sqrt{n}$	$\sqrt{n}$						

ตารางที่ ก-9 Factor for Control Chart (ต่อ)

Number of Observations	Chart of Ranges						
	Factor for Central Line			Factor for Control Limits			
Sample, n	d_2	$1/d_2$	D_3	D_1	D_2	D_3	D_4
2	1.128	0.8865	0.853	0	3.686	0	3.267
3	1.693	0.5907	0.838	0	4.353	0	2.575
4	2.059	0.4857	0.880	0	4.698	0	2.282
5	2.328	0.4299	0.864	0	4.918	0	2.115
6	2.534	0.3945	0.848	0	5.078	0	2.004
7	2.704	0.3698	0.833	0.205	5.203	0.076	1.924
8	2.847	0.3512	0.829	0.387	5.307	0.136	1.864
9	2.970	0.3367	0.803	0.546	5.394	0.164	1.816
10	3.078	0.3249	0.797	0.687	5.469	0.223	1.777
11	3.173	0.3152	0.787	0.812	5.534	0.258	1.744
12	3.258	0.3068	0.778	0.924	5.592	0.284	1.716
13	3.336	0.2993	0.770	1.026	5.646	0.308	1.692
14	3.407	0.2935	0.762	1.121	5.693	0.329	1.671
15	3.472	0.2880	0.755	1.207	5.737	0.348	1.652
16	3.532	0.2831	0.749	1.285	5.779	0.364	1.635
17	3.588	0.2787	0.743	1.359	5.817	0.379	1.621
18	3.640	0.2747	0.739	1.426	5.854	0.392	1.608
19	3.689	0.2711	0.733	1.490	5.888	0.404	1.596
20	3.735	0.2677	0.723	1.548	5.922	0.414	1.586
21	3.778	0.2647	0.724	1.606	5.990	0.425	1.576
22	3.819	0.2918	0.720	1.659	5.979	0.434	1.566
23	3.858	0.2582	0.716	1.710	6.006	0.443	1.557
24	3.895	0.2567	0.712	1.759	6.031	0.452	1.548
25	3.931	0.2544	0.709	1.804	6.058	0.459	1.541
Over 25							

ภาคผนวก ข

การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง QC Sample โดยวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบมีปัจจัยเดียว (ANOVA : Single Factor)

- ตารางที่ ข-1 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-01
 (Au ~ 20 %, Ag ~80 %)
- ตารางที่ ข-2 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-02
 (Au ~ 50 %, Ag ~50 %)
- ตารางที่ ข-3 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-03
 (Au ~ 90 %, Ag ~10 %)

ตารางที่ ข-1 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-01
(Au ~ 20 %, Ag ~80 %)

			Anova: Single Factor						
ข้อมูลผลการทดสอบ Au			SUMMARY						
Sam.gr.	exp1	exp2	Groups	Count	Sum	Average	Variance		
1	20.72	20.72	exp1	10	207.18	20.72	0.00017		
2	20.71	20.71	exp2	10	207.12	20.71	0.00013		
3	20.70	20.71							
4	20.72	20.69							
5	20.71	20.71	ANOVA						
6	20.74	20.73	Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
7	20.70	20.72	Between Groups	0.00018	1	0.00018	1.191	0.2895	4.414
8	20.73	20.71	Within Groups	0.00272	18	0.00015			
9	20.73	20.72							
10	20.72	20.70	Total	0.00290	19				

สรุป ความแปรปรวนระหว่างกลุ่มมีค่า 0.00018 และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกันมีค่า 0.00015 เมื่อเทียบอัตราส่วนแล้วมีค่าเท่ากับ 1.191 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤต 4.414 หรือพิจารณาค่า P-value เท่ากับ 0.2895 ซึ่งมีค่ามากกว่า 0.05 นั่นก็คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้ง 10 ชุด มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าตัวอย่าง QC-Sample-Au-01 ทั้ง 10 ตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ ข-2 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-02
(Au ~ 50 %, Ag ~50 %)

			Anova: Single Factor						
ข้อมูลผลการทดสอบ Au			SUMMARY						
Sam.gr.	exp1	exp2	Groups	Count	Sum	Average	Variance		
1	49.60	49.60	exp1	10	496.10	49.610	0.00022		
2	49.61	49.62	exp2	10	495.73	49.573	0.01229		
3	49.60	49.61							
4	49.61	49.60							
5	49.60	49.26	ANOVA						
6	49.61	49.60	Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
7	49.63	49.64	Between Groups	0.00685	1	0.00685	1.094	0.3094	4.414
8	49.59	49.60	Within Groups	0.11261	18	0.00626			
9	49.61	49.59							
10	49.64	49.61	Total	0.11946	19				

สรุป ความแปรปรวนระหว่างกลุ่มมีค่า 0.00685 และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกันมีค่า 0.00626 เมื่อเทียบอัตราส่วนแล้วมีค่าเท่ากับ 1.094 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤต 4.414 หรือพิจารณาค่า P-value เท่ากับ 0.3094 ซึ่งมีค่ามากกว่า 0.05 นั่นก็คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้ง 10 ชุด มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าตัวอย่าง QC-Sample-Au-02 ทั้ง 10 ตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ ข-3 การตรวจสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของ QC-Sample-Au-03
(Au ~ 90 %, Ag ~10 %)

			Anova: Single Factor						
ข้อมูลผลการทดสอบ Au			SUMMARY						
Sam.gr.	exp1	exp2	Groups	Count	Sum	Average	Variance		
1	89.15	89.19	exp1	10	892.42	89.24	0.00193		
2	89.20	89.25	exp2	10	892.53	89.25	0.00271		
3	89.23	89.26							
4	89.23	89.19							
5	89.24	89.22	ANOVA						
6	89.27	89.28	Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
7	89.27	89.35	Between Groups	0.00060	1	0.00060	0.261	0.6158	4.414
8	89.26	89.24	Within Groups	0.04177	18	0.00232			
9	89.26	89.23							
10	89.31	89.32	Total	0.04237	19				

สรุป ความแปรปรวนระหว่างกลุ่มมีค่า 0.00060 และความแปรปรวนภายในกลุ่มเดียวกันมีค่า 0.00232 เมื่อเทียบอัตราส่วนแล้วมีค่าเท่ากับ 0.261 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าวิกฤต 4.414 หรือพิจารณาค่า P-value เท่ากับ 0.6158 ซึ่งมีค่ามากกว่า 0.05 นั่นก็คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้ง 10 ชุด มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าตัวอย่าง QC-Sample-Au-03 ทั้ง 10 ตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน