

การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีทดสอบโครเมียม นิกเกิล แมงกานีส โมลิบดีนัม ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถัน ในเหล็กกล้าไร้สนิม โดยเทคนิคสเปกโตรเมตริก

Method validation for determination of chromium, nickel, manganese, molybdenum, silicon, carbon, phosphorous and sulfur in stainless steel using spark emission spectrometry

วันดี ลือสายวงศ์^{1*}, วรรณภา ตันยีนยงค์¹

Wandee Luesaiwong^{1*}, Vannapa Tanyuenyoung¹

บทคัดย่อ

เหล็กกล้าไร้สนิมหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า“สแตนเลส” คือโลหะผสมของเหล็กที่นิยมนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการอุปโภคในรูปแบบต่างๆ การทดสอบองค์ประกอบทางเคมีเพื่อเป็นข้อมูลประกอบในการพิจารณาว่าเป็นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดใดสามารถใช้วิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM E 1086-08 (1) การที่ห้องปฏิบัติการจะนำวิธีทดสอบมาตรฐานนี้มาใช้เพื่อให้บริการด้านการทดสอบ ห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 เพื่อพิจารณาว่าวิธีทดสอบเหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์หรือไม่ โดยการพิสูจน์คุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ของเทคนิคที่เลือกใช้ สำหรับการตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีทดสอบปริมาณโครเมียม นิกเกิล แมงกานีส โมลิบดีนัม ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถันในเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิคสเปกโตรเมตริก ต้องทดสอบคุณลักษณะ เฉพาะของวิธี (performance characteristics) ที่สำคัญคือ ขีดจำกัดในการตรวจหา (limit of detection, LOD) ขีดจำกัดในการวัดปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) ช่วงการใช้งาน (working range) การทดสอบความลำเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) และการทดสอบความคลาดเคลื่อน (drift or long-term stability) การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีจะทำให้มั่นใจว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะสมกับวัตถุประสงค์การใช้งาน และสามารถนำข้อมูลมาใช้ในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบปริมาณธาตุในโลหะนั้นๆ ได้จากการศึกษาค่าขีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดในการวัดปริมาณ ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในปริมาณน้อยต่างๆ คือ ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถัน พบว่าขีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดในการวัดปริมาณของธาตุเหล่านี้ไม่เกิน 12 และ 61 ส่วนในล้านส่วน สำหรับการศึกษาค่าความลำเอียงและความเที่ยงของธาตุทั้ง 8 ชนิด พบว่ามีค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 92-105 และมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่เกินร้อยละ 8 ซึ่งค่าคืนกลับและค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้มีค่าอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ และเมื่อคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของธาตุทั้งหมด พบว่ามีค่าน้อยกว่าร้อยละ 20 ซึ่งเป็นค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายสูงสุดที่กำหนดไว้ ดังนั้นจึงสรุปว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์

คำสำคัญ : ความสมเหตุสมผลของวิธีทดสอบ, สเปกโตรเมตริก, เหล็กกล้าไร้สนิม

Keywords : Method validation, Spark emission spectrometry, Stainless steel

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : wluesai@dss.go.th

Abstract

Stainless steel is iron alloy which is widely used to produce a variety of consumer products. Analysis of chemical compositions which can be used as complementary information to consider type of stainless steel can be performed by standard test method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by Point-to-Plane Excitation Technique. E 1086-08 in Annual book of ASTM standard (1). To use this standard test method in testing laboratory, it is necessary that the laboratory has to validate this test method according to the requirement of ISO/IEC 17025 to evaluate if the validated method is fit for intended use. Method validation for the determination of chromium, nickel, manganese, molybdenum, silicon, carbon, phosphorous and sulfur in stainless steel using spark emission spectrometry technique can be done through proofing of certain performance characteristics which are limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), working range, bias, precision and drift (or long-term stability). Then information obtained from the method validation can be used to assess competence of the laboratory and to estimate measurement of uncertainty of the method. It was found that LODs and LOQs of trace elements (Si, C, P and S) in stainless steel are less than 12 and 61 ppm. For bias study recoveries of eight elements were 92-105 %, while relative standard deviations from precision study of these elements were less than 8 %. The expanded uncertainties of eight elements, at the confidence level of 95 %, by this method were less than 20 % which is the maximum target uncertainty. Therefore this validated method is fit for intended use.

1. บทนำ (Introduction)

เหล็กกล้าไร้สนิมหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า “สแตนเลส” คือโลหะผสมของเหล็กที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลัก และมีธาตุอื่นๆ เช่น โครเมียม (อย่างน้อยร้อยละ 10.5) นิกเกิล และโมลิบดีนัมรวมอยู่ด้วย การที่เหล็กกล้าไร้สนิมไม่เป็นสนิมเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนในอากาศกับโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิมเกิดเป็นฟิล์มบางๆ ของโครเมียมออกไซด์เคลือบผิวไว้ ฟิล์มนี้จะทำหน้าที่ปกป้องการเกิดความเสียหายให้กับผิวเหล็กกล้าไร้สนิมได้เป็นอย่างดี ทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมได้รับความนิยมในการนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการอุปโภคในรูปแบบต่างๆ สำหรับการให้บริการทดสอบเพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์เหล็กกล้าไร้สนิมในห้องปฏิบัติการของกลุ่มโลหะและธาตุปริมาณน้อย โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ หากตัวอย่างมีพื้นที่ผิวอย่างน้อย 4 ตารางเซนติเมตรและความหนาอย่างน้อย 0.4 มิลลิเมตร วิธีทดสอบที่ห้องปฏิบัติการเลือกใช้คือการทดสอบตัวอย่างตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM E 1086-08 (1) ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานการทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิมโดยเทคนิคอะตอมมิกอิมิสชันสเปกโทรเมตรี โดยห้องปฏิบัติการเลือกใช้เทคนิคสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรเมตรี ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคอะตอมมิกอิมิสชันสเปกโทรเมตรี ที่สามารถใช้เพื่อทดสอบหาปริมาณองค์ประกอบหลัก องค์ประกอบรอง และสารปนเปื้อนในโลหะและตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้โดยตรงในสถานะของแข็ง ซึ่งเครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์สามารถให้ผลการทดสอบที่รวดเร็ว มีความเที่ยงในระดับความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่น้อยกว่าร้อยละ 1 โดยขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นของธาตุและมีความถูกต้องในระดับดี ซึ่งความถูกต้องจะขึ้นกับความเที่ยงของเครื่องมือคุณภาพของวัสดุอ้างอิงที่ใช้และกระบวนการสร้างกราฟมาตรฐาน (2)

การที่ห้องปฏิบัติการจะนำวิธีทดสอบมาตรฐานดังกล่าวมาใช้เพื่อให้บริการด้านการทดสอบ ห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องตรวจสอบความสมเหตุสมผล ของวิธี

ตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 เพื่อพิจารณาว่าห้องปฏิบัติการมีความสามารถที่จะใช้วิธีทดสอบนี้ตามวัตถุประสงค์การใช้งานที่กำหนดไว้หรือไม่ สำหรับการตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีการทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิมโดยเทคนิคอะตอมมิกอิมิสชันสเปกโทรเมตรี ทำโดยการทดสอบคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ คือ ขีดจำกัดในการตรวจหาขีดจำกัดในการวัดปริมาณ ช่วงการใช้งาน ความลำเอียง ความเที่ยง และความคลาดเคลื่อน ซึ่งข้อมูลจากการตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีเหล่านี้นอกจากจะทำให้ทราบความสามารถของห้องปฏิบัติการ ยังสามารถนำข้อมูลมาใช้ในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบปริมาณธาตุต่างๆ ในเหล็กกล้าไร้สนิมได้ด้วย (3)

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 เครื่องมือ

2.1.1 เครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ Model ARL 4460, Thermo Fisher Scientific Inc. พร้อมอุปกรณ์

2.1.2 เครื่องขัด 6" Belt and 9" Disc Sander, Reliant Machinery Ltd. พร้อมอุปกรณ์

2.2 วัสดุอ้างอิงและวัสดุอุปกรณ์

2.2.1 วัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรอง No. SS 464/1, SS 466/1, SS 467/1, SS 472, SS473, ECRM 272-1, IARM 17C, IARM 23C, IARM 21C และ IARM 212B

2.2.2 แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ร้อยละ ไม่น้อยกว่า 99.997

2.2.3 ตัวอย่าง มีลักษณะเป็นโลหะแผ่นเรียบหรือสามารถทำให้เป็นแผ่นเรียบได้ ขนาดไม่น้อยกว่า 2 x 2 เซนติเมตร และความหนาไม่น้อยกว่า 0.4 มิลลิเมตร

2.3 วิธีการทดสอบด้วยเครื่องสปาร์กอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์

2.3.1 ขัดผิวหน้าของตัวอย่าง วัสดุอ้างอิงและวัสดุอ้างอิงรับรองด้วยเครื่องขัดเพื่อให้มีผิวเรียบ

2.3.2 เปิดเครื่องและอุ่นเครื่องอย่างน้อย 4 ชั่วโมง

2.3.3 เลือกวิธีทดสอบเหล็กกล้าไร้สนิม และทำการเทียบมาตรฐาน (Standardization) โดยสปาร์กวีสดูอ้างอิงและวัสดุ

อ้างอิงรับรองตามลำดับดังนี้ SS 464/1, SS 467/1, SS 472, SS 473, ECRM 272-1, IARM 17C, IARM 212B,

IARM 23C และ IARM 21C โดยทำการสปาร์ก 3 จุด หาค่าเฉลี่ยและร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

2.3.4 ทวนสอบการเทียบมาตรฐานโดยสปาร์กวีสดูอ้างอิงรับรอง SS 464/1 และ SS 464/1 โดยทำการสปาร์ก 3 จุด หาค่าเฉลี่ยและ ร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยค่าเฉลี่ยและร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ต้องเป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนด

2.3.5 ทดสอบตัวอย่างโดยทำการสปาร์ก 3 จุด หาค่าเฉลี่ยและร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

2.4 การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีทดสอบ

การตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีของเทคนิคสปาร์กอิมิสันสเปกโทรเมตรี ทำโดยการทดสอบคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ที่สำคัญของเทคนิคนี้คือ ชีตจำกัดในการตรวจหา ชีตจำกัดในการวัดปริมาณ ช่วงการใช้งาน ความลำเอียง ความเที่ยง และความคลาดเคลื่อน (4) โดยชีตจำกัดในการตรวจหาเป็นการวัดปริมาณความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของธาตุที่สามารถตรวจวัดที่ความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุนั้น การหาค่าชีตจำกัดในการตรวจหาทำโดยการนำค่าบีอีซี (background equivalent concentration, BEC) ของแต่ละธาตุจากกราฟมาตรฐานของธาตุนั้นมาคำนวณชีตจำกัดในการตรวจหาตามสมการ

$$LOD = BEC/30$$

การหาชีตจำกัดการวัดปริมาณซึ่งเป็นคุณลักษณะที่บอกถึงความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดปริมาณโดยวิธีทดสอบได้อย่างมีความถูกต้องและความเที่ยง ในกรณีของการทดสอบธาตุด้วยเครื่องสปาร์กอิมิสันสเปกโทรมิเตอร์ ชีตจำกัดในการวัดปริมาณ

มีค่าประมาณ 5-10 เท่าของค่าชีตจำกัดการตรวจหาการทดสอบชีตจำกัดในการวัดปริมาณ ทำโดยการทดสอบโลหะวัสดุอ้างอิง หรือโลหะวัสดุอ้างอิงรับรอง ตามขั้นตอนการทดสอบตัวอย่าง จำนวน 10 ครั้ง จากนั้นคำนวณค่าคืนกลับและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เกณฑ์การยอมรับของชีตจำกัดการวัดปริมาณพิจารณาจากความถูกต้อง ความเที่ยง และค่าความไม่แน่นอนของการวัด

การสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับเทคนิคสปาร์กอิมิสันสเปกโทรเมตรีทำโดยใช้ชุดของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองที่มีเมตริกซ์เดียวกับตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ซึ่งกราฟมาตรฐานที่ได้อาจเป็นสมการเส้นตรงหรือสมการพหุนามเมื่อยกกำลัง 2 หรือ 3 และช่วงการใช้งานคือช่วงความเข้มข้นของธาตุต่างๆ ที่สามารถทำการทดสอบได้โดยมีค่าความถูกต้องและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ โดยช่วงการใช้งานเป็นช่วงที่ใช้การทดสอบความลำเอียงและความเที่ยง และเป็นช่วงความเข้มข้นของแต่ละธาตุที่ต้องอยู่ในกราฟมาตรฐานของธาตุนั้นๆ

การทดสอบความลำเอียงทำโดยการทดสอบวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองที่มีค่าของธาตุที่ต้องการทดสอบครอบคลุม ช่วงความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูงตามขั้นตอนการทดสอบตัวอย่าง โดยแต่ละความเข้มข้นทำการทดสอบอย่างน้อย 10 ครั้ง ทำการตรวจสอบค่าที่ทดสอบได้ว่ามีค่าใดเป็น outlier หรือไม่ จากนั้นนำผลการทดสอบมาคำนวณค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ค่าคืนกลับของแต่ละตัวอย่างที่วัด และค่าคืนกลับในรูปค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัดที่ครอบคลุมช่วงความเข้มข้นและเมตริกซ์ โดยค่าคืนกลับที่ยอมรับได้ต้องไม่แตกต่างจาก 1 สำหรับการคำนวณค่าคืนกลับของแต่ละตัวอย่างที่วัดทำโดยคำนวณผลการทดสอบแต่ละครั้งที่แต่ละความเข้มข้นในรูปของค่าคืนกลับ คำนวณค่าเฉลี่ยของค่าคืนกลับที่แต่ละความเข้มข้น และหาค่าเฉลี่ยของค่าคืนกลับเฉลี่ย (3.5)

การทดสอบความเที่ยง ทำโดยการทดสอบวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรองตามขั้นตอนการทดสอบ

ตัวอย่าง โดยแต่ละความเข้มข้นทำการทดสอบอย่างน้อย 10 ครั้ง (ในการศึกษานี้ ทำ 20 ครั้ง) จากนั้นคำนวณค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานและร้อยละของความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (3,5) ส่วนการทดสอบความคลาดเคลื่อน (drift) หรือความเสถียรในระยะยาว (long-term stability) คือการทดสอบความเที่ยงอีกแบบหนึ่งที่ใช้พิจารณาทางสถิติเพื่อดูว่าผลการทดสอบเปลี่ยนแปลงตามเวลาอย่างเป็นระบบหรือไม่ การศึกษาความคลาดเคลื่อนทำโดยการทดสอบตัวอย่างเดียวกันตามขั้นตอนการทดสอบตัวอย่าง ในช่วงของ 1 วันทำงาน จากนั้นเปรียบเทียบค่าความแตกต่างที่ต่อเนื่องของค่าเฉลี่ยกับความแปรปรวนมาตรฐาน (standard variance, s^2) ที่รู้จักกันในชื่อของ Neumann test (6) ซึ่งเป็นการคำนวณค่า η ตามสมการ

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

เมื่อ x_i คือผลการวัดแต่ละครั้งตามเวลา

$(n-1)$ คือจำนวนของความแตกต่างที่ต่อเนื่องที่ใช้ในการคำนวณ

จากนั้นเปรียบเทียบค่า ที่คำนวณได้ (η_{cal}) กับค่า η_{crit} สำหรับจำนวนการวัดที่ทำ โดยถ้า η_{cal} น้อยกว่าค่า η_{crit} แสดงว่ามีความคลาดเคลื่อนในระดับความเชื่อมั่นที่ระบุ

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ผลการศึกษาคูณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบปริมาณโครเมียม นิกเกิล แมงกานีส โมลิบดีนัม ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถันในเหล็กกล้าไร้สนิม โดยเทคนิคสปาร์กอีมิสชันสเปกโทรเมตริมีดังนี้ ชีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณที่ได้จากการคำนวณแสดงในตารางที่ 1 โดยการหาค่าขีด

จำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณจะเฉพาะธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณน้อยคือ ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถัน ซึ่งคาร์บอนมีค่าขีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณสูงสุดคือ 12 และ 61 ส่วนในล้านส่วน ขณะที่ซิลิคอนมีค่าบีอีซี (BEC) จากกราฟมาตรฐานเป็นศูนย์จึงไม่สามารถคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจหาและค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ ตารางที่ 2 แสดงช่วงการใช้งาน ร้อยละของค่าคืนกลับที่ได้จากการศึกษาความลำเอียง ร้อยละของค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สูงสุดที่ได้จากการศึกษาความเที่ยง และ η_{cal} ที่ได้จากการศึกษาความคลาดเคลื่อน โดยค่าคืนกลับของธาตุ 8 ธาตุอยู่ในช่วงร้อยละ 92-105 และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สูงสุดของธาตุทั้งหมดไม่เกินร้อยละ 8 ซึ่งค่าคืนกลับและค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้มีค่าอยู่ในเกณฑ์การยอมรับของห้องปฏิบัติการคือค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 80-120 และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่เกินร้อยละ 10 ขณะที่ผลการศึกษาค่าความคลาดเคลื่อนพบว่าค่า η_{cal} ของทุกธาตุมีค่ามากกว่าค่า η_{crit} แสดงว่าไม่มีความคลาดเคลื่อนในระดับความเชื่อมั่นที่ระบุ ซึ่งการศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงความเที่ยงของเครื่องสปาร์กอีมิสชันสเปกโทรมิเตอร์

ข้อมูลจากการศึกษาความลำเอียงและความเที่ยงรวมทั้งข้อมูลของ Standard Error of Estimate in Calibration (SEE) ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน สามารถนำมาใช้ในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดธาตุต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3 จากการคำนวณพบว่าร้อยละของค่าความไม่แน่นอนขยายของการวัดของทุกธาตุที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 มีค่าน้อยกว่าร้อยละ 20 ซึ่งเป็นค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายสูงสุดที่กำหนดไว้ การประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยใช้ข้อมูลจากการตรวจสอบความสมเหตุสมผลในการศึกษานี้พบว่าค่าความไม่แน่นอนของธาตุต่างๆ ขึ้นกับค่าความไม่แน่นอนของธาตุนั้นๆ ในวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรอง โดยที่เทคนิคที่ใช้ในการทดสอบตัวอย่างในสถานะของแข็ง

Table 1 ขีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณของธาตุต่างๆ

ธาตุ	BEC	LOD = BEC/30 (ppm)	LOQ = LOD x 5 (ppm)
คาร์บอน (C)	0.03650	12	61
ฟอสฟอรัส (P)	0.00154	1	3
กำมะถัน (S)	0.00455	2	8
ซิลิคอน (Si)	0.00000	-	-

โดยตรงเช่น สเปกโตรมิเตอร์ สเปกโตรเมตรีจะมีข้อจำกัดในการจัดหาวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองเพื่อการสร้างกราฟมาตรฐาน และวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงรับรองที่หาได้อาจมีค่าความไม่แน่นอนสูงกว่าเกณฑ์ที่กำหนด นอกจากนี้ค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งของความเที่ยงและกราฟมาตรฐานจะมีผลกระทบมากในกรณีที่เป็นธาตุที่มีความเข้มข้นสูงเช่นโครเมียม นิกเกิล และแมงกานีส ขณะที่ค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งของความลำเอียงจะมีผลกระทบต่อธาตุที่มีปริมาณน้อย เช่น ฟอสฟอรัสและกำมะถัน

Table 2 คุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ของวิธีทดสอบ

ธาตุ	ช่วงการใช้งาน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ค่าคืนกลับ (ร้อยละ)	ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน สัมพัทธ์สูงสุด (ร้อยละ)	η_{cal}
โครเมียม (Cr)	9.06 – 25.39	99.4 - 100.3	0.62	1.28
นิกเกิล (Ni)	5.61 – 20.05	99.4 - 100.4	0.81	1.39
แมงกานีส (Mn)	0.235 – 5.0	97.2 – 101.0	2.93	2.05
โมลิบดีนัม (Mo)	0.0464 – 3.25	99.6 – 101.9	2.38	2.37
ซิลิคอน (Si)	0.042 – 1.05	95.0 – 102.0	2.86	2.51
คาร์บอน (C)	0.023 – 0.2815	98.9 – 104.8	3.23	2.20
ฟอสฟอรัส (P)	0.007 – 0.032	96.8 – 103.7	5.25	1.84
กำมะถัน (S)	0.0038 – 0.030	92.9 – 102.9	7.72	1.14

หมายเหตุ : η_{crit} ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 เท่ากับ 1.02

Table 3 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดของธาตุต่างๆ

ธาตุ	ค่าความไม่แน่นอนขยาย ที่คำนวณได้ (ร้อยละ)	ค่าความไม่แน่นอน เป้าหมาย (ร้อยละ)
โครเมียม (Cr)	17.5	± 20
นิกเกิล (Ni)	19.3	± 20
แมงกานีส (Mn)	18.5	± 20
โมลิบดีนัม (Mo)	14.0	± 15
ซิลิคอน (Si)	11.0	± 15
คาร์บอน (C)	6.7	± 10
ฟอสฟอรัส (P)	12.1	± 15
กำมะถัน (S)	16.2	± 20

4. สรุป (Conclusion)

การศึกษานี้แสดงถึงการตรวจสอบความสมเหตุสมผล ของวิธีทดสอบปริมาณโครเมียม นิกเกิล แมงกานีส โมลิบดีนัม ซิลิคอน คาร์บอน ฟอสฟอรัส และกำมะถัน ในเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิคสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งผลจากการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ แสดงว่าวิธีทดสอบเหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์ ดังนั้นวิธีทดสอบนี้จึงสามารถนำมาใช้ในงานปกติเพื่อให้บริการกับลูกค้า ซึ่งห้องปฏิบัติการได้ยื่นขอการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการทดสอบตาม ISO/IEC 17025 แล้ว ในอนาคตหากห้องปฏิบัติการต้องการพัฒนาให้ผลการทดสอบมีค่าความไม่แน่นอนที่ดีขึ้นอาจต้องจัดหาวัสดุอ้างอิงเพิ่มเติมเพื่อลดค่าความไม่แน่นอนจากกราฟมาตรฐานและอาจทำการศึกษาการทดสอบความเที่ยงใหม่ในกรณีของธาตุที่ยังมีค่าร้อยละของความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สูง

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณผู้อำนวยการโครงการเคมีที่สนับสนุน ให้การศึกษานี้สำเร็จได้ด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by Point-to-Plane Excitation Technique. E 1086-08. In Annual book of ASTM standard: Section 3, Vol. 03.05 : ASTM, 2008, p. 598-602.
- [2] Thomsen, V. B. E. Modern Spectrochemical Analysis of Metals: An Introduction for Users of Arc/Spark Instrumentation. ASM International : The Materials Information Society, 1994.
- [3] V J Barwick and S L R Ellison, VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data, Version 5.1, January 2000.
- [4] Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, First edition, Laboratory of the Government Chemist, London, United Kingdom, 1998.

(5) American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Use of Statistics in the Evaluation of Spectrometric Data. E 876-Reapproved 94. In Annual book of ASTM standard: Section 3, Vol. 03.05: ASTM, 2002, p. 707-722.

(6) American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Evaluating on Optical Emission Vacuum Spectrometer to Analyze Carbon and Low-Alloy Steel, E 1009-95 (Reapproved 2006). In Annual book of ASTM Section 3, Vol. 03.05. West Conshohocken : ASTM , 2008, p. 623-626.