

UPDATE

สมท. สาร ปีที่ 24 ฉบับที่ 4 เดือนตุลาคม - ธันวาคม ปี 2562



METROLOGY SOCIETY OF THAILAND

HAPPY NEW YEAR

May the year ahead be full of happiness, love and peace.



หน้า

- 3 การหาปริมาณกำมะถันในเชื้อเพลิง
ชีวภาพอย่างไรให้ถูกต้อง ?
- 8 ทำไมจึงเกิดอียู
- 10 Estimation of uncertainty of
fractional ratio

สวัสดิ์ ท่านสมาชิก ท่านผู้สนับสนุนสมาคมฯ และผู้อ่านทุกท่าน

เนื่องในวาระดิถีขึ้นปีใหม่ ปี 2020 ดิฉันขออนุญาตเป็นผู้แทนคณะกรรมการสมาคมฯ กราบอาราธนาคุณพระศรีรัตนตรัย และสิ่งศักดิ์สิทธิ์ทั้งหลายจงดลบันดาลให้ทุกท่านประสบแต่ความสุข ความเจริญ มีสุขภาพแข็งแรง ดิฉันสิ่งใดสมควรปรารถนาทุกประการตลอดปีใหม่ค่ะ

UPDATE ของเรามาถึงฉบับสุดท้ายของปี 2019 แล้ว พร้อมด้วยบทความที่มีประโยชน์ต่อท่านผู้อ่าน เช่นเคย ด้วยความมุ่งมั่นของทีมบรรณาธิการซึ่งนำโดย ดร. ปณิตดา ชิลวา ขอเชิญชวนทุกท่านติดตาม UPDATE ของเราต่อไปในปีหน้า รับรองว่าจะมีเรื่องน่าสนใจให้ได้อ่านแน่นอน และท่านใดมีบทความที่อยากแบ่งปันความรู้กัน ขอให้ส่งมาที่บรรณาธิการได้เลยค่ะ

ดร. ลักษมี ปลั่งแสงมาศ

นายกสมาคมมาตริวิทยาแห่งประเทศไทย



Picture from pngtree.com

การหาปริมาณกำมะถันในเชื้อเพลิงชีวภาพอย่างไรให้ถูกต้อง ?

ปราณี พุกพัฒนาชัย สุทินันท์ แต่บรรพกุล เนตติگانต์ อ่อนไทย
อุษณา เทียงมณี นงลักษณ์ ตั้งไพศาลกุล จรรย์ ยะผา
กลุ่มงานวิเคราะห์อินทรีย์เคมี ฝ่ายมาตรฐานวิทยาศาสตร์และชีวภาพ สถาบันมาตรฐานแห่งชาติ

กำมะถันหรือ Sulphur/Sulfur เป็นธาตุที่มีรอบตัวเรา เป็นได้ทั้งคุณและโทษ ขึ้นกับรูปฟอร์ม ปริมาณ และการนำไปใช้ สารประกอบกำมะถันสำคัญที่อยู่ในชั้นบรรยากาศ เช่น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur Dioxide, SO₂) ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide, H₂S) โดยสารประกอบกำมะถันเหล่านี้เมื่ออยู่ในบรรยากาศจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับออกซิเจนและความชื้นทำให้เกิดฝนกรดและตกลงสู่พื้นดิน ส่งผลกระทบต่อในวงกว้าง เช่น คุณภาพของดิน คุณภาพของสิ่งแวดล้อม ไปจนถึงงานศิลปะ งานประติมากรรมต่างๆ กำมะถันหรือสารประกอบกำมะถันในบรรยากาศมีแหล่งที่มาจากสิ่งมีชีวิต การระเบิดของภูเขาไฟ และกิจกรรมของมนุษย์โดยเฉพาะระบบขนส่งที่ต้องใช้น้ำมันในการขับเคลื่อน

ทำไมต้องหาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง ?

- เนื่องจากในน้ำมันเชื้อเพลิง เบนซิน หรือดีเซล มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นเมื่อเกิดการเผาไหม้ในห้องเครื่องยนต์ จะเกิดการรวมตัวของกำมะถัน ออกซิเจน และน้ำ ในเครื่องยนต์ ทำให้เกิดกรดกำมะถัน (Sulphuric Acid) ซึ่งกรดกำมะถันนี้จะทำให้เกิดการกัดกร่อนชิ้นส่วนต่าง ๆ ในเครื่องยนต์ ไม่ว่าจะเป็นซีล หรือแม้กระทั่งผิวโลหะ

- การปล่อยกำมะถันออกสู่บรรยากาศทำให้เกิดสารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์เป็นกรดส่งผลต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อม และสุขภาพของประชาชน

- การตระหนักถึงความปลอดภัยและรักษาสิ่งแวดล้อมทำให้องค์กรโลกต้องจำกัดการปล่อยกำมะถัน โดยการกำหนดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง และมีแนวโน้มกำหนดปริมาณกำมะถันลดลงเรื่อยๆ ในปี 1993 ในน้ำมันดีเซลอนุญาตให้มีค่ากำมะถันไม่เกิน 2,000 ส่วนในล้านส่วน (part per million, ppm) เป็น 50 ppm ในปี 2000 และกำลังจะประกาศเหลือเพียง 10 ppm ในปี 2020 ตามมาตรฐาน EURO 5

ตัวอย่างผลกระทบจากการพยายามลดปริมาณการปล่อยกำมะถันสู่สิ่งแวดล้อม

- อุตสาหกรรมการเดินเรือต้องปรับตัวเพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนด นำมาซึ่งต้นทุนที่สูงขึ้น
- อุตสาหกรรมการเดินเรือที่ต้องเปลี่ยนการใช้น้ำมันเตาที่มีกำมะถันสูง (High Sulphur Fuel Oil: HSFO) มาเป็นน้ำมันเตาที่มีกำมะถันต่ำไม่เกิน 0.5% (Low Sulphur Fuel Oil: LSFO) เพื่อให้สอดคล้องกับข้อกำหนดขององค์การทางทะเลระหว่างประเทศ (International Maritime Organization: IMO) ในการลดการปล่อยกำมะถันให้เหลือ 0.5% จากปัจจุบัน 3.5% เพื่อลดมลพิษทางอากาศ ซึ่งจะมีผลบังคับใช้วันที่ 1 ม.ค. 2020

การวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงทำได้อย่างไร ?

การหาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงมีหลายวิธี จะเลือกใช้วิธีใดนั้นขึ้นกับความเหมาะสมตามแต่ห้องปฏิบัติการจะพิจารณา โดยมีหลายวิธีที่เป็นวิธีมาตรฐาน (Standard Method) เช่น EN ISO 20846, EN ISO 20884 เป็นต้น ขึ้นกับเทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้และปริมาณกำมะถันในตัวอย่าง รายละเอียดสามารถศึกษาได้ตามเอกสารอ้างอิง [1]

สำหรับห้องปฏิบัติการของสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติจะต้องพัฒนาความสามารถทางการวัดของห้องปฏิบัติการที่เป็น Primary Method / Higher Order / Reference Method อย่าง Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) เพื่อให้ผลการวัดมีความน่าเชื่อถือ สามารถสอบกลับได้ไปยังระบบ SI (International System of Units) โดยกำหนดค่าความไม่แน่นอนของการวัดต่ำกว่า 2% ดังนั้นการพัฒนาวิธีอ้างอิงในการหาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยเทคนิค IDMS โดยใช้เครื่อง Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) หรือเรียกสั้นๆ ว่า ICP-IDMS การหาปริมาณกำมะถันด้วยเทคนิคดังกล่าวนี้ไม่่ง่ายเนื่องจากสัญญาณรบกวนสูง (Background) เพราะกำมะถันเป็นธาตุที่มีอยู่ในบรรยากาศและในระบบที่ต้องการวัดประกอบด้วยปริมาณกำมะถันที่มีในตัวอย่างค่อนข้างต่ำ และคุณสมบัติของตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงเองสามารถระเหยได้ในบรรยากาศปกติในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ต้องการไอโซโทปของกำมะถันที่ m/z (Mass/Charge, มวลต่อประจุ) ไม่มีสิ่งรบกวนที่ m/z นั้นๆ อย่างน้อย 2 ไอโซโทป เพื่อกำจัดปัญหาจากสิ่งรบกวนในการวิเคราะห์ สำหรับนักเคมีวิเคราะห์ถือว่าเป็นเรื่องที่ทำหายอย่างมากในการหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงให้ถูกต้อง เชื่อถือได้ และมีค่าความไม่แน่นอนของการวัดต่ำ เพื่อให้เหมาะกับการผลิตวัสดุอ้างอิง และให้ค่าอ้างอิงสำหรับโปรแกรมทดสอบความชำนาญ

การวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยเทคนิค IDMS ทำอย่างไร ?

เทคนิค IDMS จริงๆ แล้วคือเทคนิคการวิเคราะห์ที่เป็น Internal standard แต่เลือกใช้ไอโซโทปของธาตุที่เราสนใจใส่เพิ่มลงไปปริมาณที่กำหนด ทั้งนี้เพราะเป็นธาตุชนิดเดียวกันทำให้คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีเกือบจะเหมือนกัน และการที่มีมวลอะตอมต่างกันทำให้สามารถวิเคราะห์หาความต่างของปริมาณทั้งสองไอโซโทปได้จากเครื่อง Mass Spectrometer กรณีของกำมะถันในธรรมชาติมีไอโซโทป ^{32}S และ ^{34}S อยู่ร้อยละ 95 และ 4 ตามลำดับ ในที่นี้จะเติม ^{34}S (>98%) ลงไปในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณที่ทราบแน่นอน แล้วทำการวัดอัตราส่วนของไอโซโทปที่เปลี่ยนไป จะสามารถหาปริมาณของกำมะถันตั้งต้นได้ สามารถอ่านรายละเอียดได้จากเอกสารอ้างอิง [2]

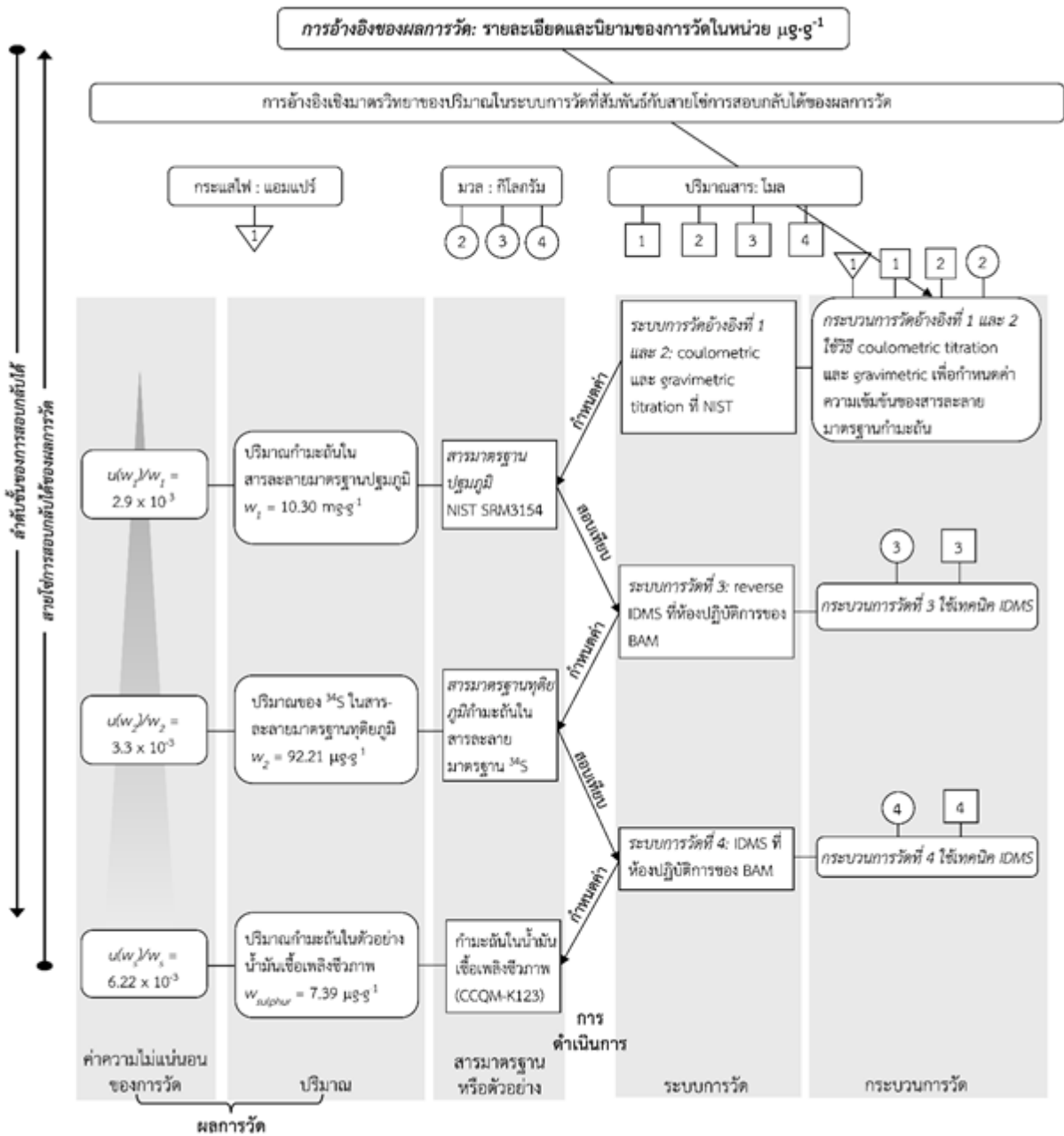
เนื่องจากผู้เขียนมีประสบการณ์การวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ จากการเข้าร่วมเปรียบเทียบผลการวัดระหว่างประเทศ CCQM-K123: Sulphur in Biodiesel Fuel โดยอยู่ในกลุ่มงานของ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) หรือชื่อภาษาอังกฤษคือ Federal Institute for Materials Research and Testing เป็นตัวแทนเข้าร่วมในกลุ่มงานนี้ใช้เทคนิค Double IDMS มีรายละเอียดดังนี้

1. เทคนิคการวัดที่ใช้คือ Double IDMS (คือการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารมาตรฐาน ^{34}S ด้วยเทคนิค IDMS ก่อนแล้วจึงนำความเข้มข้นดังกล่าวไปใช้ในหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างด้วย IDMS อีกครั้งหนึ่ง)
2. ใช้ NIST SRM2723a (Sulfur in Diesel Fuel Oil) ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (Method Validation)
3. เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการชั่ง (Gravimetric Method) และใช้กระบอกฉีดยา (Syringe) ในการชั่งและเติม ^{34}S
4. ทำการผสม ^{34}S ที่เติมลงไปกับตัวอย่างให้เข้ากัน (Equilibration) และย่อยตัวอย่าง (Digestion) ด้วยเครื่อง High Pressure Asher, HPA
5. ทำการแยกสิ่งเจือปน (Matrix Separation) และเพิ่มความเข้มข้นของกำมะถันในตัวอย่างก่อนทำการวัด (Pre-concentrate) ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนลบด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี Anion Exchange Chromatography ก่อนทำการวิเคราะห์
6. วัดอัตราส่วนไอโซโทป (Isotope Ratio) ด้วยเครื่อง ICP-MS แบบ High Resolution (Neptune Plus, Thermo-Scientific)
7. คำนวณปริมาณกำมะถันและค่าความไม่แน่นอนของการวัดด้วยโปรแกรม GUM Workbench

รายละเอียดอยู่ในเอกสารอ้างอิง [3] ผลจากการเข้าร่วมเปรียบเทียบผลการวัด โดยค่าที่รายงานไปมีความแม่นยำสูงเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากผู้ที่เข้าร่วมเปรียบเทียบผลการวัดทั้งหมด (ประเทศที่เข้าร่วมได้แก่ ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา สาธารณรัฐเยอรมนี บราซิล และตุรกี) และค่าความไม่แน่นอนของการวัดต่ำกว่าร้อยละ 1 [4]

การสอบกลับได้ของผลการวัดทางมาตรวิทยา (Metrological Traceability Chart)

ผลการวัดปริมาณกำมะถันในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพในการเข้าร่วมเปรียบเทียบผลการวัด CCQM-K123 สามารถสอบย้อนกลับไปยัง SI ได้ โดยลำดับขั้นของการสอบกลับได้แสดงในแผนผังแสดงการสอบกลับได้ของผลการวัด (รูปที่ 1) เริ่มจาก NIST ผลิตสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ SRM3154 (Sulphur Standard Solution) และให้ค่าอ้างอิงจากสองกระบวนการวัดปฐมภูมิ (Primary Method: Coulometric and Gravimetric Titration สามารถสอบกลับไปยังกระแสไฟฟ้า มวล และโมลโดยตรง) จากนั้นต้องปฏิบัติการที่ BAM นำสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิดังกล่าวมาใช้ในการหาปริมาณกำมะถันในสารละลาย ^{34}S ด้วยเทคนิค Reverse IDMS (ตามกระบวนการวัดที่ 3) ตามลำดับการสอบกลับได้ของการวัด สารละลายนี้ถือเป็นสารมาตรฐานทุติยภูมิ (^{34}S standard solution) ลำดับถัดไปคือการใช้สารละลายทุติยภูมิมาหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยเทคนิค IDMS (ตามกระบวนการวัดที่ 4) ส่วนสัญลักษณ์ ∇ \square และ \circ หมายถึงการสอบย้อนกลับไปยังหน่วยวัดของแต่ละกระบวนการวัดได้แก่กระแสไฟ มวล และโมลตามลำดับ และตัวเลขภายในสัญลักษณ์นั้นหมายถึงกระบวนการวัดที่เข้ามาเกี่ยวข้อง การแสดงแผนผังการสอบกลับได้ในลักษณะนี้จะทำให้เห็นที่มาของผลการวัด สารมาตรฐานและกระบวนการวัดที่เข้ามาเกี่ยวข้อง อีกทั้งค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดเพิ่มขึ้นในแต่ละลำดับ



รูปที่ 1 แผนผังแสดงการสอบกลับได้ของผลการวัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ตัวอย่างจาก CCQM-K123

สรุป

การพัฒนาวิธีการหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเทคนิค IDMS ประสบความสำเร็จ ได้ผลการวัดที่ถูกต้อง น่าเชื่อถือ สอบย้อนกลับไปยังระบบ SI โดยตรง และให้ค่าความไม่แน่นอนของการวัดต่ำกว่าร้อยละ 1 สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับการให้ค่าอ้างอิงกับสารอ้างอิงมาตรฐาน (Certified Reference Material, CRM) และให้ค่าอ้างอิงสำหรับโปรแกรมทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing)

ปัจจุบัน (พ.ศ. 2562) กลุ่มงานวิเคราะห์อินทรีย์เคมี ฝ่ายมาตรฐานเคมีและชีวภาพของสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ กำลังเร่งพัฒนาวิธีการวัดปริมาณกำมะถันด้วยเทคนิคดังกล่าว และวางแผนผลิตวัสดุอ้างอิงน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพเพื่อให้เกิดการขับเคลื่อนระบบมาตรวิทยากรบทั้งระบบผ่านโปรแกรมทดสอบความชำนาญ และวัสดุอ้างอิงรับรอง และท้ายที่สุดจะช่วยให้ผลการหาปริมาณกำมะถันในตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพในประเทศมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือสูงขึ้น พร้อมทั้งได้รับการยอมรับในระดับสากล โดยคาดหวังว่าห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบสามารถขยายขีดความสามารถในการหาปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อใช้ในการควบคุมกระบวนการผลิตเพื่อรองรับมาตรฐาน EURO 5 ที่อนุญาตให้มีปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงสูงสุด 10 ppm สำหรับประเทศไทย ประกาศจากกรมธุรกิจพลังงานเรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลยังคงอนุญาตให้มีปริมาณกำมะถันได้สูงสุด 50 ppm [5]

เอกสารอ้างอิง

[1] EUROPEAN STANDARD, EN 590:2004, Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods, approved by CEN on 12 March 2009

[2] Vogl, J., & Pritzkow, W. (2010). Isotope Dilution Mass Spectrometry - A Primary Method of Measurement and Its Role for RM Certification. *Mapan-Journal of Metrology Society of India*, 25(3), 135-164.

[3] P. Phukphatthanachai, U. Panne, N. Jakubowski and J. Vogl, J. *Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33, 90-101

[4] T. Kuroiwa et al., *Metrologia*, 2017, 54(1A), 08008

[5] ราชกิจจานุเบกษา เล่ม ๑๓๖ ตอนพิเศษ ๒๗ ง, ลงวันที่ ๓๐ มกราคม ๒๕๖๒, ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล

ทำไมจึงเกิดอียู

สมัยนี้ คงไม่มีใครไม่รู้จักอียู หรือ สหภาพยุโรป (EU : European Union)

แปลกไหมที่ประเทศเหล่านี้พยายามรวมกลุ่ม ในขณะที่อีกหลายประเทศมีกลุ่มชนที่พยายามจะแยกตัวออกไปปกครองตนเอง

พอมีข่าวการแยกตัวของอังกฤษ (Brexit - British exit) ก็ทำให้นึกคิดว่า มันมีอะไรที่เกินเลยไปกว่าเรื่องเศรษฐกิจที่ลึกเข้าไปในใจคนอังกฤษบางกลุ่ม ที่คิดว่า อังกฤษไม่ใช่อียู หรืออียูไม่ใช่อังกฤษ รีเปล่า

อียู เป็นการรวมกลุ่มทางด้านเศรษฐกิจและการเมืองของกลุ่มประเทศในยุโรป 28 ประเทศ ที่ผู้คนในประเทศเหล่านั้น สามารถค้าขาย ทำงาน และเดินทางไปมาได้โดยเสรี แต่กว่าจะมาเป็นอย่างนี้ มีเรื่องราวความเป็นมาที่น่าสนใจ

หลังจากอาณาจักรโรมล่มสลายในปี 476 รัฐต่างๆในยุโรป มองตัวเองถึงการถ่ายโอนอำนาจเพื่อจะกลับฟื้นขึ้นมาเป็น "Rome in the west" หรือโรมตะวันตก อีกครั้งหนึ่ง ที่ใช้หลักปรัชญาการควบคุมแบบ "supranational" คือคุมทั้งทวีปด้วยชาติมหาอำนาจ (ตอนนั้นอาจจะยังไม่เรียกประเทศ)

ในปี 1849 Victor Hugo เคยปราศรัยในที่ประชุมนานาชาติ "International Peace Congress" ในกรุงปารีส โดยใช้คำว่า "สหรัฐยุโรป" (United States of Europe) ความว่า

"วันหนึ่งจะมาถึง เมื่อทุกชาติในทวีปของเรา รวมกันเป็นพี่น้องชาวยุโรป ... วันหนึ่งจะมาถึงเมื่อเราจะได้เห็นว่ ... สหรัฐอเมริกา และ สหรัฐยุโรป หันหน้ามาจับมือกัน เพียงแค่ทะเลกัน"

(A day will come when all nations on our continent will form a European brotherhood ... A day will come when we shall see ... the United States of America and the United States of Europe face to face, reaching out for each other across the seas.)

หลังสงครามโลกครั้งที่สอง วินสตัน เชอร์ชิลล์ ก็ยังได้กล่าวปราศรัยเมื่อวันที่ 19 กันยายน 1946 ที่มหาวิทยาลัยซุริค สวิสเซอร์แลนด์ ถึงความจำเป็นเร่งด่วนในการก่อตั้ง สหรัฐยุโรป

ในปี 1949 จึงมีการตั้ง Council of Europe ขึ้น แต่โฟกัสไปเพียงแค่ สิทธิมนุษยชน และประชาธิปไตย เท่านั้น โดยไม่มีเรื่องเศรษฐกิจ การค้า และไม่มี supranational authority ดังนั้น จึงไปไม่ถึงไหน

นับตั้งแต่ญี่ปุ่นถูกล้อมด้วยระเบิดปรมาณูที่ฮิโรชิมา และ นางาซากิ เมื่อเดือนสิงหาคม 1945 อัลเบิร์ต ไอน์สไตน์ ได้ออกมาพูดและเขียนถึงบ่อยมาก ในเรื่อง supranational หรือการมีอำนาจเหนือรัฐท้องถิ่น เพื่อที่จะให้มีองค์กรที่ควบคุมกองทหาร ซึ่งรวมไปถึงการใช้อาวุธนิวเคลียร์ แต่ไม่ยุ่งเกี่ยวกับกองกำลังตำรวจในพื้นที่ ตอนนั้นเขาคิดถึงแต่เพียง สหรัฐอเมริกา อังกฤษ และสหภาพโซเวียต และประเทศอื่นๆ ด้วยที่จะช่วยกันควบคุมไม่ให้เกิดสงครามนิวเคลียร์

โดยในช่วง พุศจิกายน 1945 ถึง พุศจิกายน 1947 เขาได้เขียนบทความลงใน The Atlantic Monthly เกี่ยวกับวิธีการตั้งองค์กรดังกล่าว ในเดือนเมษายน 1948 เขาก็ไปพูดที่ Carnegie Hall ว่า "หนทางเดียวที่จะนำไปสู่สันติภาพและความมั่นคง คือ หนทางขององค์กร supranational" (There is only one path to peace and security: the path of supranational organization.)

นับว่าเป็นความโชคคดียี่ โอน์สไตน์ เป็นคนดัง ความคิดของเขาจึงถูกนำไปขยายผล คนพูดถึงกันเยอะ และเอาไปวิพากษ์วิจารณ์กันมากมาย แต่ไม่ได้รับการสนับสนุนมากนักจากกลุ่มตะวันตก (สหรัฐอเมริกา?) ยิ่งสหภาพโซเวียต ยิ่งค้านสุดโต่ง

ตั้งแต่มีการตั้ง Council of Europe ขึ้นในปี 1949 มีการประชุมด้านสิทธิมนุษยชน และพื้นฐานของอิสรภาพ ซึ่งมีผลบังคับใช้ในปี 1953 โรเบิร์ต ชูแมน รัฐมนตรีต่างประเทศของฝรั่งเศส ได้ไปปราศรัยในสหประชาชาติ ในเรื่อง supranational democracy และออกเดินสายปราศรัยอีกหลายหนทั่วยุโรปและอเมริกาเหนือ เพื่อผลักดันในเรื่องนี้ จนมีผลทำให้มีการลงนามใน "สนธิสัญญากรุงปารีส" เมื่อวันที่ 18 เมษายน 1951 ทำให้เกิด ECSC (European Coal and Steel Community) ต่อมาก็กลายเป็น EEC (European Economic Community) และท้ายที่สุดคือ EU (European Union) ในปัจจุบัน ซึ่งถือว่าเป็นองค์กร supranational แห่งแรกที่เกิดขึ้นมา

คนที่ออกหน้า เดินสายปราศรัยหาเสียง คือฝรั่งเศส แต่ที่จริง เป็นเพียงหนึ่งในสามของผู้บุกเบิก คู่หูอีกสอง ได้แก่ อิตาลี และ เยอรมัน ซึ่งเป็นผู้อยู่เบื้องหลังที่สำคัญที่สุด

สังเกตนะครับว่า กลุ่มผู้ก่อการที่ดิ้นรนให้มีอียู คือผู้แพ้สงคราม ฝรั่งเศส ถึงจะอยู่ในกลุ่มผู้ชนะในภายหลัง แต่ในตอนแรก ก็คือผู้แพ้ เพราะถูกเยอรมันเข้ายึดครอง จึงร่วมกับเยอรมันว่า เราย่อมารบกันอีกเลย ส่วนอังกฤษ อาจจะถือว่า เซอร์ซิดล์ เป็นผู้ช่วยสนับสนุนในตอนแรก แต่พอเอาเข้าจริง กลับถอยฉากออกมา และไม่เข้าร่วมลงนามในสนธิสัญญากรุงปารีสในปี 1951 ด้วย ปล่อยให้สามประเทศนั้นไปร่วมกับกลุ่ม เบน-เน-ลักซ์ (เบลเยียม เนเธอร์แลนด์ ลักเซมเบิร์ก) กลายเป็น 6 ประเทศแรกที่เริ่มก่อตั้ง

อังกฤษรีรอ จนถึงปี 1973 จึงได้เข้ามาร่วมในภายหลัง สมัยที่เปลี่ยนชื่อเป็น EEC แล้ว

สงครามโลกครั้งที่สอง ทำให้เกิด สหประชาชาติ ตั้งโดยกลุ่มผู้ชนะสงคราม ซึ่งเป็นสมาชิกถาวร 5 ประเทศ ในคณะกรรมการความมั่นคง

ส่วนอียู ผลักดันให้ตั้งขึ้นมาโดยกลุ่มผู้แพ้สงคราม ไม่รู้ว่าคนอังกฤษบางคนคิดอย่างนี้หรือเปล่า - แต่รออีกไม่กี่วัน พอถึงคืนวันที่ 31 ตุลาคมนี้ เวลา 23:00 GMT อังกฤษก็จะถึงกำหนดออก ซึ่งถ้าออกก็จะเป็นชาติแรก เพราะไม่เคยมีชาติไหนออกจากอียูมาก่อน แต่ตอนนี้ก็ยังไม่รู้ว่าจะจบยังไง

ที่ไม่น่าเชื่อก็คือ สหภาพยุโรป เป็นผลพวงเกิดจากการทิ้งระเบิดปรมาณูที่ญี่ปุ่นนี่เองครับ

... @_@ ...

วัชระ นุ่มหัตต์

Estimation of uncertainty of fractional ratio

กิตติยา เข็ญร์แมน

ฝ่ายมาตรวิทยาเคมีและชีวภาพ สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ

บทนำ

หลักการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดได้มีการเขียนออกมาเป็นเอกสารแนวทาง ได้แก่ JCGM 100:2008 หรือที่เรียกชื่อเต็ม ๆ ว่า JCGM 100:2008- Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement [1] ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับทุกสาขา อย่างไรก็ตามเนื่องจากการอธิบายและการยกตัวอย่างในเอกสารแนวทางนี้ส่วนใหญ่จะเป็นการวัดทางฟิสิกส์ และมีสมการทางคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อน ดังนั้นเมื่อมีการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการวัดทางเคมี ทำให้ดูยุ่งยาก ซับซ้อนยากแก่การทำความเข้าใจ ต่อมากลุ่มคณะทำงานทางด้านเคมีในยุโรปได้จัดทำเอกสารแนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนขึ้นสำหรับการวัดทางเคมีโดยเฉพาะ โดยเนื้อหาอิงแนวทางตามเอกสาร JCGM 100:2008 แต่มีการอธิบายและยกตัวอย่างการวัดทางด้านเคมีเพื่อให้ง่ายแก่การเข้าใจ เรียกว่า EURACHEM / CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd edition (QUAM:2012) [2] หรือที่เรียกสั้น ๆ ว่า Eurachem Guide

ในการวัดทางเคมีและชีวภาพบางครั้ง การศึกษาจากเอกสาร JCGM 100:2008 และ Eurachem Guide อาจยังมีความเข้าใจคลุมเครือ ดังนั้นในบทความนี้ขอแนะนำเสนอตัวอย่างการประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดที่ดูค่อนข้างจะซับซ้อน อย่างเช่นกรณีของการวัดที่มีสมการที่เป็นสัดส่วน (fractional ratio) โดยจะทำการเปรียบเทียบระหว่างการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยใช้การรวม uncertainty แบบไม่พิจารณาถึง correlation และ แบบพิจารณา correlation

ในการรวมกันของค่าความไม่แน่นอนของการวัด วิธีที่สะดวกที่สุดคือการเริ่มจากสมการการคำนวณจากเอกสาร Eurachem Guide ได้ สรุปออกมาเป็นกฎการรวมกับของค่าความไม่แน่นอน ได้เป็น 4 ข้อมีดังนี้

1. กรณีการบวก หรือ ลบ
2. กรณีการคูณ หรือหาร
3. กรณีการคูณด้วยค่าคงที่ และ
4. กรณีการมีเลขยกกำลัง

กรณีสมการการคำนวณที่การรวมกันของค่าความไม่แน่นอนที่ทั้งเศษและส่วนต่างมีเทอมที่สนใจอยู่ ดังสมการที่ 1 ซึ่ง ถ้าใช้กฎการรวมกันของค่าความไม่แน่นอนแบบ Relative sum square จะทำให้ค่าความไม่แน่นอน ที่ได้ มีขนาดใหญ่เกินความเป็นจริง หรือ ที่เรียกว่า overestimation นั่นเอง ซึ่งเห็นได้ชัดกรณีการตรวจหาปริมาณ ยีนกลายพันธุ์

$$R = \frac{M}{M+W} \quad \text{สมการที่ 1}$$

เมื่อ R คือ Fractional ratio ของการเกิดยีนกลายพันธุ์

M คือ ปริมาณยีนกลายพันธุ์

W คือ ปริมาณยีนปกติดั้งเดิม

จากสมการที่ 1 จะเห็นได้ว่า ทั้งเศษและส่วนมีเทอมที่เหมือนกันคือ M ดังนั้น การที่จะใช้กฎการรวมกันของ uncertainty ตามในเอกสาร Eurachem 2012 หน้า 27 หัวข้อ 8.2.7 ซึ่งได้ยกตัวอย่างกรณีของการรวมกันของ uncertainty เช่น ถ้า (o+p)/(q+r) โดยให้ รวมกันของแหล่งความไม่แน่นอน (o+p) และ (q+r) ให้เสร็จก่อนโดย ใช้กฎการรวมกันของความไม่แน่นอนข้อที่ 1 ก่อน และ จากนั้นให้รวม แบบกฎข้อที่ 2 คือ แบบ relative จะได้ ดังสมการที่ 2

$$u(R) = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(M+W)}{M+W}\right)^2} \quad \text{สมการที่ 2}$$

อย่างไรก็ตามกรณีที่ ทั้งเศษและส่วนต่างมีเทอมที่สนใจอยู่นั้น ไม่ได้มีการอธิบายหรือยกตัวอย่างไว้ใน เอกสาร Eurachem Guide แต่หลักการที่สำคัญของการประเมิน uncertainty คือการทำ partial differentiate สมการการคำนวณ ดังที่กล่าวไว้ใน JCGM 100:2008 หน้า 21 หัวข้อ 5.2.2 ดังสมการ

ถ้า $y = f(x_i, j, \dots)$ เมื่อ i และ $j = 1$ ถึง n แล้ว

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_j} \cdot u(x_i, x_j)\right)$$

สำหรับเทอม $2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_j} \cdot u(x_i, x_j)\right)$ เป็น 0 เมื่อ x_i และ x_j เป็นอิสระต่อกัน

เมื่อ $u(x_i, x_j) = u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j)$ และ $r(x_i, x_j)$ คือ correlation coefficient

ดังนั้นในกรณีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของ Fractional ratio ซึ่งทั้งเศษและส่วนมีเทอมเหมือนกัน (Correlation) เช่น $R = \frac{M}{M+W}$ จะต้องทำการรวมค่าความไม่แน่นอน แบบ Correlation โดยการทำให้ partial differentiate สมการ ดังนี้

$$u^2(R) = \left(\frac{\partial(R)}{\partial(M)} \right)^2 \cdot u^2(M) + \left(\frac{\partial(R)}{\partial(W)} \right)^2 \cdot u^2(W) \quad \text{สมการที่ 3}$$

$$\frac{\partial(R)}{\partial(M)} = \frac{(M+W) \cdot \frac{\partial(M)}{\partial(M)} - M \cdot \frac{\partial(M+W)}{\partial(M)}}{(M+W)^2}$$

$$\frac{\partial(R)}{\partial(M)} = \frac{(M+W) - M}{(M+W)^2} = \frac{M}{(M+W)^2} \quad \text{สมการที่ 4}$$

$$\frac{\partial(R)}{\partial(W)} = \frac{(M+W) \cdot \frac{\partial(M)}{\partial(W)} - M \cdot \frac{\partial(M+W)}{\partial(W)}}{(M+W)^2}$$

$$\frac{\partial(R)}{\partial(W)} = \frac{-M}{(M+W)^2} \quad \text{สมการที่ 5}$$

แทนค่า สมการที่ 4 และ 5 ลงในสมการที่ 3

จะได้ดังนี้

$$u^2(R) = \left[\frac{M}{(M+W)^2} \right]^2 \cdot u^2(M) + \left[\frac{-W}{(M+W)^2} \right]^2 \cdot u^2(W)$$

$$u(R) = \sqrt{\left[\frac{M}{(M+W)^2} \right]^2 \cdot u^2(M) + \left[\frac{-W}{(M+W)^2} \right]^2 \cdot u^2(W)} \quad \text{สมการที่ 6}$$

เมื่อทำการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้สมการที่ 2 ซึ่ง ไม่ได้มีการพิจารณาถึง correlation จะได้ค่าความไม่แน่นอนรวมแสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งมีค่าความไม่แน่นอนรวม ประมาณ 20.84% relative

$$u(R) = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(M+W)}{M+W}\right)^2} \quad \text{สมการที่ 2}$$

ตารางที่ 1 แสดง Uncertainty budget ของการตรวจหาปริมาณยีนกลายพันธุ์ โดยใช้การประมาณค่าแบบไม่พิจารณา correlation

Parameter	value
Mean of Fractional Ratio, R	0.0832
Mean of M	15.6949
Mean of W	172.8305
$M+W$	188.5254
Standard uncertainty of M , u_M	1.4542
Standard uncertainty of W , u_W	8.8666
Standard uncertainty of $M+W$, $u_{(M+W)}$	8.9850
uncertainty of Fractional ratio; $u(R)$	0.008665565
Expanded Uncertainty of Fractional ratio; $U(R)$	0.017331129
% Relative expanded uncertainty (% $U(R)/R$)	20.84 %

$$u(R) = \sqrt{\left[\frac{M}{(M+W)^2}\right]^2 \cdot u^2(M) + \left[\frac{-W}{(M+W)^2}\right]^2 \cdot u^2(W)} \quad \text{สมการที่ 6}$$

และเมื่อทำการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้สมการที่ 6 ซึ่งเป็นการพิจารณาถึง correlation จะได้ค่าความไม่แน่นอนรวมแสดงดังตารางที่ 2 ประมาณ 19.44 % relative ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การประมาณแบบไม่พิจารณาถึง correlation

ตารางที่ 2 แสดง Uncertainty budget ของการตรวจหาปริมาณอินทรีย์โดยใช้การประมาณค่าแบบพิจารณา correlation

Parameter	value
Mean of Fractional Ratio, R	0.0832
Mean of M	15.6949
Mean of W	172.8305
Standard uncertainty of M , u_M	1.4542
Standard uncertainty of W , u_W	8.8666
Standard uncertainty of $M+W$, $u_{(W+M)}$	
uncertainty of Fractional ratio; $u(R)$	0.008083164
Expanded Uncertainty of Fractional ratio; $U(R)$	0.016166327
% relative expanded uncertainty (% $U(R)/R$)	19.44 %

สรุป

จะเห็นได้ว่าสมการการคำนวณเป็น แบบ Fractional ratio ที่ทั้งเศษและส่วนมีเทอมเหมือนกัน จะให้ค่าความไม่แน่นอนที่มีขนาดเล็กกว่า เพราะการละเลยไม่พิจารณาถึง correlation จะทำให้การประมาณ ค่าความไม่แน่นอนสูงเกินจริง

เมื่อใดก็ตามที่อิทธิพลของค่าความไม่แน่นอนจากเทอม Correlation มีผลน้อย เมื่อเทียบกับค่าความไม่แน่นอน Type A ซึ่งได้มาจากวิธีการทางสถิติจากการวัดซ้ำ ดังนั้นการประมาณค่าความไม่แน่นอนที่ เกิดจากการไม่ได้พิจารณาถึง correlation ก็ไม่ได้เป็นที่น่ากังวลนัก

ถึงแม้ว่าอิทธิพลของ Correlation uncertainty จะมีขนาดเล็กเมื่อทำการประมาณค่าออกมา แต่อย่างไรก็ตามการทำความเข้าใจบนพื้นฐานทฤษฎีที่ถูกต้องและสะท้อนการทำงานจริงจะช่วยให้เรามีพื้นฐานขององค์ความรู้ที่ถูกต้องสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทุก ๆ กรณีของการประมาณค่าความไม่แน่นอนได้ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections)- Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement 1st edition, September 2018
2. EURACHEM / CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd edition (QUAM:2012)