

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี

Method Validation on Analysis of Water Soluble Potash in Fertilizers

อรพิน หนูทอง^{1/}

สิริฉัตร เขาวาน์วุฒิกุล^{1/}

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์เป็นการตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของการวิเคราะห์เพื่อให้ผลการวิเคราะห์เป็นไปตามมาตรฐาน สามารถอ้างอิงได้ เป็นที่ยอมรับ มีความถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว โดยห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยทำการทดสอบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี ซึ่งดัดแปลงจากวิธีการของ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF) มีการประเมินความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) ช่วงความเป็นเส้นตรง (Range and Linearity) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of Detection) ทดสอบโดยใช้ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ของปุ๋ยสูตร 0-0-60 เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นสูงและเจือจางให้ได้ความเข้มข้น 1.2078% K₂O เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นต่ำ สำหรับ CRM ของปุ๋ยสูตร 0-52-34 เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นกลาง ผลการทดสอบประเมินความถูกต้องจาก 3 วิธี คือ 1. หาค่า Recovery ได้เท่ากับ 99.85%, 99.19% และ 101.01% ที่ระดับความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ ของปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ ตามลำดับ 2. หาค่าความแตกต่างของค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM โดยใช้ t-test ได้เท่ากับ 0.54, 1.98 และ 0.85 ตามลำดับ และ 3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่นเท่ากับ $60.30 \pm 0.37\%$, $34.33 \pm 0.31\%$ และ $1.22 \pm 0.03\%$ ตามลำดับ ประเมินความแม่นยำโดยใช้สมการ Horwitz's Ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.67, 0.93 และ 1.46 ตามลำดับ ช่วงความเป็นเส้นตรงพบว่าช่วงการวิเคราะห์โพแทสเซียมที่มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0-50 ppm เลือกระยะ 0-25 ppm เป็นช่วงใช้งาน มีค่า Correlation coefficient เท่ากับ 0.9999 หาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOD) เท่ากับ 0.38% และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.94% ซึ่งค่าที่ได้ทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

^{1/} งานวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7

คำนำ

การบังคับใช้กฎหมายตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 ภารกิจการตรวจสอบคุณภาพปุ๋ยที่มีจำหน่ายตามท้องตลาดจึงมีความสำคัญยิ่ง ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 ได้ดำเนินการจัดทำการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการ โดยมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ทดสอบ ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการของการจัดทำการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการ เป็นการยืนยัน โดยการทดสอบและมีหลักฐานแสดงว่าวิธีวิเคราะห์มีความถูกต้องเหมาะสม วิธีวิเคราะห์ทดสอบที่ถูกต้องทำให้ผลการวิเคราะห์ทดสอบมีความน่าเชื่อถือ และเป็นที่ยอมรับในระดับสากล

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เป็นวิธีการที่นักวิชาการรุ่นก่อนๆ ได้ดัดแปลงมาจากวิธีวิเคราะห์ของ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF, 1987, part 4.3.3) เพื่อให้มั่นใจว่าวิธีวิเคราะห์ที่ใช้มีความถูกต้อง แม่นยำ และเหมาะสมกับสภาพการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการจึงจำเป็นต้องตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์โดยมีขั้นตอนการทดสอบความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) ช่วงความเป็นเส้นตรง (Range and Linearity) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of Detection) ในการประเมินความถูกต้อง มีเกณฑ์กำหนดค่า %Recovery ช่วงความเข้มข้นของสารวิเคราะห์ 10% -100% อยู่ที่ 98-102 %Recovery และทดสอบนัยสำคัญโดยใช้สถิติทดสอบ t (t-test) ค่า t จากการทดสอบน้อยกว่า ค่า t จากตาราง แสดงว่าผลการทดสอบไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ การประเมินความแม่นยำ จาก Horwitz equation โดยใช้ Horwitz's Ratio ได้ค่า HORRAT เกณฑ์การยอมรับโดยทั่วไป 0.5 -2 ตาม AOAC 2000 (อุมาพร, 2553)

วิธีดำเนินการและอุปกรณ์

วิธีดำเนินการ

วิทำการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ ดังนี้

1. การศึกษาหาค่า Range, Linearity ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายในน้ำ

- 1.1 ชั่ง Sample Blank เดิมสารมาตรฐาน โพแทสเซียม ระดับความเข้มข้นคือ 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50 ppm
- 1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ในปฏิกิริยา
- 1.3 นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โพแทสเซียม กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่อง Flame Photometer (Reading)
- 1.4 พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง
- 1.5 ชั่ง Sample Blank แล้วเติมสารมาตรฐาน โพแทสเซียม 6 ระดับ ในช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง
- 1.6 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปฏิกิริยา
- 1.7 วิเคราะห์ 3 ซ้ำ และหาค่าเฉลี่ย
- 1.8 บันทึกผล สร้างกราฟระหว่างค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โพแทสเซียมกับ ค่าเฉลี่ยของ Reading
- 1.9 คำนวณหา Correlation coefficient (r)

2. การศึกษาหาค่า Limit of Detection (LOD)

- 2.1 ชั่ง Sample Blank น้ำหนัก 1.xxxx กรัม
- 2.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปฏิกิริยา
- 2.3 บันทึกข้อมูล และคำนวณหาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

3. การศึกษาหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปฏิกิริยา ที่ระดับความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ

- 3.1 ชั่ง CRM ของปฏิกิริยาที่มีปริมาณความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ ความเข้มข้นละ 12 ซ้ำ พร้อมทำ Reagent Blank
- 3.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ในปฏิกิริยา
- 3.3 บันทึกข้อมูล และคำนวณผล
- 3.4 เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าที่รับรองของ CRM

- 3.5 ชั่งโคโลไมท์ซึ่งมีลักษณะของเนื้อสาร (Matrix) ของตัวอย่างปุ๋ย และชั่ง CRM ความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำเติมลงไป พร้อมกับทำ Sample Blank ดำเนินการวิเคราะห์เช่นเดียวกับขั้นตอน 3.1-3.4 โดยทำการวิเคราะห์ระดับความเข้มข้นละ 12 ชั่ง

หมายเหตุ CRM ที่ความเข้มข้นต่ำ เตรียมโดยนำ CRM ที่ความเข้มข้นสูงมาเตรียมเป็นปุ๋ยน้ำที่ความเข้มข้นต่ำตามต้องการ

4. การศึกษาหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ

- 4.1 ชั่ง CRM ของปุ๋ยทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ความเข้มข้นละ 12 ชั่ง
- 4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย
- 4.3 บันทึกข้อมูล และคำนวณหาค่า Precision

อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. เครื่อง Flame Photometer
3. Volumetric Flask Class A ขนาด 100, 500 และ 1,000 มิลลิลิตร
4. กรวยแก้ว
5. Pipette Class A ขนาด 1, 5, 10, 15, 20 และ 50 มิลลิลิตร
6. เครื่องเขย่า
7. กระดาษกรองเบอร์ 1
8. บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐาน โพแทสเซียม 1000 ppm
2. สารมาตรฐาน โพแทสเซียมคลอไรด์
3. โคโลไมท์ (Sample Blank)
4. ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ของปุ๋ยสูตร 0-0-60 (BCR-113)
5. ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ของปุ๋ยสูตร 0-52-34 (SRM 200b)
6. Calcium carbonate (CaCO_3), AR Grade
7. Hydrochloric acid 36-38% (HCl), AR Grade

ระยะเวลา

1 ตุลาคม 2553 - 30 กันยายน 2554

สถานที่ดำเนินการ

ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 จ.สุราษฎร์ธานี กรมวิชาการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

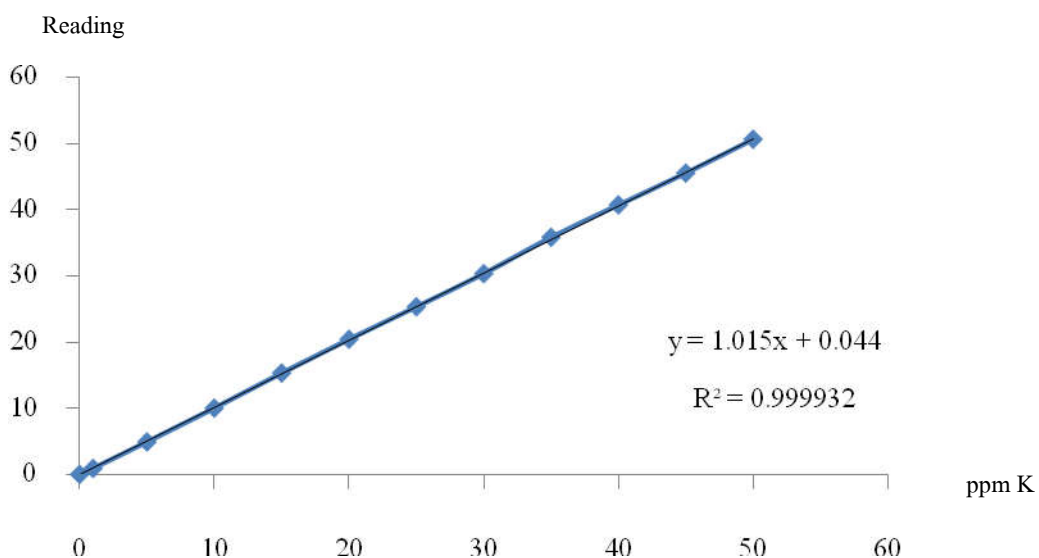
การศึกษาหาค่า Range, Linearity ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้

ผลการทดลองที่ 1 การศึกษาหาค่า Range

การหาช่วง (Range) ของการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ โดยทดสอบสารมาตรฐานโพแทสเซียม และ sample blank ที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียมระดับความเข้มข้น 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50 ppm ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่อง Flame Photometer (Reading) และพิจารณาจากค่า Correlation coefficient (r) โดยค่า r ที่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ จะต้องมากกว่า 0.997 จากการทดสอบพบว่า ได้ค่า $r = 0.9999$ แสดงว่าช่วงการทำงานของวิธีวิเคราะห์ปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำ ในช่วงความเข้มข้นดังกล่าวมีความเป็นเส้นตรงอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ เลือกเอาช่วง 0 - 25 ppm มาใช้ เนื่องจากเป็นช่วงที่ใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 1 ความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม

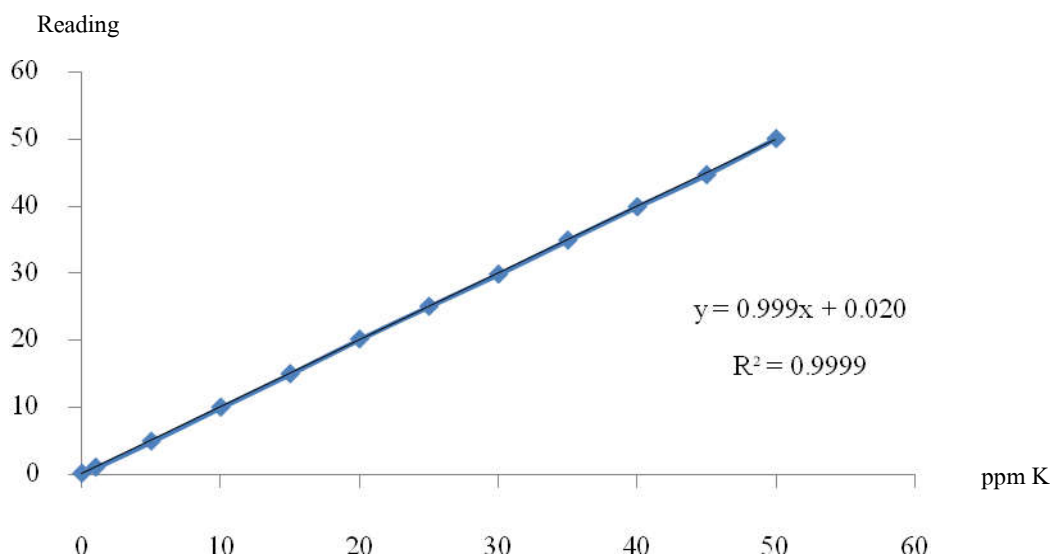
ppm K	0	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Reading	0.1	1.0	4.9	10.0	15.0	20.2	25.1	29.9	35.0	40.0	44.8	50.2



ภาพที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม

ตารางที่ 2 ค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของ sample blank ที่เติม สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม

Sample weight	ppm of fortified sample	Reading
1.0007	0	0.1
1.0004	1	1.0
1.0002	5	5.0
1.0005	10	10.1
1.0002	15	15.4
1.0009	20	20.5
1.0001	25	25.4
1.0002	30	30.4
1.0001	35	35.9
1.0006	40	40.8
1.0004	45	45.6
1.0005	50	50.7



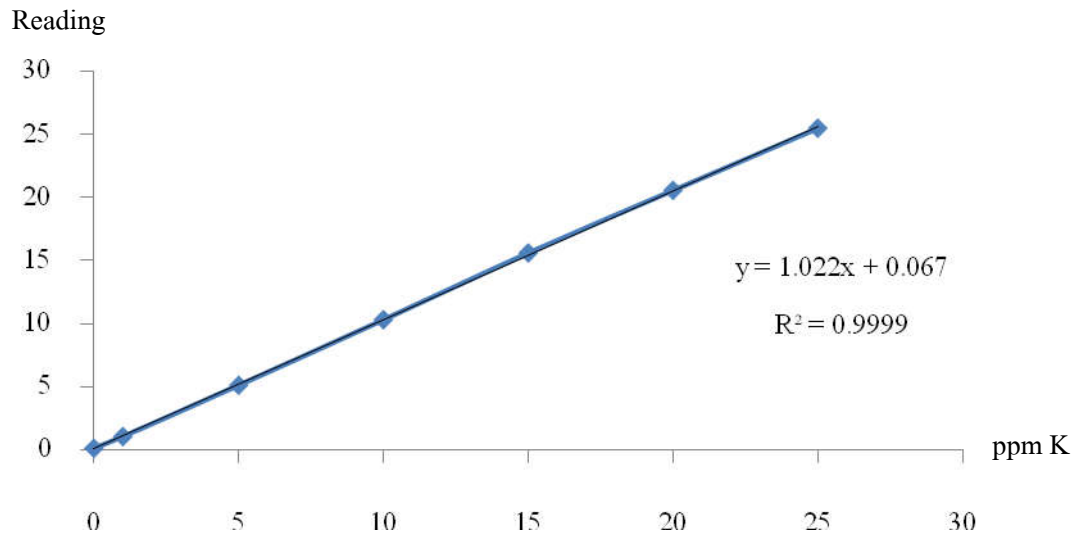
ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของ sample blank ที่เติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม

ผลการทดลองที่ 2 การศึกษาหาค่า Linearity

การหาช่วงที่เป็นเส้นตรง (Linearity) ของการวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ โดยทดสอบสารมาตรฐานโพแทสเซียม และ sample blank ที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียมระดับความเข้มข้น 0, 1, 5, 10, 15, 20 และ 25 ppm ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่อง Flame Photometer (Reading) และพิจารณาจากค่า Correlation coefficient (r) โดยค่า r ที่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ จะต้องมากกว่า 0.997 จากการทดสอบพบว่า ค่า $r = 0.9999$ แสดงว่า ช่วงการทำงานของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ ในช่วงความเข้มข้นดังกล่าวมีความเป็นเส้นตรงอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้

ตารางที่ 3 ค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของสารมาตรฐานโพแทสเซียมที่อยู่ในช่วงที่เป็นเส้นตรง

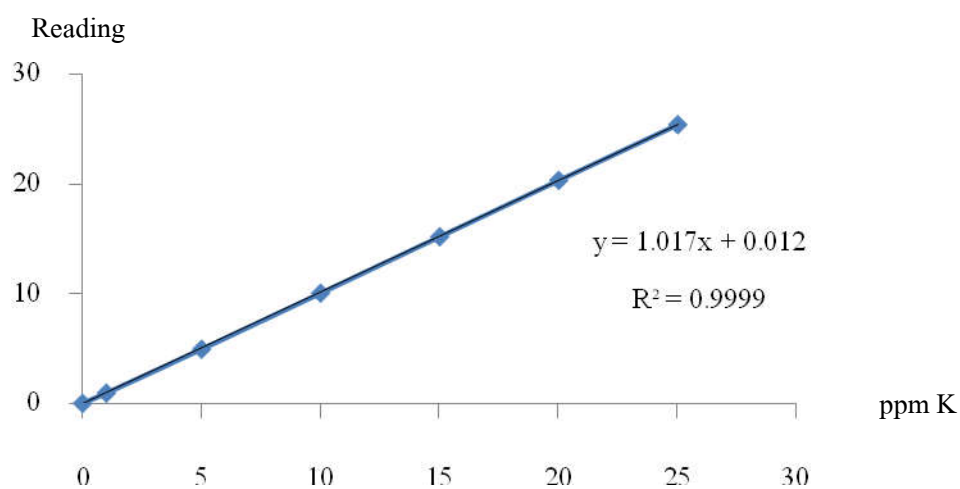
ppm K	Reading of set 1	Reading of set 2	Reading of set 3	Average of reading
0	0.1	0.1	0.1	0.1
1	1.0	1.1	1.0	1.03
5	5.1	5.2	5.0	5.10
10	10.3	10.4	10.2	10.30
15	15.6	15.8	15.4	15.60
20	20.6	20.7	20.4	20.57
25	25.7	25.7	25.1	25.50



ภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมที่อยู่ในช่วงที่เป็นเส้นตรง

ตารางที่ 4 ค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) กับความเข้มข้นของ fortified sample blank ที่อยู่ในช่วงที่เป็นเส้นตรง

ppm	Weight of sample set1	Reading of set 1	Weight of sample set2	Reading of set 2	Weight of sample set3	Reading of set 3	Average of reading
0	1.0002	0.1	1.0002	0.1	1.0004	0.1	0.1
1	1.0004	1.1	1.0005	1.0	1.0009	1.0	1.03
5	1.0004	5.2	1.0008	4.9	1.0008	5.0	5.03
10	1.0003	10.5	1.0006	9.9	1.0003	10.0	10.13
15	1.0005	15.8	1.0008	15.0	1.0003	15.0	15.27
20	1.0003	20.9	1.0005	20.1	1.0006	20.2	20.40
25	1.0003	26.2	1.0007	25.0	1.0004	25.2	25.47



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) ความเข้มข้นของ fortified sample blank ที่อยู่ในช่วงที่เป็นเส้นตรง

การศึกษาหาค่า Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantization (LOQ)

การหาค่า LOD และ LOQ ของการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ค่าความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมา (Reading) ของการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ

ซ้ำที่	น้ำหนัก	Reading
1	1.0009	0.0
2	1.0007	0.2
3	1.0002	0.2
4	1.0002	0.1
5	1.0009	0.1
6	1.0005	0.3
7	1.0005	0.1
8	1.0001	0.1
9	1.0006	0.2
10	1.0005	0.1
ค่าเฉลี่ย (X)		0.14
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)		0.08

คำนวณหาค่า LOD และ LOQ

$$\text{LOD} = X + 3\text{SD} = 0.14 + 3(0.08) = 0.38$$

$$\text{LOQ} = X + 10\text{SD} = 0.14 + 10(0.08) = 0.94$$

การศึกษาหาค่า Accuracy และ Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย

ผลการทดลองที่ 1 หาค่า Accuracy และ Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย ที่ระดับความเข้มข้นสูง โดยวิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงรับรองของโพแทสเซียมคลอไรด์

ตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย ใช้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยใช้อยู่ในปัจจุบัน (ดัดแปลงจาก OMAF, 1978)

วิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ของโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่าง CRM โพแทสเซียมคลอไรด์

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	Reading (ppm)	K ₂ O (%)
1	0.2431	12.1	60.0
2	0.2408	12.3	61.5
3	0.2441	12.4	61.2
4	0.2419	12.1	60.3
5	0.2438	12.3	60.8
6	0.2439	12.2	60.3
7	0.2428	12.0	59.5
8	0.2437	12.1	59.8
9	0.2425	12.1	60.1
10	0.2415	12.0	59.9
11	0.2406	12.0	60.1
12	0.2403	12.0	60.2
ค่าเฉลี่ย			60.30
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน			0.58
% RSD			0.96

Accuracy

ค่า CRM โพแทสเซียมคลอไรด์เท่ากับ $60.39 \pm 0.08\%$ คืออยู่ในช่วง 60.31 – 60.47 % K₂O

ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 60.30% K₂O ทำการวิเคราะห์ 12 ซ้ำ

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (60.30/60.39) \times 100$$

$$\text{มีค่า Recovery} = 99.85\%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (60.39 - 60.30) / (0.58 / \sqrt{12})$$

$$= 0.54$$

เกณฑ์การยอมรับ $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$ $df = 12 - 1 = 11$

t_{crit} ที่ $df = 11$ ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.201

แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\begin{aligned} \text{ช่วงความเชื่อมั่น} &= 60.30 \pm [2.201 \times (0.58/\sqrt{12})] \\ &= 60.30 \pm 0.37 \% \text{ K}_2\text{O} \end{aligned}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 6

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.6)} \\ &= 1.43 \end{aligned}$$

$$C = \text{concentration ratio} = 60.30 / 100 = 0.6030$$

$$\begin{aligned} \text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} &= \% \text{ RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD} \\ &= 0.96 / 1.43 \\ &= 0.67 \end{aligned}$$

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2

แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ใน sample blank ที่เติม CRM โพแทสเซียม
คลอไรด์

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (กรัม)	น้ำหนัก CRM (กรัม)	Reading (ppm)	K ₂ O(%)
1	1.0013	0.2429	12.0	59.5
2	1.0050	0.2468	12.6	61.5
3	1.0098	0.2414	12.1	60.4
4	1.0024	0.2412	12.3	61.4
5	1.0000	0.2420	12.3	61.2
6	1.0034	0.2451	12.1	59.5
7	1.0034	0.2444	12.1	59.6
8	1.0024	0.2402	12.0	60.2
9	1.0093	0.2407	11.9	59.6
10	1.0050	0.2405	12.0	60.1
11	1.0041	0.2407	12.0	60.1
12	1.0039	0.2407	12.0	60.1
ค่าเฉลี่ย				60.26
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน				0.74
%RSD				1.23

Accuracy

ค่า CRM โพแทสเซียมคลอไรด์ เท่ากับ 60.39 ± 0.08 % คืออยู่ในช่วง 60.31 – 60.47 % K₂O
ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 60.26 % K₂O ทำการวิเคราะห์ 12 ซ้ำ

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (60.26/60.39) \times 100 = 99.78 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (60.39 - 60.26) / (0.74/\sqrt{12}) = 0.61$$

$$\text{เกณฑ์การยอมรับ } t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}} \quad df = 12 - 1 = 11$$

t_{crit} ที่ $df = 11$ ที่ความเชื่อมั่น 95 % คือ 2.201

แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = 60.26 \pm [2.201 \times (0.74/\sqrt{12})] = 60.26 \pm 0.47\% \text{ K}_2\text{O}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 7

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log C)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.6)} \\ &= 1.43 \\ C = \text{Concentration ratio} &= 60.26 / 100 = 0.6026 \\ \text{HORRAT} &= \% \text{RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD} \\ &= 1.23 / 1.43 = 0.86 \end{aligned}$$

เกณฑ์การประเมิน HORRAT ≤ 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ผลการทดลองที่ 2 หาค่า Accuracy และ Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ย ที่ระดับความเข้มข้นกลาง

ตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยที่ระดับความเข้มข้นกลาง วิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ของ Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) (สูตร 0 - 52 - 34)

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่าง CRM ของ KH_2PO_4 (สูตร 0 - 52 - 34)

ซ้ำที่	น้ำหนัก CRM (กรัม)	Reading (ppm)	K_2O (%)
1	0.2514	7.1	34.0
2	0.2562	7.5	35.3
3	0.2552	7.2	34.0
4	0.2520	7.2	34.4
5	0.2546	7.2	34.1
6	0.2547	7.4	35.0
7	0.2525	7.2	34.3
8	0.2529	7.1	33.8
9	0.2522	7.3	34.9
10	0.2579	7.2	33.6
11	0.2532	7.2	34.3
12	0.2532	7.2	34.3
ค่าเฉลี่ย			34.33
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน			0.49
% RSD			1.44

Accuracy

ค่า CRM ของ Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) เท่ากับ $34.614 \pm 0.022\%$ K_2O คืออยู่ในช่วง $34.592 - 34.636 \%$ K_2O ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 34.33% K_2O ทำการวิเคราะห์ 12 ครั้ง

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (34.33/34.61) \times 100 = 99.19 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102 % แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (34.61 - 34.33) / (0.49/\sqrt{12}) = 1.98$$

$$df = 12 - 1 = 11 \quad t_{\text{crit}} \text{ ที่ } df = 11 \text{ ที่ความเชื่อมั่น } 95 \% \text{ คือ } 2.201$$

เกณฑ์การยอมรับ $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$ แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = \text{ค่าเฉลี่ย} \pm [2.201 \times (\text{SD}/\sqrt{n})]$$

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = 34.33 \pm [2.201 \times (0.49/\sqrt{12})] = 34.33 \pm 0.31 \% \text{ K}_2\text{O}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 8

$$\text{Predicted Horwitz RSD} = 0.66 \times 2^{(1-0.5\log C)}$$

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.34)}$$

$$= 1.55$$

$$C = \text{Concentration ratio} = 34.33/100 = 0.3433$$

$$\text{HORRAT} = \% \text{ RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD}$$

$$= 1.44 / 1.55 = 0.93$$

เกณฑ์การประเมิน HORRAT ≤ 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่าง sample blank ที่เติม CRM ของ KH_2PO_4

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (กรัม)	น้ำหนัก CRM (กรัม)	Reading (ppm)	%K ₂ O
1	1.0020	0.2512	7.4	35.5
2	1.0089	0.2519	7.2	34.4
3	1.0050	0.2552	7.2	34.0
4	1.0019	0.2534	7.4	35.2
5	1.0044	0.2516	7.2	34.5
6	1.0072	0.2509	7.0	33.6
7	1.0011	0.2515	7.1	34.0
8	1.0050	0.2514	7.1	34.0
9	1.0029	0.2552	7.1	33.5
10	1.0012	0.2522	7.2	34.4
11	1.0029	0.2536	7.1	33.7
12	1.0058	0.2525	7.2	34.3
ค่าเฉลี่ย				34.26
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน				0.60
%RSD				1.75

Accuracy

ค่า CRM ของ Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) เท่ากับ 34.614 ± 0.022 % K₂O คืออยู่ในช่วง 34.592 - 34.636 % K₂O ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 34.26 % K₂O ทำการวิเคราะห์ 12 ซ้ำ

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (34.26/34.61) \times 100 = 98.99 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102 % แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (34.61 - 34.26) / (0.60 / \sqrt{12}) = 2.02$$

$$df = 12 - 1 = 11 \quad t_{\text{crit}} \text{ ที่ } df = 11 \text{ ที่ความเชื่อมั่น } 95 \% \text{ คือ } 2.201$$

เกณฑ์การยอมรับ $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$ แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = \text{ค่าเฉลี่ย} \pm [2.201 \times (\text{SD} / \sqrt{n})]$$

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = 34.26 \pm [2.201 \times (0.60 / \sqrt{12})] = 34.26 \pm 0.38 \% \text{ K}_2\text{O}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 9

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log C)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.34)} \\ &= 1.55 \\ C = \text{Concentration ratio} &= 34.26 / 100 = 0.3426 \\ \text{HORRAT} &= \% \text{RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD} \\ &= 1.75 / 1.55 = 1.13 \end{aligned}$$

เกณฑ์การประเมิน HORRAT ≤ 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ผลการทดลองที่ 2 หาค่า Accuracy และ Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ย ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ

ตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ย ที่ระดับความเข้มข้นกลาง วิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ความเข้มข้น 1.2078

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่าง CRM ความเข้มข้น 1.2078

ซ้ำที่	น้ำหนัก CRM (g)	Reading (ppm)	K ₂ O (%)
1	0.1036	1.0	1.20
2	0.1012	1.1	1.33
3	0.1025	1.0	1.20
4	0.1004	1.1	1.33
5	0.1021	1.0	1.20
6	0.1004	1.0	1.20
7	0.1020	1.0	1.20
8	0.1014	1.0	1.20
9	0.1037	1.0	1.20
10	0.1025	1.0	1.20
11	0.1029	1.0	1.20
12	0.1018	1.0	1.20
ค่าเฉลี่ย			1.22
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน			0.05
% RSD			3.85

Accuracy

ค่า CRM มีความเข้มข้น 1.2078% K₂O ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 1.22% K₂O ทำการวิเคราะห์ 12 ครั้ง

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (1.22/1.2078) \times 100 = 101.01 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102 % แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (1.2078 - 1.22) / (0.05 / \sqrt{12}) = 0.85$$

$$df = 12 - 1 = 11 \quad t_{\text{crit}} \text{ ที่ } df = 11 \text{ ความเชื่อมั่น } 95 \% \text{ คือ } 2.201$$

เกณฑ์การยอมรับ $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$ แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = \text{ค่าเฉลี่ย} \pm [2.201 \times (\overline{SD} / \sqrt{n})]$$

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = 1.22 \pm [2.201 \times (0.05 / \sqrt{12})] = 1.22 \pm 0.03 \% \text{ K}_2\text{O}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 10

$$\text{Predicted Horwitz RSD} = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)}$$

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.01)}$$

$$= 2.64$$

$$C = \text{Concentration ratio} = 1.22 / 100 = 0.01$$

$$\text{HORRAT} = \% \text{ RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD}$$

$$= 3.85 / 2.64 = 1.46$$

เกณฑ์การประเมิน HORRAT ≤ 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 11 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่าง sample blank ที่เติม CRM ความเข้มข้น 1.2078% K₂O

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (กรัม)	น้ำหนัก CRM (กรัม)	Reading (ppm)	%K ₂ O
1	1.0029	0.1048	1.1	1.33
2	1.0063	0.1020	1.0	1.20
3	1.0038	0.1015	1.0	1.20
4	1.0016	0.1015	1.1	1.33
5	1.0058	0.1042	1.0	1.20
6	1.0036	0.1011	1.0	1.20
7	1.0008	0.1029	1.1	1.33
8	1.0029	0.1015	1.0	1.20
9	1.0099	0.1032	1.0	1.20
10	1.0065	0.1041	1.0	1.20
11	1.0037	0.1026	1.0	1.20
12	1.0021	0.1011	1.0	1.20
ค่าเฉลี่ย				1.23
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน				0.05
%RSD				4.45

Accuracy

ค่า CRM มีความเข้มข้น 1.2078% K₂O ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้เท่ากับ 1.23% K₂O ทำการวิเคราะห์ 12 ซ้ำ

1. หาค่า Recovery

$$\% \text{ Recovery} = (1.23/1.2078) \times 100 = 101.84 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102 % แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

$$t_{\text{exp}} = (1.2078 - 1.23) / (0.05 / \sqrt{12}) = 1.54$$

$$df = 12 - 1 = 11 \quad t_{\text{crit}} \text{ ที่ } df = 11 \text{ ความเชื่อมั่น } 95 \% \text{ คือ } 2.201$$

เกณฑ์การยอมรับ $t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$ แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่น

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = \text{ค่าเฉลี่ย} \pm [2.201 \times (\overline{SD} / \sqrt{n})]$$

$$\text{ช่วงความเชื่อมั่น} = 1.23 \pm [2.201 \times (0.05 / \sqrt{12})] = 1.23 \pm 0.03 \% \text{ K}_2\text{O}$$

Precision

หาค่า Precision จากตารางที่ 11

$$\begin{aligned}
 \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log C)} \\
 &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.01)} \\
 &= 2.64 \\
 C = \text{Concentration ratio} &= 1.23/100 = 0.0123 \\
 \text{HORRAT} &= \% \text{RSD} / \text{Predicted Horwitz RSD} \\
 &= 4.45 / 2.64 = 1.69
 \end{aligned}$$

เกณฑ์การประเมิน HORRAT ≤ 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 ทำการทดสอบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี ซึ่งดัดแปลงจากวิธีการของ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF) มีการประเมินความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) ช่วงความเป็นเส้นตรง (Range and Linearity) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of Detection) ทดสอบโดยใช้ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ของปุ๋ยสูตร 0-0-60 เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นสูงและเจือจางให้ได้ความเข้มข้น 1.2078% K_2O เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นต่ำ สำหรับ CRM ของปุ๋ยสูตร 0-52-34 เป็นตัวแทนที่ระดับความเข้มข้นกลาง ผลการทดสอบประเมินความถูกต้องจาก 3 วิธี คือ 1. หาค่า Recovery ได้เท่ากับ 99.85%, 99.19% และ 101.01% ที่ระดับความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ ของปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ตามลำดับ 2. หาค่าความแตกต่างของค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM โดยใช้ t-test ได้เท่ากับ 0.54, 1.98 และ 0.85 ตามลำดับ และ 3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่นเท่ากับ $60.30 \pm 0.37\%$, $34.33 \pm 0.31\%$ และ $1.22 \pm 0.03\%$ ตามลำดับ ประเมินความแม่นยำโดยใช้สมการ Horwitz's Ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.67, 0.93 และ 1.46 ตามลำดับ ช่วงความเป็นเส้นตรงพบว่าช่วงการวิเคราะห์โพแทสเซียมที่มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0-25 ppm เลือกช่วงนี้เป็นช่วงใช้งาน มีค่า Correlation coefficient เท่ากับ 0.9999 หาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOD) เท่ากับ 0.38% และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.94% ซึ่งค่าที่ได้ทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

การนำไปใช้ประโยชน์

1. วิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมีที่ได้รับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แล้ว สามารถนำมาเป็นวิธีวิเคราะห์มาตรฐานของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 จ. สุราษฎร์ธานี
2. เป็นการประกันคุณภาพของผลการวิเคราะห์ว่ามีความถูกต้อง แม่นยำ และเชื่อถือได้
3. นำข้อมูลหลักฐานการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ มาใช้ประกอบการประเมินระบบคุณภาพ เพื่อขอการรับรองมาตรฐาน ISO/IEC 17025 ต่อไป

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณกลุ่มงานพัฒนาระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี คุณวรรณรัตน์ ชุตินุตรคณะที่ปรึกษาจากกลุ่มวิจัยเกษตรเคมีทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาดำเนินการดำเนินงาน และขอขอบคุณคณะทำงานกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สวพ.7 ที่ร่วมแรงร่วมใจดำเนินงานจนประสบความสำเร็จ

เอกสารอ้างอิง

Official Methods of Analysis of Fertilizers. 1987. The National of Agriculture Sciences. Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan. 130 p.

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร. 2551. คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. ห้างหุ้นส่วนจำกัด ฟีนี พับบลิชซิ่ง. กรุงเทพฯ. 66 หน้า

สุนันทา ชมพูนิช, วรณรัตน์ ชูติบุตร และอมรา หาญจวนิช. 2549. รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองเรื่องการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย. กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ. 9 หน้า

อุมาพร สุขม่วงและอารีย์ คชฤทธิ. 2553. เอกสารประกอบการฝึกอบรมหลักสูตร ความใช้ได้ของวิธีทดสอบ. กรมวิทยาศาสตร์บริการ. กรุงเทพฯ. 33 หน้า