รายงานผลงานเรื่องเต็มการทดลองที่สิ้นสุด

1. ชุดโครงการวิจัย : วิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

2. โครงการวิจัยที่ 171 : การพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืชและปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

กิจกรรมที่ 1 : พัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ย พืช ดิน น้ำ สารอินทรีย์ สารควบคุมการเจริญเติบโตพืช สารสกัด และวัตถุอันตรายทางการเกษตร

กิจกรรมย่อยที่ 1.1 : พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ปุ๋ย

3. ชื่อการทดลองที่ ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี

Method Validation on Analysis of Ammonium Nitrogen in Chemical Fertilizer

4. คณะผู้ดำเนินงาน

หัวหน้าการทดลอง : สิริฉัตร เชาวน์วุฒิกุล สังกัด สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 7

ผู้ร่วมงาน : อรพิน หนูทอง สังกัด สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 7

5. บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์เป็นการตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของการวิเคราะห์เพื่อให้ผลการวิเคราะห์เป็นไปตามมาตรฐาน สามารถอ้างอิงได้ เป็นที่ยอมรับ มีความถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว โดยห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยได้ทดสอบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณแอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ซึ่งดัดแปลงจากวิธีการของ METHOD OF FERTILIZER ANALYSIS AOAC Official Methods of Analysis (2012) มีการประเมินความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of Detection; LOD) ทดสอบโดยใช้ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ของแอมโมเนียมซัลเฟต (ปุ๋ยสูตร 21-0-0) และแคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (ปุ๋ยสูตร 26-0-0) ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ผลการทดสอบประเมินความถูกต้องจาก 3 วิธี คือ 1.หาค่า Recovery ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ได้เท่ากับ 100.14%, 100.20% และ 100.20% ตามลำดับ 2. หาค่าความแตกต่างของค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM โดยใช้ t-test ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ได้เท่ากับ 0.89, 1.14 และ 1.51 ตามลำดับ และ3.ประเมินช่วงความเชื่อมั่นเท่ากับ 21.23±0.08%AN, 13.07±0.05%AN และ 1.01±0.01%ANตามลำดับ ประเมินความแม่นยำโดยใช้สมการ Horwitz's Ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.57, 0.56 และ 0.35 ตามลำดับ การหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOD) เท่ากับ 0.2 % AN และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of Quantization; LOQ) เท่ากับ 0.4% AN ซึ่งค่าที่ได้ทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

[1/] กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7

Abstract

The method validation is verified the accuracy and precision in analytical method to ensure that reliable results. Fertilizer analysis laboratory had validation of analytical methods for the determination of Ammonium nitrogen in chemical fertilizers. Which was in-house Method based on AOAC (2012) (METHOD OF FERTILIZER ANALYSIS) have evaluated the accuracy, Precision and Limit of Detection (LOD) test by using certified reference material (CRM) of Ammonium Sulfate (fertilizer 21-0-0) and Calcium Ammonium Nitrate (fertilizer 26-0-0) at high, medium and low concentrations. Assessment of the accuracy by 3 ways: 1. Recovery at high, medium and low concentrations equal to 100.14%, 100.20% and 100.20%, respectively 2. Find the differences of the analysis is the certificated value of CRM using t-test at high, medium and low concentrations equal to 0.89, 1.14 and 1.51, respectively, and 3.Assess the reliability equal to 21.23 ± 0.08% AN, 13.07 ± 0.05% AN and 1.01 ± 0.01% AN, respectively. Assess precision by using the equation Horwitz's Ratio is the HORRAT of 0.57, 0.56 and 0.35, respectively, for the Limit of Detection (LOD) equal to 0.2% AN and This value Limit of Quantization (LOQ) equal to 0.4% AN, through acceptance of international standards.

คำนำ

การบังคับใช้กฎหมายตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 ภาระกิจการตรวจสอบคุณภาพปุ๋ยที่มีจำหน่ายตามท้องตลาดจึงมีความสำคัญยิ่ง ห้องปฏิบัติการกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 ได้ดำเนินการจัดทำการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการ โดยมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ทดสอบ ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการของการจัดทำการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการ เป็นการยืนยันโดยการทดสอบและมีหลักฐานแสดงว่าวิธีวิเคราะห์มีความถูกต้องเหมาะสม วิธีวิเคราะห์ทดสอบที่ถูกต้องทำให้ผลการวิเคราะห์ทดสอบมีความน่าเชื่อถือ และเป็นที่ยอมรับในระดับสากล

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เป็นวิธีการที่นักวิชาการรุ่นก่อนๆ ได้ดัดแปลงมาจากวิธีวิเคราะห์ของ METHOD OF FERTILIZER ANALYSIS AOAC Official Methods of Analysis (2012) (AOAC, 2012: Nitrogen (Ammoniacal) in Fertilizers 920.03) เพื่อให้มั่นใจว่าวิธีวิเคราะห์ที่ใช้มีความถูกต้อง แม่นยำ และเหมาะสมกับสภาพการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการจึงจำเป็นต้องตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ โดยมีขั้นตอนการทดสอบความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) 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)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อพิสูจน์ความใช้ได้ของวิธีตรวจวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ก่อนที่จะนำไปใช้ในงานบริการตรวจวิเคราะห์เพื่อการขึ้นทะเบียนและควบคุมคุณภาพปุ๋ยตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ.2550

2. เพื่อพัฒนาและเตรียมความพร้อมของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่7 ในการขยายขอบข่ายการรับรองตามมาตรฐานสากล ISO/IEC 17025:2005

อุปกรณ์และวิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง
2. เครื่องชั่งไฟฟ้า 2 ตำแหน่ง
3. เครื่องกลั่นไนโตรเจน Gerhardt
4. ตู้ดูดควัน
5. ตู้อบลมร้อน
6. Burette Class A ขนาด 25 มิลลิลิตร
7. Kjeldahl tube ขนาด 250 มิลลิลิตร
8. Erlenmeyer Flask ขนาด 250 มิลลิลิตร
9. Volumetric flask ขนาด 1,000 มิลลิลิตร และ 2,000 มิลลิลิตร
10. บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 1,000 และ 2,000 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. Boric acid (H_3BO_3), AR grade
2. Alcohol $\geq$ 90 % , AR grade
3. Hydrochloric acid (HCl) 1 N, AR grade
4. Methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), Indicator grade หรือ AR grade
5. Methyl red ($C_{15}H_{15}N_3O_2$), Indicator grade หรือ AR grade
6. Sodium hydroxide (NaOH), Commercial grade หรือสูงกว่า
7. Ammonium Sulfate [$(NH_4)_2SO_4$], AR grade สำหรับหา % Recovery
8. Sodium Carbonate (Na_2CO_3), AR grade
9. วัสดุอ้างอิงรับรอง Ammonium Sulfate $(NH_4)_2SO_4$
10. วัสดุอ้างอิงรับรอง Calcium ammonium nitrate [$5Ca(NO_3)_2\ NH_4NO_3\ 10H_2O$] BCR No. 178
11. วัสดุอ้างอิงรับรอง Sodium Carbonate (Na_2CO_3), SRM 351a
12. Sample Blank (ใช้ปุ๋ยสูตร 0-0-60)

วิธีการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

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

ชั่ง Sample Blank น้ำหนัก 0.1xxx กรัม วิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ 10 ซ้ำ บันทึกผล คำนวณค่าเฉลี่ยของค่าที่อ่านได้ ($\bar{X}$) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) LOD ($\bar{X}$ + 3SD) และ LOQ ($\bar{X}$ + 10SD)

2. การศึกษาหาค่า ความถูกต้อง (Accuracy) และ ความแม่นยำ Precision ของวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ที่ระดับความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ

ชั่งตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ที่ระดับความเข้มข้นสูง ใช้ Ammonium sulfate น้ำหนัก 0.2xxx กรัม ที่ระดับความเข้มข้นกลางใช้ CRM Calcium ammonium nitrate น้ำหนัก 0.2xxx กรัม และตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.0% AN น้ำหนัก 1.xxxx กรัม พร้อมทำ Reagent Blank วิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายในวันเดียวกันและวันละซ้ำ 10 วัน บันทึกผลและคำนวณค่าเฉลี่ยของค่าที่อ่านได้ ($\bar{X}$) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และ % RSD เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่ารับรอง หาค่าความถูกต้อง (Accuracy) และความแม่นยำ (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ประเมินผลและบันทึก ผ่าน/ไม่ผ่านเกณฑ์

ชั่ง Sample Blank น้ำหนัก 0.1xxx กรัม และเติมตัวอย่างอ้างอิงรับรองแต่ละความเข้มข้น โดยชั่งตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ที่ระดับความเข้มข้นสูง ใช้ Ammonium sulfate น้ำหนัก 0.2xxx กรัม ที่ระดับความเข้มข้นกลางใช้ CRM Calcium ammonium nitrate น้ำหนัก 0.2xxx กรัม และตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.0% AN น้ำหนัก 1.xxxx กรัม เติมลงไป พร้อมกับทำ Reagent Blank วิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายในวันเดียวกันและวันละซ้ำ 10 วันบันทึกผลและคำนวณค่าเฉลี่ยของค่าที่อ่านได้ ($\bar{X}$) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และ % RSD เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าที่รับรองของ CRM หาค่าความถูกต้อง (Accuracy) และค่าความแม่นยำ (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ประเมินผลและบันทึก ผ่าน/ไม่ผ่านเกณฑ์

การคำนวณ

ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

$$\%AN = \frac{N\ (HCl) \times (\text{ปริมาตร HCl ของตัวอย่าง (ml)} - \text{ปริมาตร HCl ของ Reagent Blank (ml)}) \times 14.0067}{\text{น้ำหนักของตัวอย่าง (g)} \times 1{,}000} \times 100$$

Atomic Weight ของไนโตรเจน = 14.0067

1,000 = Conversion factor จาก [ลิตร] เป็น [มิลลิลิตร]

100 = Conversion factor เป็น [เปอร์เซ็นต์]

ความถูกต้อง (Accuracy)

% Recovery = (ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้/ ค่าจริงจากใบรับรอง)x 100

เกณฑ์การยอมรับ 98 - 102 % Recovery

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ - ค่าจริงจากใบรับรอง)/(SD/$\sqrt{n}$)

เกณฑ์การยอมรับ $t_{exp} < t_{crit}$ ที่ df = n - 1 ระดับความเชื่อมั่น 95%

ประเมินช่วงความเชื่อมั่น = ค่าเฉลี่ย $\pm$ [t_{crit} x (SD/$\sqrt{n}$)]

ความแม่นยำ (Precision)

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

C = Concentration ratio = % ความเข้มข้น/ 100

HORRAT = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

เกณฑ์การประเมิน HORRAT $\leq$ 2

ระยะเวลาและสถานที่ดำเนินการ

ระยะเวลา 1 ตุลาคม 2556 - 30 กันยายน 2558

สถานที่ดำเนินการ ห้องปฏิบัติการกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต

สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 จ.สุราษฎร์ธานี กรมวิชาการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการทดลองที่ 1 การศึกษาหาค่า Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantization (LOQ)

การหาค่า LOD และ LOQ ของการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมีจากการวิเคราะห์ Sample Blank จำนวน 10 ซ้ำ

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN(%)
1	0.1018	0.05	0.14
2	0.1098	0.05	0.13
3	0.1055	0.05	0.13
4	0.1004	0.05	0.14
5	0.1135	0.05	0.12
6	0.1134	0.05	0.12
7	0.1258	0.10	0.22
8	0.1091	0.05	0.13
9	0.1017	0.05	0.14
10	0.1044	0.05	0.13
ค่าเฉลี่ย (X)	0.1085	0.06	0.14
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD)	0.0077	0.02	0.03

คำนวณหาค่า LOD และ LOQ

LOD = X + 3SD = 0.14 + 3(0.03) = 0.23

LOQ = X + 10SD = 0.14+ 10(0.03) = 0.43

การหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOD) เท่ากับ 0.2 % AN และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.4% AN และได้ทดสอบเพื่อยืนยันค่าปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) โดยวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟตเจือจางที่ระดับความเข้มข้น 0.4 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟตเจือจางที่ระดับความเข้มข้น 0.4 %AN เพื่อยืนยันค่า LOQ วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	1.3931	2.0	0.4051
2	1.4133	2.0	0.3993
3	1.2832	1.8	0.3958
4	1.3834	2.0	0.4079
5	1.3456	1.9	0.3984
6	1.3523	1.9	0.3964
7	1.3542	1.9	0.3959
8	1.4000	2.0	0.4031
9	1.4066	2.0	0.4012
10	1.3226	1.9	0.4054
ค่าเฉลี่ย (X)	1.3654	1.94	0.4009
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0416	0.07	0.0044
% RSD	-	-	1.09

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 2

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 0.4000%AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 0.4009%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (0.4009/0.4000) X 100 = 100.21%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (0.4000-0.4009)/(0.0044/$\sqrt{10}$) = 0621

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 0.40± [2.262 x (0.0044/$\sqrt{10}$)] = 0.40 ± 0.01%AN

Precision จากตารางที่ 2

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.004)}$ = 3.029

C = concentration ratio = 0.4009/100 = 0.004

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 1.09/3.029 = 0.36

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ผลการทดลองที่ 2 การศึกษาหาค่า ความถูกต้อง (Accuracy) และ ความแม่นยำ Precision ของวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ที่ระดับความเข้มข้นสูง กลาง ต่ำ

การวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างอ้างอิงรับรองแอมโมเนียมซัลเฟต (สูตร 21-0-0) ระดับความเข้มข้นสูง

ตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟต ผลการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3 - 6

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟต วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.2064	14.7	21.15
2	0.2119	15.1	21.16
3	0.2120	15.0	21.01
4	0.2053	14.7	21.26
5	0.2052	14.7	21.27
6	0.2035	14.6	21.30
7	0.2098	15.0	21.23
8	0.2089	15.0	21.32
9	0.2054	14.8	21.40
10	0.2045	14.6	21.20
ค่าเฉลี่ย (X)	0.2073	14.82	21.23
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0031	0.19	0.11
% RSD	1.5013	1.26	0.51

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 3

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 21.20

ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 21.23 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (21.23/21.20) X 100 = 100.14 %

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (21.23-21.20)/(0.11/$\sqrt{10}$) = 0.89

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 21.23± [2.262 x (0.11/$\sqrt{10}$)] = 21.23 ± 0.08%AN

Precision จากตารางที่ 3

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.2)}$ = 1.67

C = concentration ratio = 21.23/100 = 0.2123

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.51/1.67 = 0.31

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต วิเคราะห์ 10 ซ้ำ วันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (กรัม)	น้ำหนัก CRM (กรัม)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1038	0.2043	14.7	21.19
2	0.1059	0.2061	14.9	21.30
3	0.1045	0.2074	14.9	21.16
4	0.1004	0.2030	14.6	21.19
5	0.1000	0.2025	14.6	21.24
6	0.1009	0.2075	15.0	21.29
7	0.1037	0.2004	14.4	21.17
8	0.1023	0.2096	15.1	21.22
9	0.1047	0.2076	14.9	21.14
10	0.1000	0.2074	15.0	21.30
ค่าเฉลี่ย	0.1026	0.2056	14.81	21.22
SD	0.0022	0.0029	0.22	0.06
%RSD	2.1274	1.4083	1.51	0.28

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 4

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 21.20 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 21.22 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (21.22/21.20) x 100 = 100.09%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = $(21.20-21.22)/(0.06/\sqrt{10})$ = 1.05

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = $21.22 \pm [2.262 \times (0.06/\sqrt{10})]$ = 21.22 ± 0.04%AN

Precision จากตารางที่ 4

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.2)}$ = 1.67

C = concentration ratio = 21.22/100 = 0.2122

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.28/1.67 = 0.17

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟต วิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.2055	14.8	21.21
2	0.2058	14.9	21.33
3	0.2389	16.5	21.33
4	0.2234	15.5	21.55
5	0.2100	15.7	20.97
6	0.2006	15.2	21.26
7	0.2035	15.3	21.09
8	0.2086	15.7	21.12
9	0.2016	15.1	21.01
10	0.2077	15.3	21.53
ค่าเฉลี่ย (X)	0.2106	15.40	21.24
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0118	0.49	0.20
% RSD	5.6148	3.18	0.94

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 5

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 21.20 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 21.24 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (21.24/21.20) x 100 = 100.2%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = $(21.20-21.24)/(0.20/\sqrt{10})$ = 0.66

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = $21.24 \pm [2.262 \times (0.20/\sqrt{10})]$ = 21.24 ± 0.14%AN

Precision จากตารางที่ 5

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.2124)}$ = 1.67

C = concentration ratio = 21.24/100 = 0.2124

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.94/1.67 = 0.57

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตวิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (g)	น้ำหนัก CRM (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1018	0.2471	17.2	21.50
2	0.1011	0.2019	14.0	21.42
3	0.1092	0.2413	16.8	21.50
4	0.1017	0.2012	15.1	21.06
5	0.1001	0.2008	15.2	21.24
6	0.1050	0.2031	15.3	21.13
7	0.1096	0.2134	16.0	21.03
8	0.1023	0.2016	15.2	21.15
9	0.1093	0.2118	16.1	21.33
10	0.1070	0.2048	15.2	20.82
ค่าเฉลี่ย (X)	0.1047	0.2127	15.61	21.22
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0038	0.0172	0.93	0.22
%RSD	3.6029	8.0992	5.96	1.04

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 6

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 21.20 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 21.22 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (21.22/21.20) x 100 = 100.09%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = $(21.20-21.22)/(0.22/\sqrt{10})$ = 0.28

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 21.22± [2.262 x (0.22/$\sqrt{10}$)] = 21.22 ± 0.14%AN

Precision จากตารางที่ 6

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.2122)}$ = 1.67

C = concentration ratio = 21.22/100 = 0.2122

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 1.04/1.67 = 0.62

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

การวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างอ้างอิงรับรองแคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) (ระดับความเข้มข้นกลาง)

ตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยใช้อยู่ในปัจจุบัน (ดัดแปลงจาก AOAC, 2012: TOTAL NITROGEN 955.04) วิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (CRM) ของ แคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 7-10

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในตัวอย่าง CRM แคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.2057	9.5	13.07
2	0.2023	9.3	13.01
3	0.2042	9.4	13.02
4	0.2048	9.5	13.12
5	0.2003	9.3	13.14
6	0.2046	9.4	13.00
7	0.2064	9.5	13.02
8	0.2041	9.4	13.03
9	0.2055	9.6	13.22
10	0.2085	9.6	13.03
ค่าเฉลี่ย (X)	0.2046	9.45	13.07
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0022	0.11	0.07
% RSD	1.0888	1.14	0.55

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 7

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 13.044 ± 0.032%AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 13.07%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (13.07/13.04) x 100 = 100.20 %

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (13.04-13.07)/(0.07/$\sqrt{10}$) = 1.14

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 13.07± [2.262 x (0.07/$\sqrt{10}$)] = 13.07± 0.05%TN

Precision จากตารางที่ 7

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.13)}$ = 1.79

C = concentration ratio = 13.07/100 = 0.1307

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.55/1.79 = 0.31

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติม CRM แคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (g)	น้ำหนัก CRM (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1082	0.2092	9.60	13.09
2	0.1038	0.2072	9.50	13.08
3	0.1060	0.2061	9.50	13.14
4	0.1060	0.2031	9.20	12.92
5	0.1069	0.2034	9.30	13.04
6	0.1053	0.2003	9.20	13.10
7	0.1022	0.2052	9.40	13.06
8	0.1035	0.2001	9.20	13.11
9	0.1050	0.2088	9.60	13.11
10	0.1005	0.2064	9.50	13.13
ค่าเฉลี่ย (X)	0.1047	0.2050	9.40	13.08
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0023	0.0032	0.16	0.06
%RSD	2.1828	1.5631	1.74	0.49

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 8

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 13.044± 0.0032%AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 13.08%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (13.08/13.04) x 100 = 100.30%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (13.04-13.08)/(0.06/$\sqrt{10}$) = 2.03

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 13.08 ± [2.262 x (0.06/$\sqrt{10}$)] = 13.08 ± 0.04%AN

Precision จากตารางที่ 8

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.13)}$ = 1.79

C = concentration ratio = 13.08/100 = 0.1308

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.49/1.79 = 0.27

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่าง CRM แคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) วิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.2076	9.2	13.05
2	0.2208	9.4	13.15
3	0.2052	8.8	13.24
4	0.2407	10.5	13.13
5	0.2432	10.2	13.03
6	0.2013	9.4	13.10
7	0.2006	9.2	12.87
8	0.2017	9.5	13.21
9	0.2041	9.4	12.92
10	0.2073	9.4	13.26
ค่าเฉลี่ย (X)	0.2133	9.50	13.10
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0162	0.49	0.13
% RSD	7.5929	5.20	1.00

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 9

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 13.044± 0.0032%AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 13.10%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (13.10/13.04) x 100 = 100.46%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (13.04-13.10)/(0.13/$\sqrt{10}$) = 1.37

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 13.10 ± [2.262 x (0.13/$\sqrt{10}$)] = 13.10 ± 0.09%AN

Precision จากตารางที่ 9

Predicted Horwitz RSD = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.1310)}$ = 1.79

C = concentration ratio = 13.10/100 = 0.1310

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 1.00/1.79 = 0.56

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติม CRM แคลเซียมแอมโมเนียมไนเตรท (สูตร 26-0-0) วิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (g)	น้ำหนัก CRM (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1012	0.2043	9.1	13.12
2	0.1001	0.2166	9.2	13.12
3	0.1017	0.2060	8.6	12.89
4	0.1079	0.2588	11.2	13.03
5	0.1028	0.2416	10.2	13.12
6	0.1018	0.2024	9.5	13.17
7	0.1060	0.2015	9.4	13.09
8	0.1073	0.2015	9.4	13.09
9	0.1030	0.2041	9.5	13.06
10	0.1006	0.2078	9.3	13.08
ค่าเฉลี่ย (X)	0.1032	0.2145	9.54	13.08
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0028	0.0198	0.71	0.07
%RSD	2.7302	9.2151	7.40	0.57

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 10

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 13.044± 0.0032%AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 13.08%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (13.08/13.04) x 100 = 100.23%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (13.04-13.08)/(0.07/$\sqrt{10}$) = 1.37

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = $13.08 \pm [2.262 \times (0.07/\sqrt{10})]$ = 13.08 ± 0.05%AN

Precision จากตารางที่ 10

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

= $0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.1308)}$ = 1.79

C = concentration ratio = 13.08/100 = 0.1308

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.57/ 1.79 = 0.32

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

การวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างอ้างอิงรับรอง ระดับความเข้มข้นต่ำ

วิเคราะห์แอมโมเนียมซัลเฟต ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.0 % AN ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 11 - 14

ตารางที่ 11 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟต ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.00% AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	1.2235	4.0	1.0097
2	1.4150	4.6	1.0040
3	1.2581	4.1	1.0064
4	1.1870	3.9	1.0147
5	1.1290	3.7	1.0121
6	1.3228	4.30	1.0039
7	1.2539	4.10	1.0098
8	1.2828	4.20	1.0112
9	1.2942	4.20	1.0022
10	1.3370	4.35	1.0048
ค่าเฉลี่ย (X)	1.2703	4.15	1.0079
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0805	0.25	0.0042
% RSD	-	-	0.4141

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 11

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 1.0059 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 1.0079%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (1.0079/1.0059) x 100 = 100.12%

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (1.0059-1.0079)/(0.0042/$\sqrt{10}$) = 1.51

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 1.0079 ± [2.262 x (0.0042/$\sqrt{10}$)] = 1.01± 0.01%AN

Precision จากตารางที่ 11

Predicted Horwitz RSD = 0.66 x $2^{(1 - 0.5 \log C)}$ = 0.66 x $2^{(1 - 0.5 \log 0.01)}$ = 2.64

C = concentration ratio = 1.0112/100 = 0.0101

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.41 /2.64 = 0.16

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 12 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.00 %AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำวันเดียวกัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (g)	น้ำหนัก CRM (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1005	1.2235	4.0	1.0097
2	0.1003	1.1800	3.9	1.0208
3	0.1003	1.3697	4.5	1.0147
4	0.1002	1.1706	3.8	1.0026
5	0.1013	1.2981	4.3	1.0231
6	0.1007	1.2741	4.1	0.9939
7	0.1006	1.3082	4.3	1.0152
8	0.1026	1.2980	4.2	0.9994
9	0.1014	1.2552	4.1	1.0089
10	0.1036	1.2369	4.0	0.9988
ค่าเฉลี่ย (X)	0.10115	1.2614	4.12	1.0087
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0011	0.0612	0.21	0.0098
%RSD	-	-	-	0.9769

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 12

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 1.0059 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 1.0087%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (1.0087/1.0059) x 100 = 100.28 %

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (1.0059-1.0087)/(0.0098/$\sqrt{10}$) = 0.9053

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 1.00 ± [2.262 x (0.0098/$\sqrt{10}$)] = 1.00 ± 0.01%AN

Precision จากตารางที่ 12

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 = concentration ratio = 1.0112/100 = 0.0101

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.98 /2.64 = 0.37

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 13 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในตัวอย่างแอมโมเนียมซัลเฟต ระดับความเข้มข้นต่ำ 1 % AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	1.2699	4.20	1.0215
2	1.1030	3.75	1.0236
3	1.0606	3.45	1.0106
4	1.1598	3.80	1.0179
5	1.0230	3.70	1.0147
6	1.1570	4.10	0.9942
7	1.2898	4.60	1.0006
8	1.0029	3.60	1.0071
9	1.2085	4.20	1.0159
10	1.7275	6.20	1.0064
ค่าเฉลี่ย (X)	1.2002	4.16	1.0112
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.2092	0.80	0.0094
% RSD	-	-	0.9224

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 13

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 1.0059 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 1.0112%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (1.0112/1.0059) x 100 = 100.53 %

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (1.0059-1.0112)/(0.0094/$\sqrt{10}$) = 1.81

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 1.01 ± [2.262 x (0.0094/$\sqrt{10}$)] = 1.01 ± 0.01%AN

Precision หาค่า Intermediate Precision จากตารางที่ 13

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 = concentration ratio = 1.0112/100 = 0.0101

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.92 /2.64 = 0.35

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 14 ผลการวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนใน sample blank ที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.0 % AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ 10 วัน

ซ้ำที่	น้ำหนัก sample blank (g)	น้ำหนัก CRM (g)	0.2 N HCl (ml)	AN (%)
1	0.1017	1.2878	4.20	1.0073
2	0.1416	1.1430	3.80	1.0053
3	0.1093	1.0506	3.40	1.0097
4	0.1016	1.1724	3.80	1.0113
5	0.1010	1.0289	3.70	1.0132
6	0.1051	1.3019	4.60	0.9955
7	0.1056	1.3584	4.80	0.9956
8	0.1011	1.0024	3.60	1.0119
9	0.1046	1.2437	4.30	1.0150
10	0.1035	1.7837	6.40	1.0105
ค่าเฉลี่ย (X)	0.1075	1.2373	4.26	1.0075
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.0123	0.2277	0.88	0.0069
%RSD	-	-	-	0.6827

คำนวณค่า Accuracy จากตารางที่ 14

ค่ารับรองของ CRM เท่ากับ 1.0059 %AN ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 1.0075%AN วิเคราะห์ 10 ซ้ำ

% Recovery = (1.0075/1.0059) x 100 = 100.16 %

เกณฑ์การยอมรับ = 98 - 102% แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ประเมินความแตกต่างโดยใช้ t-test

t_{exp} = (1.0059-1.0075)/(0.0069/$\sqrt{10}$) = 0.76

df = 10 - 1 = 9 t_{crit} ที่ df = 9 ความเชื่อมั่น 95 % เท่ากับ 2.262

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

ช่วงความเชื่อมั่น = 1.01 ± [2.262 x (0.0069/$\sqrt{10}$)] = 1.01 ± 0.01%AN

Precision หาค่า Intermediate Precision จากตารางที่ 14

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 = concentration ratio = 1.0075/100 = 0.010

HORRAT (Horwitz's Ratio) = % RSD/ Predicted Horwitz RSD

= 0.68 /2.64 = 0.26

เกณฑ์การประเมิน Horrat < 2 แสดงว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ห้องปฏิบัติการกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 7 ทดสอบวิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในปุ๋ยเคมี ซึ่งดัดแปลงจากวิธีการของ AOAC (2012) มีการประเมินความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of Detection) ทดสอบโดยใช้ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material; CRM) ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ผลการทดสอบประเมินความถูกต้องจาก 3 วิธี คือ 1.หาค่า Recovery ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ได้เท่ากับ 100.14%, 100.20% และ 100.20% ตามลำดับ 2. หาค่าความแตกต่างของค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM โดยใช้ t-test ที่ระดับความเข้มข้น สูง กลาง ต่ำ ได้เท่ากับ 0.89, 1.14 และ 1.51 ตามลำดับ และ3. ประเมินช่วงความเชื่อมั่นเท่ากับ 21.23±0.08%AN, 13.07±0.05%AN และ 1.01±0.01%ANตามลำดับ ประเมินความแม่นยำโดยใช้สมการ Horwitz’s Ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.57, 0.56 และ 0.35 ตามลำดับ การหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOD) เท่ากับ 0.2 % AN และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.4% AN ซึ่งค่าที่ได้ทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

การนำไปใช้ประโยชน์

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

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณกลุ่มงานพัฒนาระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย คณะที่ปรึกษาจากกลุ่มวิจัยเกษตรเคมีทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาตลอดการดำเนินงาน และขอขอบคุณคณะทำงานกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สวพ.7 ที่ร่วมแรงร่วมใจดำเนินงานจนประสพความสำเร็จ

เอกสารอ้างอิง

AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. 2012. METHOD OF FERTILIZER ANALYSIS. Nitrogen (Total) in Fertilizers (Kjeldahl Method) 955.04

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร. 2551. คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. ห้างหุ้นส่วนจำกัด ฟันนี่ พับบลิชชิ่ง. กรุงเทพฯ. 66 หน้า

สุนันทา ชมพูนิช, วรรณรัตน์ ชุติบุตร และอมรา หาญจวณิช. 2549. รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองเรื่อง การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ย. กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ. 9 หน้า

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