ศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์คลอไรด์ในปุ๋ยเคมี

Tolerance for the uncertainty of chloride analysis in chemical fertilizers

ศุภัคชญา ทาหาร *ทองจันทร์ พิมพ์เพชร*
Supakchaya Thahan *Thongchan Pimpet*

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

Tolerance of uncertainty on chloride in chemical fertilizer was study of usage data from the method validation of chloride (Cl), sampling and analysis to be combined. The result of method validation, Limit of detection (LOD), Limit of quantitation (LOQ), Trueness and Precision were passed. All acceptance criteria, LOD and LOQ were 0.24% and 0.80% Cl. The measurement uncertainty from the method validation was assessed. The results of analysis showed that the acceptance criteria. The uncertainty from the sampling and testing at low concentrations, middle concentrations and high concentrations (6.50-67.41 %Chloride). Tolerance of uncertainty on chloride in chemical fertilizer was in the ranged 0.68-11.91%

Keywords : Tolerance Chloride Chemical fertilizer

บทคัดย่อ

การศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนของการวัดปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมีโดยทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์ เพื่อนำมาประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด และทำการทดสอบตัวอย่างปุ๋ยเคมี ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง เพื่อนำมาประเมินค่าความไม่แน่นอน ขั้นตอนการสุ่มตัวอย่าง และขั้นตอนการทดสอบ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์ในปุ๋ยเคมีทำการทดสอบ Limit of detection(LOD), Limit of quantitation (LOQ), Trueness และ Precision พบว่า ค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 0.24% และ 0.80% คลอไรด์ ค่า Trueness และ Precision ผ่านเกณฑ์การยอมรับทั้งหมด ค่าความไม่แน่นอนจากการสุ่มตัวอย่างและการทดสอบคลอบคลุมระดับความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง (6.50-67.41 % คลอไรด์) ได้เกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมีคลอบคลุมอยู่ในช่วง 0.68-11.91%

คำหลัก : เกณฑ์คลาดเคลื่อน คลอไรด์ ปุ๋ยเคมี

คำนำ

คลอไรด์ เป็นไอออนของคลอรีน ซึ่งเป็นธาตุอาหารเสริมหรือจุลธาตุอาหาร เป็นธาตุอาหารที่พืชต้องการใช้น้อย แต่เป็นธาตุอาหารทีมีอยู่ในธรรมชาติปริมาณสูง โดยคลอไรด์ในดินมาจากการสลายตัวของวัตถุต้นกำเนิดดิน นอกจากนี้ยังได้มาจากน้ำชลประทาน น้ำฝน และปุ๋ย มีบทบาทเกี่ยวข้องกับขบวนการสังเคราะห์แสงของพืชและช่วยให้พืชแก่เร็วขึ้น แต่หากพืชบางชนิดได้รับคลอไรด์มากเกินไปก็ทำให้ได้ผลผลิตลดลงและคุณภาพเสื่อมลงได้ (ยงยุทธ, 2543) ดังนั้นการผลิต

ปุ๋ยเคมีเพื่อการค้าต้องได้รับการอนุญาตจากพนักงานเจ้าหน้าที่ กรมวิชาการเกษตรในฐานะผู้รับผิดชอบหลักในการกำกับดูแลคุณภาพปุ๋ย ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 โดยกองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร ซึ่งเป็นหน่วยงานที่รับผิดชอบภารกิจการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติด้านต่างๆ ของปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์ และปุ๋ยชีวภาพ เพื่อเป็นข้อมูลประกอบการขอขึ้นทะเบียน การขออนุญาตผลิต การนำเข้า การขาย การนำผ่านการส่งออก การดำเนินคดีกับผู้กระทำผิด การควบคุมปุ๋ย แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ฉลาก ขนาดบรรจุ และเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณธาตุอาหาร ซึ่งเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณธาตุอาหาร มีความสำคัญในการบ่งชี้ว่าปริมาณธาตุอาหารรับรองที่ระบุผ่านเกณฑ์คลาดเคลื่อนขั้นต่ำ ตามประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณธาตุอาหารรับรองของปุ๋ยเคมี ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2554 กำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณธาตุอาหารรับรองที่มีในปุ๋ยเคมีทุกชนิดที่อนุญาตให้คลาดเคลื่อน หรือแตกต่างในการนำ การเตรียมการ และการวิเคราะห์ตัวอย่างปุ๋ยเคมีเพื่อตรวจสอบปริมาณธาตุอาหารรับรอง ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส โพแทสเซียม และข้อมูลตามประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณอินทรียวัตถุ ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2552 กำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อน ของปริมาณอินทรียวัตถุที่มีในปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปริมาณอินทรียวัตถุรับรองที่มีในปุ๋ยอินทรีย์ทุกชนิดที่ อนุญาตให้คลาดเคลื่อน หรือแตกต่างในการนำ การเตรียมการ และการวิเคราะห์ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยอินทรีย์เพื่อตรวจสอบปริมาณอินทรียวัตถุรับรอง ซึ่งปัจจุบันยังไม่มีเกณฑ์คลาดเคลื่อนของการตรวจสอบปริมาณธาตุอาหารเสริมของคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี เพื่อควบคุมคุณภาพปุ๋ย ควบคุมการผลิต และจำหน่ายปุ๋ยให้มีคุณภาพ ถูกต้องตามหลักเกณฑ์ และรักษาผลประโยชน์ของเกษตรกร ซึ่งต้องอาศัยผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุอาหารในปุ๋ยของห้องปฏิบัติการ โดยในกระบวนการวิเคราะห์หรือวัดค่าสิ่งต่างๆ ย่อมมีความไม่แน่นอนหรือความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นเสมอ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อนออกมารองรับปริมาณ หรือความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นอีกทั้งยังเป็นเกณฑ์สำหรับห้องปฏิบัติการใช้ในการพิจารณาดำเนินการตรวจสอบซ้ำ ในกรณีที่ผลวิเคราะห์ไม่ตรงกับปริมาณที่แจ้ง และเพื่อความเป็นธรรมของผู้ที่เกี่ยวข้อง ในกรณีที่มีการนำผลการวิเคราะห์มาใช้ตัดสินในทางกฎหมาย ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง
2. บิวเรต ขนาด 10 มิลลิลิตร
3. เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆที่ใช้ในการปฏิบัติการทดสอบ
4. วัสดุอ้างอิงรับรองโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl)
5. วัสดุอ้างอิงแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl)
6. โพแทสเซียม โครเมต (K_2CrO_4), AR grade
7. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl), AR grade

วิธีการ

1. เตรียมตัวอย่างปุ๋ยเคมี ได้ตัวอย่างปุ๋ยเคมีที่มีคลอไรด์คลอบคลุม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง ความเข้มข้นละ 3 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 2 กิโลกรัม (A)

2. วิธีวิเคราะห์คลอไรด์ ด้วยวิธี Argentometric Method (ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2559)

2.1 ชั่งตัวอย่าง 1.xxxx กรัม ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน (กรณีที่สารละลายมีสีทำการฟอกสีด้วย Activated charcoal แล้วกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1)

2.2 ปิเปตสารละลายตัวอย่าง ปริมาณ 5 – 10 มิลลิลิตร หรือตามความเหมาะสมตามปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่าง ใส่ขวดรูปชมพู่ ขนาด 125 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร หยดสารละลาย Potassium chromate ลงไป 3 – 4 หยด

2.3 นำสารละลายตัวอย่างไตเตรทกับสารละลาย Silver nitrate จนถึงจุดยุติจะได้ตะกอนที่สีส้มแดงของ Silver chromate (Ag_2CrO_4)

2.4 บันทึกข้อมูล และคำนวณผล

3. ตรวจความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์

3.1 หาขีดจำกัดในการตรวจพบ (Limit of Detection; LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of Quantitation; LOQ)

3.1.1 ชั่งตัวอย่างที่ไม่มีคลอไรด์ หรือตัวอย่างที่มีปริมาณคลอไรด์ต่ำ (Sample Blank) จำนวน 10 ซ้ำ

3.1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ เช่นเดียวกับวิธีวิเคราะห์ข้อ 2 โดยทำการวิเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน วันละ 1 ซ้ำเป็นเวลา 10 วัน

3.1.3 บันทึกข้อมูล คำนวณหาค่า LOD และ LOQ (Eurachem, 2014) ตามสูตร

$$LOD = 3S'_0$$

$$LOQ = 10S'_0$$

เมื่อ $$S'_0 = S_0\sqrt{\frac{1}{n}+\frac{1}{n_b}}$$

S'_0 คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสำหรับการคำนวณ LOD และ LOQ

S_0 คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดสอบ Repeatability ของ Sample Blank

n คือ จำนวนซ้ำของตัวอย่างทดสอบ

n_b คือ จำนวนซ้ำของ Blank

3.2 พิสูจน์ความถูกต้อง (Trueness) ความเที่ยง (Precision)

3.2.1 ชั่งวัสดุอ้างอิงรับรองและวัสดุอ้างอิง ที่ระดับความเข้มข้น LOQ ต่ำ กลาง สูง ระดับความเข้มข้นละ 7 ซ้ำ

3.2.2 ดำเนินการวิเคราะห์ เช่นเดียวกับวิธีวิเคราะห์ข้อ 2 โดยทำการวิเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน วันละ 1 ซ้ำเป็นเวลา 7 วัน

3.2.3 ประเมินค่า Trueness โดยเปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าที่รับรอง เกณฑ์การยอมรับ % Recovery 95-105%, 97-103% และ 98-102% และประเมินค่า Precision โดย HorRat (Horwitz's Ratio) เกณฑ์การยอมรับ <1.3 (AOAC, 2016)

4. ประเมินค่า คำนวณค่าความไม่แน่นอนตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ขั้นตอนการทดสอบ และคำนวณเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี

4.1 แบ่งตัวอย่างปุ๋ยเคมี (A) เป็น 2 ส่วน (A1, A2) ส่วนละ 1 กิโลกรัม แล้วนำปุ๋ยเคมี A1, A2 มาแบ่งเป็น 4 ส่วน (Eurachem, 2019)

4.2 บดตัวอย่างปุ๋ยเคมีทั้ง 8 ส่วน นำตัวอย่างที่ได้ไปดำเนินการวิเคราะห์ เช่นเดียวกับวิธีวิเคราะห์ข้อ 2 โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างละ 2 คน คนละ 2 ซ้ำ

4.3 คำนวณค่าความไม่แน่นอนตั้งแต่ขั้นตอนเตรียมตัวอย่าง และขั้นตอนวิเคราะห์คลอไรด์ในปุ๋ยเคมี ตามสูตร

$$u = \%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

เมื่อ u = ค่าคลาดเคลื่อน

% RSD = Relative standard deviation

SD = standard deviation

4.4 คำนวณเกณฑ์คลาดเคลื่อนของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี ตามสูตร

$$u_c = \sqrt{(u_{samp})^2 + (u_{anal})^2}$$

เมื่อ u_c = Combined uncertainty

u_{samp} = ค่าความไม่แน่นอนของการเตรียมตัวอย่าง

u_{anal} = ค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์

ระยะเวลา เริ่มต้น ตุลาคม 2562 สิ้นสุด กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง กลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์

1.1 ประมาณค่าต่ำที่สุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และประมาณค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลได้ พบว่า ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1.14%Cl ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน เท่ากับ 0.08%Cl คำนวณค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 0.24%Cl และ LOQ เท่ากับ 0.80%Cl

1.2 พิสูจน์ความถูกต้อง (Trueness) และความเที่ยง (Precision)

ตรวจสอบความถูกต้อง โดยหาค่า % recovery ของวัสดุอ้างอิง พบว่า % recovery ที่ระดับความเข้มข้น LOQ ต่ำ กลาง สูง อยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับและการตรวจสอบความเที่ยง โดยประเมินค่า Precision จาก HorRat (Horwitz's Ratio) ที่ความเข้มข้น LOQ ต่ำ กลาง สูง อยู่ในเกณฑ์การยอมรับ <1.3 ตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการตรวจสอบความถูกต้องและความเที่ยง

Concentration	Accuracy		Precision	
(%Chloride)	%Recovery	Acceptance criteria	HorRat	Acceptance criteria
LOQ (0.5 %)	96.0	95-105	0.97	1.3
ต่ำ (2.05 %)	102.7	97-103	0.39	1.3
กลาง (47.56 %)	99.5	98-102	0.26	1.3
สูง (66.39 %)	100.2	98-102	0.23	1.3

2. ประเมินค่าความไม่แน่นอนในขั้นตอนการสุ่มตัวอย่างและการทดสอบ

เกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนของการวัดของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี โดยคำนวณจากค่าความไม่แน่นอนจากการสุ่มตัวอย่างและการทดสอบ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ เท่ากับ 11.91%, 2.68% และ 2.91% ช่วงความเข้มข้นกลาง เท่ากับ 3.62%, 6.79% และ 2.51% และช่วงความเข้มข้นสูง เท่ากับ 0.78%, 0.89% และ 0.68% ตามลำดับ (ตารางที่ 2)

ตารางที่ 2 ค่าความไม่แน่นอนของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี

Concentration	%Chloride	uncertainty		
		Sampling (%)	Analytical (%)	Total (%)
Low	6.50	10.96	4.66	11.91
	14.85	2.38	1.24	2.68
	20.29	1.22	2.64	2.91
Medium	26.57	2.92	2.16	3.63
	38.02	6.16	2.86	6.79
	47.35	0.68	2.42	2.51
High	66.27	0.18	0.76	0.78
	66.95	0.40	0.80	0.89
	67.41	0.02	0.68	0.68

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ/คำแนะนำ

การศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนของการวัดปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมี โดยทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์ในปุ๋ยเคมี เพื่อนำมาประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด และทำการทดสอบตัวอย่างปุ๋ยเคมี การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์คลอไรด์ในปุ๋ยเคมี การทดสอบ Limit of detection (LOD), Limit of quantitation (LOQ), Trueness และ Precision พบว่า ค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 0.24%Cl และ 0.80%Cl ค่า Trueness และ Precision ผ่านเกณฑ์การยอมรับและได้เกณฑ์ค่าคลาดเคลื่อนของปริมาณคลอไรด์ในปุ๋ยเคมีที่คลอบคลุมระดับความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง (6.50-67.41%Cl) มีค่าค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง 0.68-11.91%

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ใช้เป็นข้อมูลในการสร้างความเชื่อมั่นด้านการตรวจวิเคราะห์ เพื่อพิสูจน์และยืนยันถึงวิธีการที่นำมาใช้ในการทดสอบว่ามีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ สามารถสอบกลับได้ ลดข้อโต้แย้ง ในการกำกับ และบังคับใช้กฎหมายของกรมวิชาการเกษตร ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550

เอกสารอ้างอิง

ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559 (2560, 4 มกราคม). ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 134 ตอนพิเศษ 2 ง. หน้า 85.

ยงยุทธ โอสถสภา. 2543. ***ธาตุอาหารพืช.*** กรุงเทพฯ: ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

AOAC. 2016. Official Methods of Analysis of AOAC International. 20th ed. AOAC International, Maryland, USA.

Eurachem. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd ed. Available from http://www.eurachem.org. (30 Nov. 2021)

Eurachem. 2019. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. 2nd ed. Available from http://www.eurachem.org. (30 Nov. 2021)