

พิสูจน์เอกลักษณ์ และสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารปรับปรุงดิน
ชนิดปูนมาร์ล โดยเทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้

Identify and determine the chemical and physical properties of Marl by
Near Infrared Spectroscopy

ญาณธิชา จิตต์สะอาด	สุภา โพธิจันทร์ จิตติรัตน์ ชูชาติ	สงกรานต์ มะลิสอน กัญธรรมา คล้ายแก้ว	พจมาลย์ ภู่อสาร
Yanthicha Jittsa-add	Supha Photichan Jittirat Choochat	Songkrant Malisorn Kanthana Klaigaew	Pojjamarn Poosarn

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี

กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

Identify and determine the chemical and physical properties of Marl by Near Infrared Spectroscopy (NIRS). It's a new and popular technique. There is a non-destructive measurement method. Can predict values quickly, accurately, reducing the cost of using chemicals. and does not harm the environment. Prepare samples of marl and other types of agricultural liming material. The chemistry of marl samples was analyzed in the laboratory to calcium carbonate equivalent (CCE), calcium oxide (CaO) and pH. The sample was taken to measure the absorbance with an NIRS instrument in the wavelength range 800 to 2500 nm. Develop the cluster calibration equation for prediction of marl. It was found that the groups were clearly separated from each other. Partial Least Squares Regression (PLS) was used to develop the calibration equation for prediction of marl. The correlation coefficient (R) of 0.47, 0.50 and 0.93 standard error of calibration (SEC) of 3.04, 1.67 and 0.08, standard error of prediction (SEP) of 3.32, 1.83 and 0.07 respectively. Validation of the method, inspection of accurate by paired t-test showed that the t_{ext} is less than the t_{crit} at confidence level of 95% (accepted $t_{ext} < t_{crit}$). Inspection of precision by RSD, the range were 0.07-0.038% (AOAC accepted %RSD \leq 1.3), 0.08-0.41 and 0.04-0.37 (AOAC accepted %RSD \leq 1.9) and %Recovery the range were 93-111, 93-111 and 94 - 108. Can prove the identity of the marl and used to predict the results for classification according to the agricultural liming material. The mixed samples predicted correctly. accounted for 40.7% and evaluate CaO, CCE and pH Accurately and quickly. The equation should be developed and optimized for further use.

Keyword : Marl , Near Infrared Spectroscopy

บทคัดย่อ

การพิสูจน์เอกลักษณ์ และหาสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารปรับปรุงดินชนิดปูนมาร์ล โดยเทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared Spectroscopy ; NIRS) เป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับการนิยมนิยม มีวิธีการวัดแบบไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถทำนายค่าได้อย่างรวดเร็ว แม่นยำ ลดต้นทุนในการใช้สารเคมี และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม โดยเตรียมตัวอย่างปูนมาร์ลและปูนชนิดอื่น วิเคราะห์ค่าทางเคมีตัวอย่างปูนมาร์ลในห้องปฏิบัติการหาปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง (CCE) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และความเป็นกรด-ด่าง (pH) นำตัวอย่างไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง NIRS ในช่วงความยาวคลื่น 800 ถึง 2500 นาโนเมตร สร้างและปรับปรุงสมการ พบว่า สมการทำนายผลเชิงคุณภาพที่สร้างด้วยวิธีจัดกลุ่ม (Cluster calibration) สามารถแยกกลุ่มชนิดปูนกันได้อย่างชัดเจน และสมการทำนายเชิงปริมาณที่สร้างด้วยวิธี Partial Least Square Regression (PLS) มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient ; r) เท่ากับ 0.47 0.50 และ 0.93 ตามลำดับ ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่มตัวอย่างสร้างสมการแคลิเบรชัน (Standard error of calibration ; SEC) เท่ากับ 3.04 1.67 และ 0.08 ตามลำดับ ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบสมการ (Standard error of prediction ; SEP) เท่ากับ 3.32 1.83 และ 0.07 ตามลำดับ ทวนสอบความใช้ได้ของวิธีด้วยตัวอย่างปูนมาร์ลและปูนชนิดอื่น พิจารณาความแม่นยำโดยใช้ Paired t-test พบว่าค่า t_{ext} มีค่าน้อยกว่า t_{crit} ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้ผ่านเกณฑ์การยอมรับ และ % Recovery อยู่ในช่วง 93-111 93-111 และ 94-108 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และพิจารณาความเที่ยงโดยใช้ %RSD พบว่ามีค่า %RSD อยู่ในช่วง 0.07 - 0.38% (%RSD \leq 1.3), 0.08 - 0.41 และ 0.04 - 0.37 (%RSD \leq 1.9) ตามลำดับ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของปูนมาร์ลและนำมาใช้ทำนายผลสำหรับการจัดจำแนกได้ถูกต้องตามชนิดตัวอย่างสารปรับปรุงดิน ส่วนตัวอย่างผสมทำนายได้อย่างถูกต้อง คิดเป็นร้อยละ 40.7 และประเมินค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ ค่าความเป็นกรด-ด่างได้อย่างแม่นยำ และรวดเร็ว ควรทำการพัฒนาและปรับปรุงสมการให้เหมาะสมเพื่อการนำไปใช้งานต่อไป

คำหลัก : ปูนมาร์ล, เทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้

คำนำ

ปูนมาร์ล (Marl) หรือ ดินมาร์ล เป็นสารปรับปรุงดินประเภทวัสดุปูนเพื่อการเกษตร (Agricultural lime) ชนิดหนึ่งที่มีเนื้อเป็นสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ผสมกับดินเหนียว (Clay) สัดส่วน 35:65 หรือ 65:35 มีสัดส่วนไม่แน่นอน มีสีขาว หรือขาวขุ่นปนน้ำตาล (ราชกิจจานุเบกษา, 2549; กรมพัฒนาที่ดิน, 2556) เป็นหินปูนที่มีลักษณะเนื้อค่อนข้างร่วน ใช้ปรับปรุงดินเปรี้ยวเพื่อแก้ความเป็นกรดของดิน เป็นวัสดุปรับปรุงดินที่ให้แคลเซียมซึ่งมีประโยชน์สำหรับพืช มีราคาถูกกว่าปูนขาวหรือโดโลไมท์ เนื่องจากใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่า จึงเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับใช้ในการเกษตร

เทคนิคสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared Spectroscopy ; NIRS) เป็นทางเลือกหนึ่งของเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ และถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ด้านต่างๆ อย่างแพร่หลายในต่างประเทศ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถทำนายค่าได้อย่างรวดเร็ว แม่นยำ และสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารต่างๆได้โดยใช้ความยาวคลื่นจำเพาะที่เป็นส่วนประกอบในสารนั้นๆ สำหรับงานวิจัยที่มีการนำเทคนิคนี้มาใช้ซึ่งเกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของปูนมาร์ล ได้แก่ การประมาณค่าแคลเซียมออกไซด์โดยสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดของแร่หินปูนภายใต้สภาวะแห้งและเปียกในเหมืองแร่ (Sungchan *et al.*, 2017) ทำนายการชะล้างพังทลายของดินและแคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้สเปกตรัมวิธีเบสสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดในห้องปฏิบัติการ (Yaser *et al.*, 2018) เป็นต้น เทคนิคนี้ใช้หลักการหาความสัมพันธ์การดูดกลืนแสงในช่วง อินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared) คือ ช่วงความยาวคลื่น 800-2500 นาโนเมตร หรือเลขคลื่น 4000-12500 ต่อเซนติเมตร กับสารที่ต้องการประเมินหรือสารที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ อันตรกิริยาดังกล่าว คือ การที่โมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดย่านใกล้เข้าไป ซึ่งจะมีผลต่อการสั่นของพันธะต่างๆ ในโมเลกุล ระดับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ของสารที่ความยาวคลื่นต่างๆ จะปรากฏในสเปกตรัม NIRS (สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร, 2555) ซึ่งสารแต่ละชนิด

เมื่อได้รับแสงจะมีคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงได้ไม่เท่ากัน ทำให้ผลที่แสดงออกมาบอกถึงความแตกต่างได้ จึงนำค่าการดูดกลืนแสงมาประมวลผลวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่ต้องการได้ ปัจจุบันมีการใช้สารปรับปรุงดินอย่างแพร่หลาย แต่ยังไม่มีการควบคุมคุณภาพของสารปรับปรุงดิน ห้องปฏิบัติการกรมวิชาการเกษตรจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการวิเคราะห์ดังกล่าว ให้ความเหมาะสมกับประเภทตัวอย่าง เพื่อให้สามารถนำเทคนิควิธีวิเคราะห์ดังกล่าวมาใช้วิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ นอกจากนี้ ยังเป็นการลดมลภาวะที่เกิดจากห้องปฏิบัติการจากการลดการใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายที่ใช้ในการวิเคราะห์ รวมทั้งลดต้นทุน และระยะเวลาในการวิเคราะห์

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1. เครื่อง Near Infrared Spectrophotometer
2. เครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP)
3. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 2 ตำแหน่ง
4. เครื่อง pH Meter
5. เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์
6. สารมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม 1000 มิลลิกรัม/ลิตร
7. Nitric acid 63 - 65% (HNO₃), AR grade
8. Perchloric acid, AR grade
9. pH Buffer 4, 7 และ 10
10. ตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว

วิธีการ

1. การเตรียมตัวอย่างปูน

เตรียมตัวอย่างที่ทราบชนิดตามมาตรฐานของตัวอย่างปูนมาร์ลและปูนชนิดอื่น ได้แก่ โดโลไมท์ และปูนขาว และทำการผสมปูน โดยตัวอย่างที่เตรียมจะนำมาใช้วัดการดูดกลืนแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ สร้างสมการการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Identification) สร้างสมการการวัดเชิงปริมาณ (Quantification) และทวนสอบสมการการวัดเชิงคุณภาพและการวัดเชิงปริมาณ

2. วัดการดูดกลืนแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์และการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

พิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว และผสมปูนมาร์ล กับโดโลไมท์ และปูนขาว วิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยใช้เทคนิค NIRS แบบวิธีสะท้อน (Reflectance) และทำการวัดเชิงคุณภาพหรือเอกลักษณ์ (Identification) โดยทำการเตรียมตัวอย่างปูนที่เตรียม ใส่ลงใน Petridis ให้มีความหนาประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง NIRS โดยใช้แสงที่ความยาวคลื่น (wave length) 800-2500 นาโนเมตร หรือเลขคลื่น (wave number) 4000-12500 ต่อเซนติเมตร วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ย่านนี้ และทำการพิจารณาสเปกตรัม (Spectrum)

3. วิเคราะห์ค่าทางเคมีและวัดการดูดกลืนแสงวิเคราะห์เชิงปริมาณ

3.1 ทำการวิเคราะห์หาปริมาณค่าทางเคมีในห้องปฏิบัติการหาปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง (CCE) ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) โดยปริมาณแคลเซียมออกไซด์ ด้วยวิธีโดยการนำไปย่อยด้วยกรดผสม (ไนตริก 1 : เปอร์คลอริก 3) แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง ICP-OES และคำนวณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง และค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยการใช้อัตราส่วนของปูนต่อน้ำเท่ากับ 1:1 นำไปวัดด้วยเครื่อง pH meter (ASTM International, 2016)

3.2 วิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยนำตัวอย่างปูนมาร์ลที่มีปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง มาวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยใช้เทคนิคส NIRs แบบวิธีสะท้อน (Reflectance) และทำการวัดเชิงปริมาณ (quantification) โดยทำการหาค่าตัวอย่างปูนที่เตรียม ใส่ลงใน Petridis ให้มีความหนาประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง NIRs โดยใช้แสงที่มีความยาวคลื่น (wave length) 800-2500 นาโนเมตร หรือเลขคลื่น (wave number) 4000-12500 ต่อเซนติเมตร วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ย่านนี้

4. สร้างและปรับปรุงสมการ

4.1 หาค่าสหสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับตัวอย่างปูนแต่ละชนิด เพื่อวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยวิธีการจัดกลุ่ม (Cluster calibration) ตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป NIRCal ของเครื่อง NIR (Buchi NIRFlex N-500, Switzerland) และปรับปรุงสมการโดยการปรับแต่ง (Pretreatments)

4.2 หาค่าสหสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับค่าทางเคมีปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป NIRCal ของเครื่อง NIR (Buchi NIRFlex N-500, Switzerland) และปรับปรุงสมการโดยการปรับแต่ง (Pretreatments)

5. ประเมินผลสมการ

5.1 นำสมการแบบจัดกลุ่มที่ได้จากการปรับแต่งสมการ เมื่อสมการที่ได้แบ่งแยกชนิดปูนกันอย่างชัดเจนแล้ว นำสมการไปประเมินผลในตัวอย่างปูนทวนสอบและปูนผสมโดยเปรียบเทียบผลการทำนายกับชนิดตัวอย่างปูน

5.2 นำสมการค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ได้จากการปรับแต่งสมการให้มีประสิทธิภาพในการประเมิน โดยการพิจารณาเลือกสมการที่ความสัมพันธ์ (R) สูง ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่มตัวอย่างสร้างสมการแคลิเบรชัน (Standard of Calibration : SEC) และค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบสมการ (Standard of Error of Prediction: SEP) ต่ำ หมายถึงสามารถตอบสนองได้ดี นำสมการที่ได้ไปประเมินค่าในตัวอย่างปูนมาร์ลทวนสอบ

5.3 การประเมินผลความสามารถของสมการตามแนวทางการอธิบายความสามารถของสมการแคลิเบรชัน ด้วยค่า R (ตารางที่ 1) (William, 2001)

ตารางที่ 1 แนวทางการอธิบายความสามารถของสมการแคลิเบรชันด้วยค่า r

ค่า r	ความสามารถของสมการแคลิเบรชัน
± 0.5	ไม่ควรใช้ในการทำนาย (Not usable)
± 0.51-0.70	ความสัมพันธ์ไม่ดีพอ (Poor correlation)
± 0.71-0.80	การทำนายเพื่อการแบ่งระดับปริมาณอย่างหยาบ (Rough screening)
± 0.81-0.90	การทำนายเพื่อแบ่งระดับปริมาณอย่างหยาบ หรือปริมาณค่าเบื้องต้น (Screening)
± 0.91-0.95	การทำนายเพื่องานวิจัย (Research) และงานทั่วไป
± 0.96-0.98	การทำนายเพื่อการประกันคุณภาพ (Quality assurance)
± 0.99 ขึ้นไป	ทุกงาน (Any application)

5.4 ทวนสอบสมการแคลิเบรชันโดยใช้ตัวอย่างปูนมาร์ลโดยพิจารณาความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) (AOAC, 2016 ; DEQ, 2013) เพื่อให้ได้สมการทำนายผลที่มีความถูกต้อง และแม่นยำ

5.4.1 พิจารณาความแม่นยำ (Accuracy) โดยใช้ Paired t-test และ % Recovery หรือ Absolut different (AD) โดยการเปรียบเทียบค่าที่ทำนายได้ด้วยวิธี NIRs กับค่าวิเคราะห์ทางเคมี

5.4.2 พิจารณาความเที่ยง (Precision) โดยใช้ %RSD (ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ : Relative Standard Deviation)

ระยะเวลา เริ่มต้น ตุลาคม 2562 – สิ้นสุด กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง กลุ่มงานวิเคราะห์ระบบตรวจสอบคุณภาพดินและน้ำ กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนา
ปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

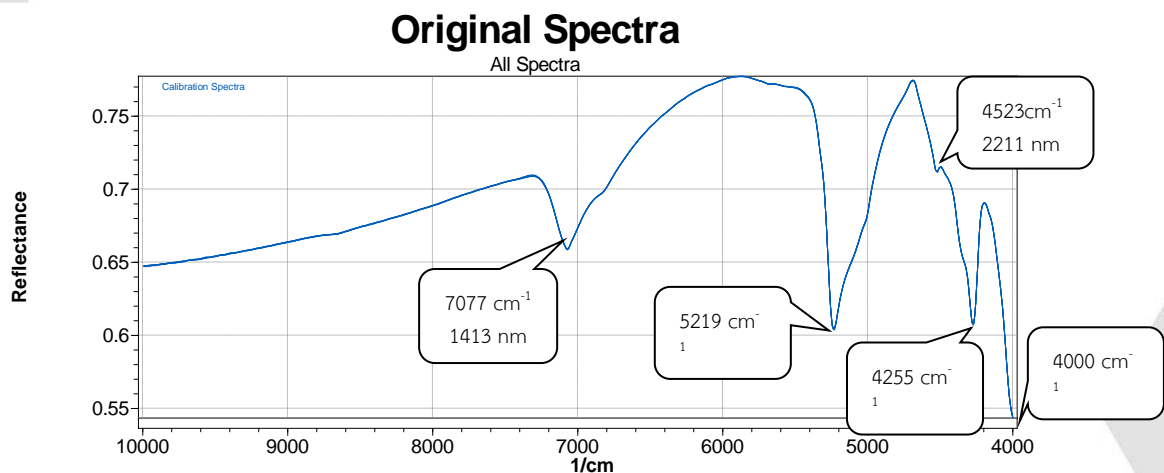
1. ผลการเตรียมตัวอย่างปุ๋ยเตรียมตัวอย่างที่ทราบชนิดตามมาตรฐานของตัวอย่างปุ๋ยมาร์ล ปุ๋ยชนิดอื่นและปุ๋ยผสม นำมาวัดการดูดกลืนแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ สร้างสมการการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ สร้างสมการการวัดเชิงปริมาณ และ ทวนสอบสมการการวัดเชิงคุณภาพและการวัดเชิงปริมาณ ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ตัวอย่างปุ๋ยมาร์ล ปุ๋ยชนิดอื่นและปุ๋ยผสม

ชนิดตัวอย่างปุ๋ย	อัตราส่วน	ดำเนินงาน	จำนวน (ตัวอย่าง)
ปุ๋ยมาร์ล โดโลไมท์ และปุ๋ยขาว	-	พิสูจน์เอกลักษณ์	ชนิดละ 1
ปุ๋ยมาร์ล โดโลไมท์ และปุ๋ยขาว	-	สร้างสมการการวัดเชิงคุณภาพ	ชนิดละ 50
ปุ๋ยมาร์ล	-	สร้างสมการการวัดเชิงปริมาณ	50
ปุ๋ยมาร์ล โดโลไมท์ และปุ๋ยขาว	-	ทวนสอบสมการการวัดเชิงคุณภาพ	25
ปุ๋ยมาร์ล	-	ทวนสอบสมการการวัดเชิงปริมาณ	16
ปุ๋ยมาร์ลผสมโดโลไมท์	1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 :	พิสูจน์เอกลักษณ์ และทวนสอบ	9
ปุ๋ยมาร์ลผสมปุ๋ยขาว	6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3,	สมการการวัดเชิงคุณภาพ	9
โดโลไมท์ผสมปุ๋ยขาว	8 : 2 และ 9 : 1	ทวนสอบสมการการวัดเชิงคุณภาพ	9

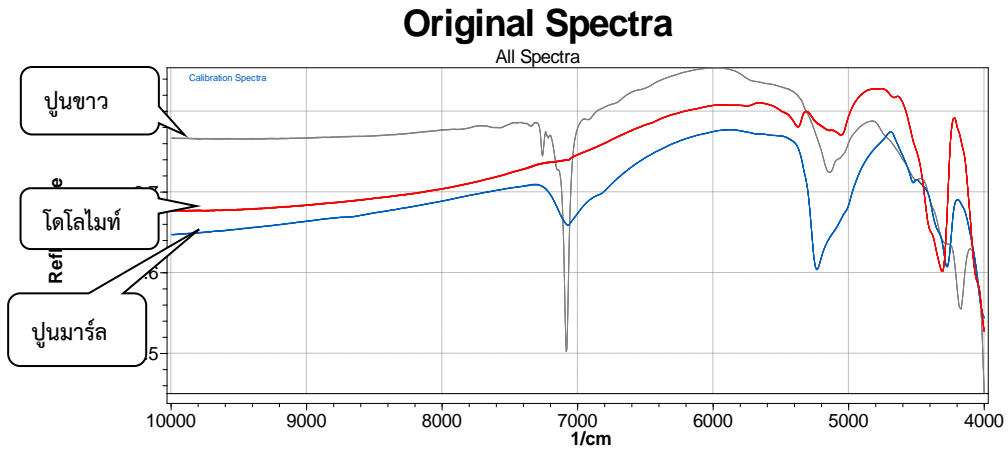
2. วัดการดูดกลืนแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์และการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

2.1 ผลการนำตัวอย่างปุ๋ยมาร์ลไปมาวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ได้สเปกตรัม NIR ภาพที่ 1 พบ แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ของปุ๋ยมาร์ลที่ตำแหน่ง ตำแหน่ง 1413, 1916 และ 2211 nm (7077, 5219 และ 4523 cm^{-1}) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yaser *et al.* (2018) ที่พบตำแหน่งการดูดกลืนแสงของดินเหนียว และตำแหน่ง 2350 และ 2500 nm (4255 และ 4000 cm^{-1}) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sungchan *et al.* (2017) พบตำแหน่งการดูดกลืนแสงของแคลเซียมออกไซด์ในหินปูน ตามองค์ประกอบของปุ๋ยมาร์ล

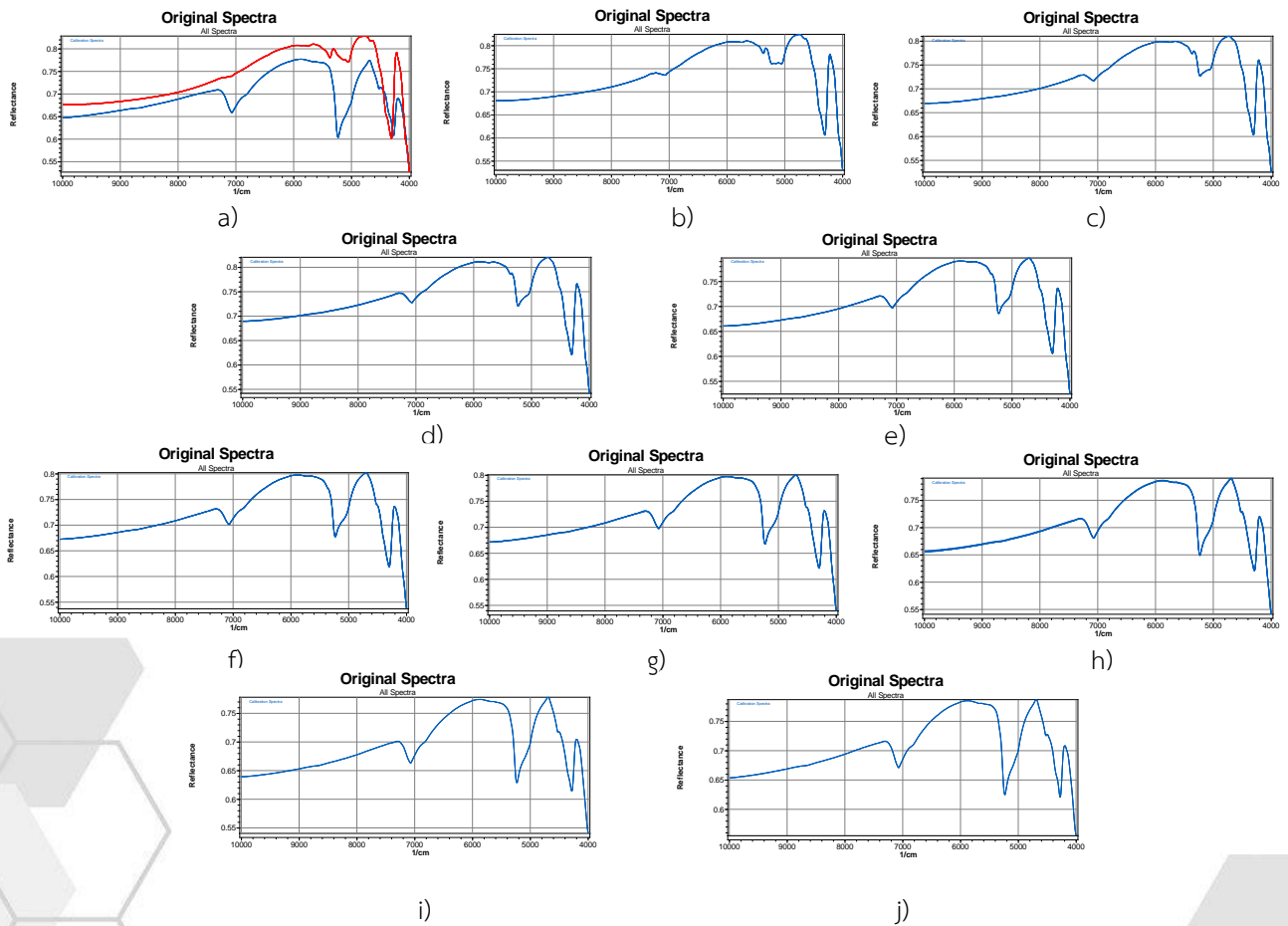


ภาพที่ 1 สเปกตรัม NIR ของตัวอย่างปุ๋ยมาร์ล

ผลการนำตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว ไปมาวัดค่าการดูดกลืนแสงได้สเปกตรัม NIR ภาพที่ 2 เมื่อพิจารณาพบว่าแถบการดูดกลืนแสงและลักษณะรูปร่างของสเปกตรัมของปูนแต่ละชนิดมีเอกลักษณ์แตกต่างกันอย่างชัดเจน

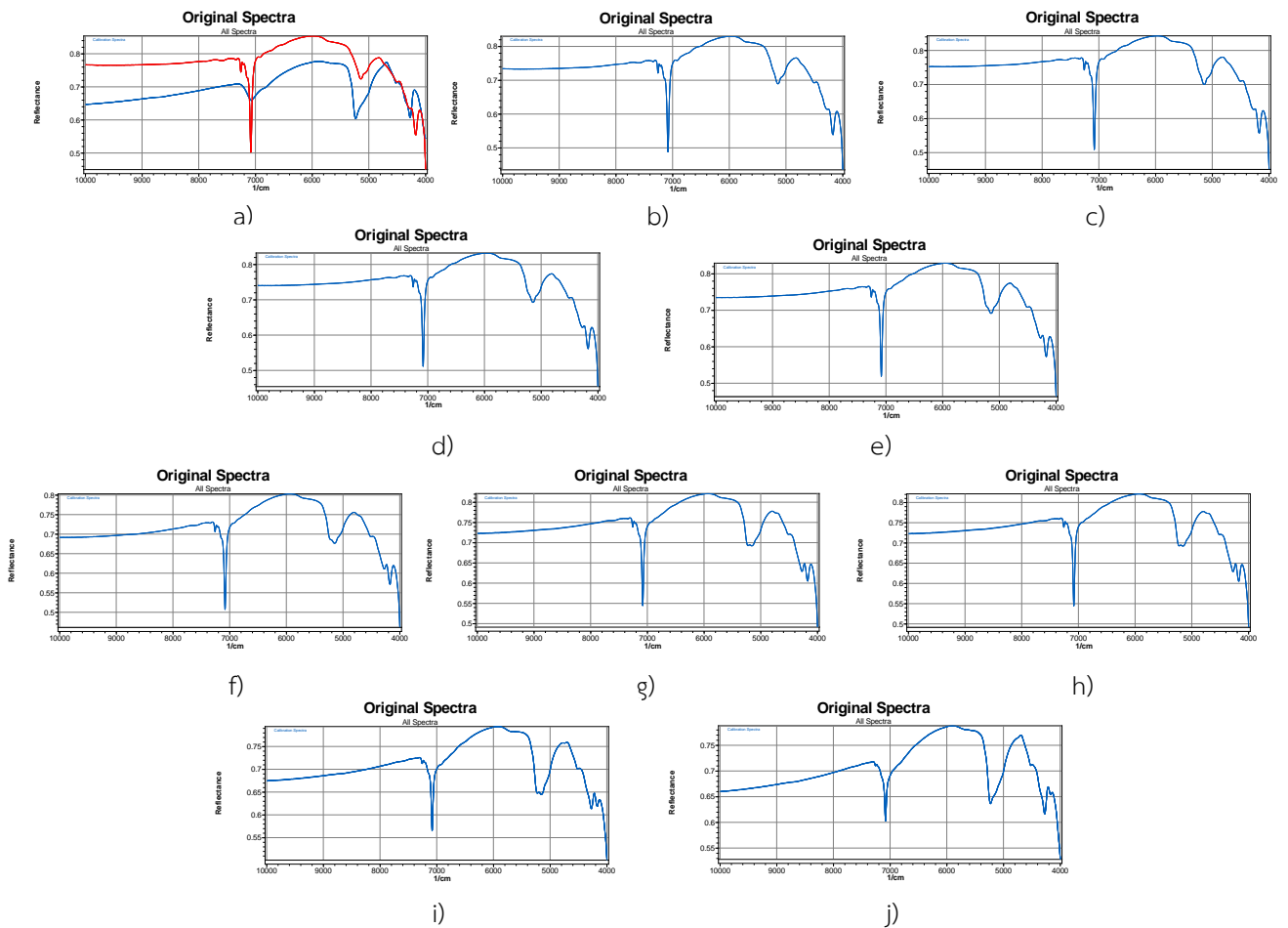


ภาพที่ 2 สเปกตรัม NIR ของตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว



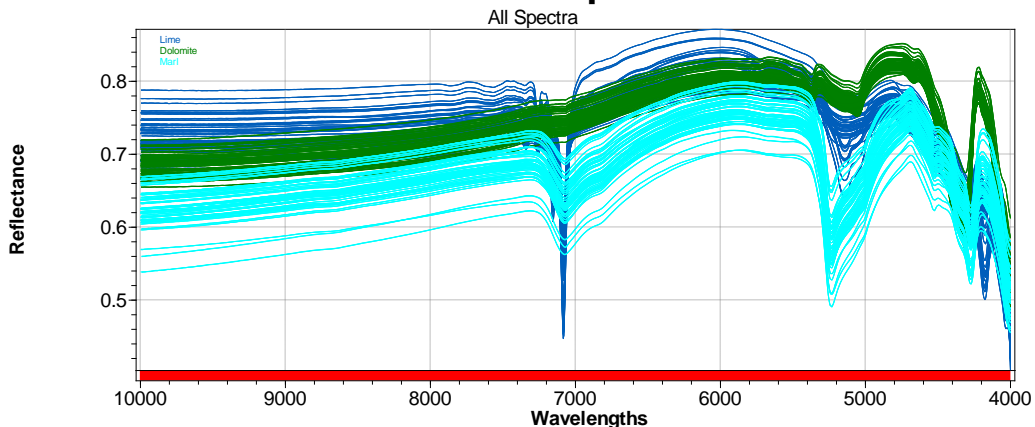
ภาพที่ 3 Original spectra ของปูนมาร์ลและโดโลไมท์และการผสมกันโดยปริมาตรในอัตราส่วนต่างๆ

- a) ปูนมาร์ลและโดโลไมท์ b) อัตราส่วน (1:9) c) อัตราส่วน (2:8) d) อัตราส่วน (3:7) e) อัตราส่วน (4:6)
- f) อัตราส่วน (5:5) g) อัตราส่วน (6:4) h) อัตราส่วน (7:3) i) อัตราส่วน (8:2) j) อัตราส่วน (9:1)



ภาพที่ 4 Original spectra ของปูนมาร์ลและปูนขาวและการผสมกันโดยปริมาตรในอัตราส่วนต่างๆ
 a) ปูนมาร์ลและปูนขาว b) อัตราส่วน (1:9) c) อัตราส่วน (2:8) d) อัตราส่วน (3:7) e) อัตราส่วน (4:6)
 f) อัตราส่วน (5:5) g) อัตราส่วน (6:4) h) อัตราส่วน (7:3) i) อัตราส่วน (8:2) j) อัตราส่วน (9:1)

Pretreated Spectra



ภาพที่ 5 Original spectra ของตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว จำนวน ชนิดละ 50 ตัวอย่าง

2.2 ผลการนำตัวอย่างปูนมาผสมกันพบว่า การผสมกันสองชนิดปูนโดยปริมาตรระหว่างปูนมาร์ลกับโดโลไมท์ (ภาพที่ 3) มีแถบการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของปูนมาร์ลปรากฏที่อัตราส่วน 3 : 7 และเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนที่ ตำแหน่ง 1916 nm (5219 cm^{-1}) และการผสมระหว่างปูนมาร์ลกับปูนขาว (ภาพที่ 4) พบแถบการดูดกลืนแสงที่เป็น

เอกลักษณ์ของปูนมาร์ลปรากฏที่อัตราส่วน 7 : 3 และเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนที่ตำแหน่ง 1916 และ 2350 nm (5219 และ 4255 cm^{-1}) และปูนขาวปรากฏลดลงที่ตำแหน่ง 1412 nm (7082 cm^{-1}) ตามอัตราส่วน

2.3 ผลการนำตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว ชนิดละ 50 ตัวอย่างมาวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยใช้เครื่อง NIRS เพื่อการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้สเปกตรัมของตัวอย่างปูน แสดงให้เห็นเป็นสเปกตรัมเริ่มต้น (Original spectra) (ภาพที่ 5)

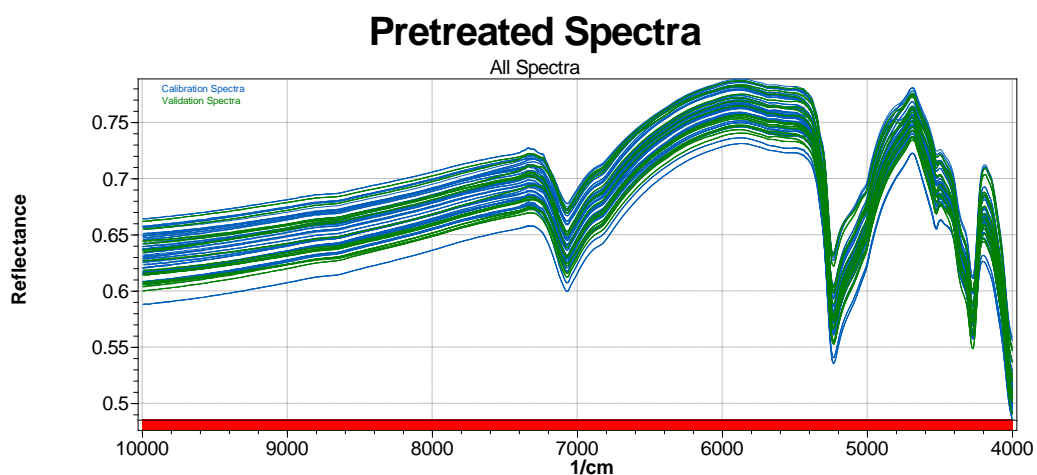
3. วิเคราะห์ค่าทางเคมีและวัดการดูดกลืนแสงวิเคราะห์เชิงปริมาณ

3.1 ผลการเตรียมตัวอย่างและวิเคราะห์ปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง จากตัวอย่างปูนทั้งหมดจำนวน 50 ตัวอย่าง ได้ผลวิเคราะห์ ในช่วง 91-106%, 50.95-59.41% และ 8.02-8.87 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 3.61, 2.24 และ 0.22 (ตารางที่ 3) ตัวอย่างปูนที่เตรียมได้เป็นตัวอย่างที่ใช้ศึกษาจำนวนหนึ่งซึ่งยังไม่ครอบคลุมช่วงการใช้งานได้ในปัจจุบัน

ตารางที่ 3 ผลการเตรียมตัวอย่างปูนมาร์ลและวิเคราะห์ปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และค่าความเป็นกรด-ด่าง

Parameter	CCE	CaO	pH
range	91-106	50.95-59.41	8.02-8.87
SD	3.61	2.24	0.22
Unit	%	%	pH Unit

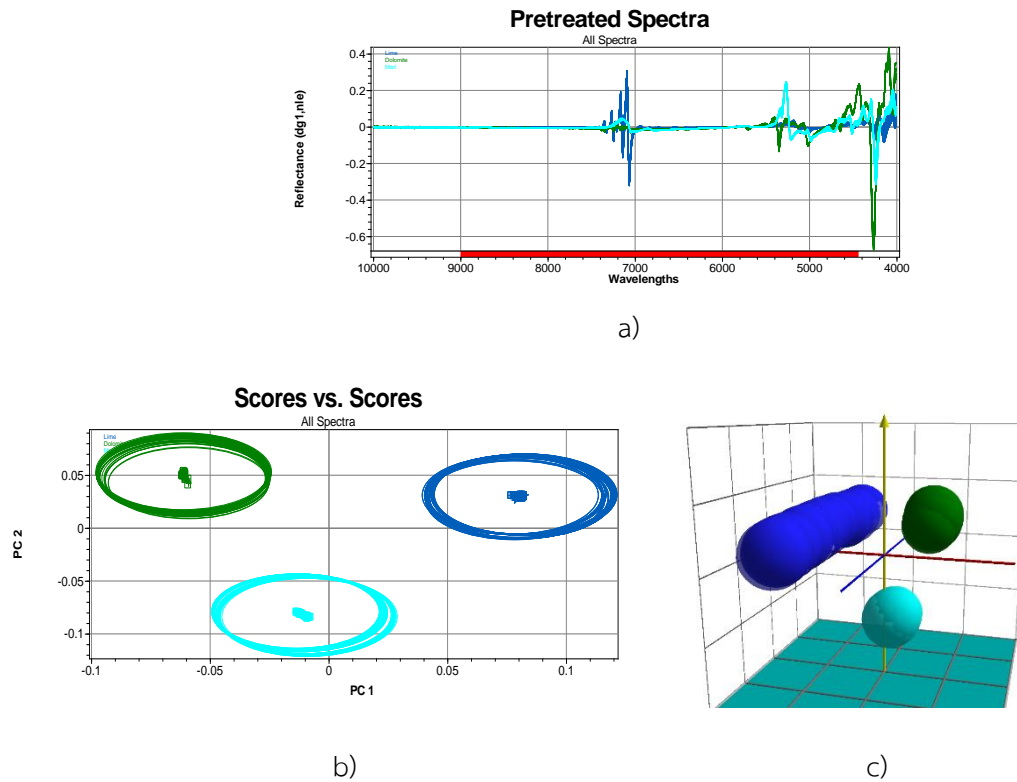
3.2 ผลการนำตัวอย่างปูนมาร์ล จำนวน 50 ตัวอย่างมาวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยใช้ เครื่อง NIRS เพื่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้สเปกตรัมของตัวอย่างปูน แสดงให้เห็นเป็นสเปกตรัมเริ่มต้น (Original spectra) (ภาพที่ 6)



ภาพที่ 6 Original spectra ของปูนมาร์ล จำนวน 50 ตัวอย่าง

4. สร้างและปรับปรุงสมการ

4.1 การวัดเชิงคุณภาพ ผลการนำสเปกตรัมเริ่มต้น ไปสร้างสมการด้วยวิธีจัดกลุ่ม (Cluster calibration) ของปูนแต่ละชนิด ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่แยกกลุ่มกันอย่างชัดเจน ของตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว ได้แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay a points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle) (ภาพที่ 7)

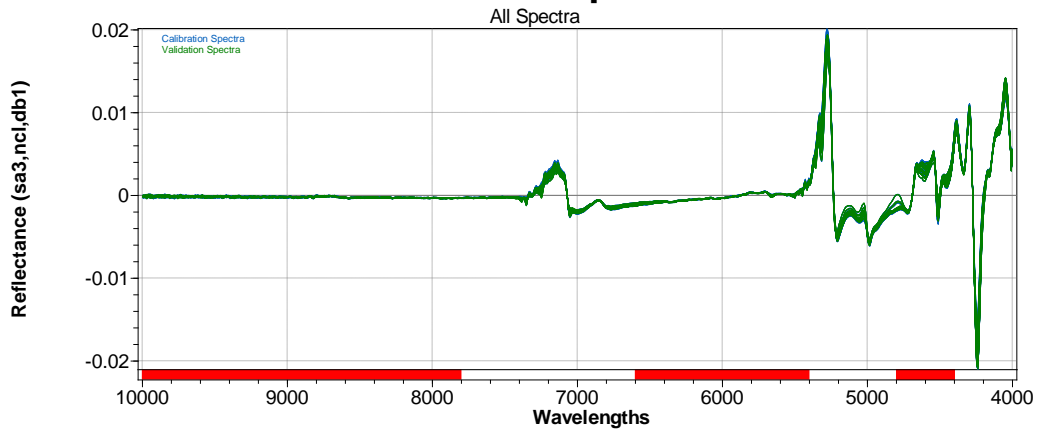


ภาพที่ 7 สเปกตรัมปรับแต่ง (a) และสมการจัดกลุ่มแบบ 2D (b) และแบบ 3D (c) ของตัวอย่างปูนมาร์ล โดโลไมท์ และปูนขาว ปรับแต่ง Pretreatments แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay a points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle)

4.2 การวัดเชิงปริมาณ

4.2.1 เมื่อนำสเปกตรัมเริ่มต้นไปสร้างและปรับปรุงสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุดได้ Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1) (ภาพที่ 8)

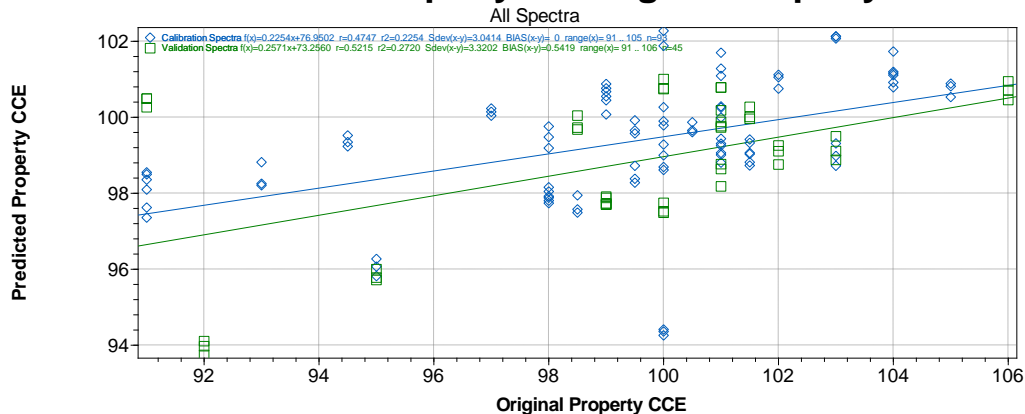
Pretreated Spectra



ภาพที่ 8 สเปกตรัมปรับแต่ง (Pretreatments) ของปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง จำนวน 50 ตัวอย่าง แบบ Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1)

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง มีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) เท่ากับ 0.47 ความผิดพลาดมาตรฐานของการจำลอง (SEC) เท่ากับ 3.04 ความผิดพลาดมาตรฐานของการทำนาย (SEP) เท่ากับ 3.02 (ภาพที่ 9 และตารางที่ 4)

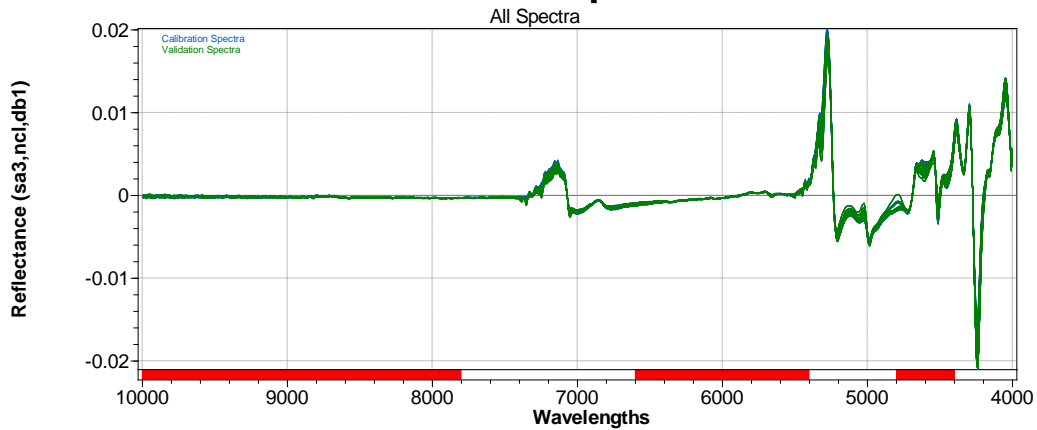
Predicted Property vs. Original Property



ภาพที่ 9 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการของปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง และค่าจากการประเมินจากเทคนิค NIRS ปรับแต่ง Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1)

4.2.2 เมื่อนำสเปกตรัมเริ่มต้นไปสร้างและปรับปรุงสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองที่ดีที่สุดได้ Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1) (ภาพที่ 10)

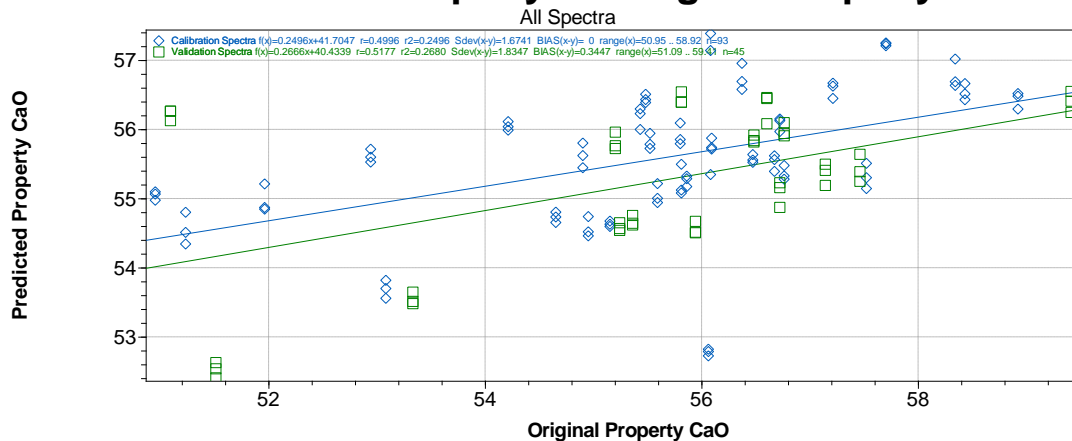
Pretreated Spectra



ภาพที่ 10 สเปกตรัมปรับแต่ง (Pretreatments) ของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ จำนวน 50 ตัวอย่าง แบบ Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1)

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและปริมาณแคลเซียมออกไซด์ มีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) เท่ากับ 0.50 ความผิดพลาดมาตรฐานของการจำลอง (SEC) เท่ากับ 1.67 ความผิดพลาดมาตรฐานของการทำนาย (SEP) เท่ากับ 1.83 (ภาพที่ 11 และตารางที่ 4)

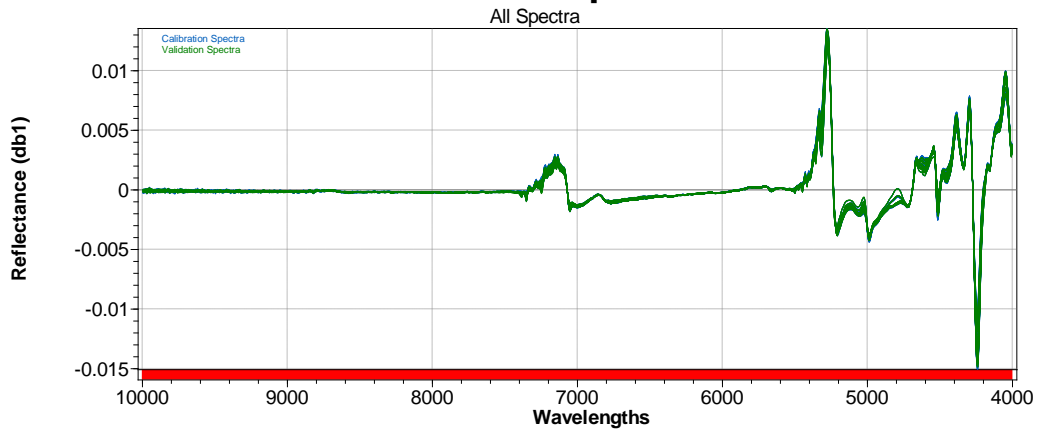
Predicted Property vs. Original Property



ภาพที่ 11 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ และค่าจากการประเมินจากเทคนิค NIRS ปรับแต่ง Pretreatments แบบ Smoothing Average 3 Points (sa3), Normalization by closure (ncl) และ Derivatives 1st BCAP (db1)

4.2.3 เมื่อนำสเปกตรัมเริ่มต้นไปสร้างและปรับปรุงสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีปริมาณค่าความเป็นกรด-ด่าง คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุดได้ Derivatives 1st BCAP (db1) (ภาพที่ 12)

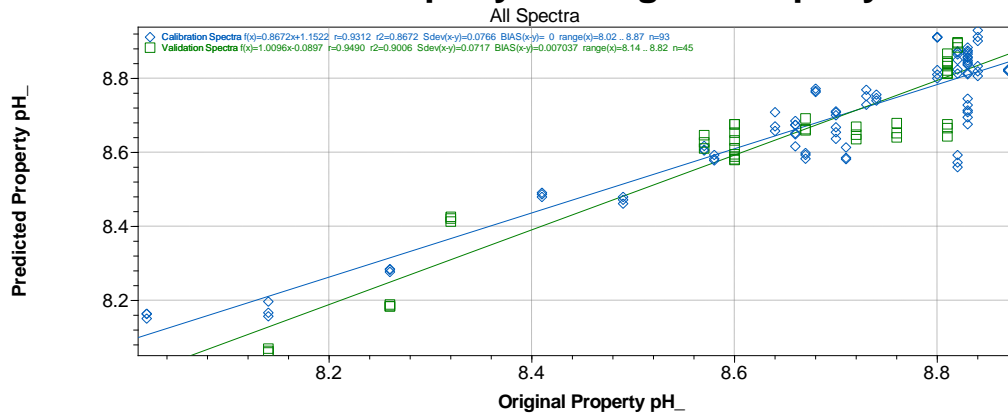
Pretreated Spectra



ภาพที่ 12 สเปกตรัมปรับแต่ง (Pretreatments) ของปริมาณความเป็นกรด-ด่าง จำนวน 50 ตัวอย่าง แบบ Derivatives 1st BCAP (db1)

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและปริมาณค่าความเป็นกรด-ด่าง มีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) เท่ากับ 0.93 ความผิดพลาดมาตรฐานของการจำลอง (SEC) เท่ากับ 0.08 ความผิดพลาดมาตรฐานของการทำนาย (SEP) เท่ากับ 0.07 (ภาพที่ 13 และตารางที่ 4)

Predicted Property vs. Original Property



ภาพที่ 13 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการของปริมาณความเป็นกรด-ด่าง และค่าจากการประเมินจากเทคนิคสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared Spectroscopy-NIRS) ปรับแต่ง Pretreatments แบบ Derivatives 1st BCAP (db1)

ตารางที่ 4 ค่าทางสถิติของสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง (CCE) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่ประเมินด้วยเทคนิค NIRS

Parameter	No. of samples	Pretreatments	r	SEC	SEP
CCE (%)	50	sa3	0.47	3.04	3.32
		ncl			
		db1			
CaO (%)	50	sa3	0.50	1.67	1.83
		ncl			
		db1			
pH	50	db1	0.93	0.08	0.07

5. ประเมินผลสมการ

5.1 ทดสอบสมการทำนายผลเชิงคุณภาพสำหรับการจัดจำแนกชนิดปุ๋ยแบบจัดกลุ่ม (Cluster calibration)

5.1.1 ทดสอบตัวอย่างปุ๋ยมาร์ล โดโลไมท์ และปุ๋ยขาว ทวนสอบ จำนวน 25 ตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบผลการทำนายกับชนิดตัวอย่างปุ๋ย พบว่าสามารถทำนายได้ถูกต้องทุกตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 100

5.1.2 ทดสอบตัวอย่างปุ๋ยผสมสองชนิดใน 9 อัตราส่วนโดยปริมาตร ทั้งหมดจำนวน 27 ตัวอย่าง พบว่าสามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 11 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 40.7 ดังนี้

1) การผสมโดโลไมท์กับปุ๋ยขาว สามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 1 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 11.1 เมื่อมีปริมาตรปุ๋ยขาวน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 10

2) การผสมปุ๋ยมาร์ลกับโดโลไมท์สามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 7 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 77.8 เมื่อมีปริมาตรโดโลไมท์มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 30

3) การผสมปุ๋ยมาร์ลกับปุ๋ยขาวสามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 3 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 33.3 เมื่อมีปริมาตรปุ๋ยขาวน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 30

5.2 ทดสอบสมการแคลิเบรชันโดยใช้ตัวอย่างปุ๋ยมาร์ลทวนสอบได้ค่าทำนายจากเทคนิค NIRS (ตาราง 5) พิจารณาความแม่นยำ (Accuracy) โดยเปรียบเทียบค่าที่ทำนายได้กับค่าวิเคราะห์ทางเคมี โดยใช้ paired t-test และความเที่ยง (Precision) ด้วย %RSD ประเมินความแม่นยำพบว่าวิธีหาปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ ความเป็นกรด-ด่าง และปริมาณความชื้น มีค่า t_{ext} เท่ากับ 0.21, 0.21, -0.08 และ -0.06 ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่า ค่า t_{crit} แสดงว่าผลการทดสอบไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ประเมินความเที่ยง พบค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และความเป็นกรด-ด่าง มีค่า %RSD อยู่ในช่วง 0.07 - 0.38 (%RSD \leq 1.3), 0.08 - 0.41 และ 0.04 - 0.37 (%RSD \leq 1.9) เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับของ AOAC และ % Recovery อยู่ในช่วง 93-111, 93-111 และ 94-108 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ตารางที่ 6)

ตารางที่ 5 ผลวิเคราะห์ค่าทางเคมีโดยวิธีห้องปฏิบัติการและค่าทำนายจาก NIR ของตัวอย่างทวนสอบปุ๋ยมาร์ล

Method	Result		
	CCE (%)	CaO (%)	pH (pH unit)
Laboratory method	91-106	50.95-59.41	8.02-8.87
NIRS method	94-102	52.46-57.27	8.20-8.85

ตารางที่ 6 ประเมิน Accuracy และ Precision ของสมการที่ใช้ในการทำนายค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และความเป็นกรด-ด่าง ในตัวอย่างปูนมาร์ล

Parameter	Accuracy				Precision		
	t _{ext.}	t _{crit.}	Evaluation	% Recovery ¹ /AD ²	%RSD	Criterion %RSD	Evaluation
CCE (%)	0.21	2.13	non significant	93-111 ¹	0.07-0.38	1.3	pass
CaO (%)	0.21	2.13	non significant	93-111 ¹	0.08 – 0.41	1.9	pass
pH	-0.08	2.13	non significant	0.0-0.7 ²	-	-	-

จากข้อมูลการทำนายเชิงปริมาณแสดงว่าสมการนำสมการมาใช้ประเมินค่าปริมาณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และความเป็นกรด-ด่างในปูนมาร์ล ได้อย่างแม่นยำ และรวดเร็ว อย่างไรก็ตามการทดลองครั้งนี้เป็นการสร้างสมการแคลิเบรชันกลุ่มจำนวนตัวอย่างน้อย ในการสร้างสมการสมการแคลิเบรชันต้องมีจำนวนมากพอที่ครอบคลุมความแปรปรวนของตัวอย่างหากต้องการนำไปใช้ต้องทำการพัฒนาและปรับปรุงสมการเพื่อนำมาใช้ประเมินค่าเชิงปริมาณให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มปริมาณตัวอย่างในการสร้างสมการให้มากขึ้นและมีค่าทางเคมีที่กระจายอย่างสม่ำเสมอและครอบคลุมการใช้งานจริง

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

เทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared Spectroscopy ; NIRS) ใช้หลักการวัดความสัมพันธ์กับสสารที่ต้องการประเมินหรือสสารที่สามารถเกิดอันตรรกิริยากับรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ ด้วยวิธีการสะท้อนแสง (Reflection) คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสสารได้ไม่เท่ากัน ทำให้ผลที่แสดงออกมาบอกถึงความแตกต่างได้ จึงนำค่าการดูดกลืนแสงมาประมวลผลวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพที่ต้องการได้ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของปูนมาร์ลและปูนชนิดอื่นได้จากแถบการดูดกลืนแสงและลักษณะรูปร่างของสเปกตรัมของชนิดตัวอย่างที่แตกต่างกัน ทำนายผลเชิงคุณภาพสำหรับการจัดจำแนกได้ถูกต้องตามชนิดตัวอย่างสารปรับปรุงดิน ส่วนตัวอย่างผสมทำนายได้อย่างถูกต้อง คิดเป็นร้อยละ 40.7 และสามารถนำมาใช้ประเมินค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง แคลเซียมออกไซด์ และความเป็นกรด-ด่างได้อย่างมีความแม่นยำ และรวดเร็ว สามารถพัฒนาและปรับปรุงสมการเพื่อนำมาใช้ประเมินค่าเชิงปริมาณให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มปริมาณตัวอย่างในการสร้างสมการให้มากขึ้นและมีค่าทางเคมีที่กระจายอย่างสม่ำเสมอและครอบคลุมการใช้งานจริง เพื่อให้ได้สมการ แคลิเบรชันที่เหมาะสม มีความถูกต้อง และแม่นยำ ในการนำไปใช้งานต่อไป

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. สามารถนำเทคนิค NIRS ไปใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์สเปกตรัมปูนมาร์ลและปูนชนิดอื่น ประเมินค่าการจัดจำแนกชนิดตัวอย่างสารปรับปรุงดิน และสามารถพัฒนาเพื่อนำมาใช้ประเมินค่าเชิงปริมาณในตัวอย่างปูนมาร์ล เพื่อเป็นทางเลือกในการวิเคราะห์ ซึ่งประหยัด และรวดเร็ว โดยไม่ทำลายตัวอย่าง ลดการใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายและปลอดภัยกับผู้วิเคราะห์
2. นำไปใช้เป็นข้อมูลประกอบการกำหนดเกณฑ์การเตรียมพร้อมรองรับกฎหมายการควบคุมคุณภาพของสารปรับปรุงดินของกรมวิชาการเกษตร
3. สามารถพัฒนาผลงานวิจัยนี้ในการตรวจสอบวิเคราะห์ปัจจัยการผลิตทางการเกษตรอื่นต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- กรมพัฒนาที่ดิน. 2556. *ระเบียบกรมพัฒนาที่ดินว่าด้วยการใช้เครื่องหมายรับรองมาตรฐานปัจจัยการผลิตทางการเกษตร*. กระทรวงเกษตรและสหกรณ์.
- ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์. *เรื่อง ยกเลิกและกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมปูนไลม์ เล่ม 1 บทนิยามเกี่ยวกับปูนไลม์และหินปูน*. 2549. ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 123 ตอนที่ 84 ง. หน้า 1
- สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร. 2555. *เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม*. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ.
- ASTM International (ASTM). 2016. *Standard test method for chemical analysis of limestone, quicklime, and hydrated lime*. ASTM C25-19. Pennsylvania, USA.
- AOAC. 2016. *Official Method of Analysis of AOAC International*. 20th Ed. AOAC International Gaithersburg, Maryland. USA.
- DEQ. 2013. Oregon Department of Environmental Quality. Data Validation Criteria for Water Quality Parameters Measured in the Field. Portland, Oregon, US. (online). Available form: <https://www.oregon.gov/deq/FilterDocs/DataQualMatrix.pdf> accessed 20 June 2021.
- Sungchan Oh, Chang-Uk Hyun and Hyeong-Dong Park. 2017. Near-Infrared Spectroscopy of Limestone Ore for CaO Estimation under Dry and Wet Conditions. *Minerals* 7(10): 1-11.
- Williams P.C. *Implementation of Near-Infrared Technology, in Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, 2nd Edition, Ed by P.C. Williams and K.H. Norris. American Association of Cereal Chemists, St Paul, MN, USA, p. 163-165 (2001)
- Yaser Ostovaria, Shoja Ghorbani-Dashtakia, Hossein-Ali Bahramib, Mozghan Abbasic, Alexandre M. Demattee, Emmanuel Arthurd and Panos Panagos. 2018. Towards prediction of soil erodibility, SOM and CaCO₃ using laboratory Vis-NIR spectra: A case study in a semi-arid region of Iran. *Geoderma* 314 :102-112.