

รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองที่สิ้นสุด ปีงบประมาณ 2555

1. ชุดโครงการวิจัย วิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
2. โครงการวิจัย การพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืชและปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
กิจกรรมที่ 1 พัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืช ดิน น้ำ สารอินทรีย์ สารควบคุม
การเจริญเติบโตพืช สารสกัด และวัตถุอันตรายทางการเกษตร
กิจกรรมย่อยที่ 1.1 พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี
วิเคราะห์ปุ๋ย
3. ชื่อการทดลอง(ภาษาไทย) ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี
ชื่อการทดลอง(ภาษาอังกฤษ) Method Validation on Analysis of Total Nitrogen in
Chemical Fertilizer
4. คณะผู้ดำเนินงาน
ชื่อหัวหน้าโครงการ นางจิตติมา ยถาภูฐานนท์ สังกัด กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิต
ทางการเกษตร
หัวหน้าการทดลอง นางอาทิตยา พงษ์ชัยสิทธิ์ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
ผู้ร่วมงาน นางสาวสิริพร มะเจี้ยว สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
นายมีชัย ธรรมจันทร์ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
นางสาวจันทร์จิรา ศรีธรรมสังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี เป็นการพัฒนา ปรับปรุงหรือ
ดัดแปลงวิธีการวิเคราะห์ให้มีความเหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ โดยวิธีการที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่ม
พัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิตใช้อยู่ในปัจจุบันนั้น ดัดแปลงจากวิธีของ AOAC (AOAC Official
Method of Analysis (18thed.) 2005, 955.04) ทำการศึกษาโดยวิเคราะห์ CRM/SRM ที่ 3 ระดับความ
เข้มข้น นำมาประเมินความแม่นยำ (Accuracy) จาก 2 วิธี พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ
(1.24%), ระดับความเข้มข้นกลาง (21.20 และ 26.02%), ระดับความเข้มข้นสูง (46.54%) และปุ๋ยที่มีไนโตรเจน
เป็นองค์ประกอบ (13.85%) เท่ากับ 100.8, 99.86, 100.12, 99.81 และ 99.56 % ตามลำดับ หาค่าความ
แตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM/SRM ของทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.63, 0.53,

0.68, 2.25 และ 2.0 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง 2 แบบ คือ แบบ Precision โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.57, 0.51, 0.33, 0.18 และ 0.37 ตามลำดับ และแบบ Intermediate Precision โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.64, 0.14, 0.86, 0.35 และ 1.09 ตามลำดับ ประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 0.47 % และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 1.24 % ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความแม่นยำ (Accuracy) โดยเติม sample blank ลงใน CRM/SRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (1.24%), ระดับความเข้มข้นกลาง (21.20 และ 26.02%), ระดับความเข้มข้นสูง (46.54%) และปุ๋ยที่มีไนเตรทเป็นองค์ประกอบ (13.85%) เท่ากับ 98.39, 99.86, 99.50, 100.19 และ 99.13 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM/SRM ของทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 2.22, 0.43, 2.17, 2.25 และ 2.0 ตามลำดับ ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความเที่ยง 2 แบบ คือ แบบ Precision โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.96, 0.65, 0.43, 0.19 และ 0.82 ตามลำดับ และแบบ Intermediate Precision โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.24, 0.72, 0.53, 0.44 และ 0.49 ตามลำดับ ซึ่งค่าทั้งหมดที่ได้นั้น ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

คำนำ

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง ที่ผ่านการสอบเทียบแล้ว
2. เตาย่อยไนโตรเจน ยี่ห้อ Gerhardt รุ่น KB 8S
3. เครื่องกลั่นไนโตรเจน ยี่ห้อ Gerhardt รุ่น VAP20
4. บิวเรต ขนาด 50 ml ที่มีใบ Certificate ของการสอบเทียบ
5. ปีกเกอร์ขนาด 1,000 และ 4,000 ml.
6. กระจกตวงขนาด 100 ml.
7. Erlenmeyer flask ขนาด 250 ml.
8. Volumetric flask ขนาด 1,000 และ 2,000ml.
9. Magnetic stirrer
10. ซ้อนตักสาร

สารเคมี

1. Boric acid (H_3BO_3), AR Grade

2. Ethyl alcohol 90 % (C₂H₅OH), AR Grade
3. Methylene blue, AR Grade
4. Methyl red, AR Grade
5. Salicylic acid [C₆H₄(OH).COOH], AR Grade
6. Selenium mix catalyst, AR Grade
7. Sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃.5H₂O), AR Grade
8. Standard hydrochloric acid (HCl) 1 N, AR Grade
9. Sodium hydroxide (NaOH), Commercial Grade
10. Sulfuric acid 98% (H₂SO₄), AR Grade
11. วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (CRM/SRM)
 - Ammonium Sulphate 99.999 % Purity 21.20 % Nitrogen (Aldrich Chem. 204501)
 - Calcium ammonium Nitrate 26.019 ± 0.54% Nitrogen (CRM-BCR 178)
 - Potassium nitrate 13.85% Nitrogen (SRM No.193 NIST)
 - Urea 46.54 ± 0.77 % Nitrogen (CRM-BCR 179)
 - Sodium Carbonate 99.970 ± 0.014 % (SRM 351a)

วิธีการ

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantity (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด

- 1.1 ชั่ง sample blank น้ำหนัก 0.2xxx กรัม
- 1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด
- 1.3 บันทึกข้อมูล คำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- 1.4 $LOD = \bar{X} + 3SD$
 $LOQ = \bar{X} + 10SD$

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

- 2.1 ชั่ง CRM/SRM 0.2xxx กรัม ในช่วงที่ทำการทดลองที่ 3 ระดับความเข้มข้น ๆ ละ 10 ซ้ำ

ดังนี้

- 2.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (1.24%) เตรียมจาก urea 46.54%
- 2.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (21.20%) ใช้ ammonium sulfate (Aldrich Chem. 204501)
- 2.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (26.02%) ใช้ calcium ammonium nitrate (BCR 178)

- 2.1.4 ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54% ใช้ urea (BCR 179)
- 2.2 ชั่ง Potassium nitrate (13.85%) (SRM193) สำหรับปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ
- 2.3 ดำเนินการตามวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี
- 2.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, bias, % Recovery และ T-test
3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี
นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 2 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT
4. การหาค่า Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี
- 4.1 ชั่ง CRM/SRM 0.2xxx กรัม ลงในหลอดย่อยตัวอย่าง เช่นเดียวกับข้อ 2.1 และ 2.2
- 4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์วันละ 1 ซ้ำ เป็นเวลา 10 วัน
- 4.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT
5. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม (Matrix Effect)
- 5.1 ชั่ง sample blank ที่มีลักษณะของเนื้อสาร (matrix) แตกต่างกัน 0.2xxx กรัม จำนวน 10 ซ้ำ นำไปวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด
- 5.2 ชั่ง CRM/SRM 0.2xxx กรัม ลงในหลอดย่อยตัวอย่าง เช่นเดียวกับข้อ 2.1 และ 2.2
- 5.3 ชั่ง sample blank 0.2xxx กรัม เติมลงในหลอดย่อยตัวอย่าง ที่มี CRM/SRM อยู่
- 5.4 นำไปวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด
- 5.5 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหา % Recovery
6. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม (Matrix Effect)
นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 5 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT
7. การหาค่า Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม (Matrix Effect)
- 7.1 ชั่ง CRM/SRM 0.2xxx กรัม ลงในหลอดย่อยตัวอย่าง เช่นเดียวกับข้อ 2.1 และ 2.2 เติม sample blank 0.2xxx กรัม ลงในหลอดย่อยตัวอย่างที่มี CRM/SRM อยู่
- 7.2 ทำการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม โดยทำการวิเคราะห์วันละ 1 ซ้ำ เป็นเวลา 10 วัน
- 7.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT
- เวลาและสถานที่
- | | |
|---------|---|
| เวลา | 1 ตุลาคม 2553 – 30 กันยายน 2555 |
| สถานที่ | ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1 |

ผลและวิจารณ์ผลการวิเคราะห์

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี โดยการหา Limit of Detection (LOD), Limit of Quantitation (LOQ), Accuracy และ Precision ใช้วิธีที่ปรับปรุง ดัดแปลง และ พัฒนามาจากวิธีวิเคราะห์ของ AOAC (AOAC Official Method of Analysis (18thed.) 2005, 955.04) โดยทำการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (CRM/SRM) จำนวน 4 ชนิด คือ Ammonium sulphate 99.999 % Purity 21.20 % Nitrogen (Aldrich Chem. 204501), Calcium ammonium Nitrate $26.019 \pm 0.54\%$ Nitrogen (BCR 178), Potassium nitrate 13.85% Nitrogen (SRM193) และ Urea $46.54 \pm 0.77\%$ Nitrogen (BCR 179) พบว่า

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantitation (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ คำนวณหาค่า \bar{X} และ SD ของ %Total N ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ เพื่อหาค่า LOD และ LOQ

ซ้ำที่	น้ำหนักของ sample blank (กรัม)	Fraction (1.40067 x 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2028	0.2815	0.3	0.27
2	0.2069	0.2815	0.1	0.00
3	0.2030	0.2815	0.2	0.14
4	0.2048	0.2815	0.2	0.14
5	0.2059	0.2815	0.1	0.00
6	0.2082	0.2815	0.2	0.14
7	0.2090	0.2815	0.2	0.13
8	0.2066	0.2815	0.1	0.00
9	0.2054	0.2815	0.3	0.27
10	0.2079	0.2815	0.3	0.27

\bar{X}	0.136
SD	0.110

จากข้อมูลตารางที่ 1 นำมาหาค่า LOD และ LOQ

$$\text{ดังนั้น } \text{LOD} = \bar{X} + 3\text{SD} = 0.136 + 3(0.110) = 0.47$$

$$\text{LOQ} = \bar{X} + 10\text{SD} = 0.136 + 10(0.110) = 1.24$$

สรุปได้ว่า %Total N ต่ำสุดที่สามารถวัดได้ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คือ 0.47% และ %Total N ที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 1.24%

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

2.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24%

เตรียมโดยใช้ Urea 46.54% (BCR 179) ซึ่งให้น้ำหนัก 6.6609 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 2 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24%

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction (1.40067 x 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2247	0.2815	1.1	1.25
2	0.2412	0.2815	1.2	1.28
3	0.2527	0.2815	1.2	1.22
4	0.2590	0.2815	1.3	1.30
5	0.2358	0.2815	1.2	1.31

6	0.2436	0.2815	1.2	1.27
7	0.2615	0.2815	1.2	1.18
8	0.2366	0.2815	1.1	1.18
9	0.2395	0.2815	1.2	1.29
10	0.2794	0.2815	1.3	1.20
blank	-	0.2815	0.1	0.00
\bar{X}				1.25
SD				0.05

จากตารางที่ 2

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าอ้างอิง (จากใบรับรอง)}} \times 100 \\ &= \frac{1.25 \times 100}{1.24} \\ &= 100.8\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 97-103% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{sd / \sqrt{n}}$$

เมื่อ \bar{x} = ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ
 μ = ค่าอ้างอิง
 n = จำนวนซ้ำ
 sd = standard deviation ของชุดทดสอบ

ดังนั้น

$$t = \frac{1.25 - 1.24}{0.05 / \sqrt{10}} = 0.63$$

เพราะฉะนั้น $t_{cal} < t_{cri}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20%

(ammonium sulfate : Aldrich Chem. 20450) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20% (ammonium sulfate : Aldrich Chem. 20450)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction (1.40067 x 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2091	0.2815	15.8	21.14
2	0.2045	0.2815	15.7	21.48
3	0.2031	0.2815	15.3	21.07
4	0.2067	0.2815	15.6	21.11
5	0.2004	0.2815	14.9	20.79
6	0.2057	0.2815	15.7	21.35
7	0.2046	0.2815	15.5	21.19
8	0.2089	0.2815	15.8	21.16
9	0.2063	0.2815	15.7	21.29
10	0.2027	0.2815	15.3	21.12
blank	-	0.2815	0.1	0.00
\bar{X}				21.17
SD				0.18

จากตารางที่ 3

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\begin{aligned} \% \text{Recovery} &= \frac{21.17}{21.20} \times 100 \\ &= 99.86\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{21.20 - 21.17}{0.18/\sqrt{10}} \\ &= 0.53 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95\% \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $t_{cal} < t_{cri}$ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02%

(calcium ammonium nitrate : BCR178) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02% (calcium ammonium nitrate : BCR178)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction (1.40067 x 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2041	0.2815	19.0	26.07
2	0.2061	0.2815	19.2	26.09
3	0.2062	0.2815	19.1	25.94
4	0.2043	0.2815	19.2	26.32
5	0.2081	0.2815	19.3	25.98
6	0.2043	0.2815	18.9	25.91
7	0.2060	0.2815	19.0	25.83
8	0.2055	0.2815	19.2	26.17
9	0.2026	0.2815	18.9	26.13
10	0.2006	0.2815	18.7	26.10
blank	-	0.2815	0.1	0.00
\bar{X}				26.05
SD				0.14

จากตารางที่ 4

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\% \text{Recovery} = \frac{26.05}{26.02} \times 100$$

$$= 100.12\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\text{ดังนั้น } t = \frac{26.05 - 26.02}{0.14/\sqrt{10}}$$

$$= 0.68$$

$$t_{cri} = 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95\%$$

เพราะฉะนั้น $t_{cal} < t_{cri}$ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.4 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54%

(urea : BCR 179) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54% (urea : BCR 179)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2073	0.2815	34.3	46.44
2	0.2095	0.2815	34.7	46.49
3	0.2072	0.2815	34.2	46.32
4	0.2057	0.2815	34.1	46.53
5	0.2006	0.2815	33.2	46.45
6	0.2072	0.2815	34.3	46.46
7	0.2065	0.2815	34.2	46.48
8	0.2051	0.2815	34.1	46.67
9	0.2096	0.2815	34.5	46.20
10	0.2066	0.2815	34.2	46.46
blank	-	0.2815	0.1	0.00
\bar{X}				46.45
SD				0.12

จากตารางที่ 5

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{46.45}{46.54} \times 100 \\ &= 99.81\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ดังนั้น $t = 46.54 - 46.45$

$$\begin{aligned}
 & \frac{0.12}{\sqrt{10}} \\
 & = 2.25 \\
 t_{\text{cri}} & = 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 \%} \\
 \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} & < t_{\text{cri}} \quad \text{แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}
 \end{aligned}$$

2.5 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ (potassium nitrate : SRM No.193 NIST) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ทั้งหมด ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ (potassium nitrate : SRM No.193 NIST)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction (1.40067 x 0.2034)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2038	0.2849	9.9	13.70
2	0.2015	0.2849	9.8	13.71
3	0.2032	0.2849	9.9	13.74
4	0.2069	0.2849	10.1	13.77
5	0.2028	0.2849	10.0	13.91
6	0.2087	0.2849	10.3	13.92
7	0.2070	0.2849	10.1	13.76
8	0.2090	0.2849	10.3	13.90
9	0.2029	0.2849	9.9	13.76
10	0.2075	0.2849	10.1	13.73
blank	-	0.2849	0.1	0.00
\bar{X}				13.79
SD				0.09

จากตารางที่ 6

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{13.79}{13.85} \times 100 \\ &= 99.57 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{13.85 - 13.79}{0.09/\sqrt{10}} \\ &= 2.0 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในข้อ 2.1-2.5 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

3.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 2

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\% RSD = \frac{sd}{x} \times 100$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.05}{1.25} \times 100 \\ &= 4.0 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.013)} \quad \text{เมื่อ } c = 1.25/100 = 0.013 \\ &= 2.54 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 4.0/2.54 \end{aligned}$$

$$= 1.57$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

$$\text{- AOAC} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} < 2$$

$$\text{- EU, Codex} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} \leq 2$$

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20%
ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 3

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.18 \times 100}{21.17} \\ &= 0.85 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.212)} \quad \text{เมื่อ } c = 21.17/100 = 0.212 \\ &= 1.67 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.85/1.67 \\ &= 0.51 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

$$\text{- AOAC} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} < 2$$

$$\text{- EU, Codex} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} \leq 2$$

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02%
ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 4

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.14 \times 100}{26.05} \\ &= 0.54 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\text{Horwitz' equation} = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)}$$

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.261)} \quad \text{เมื่อ } c = 26.05/100 = 0.261$$

$$= 1.62$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\text{HORRAT} = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}}$$

$$= 0.54/1.62$$

$$= 0.33$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.4 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 46.54% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 5

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.12 \times 100}{46.45}$$

$$= 0.26$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\text{Horwitz' equation} = 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)}$$

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.465)} \quad \text{เมื่อ } c = 46.45/100 = 0.465$$

$$= 1.48$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\text{HORRAT} = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}}$$

$$= 0.26/1.48$$

$$= 0.18$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.5 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 6

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.09 \times 100}{13.79} \\ &= 0.65 \end{aligned}$$

2. คำนวณ $\%RSD_{\text{expected}}$ จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.138)} \quad \text{เมื่อ } c = 13.79/100 = 0.138 \\ &= 1.77 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.65/1.77 \\ &= 0.37 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4. การหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

4.1 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ

1.24% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight(g)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	Total N (%)

9 ส.ค. 54	1	0.2342	0.2803	1.1	1.20
19 ส.ค. 54	2	0.2358	0.2803	1.1	1.19
25 ส.ค. 54	3	0.2725	0.2803	1.3	1.23
29 ส.ค. 54	4	0.2354	0.2803	1.1	1.19
1 ก.ย. 54	5	0.2216	0.2803	1.1	1.26
9 ก.ย. 54	6	0.2548	0.2803	1.2	1.21
12 ก.ย. 54	7	0.2770	0.2803	1.3	1.21
16 ก.ย. 54	8	0.2526	0.2803	1.2	1.22
20 ก.ย. 54	9	0.2488	0.2803	1.2	1.24
22 ก.ย. 54	10	0.3173	0.2803	1.5	1.24
\bar{X}					1.22
SD					0.02

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.02 \times 100}{1.22} \\ &= 1.63 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.0122)} \quad \text{เมื่อ } c = 1.22/100 = 0.0122 \\ &= 2.56 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.63/2.56 \\ &= 0.64 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2
- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.2 ทหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง
21.20% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight(g)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	Total N (%)
17 ก.พ. 54	1	0.2091	0.2815	15.8	21.14
21 ก.พ. 54	2	0.2043	0.2815	15.5	21.22
23 ก.พ. 54	3	0.2006	0.2815	15.2	21.19
2 มี.ค. 54	4	0.2083	0.2815	15.7	21.10
7 มี.ค. 54	5	0.2064	0.2815	15.6	21.14
14 มี.ค. 54	6	0.2031	0.2815	15.4	21.21
16 มี.ค. 54	7	0.2018	0.2815	15.2	21.06
30 มี.ค. 54	8	0.2010	0.2815	15.2	21.15
31 มี.ค. 54	9	0.2068	0.2815	15.6	21.10
7 เม.ย. 54	10	0.2053	0.2815	15.5	21.12
\bar{X}					21.14
SD					0.11

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.05}{21.14} \times 100 \\ &= 0.24 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.211)} \quad \text{เมื่อ } c = 21.14/100 = 0.211 \\ &= 1.67 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.24/1.67 \\ &= 0.14 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.3 ทหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight(g)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	Total N (%)
31 มี.ค. 54	1	0.2029	0.2815	18.7	25.81
7 เม.ย. 54	2	0.2083	0.2815	19.4	26.09
18 เม.ย. 54	3	0.2065	0.2815	19.0	25.77
20 เม.ย. 54	4	0.2011	0.2815	18.5	25.76
25 เม.ย. 54	5	0.2067	0.2815	19.2	26.02
26 เม.ย. 54	6	0.2064	0.2849	18.8	25.81
28 เม.ย. 54	7	0.2079	0.2849	18.9	25.76
4 พ.ค. 54	8	0.2064	0.2849	19.5	26.78
9 พ.ค. 54	9	0.2008	0.2849	18.6	26.25
18 พ.ค. 54	10	0.2045	0.2849	18.4	25.49
\bar{X}					25.95
SD					0.36

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.36}{25.95} \times 100 \\ &= 1.39 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.260)} \quad \text{เมื่อ } c = 25.95/100 = 0.260 \end{aligned}$$

$$= 1.62$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.39/1.62 \\ &= 0.86 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.4 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นสูง

46.54% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 10

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight(g)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	Total N (%)
17 ก.พ. 54	1	0.2060	0.2815	34.0	46.33
21 ก.พ. 54	2	0.2047	0.2815	33.8	46.35
23 ก.พ. 54	3	0.2097	0.2815	34.5	46.19
2 มี.ค. 54	4	0.2024	0.2815	33.2	46.04
7 มี.ค. 54	5	0.2026	0.2815	33.1	45.86
14 มี.ค. 54	6	0.2047	0.2815	34.0	46.63
16 มี.ค. 54	7	0.2045	0.2815	33.6	46.12
30 มี.ค. 54	8	0.2049	0.2815	33.5	45.89
31 มี.ค. 54	9	0.2027	0.2815	33.5	46.39
7 เม.ย. 54	10	0.2098	0.2815	34.5	46.16
\bar{X}					46.20
SD					0.24

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.24 \times 100}{46.20} \\ &= 0.52 \end{aligned}$$

2. คำนวณ $\%RSD_{\text{expected}}$ จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.462)} \quad \text{เมื่อ } c = 46.20/100 = 0.462 \\ &= 1.48 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.52/1.48 \\ &= 0.35 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) \leq 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.5 ทหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 ผลวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight(g)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	Total N (%)
31 มี.ค. 54	1	0.2004	0.2815	9.4	13.07
7 เม.ย. 54	2	0.2060	0.2815	9.9	13.39
18 เม.ย. 54	3	0.2063	0.2815	10.0	13.51
20 เม.ย. 54	4	0.2088	0.2815	9.6	12.81
25 เม.ย. 54	5	0.2038	0.2815	9.5	12.98
26 เม.ย. 54	6	0.2065	0.2849	9.6	13.11
28 เม.ย. 54	7	0.2086	0.2849	9.9	13.38
4 พ.ค. 54	8	0.2063	0.2849	9.9	13.53
9 พ.ค. 54	9	0.2068	0.2849	9.9	13.50

18 พ.ค. 54	10	0.2068	0.2849	9.9	13.50
\bar{X}					13.28
SD					0.26

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.26 \times 100}{13.28} \\ &= 1.96 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.133)} \quad \text{เมื่อ } c = 13.28/100 = 0.133 \\ &= 1.79 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.96/1.79 \\ &= 1.09 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2
- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5. การหา Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม (Matrix effect)

5.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24% โดยชั่ง dolomite ที่มีลักษณะของเนื้อสาร (Matrix) แตกต่างกัน และชั่ง CRM ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24% เติมลงไป (เตรียมจาก Urea 46.54% (BCR 179)) ซึ่งให้น้ำหนัก 6.6609 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร) นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด จำนวน 10 ซ้ำ พร้อมวิเคราะห์ sample blank ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 12 และ 13

ตารางที่ 12 ผลการวิเคราะห์ sample blank เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
--------	-------------------	--------------------------------	----------------------------	----------

1	0.2018	0.2815	0.1	0.00
2	0.2018	0.2815	0.1	0.00
3	0.2008	0.2815	0.1	0.00
4	0.2011	0.2815	0.1	0.00
5	0.2042	0.2815	0.1	0.00
6	0.2041	0.2815	0.1	0.00
7	0.2060	0.2815	0.1	0.00
8	0.2022	0.2815	0.1	0.00
9	0.2076	0.2815	0.1	0.00
10	0.2069	0.2815	0.1	0.00
\bar{X}				0.00
SD				0.00

ตารางที่ 13 ผลการวิเคราะห์ sample blank ที่เติม 1.24% N เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมิมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่ เติม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2082	0.2579	0.2803	1.2	1.20
2	0.2074	0.3095	0.2803	1.4	1.18
3	0.2084	0.2436	0.2803	1.2	1.27
4	0.2097	0.2537	0.2803	1.2	1.22
5	0.2071	0.2508	0.2803	1.2	1.23
6	0.2078	0.2533	0.2803	1.2	1.22
7	0.2063	0.2899	0.2803	1.4	1.26
8	0.2098	0.2498	0.2803	1.2	1.23
9	0.2079	0.2591	0.2803	1.2	1.19
10	0.2031	0.2283	0.2803	1.1	1.23
\bar{X}					1.22
SD					0.03

จากตารางที่ 13

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{ค่าเฉลี่ย}(\% \text{Total N ใน sample blank ที่เติม CRM}) - \text{ค่าเฉลี่ย}(\% \text{Total N ใน sample blank})}{\% \text{Total N ของ CRM ที่เติมลงใน sample blank}} \times 100$$

$$= \frac{(1.22-0) \times 100}{1.24}$$

$$= 98.39\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 97-103% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{sd / \sqrt{n}}$$

	เมื่อ	\bar{x}	=	ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ
		μ	=	ค่าอ้างอิง
		n	=	จำนวนซ้ำ
		sd	=	standard deviation ของชุดทดสอบ
ดังนั้น		t	=	$\frac{1.24 - 1.22}{0.03/\sqrt{10}}$
			=	2.22
		t _{cri}	=	2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เพราะฉะนั้น		t _{cal}	<	t _{cri} แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.2 ทหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20% (ammonium sulfate : Aldrich Chem. 20450) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 14 ตารางที่ 14 ผลการวิเคราะห์ sample blank ที่เติม 21.20% N (ammonium sulfate : Aldrich Chem. 20450) เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เติม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2055	0.2013	0.2815	15.1	20.98
2	0.2025	0.2011	0.2815	15.2	21.14
3	0.2093	0.2031	0.2815	15.4	21.21
4	0.2019	0.2081	0.2815	15.8	21.24
5	0.2042	0.2044	0.2815	15.3	20.94
6	0.2008	0.2075	0.2815	16.1	21.71
7	0.2044	0.2052	0.2815	15.4	20.99
8	0.2063	0.2005	0.2815	15.3	21.34
9	0.2054	0.2040	0.2815	15.4	21.12
10	0.2083	0.2073	0.2815	15.6	21.05
X̄					21.17
SD					0.23

จากตารางที่ 14

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(21.17-0)}{21.20} \times 100 \\ &= 99.86\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{21.20 - 21.17}{0.23/\sqrt{10}} \\ &= 0.43 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

5.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02% (calcium ammonium nitrate : BCR178) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์ sample blank ที่เติม 26.02% N (calcium ammonium nitrate : BCR178) เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมิสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่ เติม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2010)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2027	0.2006	0.2815	18.8	26.24
2	0.2041	0.2014	0.2815	18.5	25.72
3	0.2040	0.2077	0.2815	19.3	26.02
4	0.2041	0.2025	0.2815	18.8	26.00
5	0.2064	0.2036	0.2815	18.8	25.85
6	0.2073	0.2079	0.2815	19.1	25.73
7	0.2044	0.2039	0.2815	18.9	25.95
8	0.2004	0.2023	0.2815	18.5	25.61
9	0.2023	0.2032	0.2815	18.8	25.91
10	0.2024	0.2048	0.2815	18.9	25.84
X̄					25.89
SD					0.18

จากตารางที่ 15

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\% \text{Recovery} = \frac{(25.89-0)}{26.02} \times 100$$

$$= 99.50\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{26.02 - 25.89}{0.18/\sqrt{10}} \\ &= 2.17 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 t_{\text{cri}} = 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\
 \text{เพราะฉะนั้น } t_{\text{cal}} < t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}
 \end{array}$$

5.4 ทาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54% (urea: BCR179) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 16

ตารางที่ 16 ผลการวิเคราะห์ sample blank ที่เติม 46.54% (urea: BCR179) เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เติม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2034)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2012	0.2039	0.2849	33.4	46.53
2	0.2072	0.2001	0.2849	32.8	46.56
3	0.2022	0.2016	0.2849	33.1	46.64
4	0.2066	0.2029	0.2849	33.2	46.48
5	0.2026	0.2024	0.2849	33.1	46.45
6	0.2023	0.2033	0.2849	33.4	46.67
7	0.2079	0.2014	0.2849	33.1	46.68
8	0.2037	0.2054	0.2849	33.8	46.74
9	0.2052	0.2043	0.2849	33.7	46.86
10	0.2015	0.2024	0.2849	33.3	46.73
X̄					46.63
SD					0.13

จากตารางที่ 16

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\% \text{ Recovery} = \frac{46.63}{46.54} \times 100$$

$$= 100.19\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{46.63 - 46.54}{0.13/\sqrt{10}} \\
 &= 2.25 \\
 t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\
 \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}
 \end{aligned}$$

5.5 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเติม ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ (potassium nitrate : SRM No.193 NIST) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 17
 ตารางที่ 17 ผลการวิเคราะห์ sample blank เพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler) ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ (potassium nitrate : SRM No.193 NIST)

ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่ เติม (กรัม)	Fraction	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
1	0.2034	0.2094	0.2815	10.0	13.31
2	0.2026	0.2085	0.2815	10.3	13.77
3	0.2053	0.2009	0.2815	9.9	13.73
4	0.2091	0.2059	0.2815	10.1	13.67
5	0.2061	0.2098	0.2815	10.4	13.82
6	0.2073	0.2048	0.2815	10.1	13.75
7	0.2046	0.2087	0.2815	10.2	13.63
8	0.2098	0.2099	0.2815	10.4	13.82
9	0.2090	0.2081	0.2815	10.2	13.66
10	0.2055	0.2017	0.2815	10.2	14.10
\bar{X}					13.73
SD					0.20

จากตารางที่ 17

1. คำนวณหาค่า % Recovery

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{13.73}{13.85} \times 100 \\ &= 99.13\% \\ \text{เกณฑ์การยอมรับ } 98\text{-}102\% &\text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{13.85 - 13.73}{0.20/\sqrt{10}} \\ &= 2.0 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95\% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

6. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิมจากข้อ 5.1-5.5 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

6.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 13

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned} RSD &= \frac{sd}{x} \times 100 \\ &= \frac{0.03}{1.22} \times 100 \\ &= 2.46 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.012)} \quad \text{เมื่อ } c = 1.22/100 = 0.012 \\ &= 2.57 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\text{HORRAT} = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}}$$

$$= 2.46/2.57$$

$$= 0.96$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

$$\text{- AOAC} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} < 2$$

$$\text{- EU, Codex} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} \leq 2$$

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 14

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.23 \times 100}{21.17}$$

$$= 1.09$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\text{Horwitz' equation} = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)}$$

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.212)} \quad \text{เมื่อ } c = 21.17/100 = 0.212$$

$$= 1.67$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\text{HORRAT} = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}}$$

$$= 1.09/1.67$$

$$= 0.65$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

$$\text{- AOAC} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} < 2$$

$$\text{- EU, Codex} \quad : \quad \text{HORRAT (Horwitz' ratio)} \leq 2$$

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 15

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.18 \times 100}{25.89}$$

$$= 0.70$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.259)} \quad \text{เมื่อ } c = 25.89/100 = 0.259 \\ &= 1.62 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.70/1.62 \\ &= 0.43 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6.4 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 46.54% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 16

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.13 \times 100}{46.63} \\ &= 0.28 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.466)} \quad \text{เมื่อ } c = 46.63/100 = 0.466 \\ &= 1.48 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.26/1.48 \\ &= 0.19 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6.5 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 17

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{0.20 \times 100}{13.73} \\ &= 1.46\end{aligned}$$

2. คำนวณ $\%RSD_{\text{expected}}$ จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.137)} \quad \text{เมื่อ } c = 13.73/100 = 0.137 \\ &= 1.78\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.46/1.78 \\ &= 0.82\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) \leq 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7. การหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม

7.1 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 18

ตารางที่ 18 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 1.24%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เติม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
5 ก.ค.54	1	0.2075	0.2318	0.2803	1.2	1.33
12 ก.ค.54	2	0.2005	0.2285	0.2803	1.1	1.23
27 ก.ค.54	3	0.2094	0.2385	0.2803	1.2	1.29
9 ส.ค.54	4	0.2054	0.2290	0.2803	1.1	1.22
19 ส.ค.54	5	0.2004	0.2440	0.2803	1.2	1.26
25 ส.ค.54	6	0.2028	0.2280	0.2803	1.1	1.23
29 ส.ค.54	7	0.2015	0.2264	0.2803	1.1	1.24
1 ก.ย.54	8	0.2058	0.2348	0.2803	1.2	1.31
9 ก.ย.54	9	0.2036	0.2715	0.2803	1.3	1.24
12 ก.ย.54	10	0.2034	0.2728	0.2803	1.3	1.23
\bar{X}						1.27
SD						0.04

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.04 \times 100}{1.27} \\ &= 3.15 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.013)} \quad \text{เมื่อ } c = 1.27/100 = 0.013 \\ &= 2.54 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 3.15/2.54 \\ &= 1.24 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2
- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.2 ทหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 19

ตารางที่ 19 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเต็ม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 21.20%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เต็ม (กรัม)	Fraction (1.40067×0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
5 ก.ค.54	1	0.2050	0.2011	0.2803	15.3	21.18
12 ก.ค.54	2	0.2071	0.2074	0.2803	15.5	20.81
27 ก.ค.54	3	0.2034	0.2066	0.2803	15.2	20.49
9 ส.ค.54	4	0.2057	0.2037	0.2803	15.4	21.05
19 ส.ค.54	5	0.2085	0.2038	0.2803	15.3	20.90
25 ส.ค.54	6	0.2060	0.2058	0.2803	15.2	20.56
29 ส.ค.54	7	0.2058	0.2048	0.2803	15.5	21.08
1 ก.ย.54	8	0.2048	0.2013	0.2803	15.3	21.16
9 ก.ย.54	9	0.2020	0.2056	0.2803	15.3	20.72
12 ก.ย.54	10	0.2004	0.2009	0.2803	14.9	20.65
\bar{X}						20.86
SD						0.25

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.25 \times 100}{20.86} \\ &= 1.20 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.209)} \quad \text{เมื่อ } c = 20.86/100 = 0.209 \\ &= 1.67 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\text{HORRAT} = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}}$$

$$= 1.20/1.67$$

$$= 0.72$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.3 ทหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 20

ตารางที่ 20 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 26.02%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เดิม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
5 ก.ค.54	1	0.2036	0.2036	0.2803	18.9	25.88
12 ก.ค.54	2	0.2077	0.2050	0.2803	18.6	25.29
27 ก.ค.54	3	0.2038	0.2037	0.2803	18.5	25.32
9 ส.ค.54	4	0.2082	0.2017	0.2803	18.5	25.57
19 ส.ค.54	5	0.2019	0.2039	0.2803	18.5	25.29
25 ส.ค.54	6	0.2050	0.2059	0.2803	18.6	25.18
29 ส.ค.54	7	0.2010	0.2015	0.2803	18.5	25.73
1 ก.ย.54	8	0.2002	0.2048	0.2803	18.6	25.46
9 ก.ย.54	9	0.2065	0.2071	0.2803	18.9	25.58
12 ก.ย.54	10	0.2073	0.2026	0.2803	18.5	25.45
X̄						25.48
SD						0.22

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.22 \times 100}{25.48} \\ &= 0.86 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.255)} \quad \text{เมื่อ } c = 25.48/100 = 0.255 \\ &= 1.62 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.86/1.62 \\ &= 0.53 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.4 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 21

ตารางที่ 21 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ที่ระดับความเข้มข้นสูง 46.54%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เดิม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
5 ก.ค.54	1	0.2057	0.2088	0.2803	34.3	45.91
12 ก.ค.54	2	0.2078	0.2071	0.2803	34.2	46.15
27 ก.ค.54	3	0.2084	0.2058	0.2803	34.0	46.17
9 ส.ค.54	4	0.2063	0.2057	0.2803	33.8	45.92
19 ส.ค.54	5	0.2095	0.2086	0.2803	34.3	45.95
25 ส.ค.54	6	0.2034	0.2047	0.2803	33.3	45.46
29 ส.ค.54	7	0.2015	0.2056	0.2803	33.9	46.08
1 ก.ย.54	8	0.2036	0.2063	0.2803	34.1	46.20
9 ก.ย.54	9	0.2044	0.2008	0.2803	33.0	45.93
12 ก.ย.54	10	0.2041	0.2029	0.2803	32.9	45.31
\bar{X}						45.91
SD						0.30

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{0.30 \times 100}{45.91} \\ &= 0.65\end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.459)} \quad \text{เมื่อ } c = 45.91/100 = 0.459 \\ &= 1.48\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.65/1.48 \\ &= 0.44\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2
- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.5 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 22

ตารางที่ 22 ผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในสารตัวเดิม ในปุ๋ยที่มี nitrate เป็นองค์ประกอบ

ว/ด/ป	ซ้ำที่	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก STD ที่เดิม (กรัม)	Fraction (1.40067 × 0.2001)	ปริมาตร HCl (มิลลิลิตร)	%Total N
5 ก.ค.54	1	0.2050	0.2011	0.2803	9.8	13.52
12 ก.ค.54	2	0.2090	0.2094	0.2803	10.3	13.65
27 ก.ค.54	3	0.2015	0.2086	0.2803	10.2	13.57
9 ส.ค.54	4	0.2068	0.2051	0.2803	10.0	13.53
19 ส.ค.54	5	0.2082	0.2038	0.2803	10.1	13.75
25 ส.ค.54	6	0.2042	0.2084	0.2803	10.1	13.45
29 ส.ค.54	7	0.2015	0.2022	0.2803	10.0	13.72

1 ก.ย.54	8	0.2082	0.2056	0.2803	10.2	13.77
9 ก.ย.54	9	0.2067	0.2014	0.2803	10.0	13.78
12 ก.ย.54	10	0.2081	0.2082	0.2803	10.2	13.60
\bar{X}						13.63
SD						0.12

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.12 \times 100}{13.63} \\ &= 0.88 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.136)} \quad \text{เมื่อ } c = 13.63/100 = 0.136 \\ &= 1.78 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.88/1.78 \\ &= 0.49 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2
- EU, Codex : HORRAT (Horwitz' ratio) ≤ 2

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

สรุปผลการวิเคราะห์ และคำแนะนำ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยเคมี เป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต ดัดแปลงจากวิธีของ AOAC (AOAC Official Method of Analysis (18thed.) 2005, 955.04) โดยวิเคราะห์ CRM/SRM แล้วนำมาประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD/ LOQ) ทหาความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ได้ดังนี้

1. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ย

ระดับความเข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับที่ 95%	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (1.24%)	100.8	97-103 %	ผ่าน	0.63	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
2. กลาง (21.20%)	99.86	98-102 %	ผ่าน	0.53	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
3. กลาง (26.02%)	100.12	98-102 %	ผ่าน	0.68	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
4. สูง (46.54%)	99.81	98-102 %	ผ่าน	2.25	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
5. ไนเตรทเป็นองค์ประกอบ (13.85%)	99.57	98-102 %	ผ่าน	2.0	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน

จากการประเมินความถูกต้อง พบว่า % Recovery ของทุกระดับความเข้มข้นอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันในแต่ละระดับความเข้มข้น แสดงว่าวิธีนี้มีความแม่นยำสามารถยอมรับได้

2. การหาความเที่ยง (Precision และ Intermediate Precision) ของวิธีวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ย

ระดับความเข้มข้น	Precision					Intermediate Precision				
	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (1.24%)	4.0	2.54	1.57	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน	1.63	2.56	0.64	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
2. กลาง (21.20%)	0.85	1.67	0.51	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน	0.24	1.67	0.14	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
3. กลาง (26.02%)	0.54	1.62	0.33	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน	1.39	1.62	0.86	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
4. สูง (46.54%)	0.26	1.48	0.18	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน	0.52	1.48	0.35	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
5. ไนเตรทเป็นองค์ประกอบ (13.85%)	0.65	1.77	0.37	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน	1.96	1.79	1.09	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน

จากการประเมินความเที่ยงทุกระดับความเข้มข้น ค่า HORRAT ไม่เกินเกณฑ์ที่กำหนด (AOAC : HORRAT (Horwitz's ratio) < 2 หรือ EU, CODEX : HORRAT (Horwitz's ratio ≤ 2)) แสดงว่าวิธีนี้มีความเที่ยงที่สามารถยอมรับได้

3. ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 0.47 % และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 1.24 %

เอกสารอ้างอิง

Official Method of Analysis of AOAC International. 2005. AOAC International Gaithersburg, MD, USA, Official Method 955.04. 18th ed.

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี. 2551. คู่มือวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร.

กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ. 66 หน้า

จิตรา ชัยวิมล. 2545. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และ

เทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. กรุงเทพฯ. 34 หน้า

ทิพวรรณ นิ่งน้อย. 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์.

กระทรวงสาธารณสุข. นนทบุรี. 124 หน้า

