

รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองที่สิ้นสุด ปีงบประมาณ 2558

1. ชุดโครงการวิจัย วิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
2. โครงการวิจัย การพัฒนากระบวนการตรวจวิเคราะห์พืชและปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
 กิจกรรมที่ 1 พัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืช ดิน น้ำ สารอินทรีย์ สารควบคุม
 การเจริญเติบโตพืช สารสกัด และวัตถุอันตรายทางการเกษตร
 กิจกรรมย่อยที่ 1.3 พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี
 วิเคราะห์ดินและน้ำ
3. ชื่อการทดลอง(ภาษาไทย) ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ค่าธาตุอาหาร แคลเซียม แมกนีเซียม
 และ โปแทสเซียม ของดิน
 ชื่อการทดลอง(ภาษาอังกฤษ) Method Validation on Analysis of Calcium Magnesium and
 Potassium in Soil
4. คณะผู้ดำเนินงาน
 ชื่อหัวหน้าโครงการ นางจิตติมา ยถาภูยานนท์ สังกัด กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิต
 ทางการเกษตร
 หัวหน้าการทดลอง นางสาวสิริพร มะเจี้ยว สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
 สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
 ผู้ร่วมงาน นางอาทิตยา พงษ์ชัยสิทธิ์ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
 สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
 นางสาวสุวณี ต้นเฮง สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
 สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1
 นางสาวธัญวรัตน์ รอบคำ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
 สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

5. บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโปแทสเซียม ของดิน เป็นการ
 พัฒนา ปรับปรุง หรือตัดแปลงวิธีการวิเคราะห์ให้มีความเหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ โดยวิธีการที่
 ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดิน กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิตใช้อยู่ในปัจจุบันนั้น ดำเนินการ
 ตามคู่มือวิเคราะห์ดินทางเคมีและฟิสิกส์ ของกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทาง
 การเกษตร กรมวิชาการเกษตร ทำการศึกษาโดยการวิเคราะห์แคลเซียม วิเคราะห์ CRM ที่ 3 ระดับความ
 เข้มข้น นำมาประเมินความแม่นยำ (Accuracy) พบว่า ได้ % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351
 mg/kg) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg)
 เท่ากับ 75.61 77.66 และ 138 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ

97.43 71.60 และ 51.31 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.90 2.10 และ 2.09 ตามลำดับ ประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 29.55 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 41.32 mg/kg ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความแม่นยำ (Accuracy) โดยเติม CRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้นลงใน sample blank พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg) เท่ากับ 82.31 77.98 และ 72.45 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ 40.94 39.92 และ 62.43 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.45 2.66 และ 2.37 ตามลำดับ

การวิเคราะห์แมกนีเซียม โดยวิเคราะห์ CRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น นำมาประเมินความแม่นยำ (Accuracy) พบว่า ได้ % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) เท่ากับ 98.77 112 และ 113 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ 2.00 26.86 และ 42.89 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.44 0.91 และ 1.34 ตามลำดับ ประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 11.46 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 13.07 mg/kg ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความแม่นยำ (Accuracy) โดยเติม CRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้นลงใน sample blank พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) เท่ากับ 100.8 110.7 และ 113 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ 1.45 23.79 และ 42.07 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.95 0.93 และ 1.35 ตามลำดับ

การวิเคราะห์โพแทสเซียม โดยวิเคราะห์ CRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น นำมาประเมินความแม่นยำ (Accuracy) พบว่า ได้ % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) เท่ากับ 100.6 100.4 และ 99.61 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ 1.53 1.62 และ 1.86 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.98 0.76 และ 0.69 ตามลำดับ ประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 7.75 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 11.13 mg/kg ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความแม่นยำ (Accuracy) โดยเติม CRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้นลงใน sample blank พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) และ ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) เท่ากับ 99.66 100.3 และ 99.61 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง เท่ากับ 0.92 1.18 และ 2.02 ตามลำดับ ประเมินความเที่ยง (Precision) โดยใช้ Horwitz' equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.98 0.76 และ 0.56 ตามลำดับ ซึ่งค่าจากการวิเคราะห์

แคลเซียม ของดินทั้งหมดที่ได้นั้น ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล ค่าจากการวิเคราะห์แมกนีเซียมของดินที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล และค่าจากการวิเคราะห์โพแทสเซียม ของดินทั้งหมดที่ได้นั้น ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

Abstract

Method Validation on Analysis of Calcium Magnesium and Potassium in Soil was developed in order to fit for purpose as used in laboratory. The method that use in laboratory from A handbook of soil analysis: chemical and physical methods (Agricultural Production Science Research and Development Division, 2010). Analysis of Calcium analysed CRM in three concentrations. Accuracy was evaluated. %Recovery of low, medium and high concentration was 75.61, 77.66 and 138% respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of CRM by t-test were 97.43, 71.60 and 51.31 respectively. Repeatability precision by Horwitz' equations (HORRAT) were 0.90, 2.10 and 2.09 respectively. Limit of Detection (LOD) was 29.55 and Limit of Quantitative (LOQ) was 41.32. %Recovery of matrix effect in low medium and high concentration were 82.31, 77.98 and 72.45 % respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of matrix effect were 40.94, 39.92 and 62.43 respectively. Repeatability precision in matrix effect by Horwitz' equations (HORRAT) were 1.45, 2.66 and 2.37 respectively.

Analysis of Magnesium analysed CRM in three concentrations. Accuracy was evaluated. %Recovery of low, medium and high concentration was 98.77, 112 and 113% respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of CRM by t-test were 2.00, 26.86 and 42.89 respectively. Repeatability precision by Horwitz' equations (HORRAT) were 1.44, 0.91 and 1.34 respectively. Limit of Detection (LOD) was 11.46 and Limit of Quantitative (LOQ) was 13.07. %Recovery of matrix effect in low medium and high concentration were 100.8, 110.7 and 113 % respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of matrix effect were 1.45, 23.79 and

42.07 respectively. Repeatability precision in matrix effect by Horwitz' equations (HORRAT) were 1.95, 0.93 and 1.35 respectively.

Analysis of Potassium analysed CRM in three concentrations. Accuracy was evaluated. %Recovery of low, medium and high concentration was 100.6, 100.4 and 99.61% respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of CRM by t-test were 1.53, 1.62 and 1.86 respectively. Repeatability precision by Horwitz' equations (HORRAT) were 0.98, 0.76 and 0.69 respectively. Limit of Detection (LOD) was 7.75 and Limit of Quantitative (LOQ) was 11.13. %Recovery of matrix effect in low medium and high concentration were 99.66, 100.3 and 99.61 % respectively. The evaluation of different value between analysed value and true value of matrix effect were 0.92, 1.18 and 2.02 respectively. Repeatability precision in matrix effect by Horwitz' equations (HORRAT) were 0.98, 0.76 and 0.56 respectively.

6. คำนำ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายหลังจากการพัฒนา ปรับปรุง หรือดัดแปลงวิธีการวิเคราะห์ให้มีความเหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ เพื่อเป็นการยืนยันคุณลักษณะเฉพาะของวิธี (Method Performance Characteristics) และมีการประเมินทางสถิติว่า วิธีการวิเคราะห์นี้มีความเหมาะสมถูกต้องตามวัตถุประสงค์ของการใช้งาน (ทิพวรรณ, 2549)

วิธีการวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียม ของดิน ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดิน กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1 ใช้อู่ในปัจจุบันนี้ ดำเนินการตามคู่มือวิเคราะห์ดินทางเคมีและฟิสิกส์ (กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร, 2553) ดังนั้นเพื่อให้มั่นใจว่าวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้อู่มีความเหมาะสมกับตัวอย่าง หรือเหมาะสมกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์ (fit for the purpose) ซึ่งเป็นข้อกำหนดหนึ่งตามมาตรฐาน ISO/IEC17025:2005 โดยคุณลักษณะที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ ได้แก่ การตรวจสอบความแม่นยำ (Accuracy) ประกอบด้วย ค่าความถูกต้อง (Trueness) โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับค่าจริงของตัวอย่างที่ผ่านการรับรอง (Certified Reference Material: CRM) และความเที่ยง (Precision) โดยทดสอบการกระจายหรือการเบี่ยงเบนของผลการวิเคราะห์ ความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่วิเคราะห์ในตัวอย่างที่สามารถวัดได้ (Limit of Detection: LOD) และความเข้มข้นต่ำสุดของสิ่งที่จะวิเคราะห์ที่สามารถวัด และยอมรับในความถูกต้องแม่นยำ และรายงานผลได้ (Limit of Quantitation: LOQ) (จิตรา, 2549)

7. วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 3 ตำแหน่ง
2. Flame photometer
3. Atomic Absorption Spectrophotometer (analyst 100)
4. เครื่องเขย่า
5. Erlenmeyer flask ขนาด 250 ml.
6. ปีกเกอร์ขนาด 50 ml.
7. Volumetric flask ขนาด 1,000 ml.

สารเคมี

1. Standard Calcium ความเข้มข้น 1000 mg/l
2. Standard Magnesium ความเข้มข้น 1000 mg/l
3. Standard Potassium ความเข้มข้น 1000 mg/l
2. Ammonium acetate (NH_4OAc), AR Grade
3. Strontium Chloride hexahydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), AR Grade
4. วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (CRM/SRM)
 - CRM GBW07416a
 - CRM GBW07415a
 - CRM GBW07412a

วิธีการ

การวิเคราะห์แคลเซียม

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantity (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์
 - 1.1 ชั่ง sample blank น้ำหนัก 2.5 กรัม
 - 1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน
 - 1.3 บันทึกข้อมูล คำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 - 1.4 $\text{LOD} = \bar{X} + 3\text{SD}$
 $\text{LOQ} = \bar{X} + 10\text{SD}$
2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์
 - 2.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำ ดังนี้
 - 2.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ใช้ CRM GBW07416a
 - 2.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) ใช้ CRM GBW07415a
 - 2.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg) ใช้ CRM GBW07412a
 - 2.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

2.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบoutlier

2.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 2 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

4.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำเติมลงใน sample blank ดังนี้

4.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ใช้CRM GBW07416a

4.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) ใช้CRM GBW07415a

4.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg) ใช้CRM GBW07412a

4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

4.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบoutlier

4.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 4 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

การวิเคราะห์แมกนีเซียม

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

1.1 ชั่ง sample blank น้ำหนัก 2.5 กรัม

1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

1.3 บันทึกข้อมูล คำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

1.4 $LOD = \bar{X} + 3SD$

$LOQ = \bar{X} + 10SD$

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์

2.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำ ดังนี้

2.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ใช้CRM GBW07416a

2.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) ใช้CRM GBW07415a

2.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) ใช้CRM GBW07412a

2.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

2.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบoutlier

2.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 2 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

- 4.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำเติมลงใน sample blank ดังนี้
 - 4.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ใช้ CRM GBW07416a
 - 4.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) ใช้ CRM GBW07415a
 - 4.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) ใช้ CRM GBW07412a
- 4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน
- 4.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบ outlier
- 4.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 4 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

การวิเคราะห์โพแทสเซียม

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

- 1.1 ชั่ง sample blank น้ำหนัก 2.5 กรัม
- 1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน
- 1.3 บันทึกข้อมูล คำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- 1.4 $LOD = \bar{X} + 3SD$
 $LOQ = \bar{X} + 10SD$

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์

- 2.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำ ดังนี้
 - 2.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ใช้ CRM GBW07416a
 - 2.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) ใช้ CRM GBW07415a
 - 2.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) ใช้ CRM GBW07412a
- 2.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน
- 2.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบ outlier
- 2.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 2 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

- 4.1 ชั่ง CRM/SRM 2.5 กรัม ตัวอย่างละ 10 ซ้ำเติมลงใน sample blank ดังนี้
 - 4.1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ใช้ CRM GBW07416a
 - 4.1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) ใช้ CRM GBW07415a
 - 4.1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) ใช้ CRM GBW07412a
- 4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน

4.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบ outlier

4.4 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า \bar{X} , SD, % Recovery และ T-test

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ในสารตัวเดิม (Matrix Effect)

นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 4 ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT

เวลาและสถานที่

เวลา 1 ตุลาคม 2557 – 30 กันยายน 2558

สถานที่ ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดิน กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต
สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

8. ผลและวิจารณ์ผลการวิเคราะห์

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียมของดิน โดยการหา Limit of Detection (LOD), Limit of Quantitation (LOQ), Accuracy และ Precision ใช้วิธีตามคู่มือวิเคราะห์ดินทางเคมีและฟิสิกส์ ของกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร โดยทำการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง/วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (CRM/SRM) จำนวน 3 ชนิด คือ CRM GBW07416a, CRM GBW07415a และ CRM GBW07412a พบว่า

การวิเคราะห์แคลเซียม

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantitation (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์

แคลเซียมในดิน

โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ คำนวณหาค่า \bar{X} และ SD ของ Ca(mg/kg) ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 1

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

ซ้ำที่	น้ำหนักของ sample blank (กรัม)	Fraction	AA	Ca(mg/kg)
1	2.5	10	2.306	23.06
2	2.5	10	2.293	22.93
3	2.5	10	2.538	25.38
4	2.5	10	2.396	23.96
5	2.5	10	2.717	27.17
6	2.5	10	2.306	23.06
7	2.5	10	2.293	22.93
8	2.5	10	2.538	25.38
9	2.5	10	2.396	23.96

10	2.5	10	2.717	27.17
\bar{X}				24.50
SD				1.682

จากข้อมูลตารางที่ 1 นำมาหาค่า LOD และ LOQ

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{LOD} = \bar{X} + 3\text{SD} = 24.50 + 3(1.682) = 29.55$$

$$\text{LOQ} = \bar{X} + 10\text{SD} = 24.50 + 10(1.682) = 41.32$$

สรุปได้ว่า Ca (mg/kg) ต่ำสุดที่สามารถวัดได้ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คือ 29.55 mg/kg และ Ca (mg/kg) ที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 41.32 mg/kg

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์วิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

2.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 2 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Ca(mg/kg)
1	2.5	10	23.702	237
2	2.5	10	23.598	236
3	2.5	10	24.200	242
4	2.5	10	23.397	234
5	2.5	10	23.289	233
6	2.5	10	23.499	235
7	2.5	10	23.601	236
8	2.5	10	23.597	236
9	2.5	10	23.679	236
10	2.5	10	23.403	234
blank	2.5	10	2.450	24.50
\bar{X}				235.9
SD				2.470

จากตารางที่ 2

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าอ้างอิง (จากใบรับรอง)}} \times 100 \\ &= \frac{235.9}{312} \times 100 \\ &= 75.61\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

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	=	$\frac{235.9 - 312}{2.47/\sqrt{10}}$
			=	97.43
		t _{cri}	=	2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เพราะฉะนั้น		t _{cal}	>	t _{cri} แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Ca(mg/kg)
--------	------------------------	----------	----	-----------

1	2.5	100	20.103	2010
2	2.5	100	19.498	1950
3	2.5	100	20.401	2040
4	2.5	100	19.809	1981
5	2.5	100	19.430	1943
6	2.5	100	19.489	1949
7	2.5	100	19.848	1985
8	2.5	100	19.403	1940
9	2.5	100	19.638	1964
10	2.5	100	19.302	1930
blank	2.5	10	2.450	24.50
\bar{X}				1969.2
SD				34.87

จากตารางที่ 3

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{1969.2 \times 100}{2535.5} \\ &= 77.66 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{1969.2 - 2535.5}{34.87/\sqrt{10}} \\ &= 51.31 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $t_{\text{cal}} > t_{\text{cri}}$ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Ca(mg/kg)
1	2.5	100	24.861	2486
2	2.5	100	25.329	2533
3	2.5	100	25.281	2528
4	2.5	100	25.568	2557
5	2.5	100	24.882	2488
6	2.5	100	24.839	2484
7	2.5	100	25.573	2557
8	2.5	100	24.147	2415
9	2.5	100	25.182	2518
10	2.5	100	24.880	2488
blank	2.5	10	2.450	24.50
\bar{X}				2505.4
SD				42.65

จากตารางที่ 4

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{2505.4}{3471} \times 100 \\ &= 138 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{2505.4 - 3471}{42.65/\sqrt{10}} \\ &= 71.60 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $t_{\text{cal}} > t_{\text{cri}}$ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดินในข้อ 2.1-2.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

3.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 2

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned} \% RSD &= \frac{sd}{x} \times 100 \\ &= \frac{2.47}{235.9} \times 100 \\ &= 1.05 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 2.359)} \quad \text{เมื่อ } c = 235.9/100 = 2.359 \\ &= 1.16 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.05/1.16 \\ &= 0.90 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 3

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{34.87}{1969.2} \times 100 \\ &= 1.77 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 19.69)} \text{ เมื่อ } c = 1969.2/100 = 19.69$$

$$= 0.84$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 1.77/0.84$$

$$= 2.10$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 4

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{42.65 \times 100}{2505.4}$$

$$= 1.70$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 9.484)} \text{ เมื่อ } c = 2505.4/100 =$$

$$25.05$$

$$= 0.81$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 1.70/0.81$$

$$= 2.09$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์วิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

4.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ใน sample blank

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 5 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	AA	Ca(mg/kg) CRM+ sample blank	Ca(mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07416a				
1	2.5	1.25	20	13.826	277	23.06
2	2.5	1.25	20	13.795	276	22.93
3	2.5	1.25	20	14.311	286	25.38
4	2.5	1.25	20	14.085	282	23.96
5	2.5	1.25	20	14.046	281	27.17
6	2.5	1.25	20	13.797	276	23.06
7	2.5	1.25	20	14.310	286	22.93
8	2.5	1.25	20	14.084	282	25.38
9	2.5	1.25	20	14.045	281	23.96
10	2.5	1.25	20	14.355	287	27.17
X̄					281.3	24.50
SD					4.264	1.682

จากตารางที่ 5

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าจากตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน} - \text{ค่าจากตัวอย่างที่ไม่เติม}}{\text{ค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม}} \times 100 \\
 &= \frac{(281.3 - 24.50)}{312} \times 100 \\
 &= 82.31\%
 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

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

เมื่อ \bar{x} = ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ-ค่าเฉลี่ยจากตัวอย่างที่ไม่เต็ม

μ = ค่าอ้างอิง

n = จำนวนซ้ำ

sd = standard deviation ของชุดทดสอบ

ดังนั้น

$$t = \frac{256.8-312}{4.26/\sqrt{10}}$$

$$= 40.94$$

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

เพราะฉะนั้น

$$t_{cal} > t_{cri} \text{ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}$$

4.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) ใน sample blank

โดยใช้ CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 6 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	AA	Ca(mg/kg) CRM+ sample blank	Ca(mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07415a				
1	2.5	1.25	20	102.00	2040	23.06
2	2.5	1.25	20	103.30	2066	22.93
3	2.5	1.25	20	100.30	2005	25.38
4	2.5	1.25	20	98.551	1971	23.96
5	2.5	1.25	20	98.650	1973	27.17

6	2.5	1.25	20	98.749	1975	23.06
7	2.5	1.25	20	103.90	2078	22.93
8	2.5	1.25	20	98.248	1965	25.38
9	2.5	1.25	20	99.450	1989	23.96
10	2.5	1.25	20	97.750	1955	27.17
\bar{X}					2001.7	24.50
SD					44.22	1.682

จากตารางที่ 6

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(2001.7-24.50)}{2535.5} \times 100 \\ &= 77.98\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{1977.2-2535.5}{44.22/\sqrt{10}} \\ &= 39.92 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &> t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

4.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg) ในsample blank

โดยใช้CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 7 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg) ในsample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	AA	Ca(mg/kg) CRM+ sample blank	Ca(mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07412a				
1	2.5	1.25	20	12.661	2532	23.06

2	2.5	1.25	20	12.895	2579	22.93
3	2.5	1.25	20	12.892	2578	25.38
4	2.5	1.25	20	13.025	2605	23.96
5	2.5	1.25	20	12.576	2515	27.17
6	2.5	1.25	20	12.535	2507	23.06
7	2.5	1.25	20	12.901	2580	22.93
8	2.5	1.25	20	12.202	2440	25.38
9	2.5	1.25	20	12.710	2542	23.96
10	2.5	1.25	20	12.576	2515	27.17
\bar{X}					2539.4	24.50
SD					48.43	1.682

จากตารางที่ 7

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(2539.4 - 24.50)}{3471} \times 100 \\ &= 72.45 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{2514.9 - 3471}{48.43/\sqrt{10}} \\ &= 62.43 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &> t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์แคลเซียมในดินในข้อ 4.1-4.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

5.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (273-351 mg/kg) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 5

1. คำนวณ %RSD จาก

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

$$= \frac{4.26 \times 100}{256.8}$$

$$= 1.66$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 2.568)} \quad \text{เมื่อ } c = 256.8/100 = 2.568$$

$$= 1.14$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 1.66/1.14$$

$$= 1.45$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (1365-3705 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 6

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{44.22 \times 100}{1977.2}$$

$$= 2.24$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 19.77)} \quad \text{เมื่อ } c = 1977.2/100 = 19.77$$

$$= 0.84$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 2.24/0.84$$

$$= 2.66$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (3276-3666 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 7

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{48.43}{2514.9} \times 100 \\ &= 1.93 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 25.14)} \text{ เมื่อ } c = 2514.9/100 = 25.14 \\ &= 0.81 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.93/0.81 \\ &= 2.37 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

การวิเคราะห์แมกนีเซียม

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantitation (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ คำนวณหาค่า \bar{X} และ SD ของ MG (mg/kg) ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ เพื่อหาค่า LOD และ LOQ

ซ้ำที่	น้ำหนักของ	Fraction	AA	Mg(mg/kg)
--------	------------	----------	----	-----------

	sample blank (กรัม)			
1	2.5	10	1.129	11.29
2	2.5	10	1.053	10.53
3	2.5	10	1.065	10.65
4	2.5	10	1.062	10.62
5	2.5	10	1.093	10.93
6	2.5	10	1.096	10.96
7	2.5	10	1.061	10.61
8	2.5	10	1.068	10.68
9	2.5	10	1.072	10.72
10	2.5	10	1.064	10.64
\bar{X}				10.76
SD				0.23

จากข้อมูลตารางที่ 1 นำมาหาค่า LOD และ LOQ

ดังนั้น $LOD = \bar{X} + 3SD = 10.76 + 3(0.23) = 11.46$

$LOQ = \bar{X} + 10SD = 10.76 + 10(0.23) = 13.07$

สรุปได้ว่า MG (mg/kg) ต่ำสุดที่สามารถวัดได้ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คือ 11.46 mg/kg และ MG (mg/kg) ที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 13.07 mg/kg

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์วิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

2.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 9 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Mg(mg/kg)
1	2.5	10	7.801	78
2	2.5	10	7.896	79
3	2.5	10	7.901	79
4	2.5	10	8.003	80
5	2.5	10	8.010	80
6	2.5	10	8.104	81
7	2.5	10	8.098	81
8	2.5	10	8.197	82
9	2.5	10	8.199	82
10	2.5	10	8.302	83
blank	2.5	10	1.076	10.76
\bar{X}				80.5
SD				1.581

จากตารางที่ 9

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าอ้างอิง (จากใบรับรอง)}} \times 100 \\ &= \frac{80.5}{81.5} \times 100 \\ &= 98.77\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% 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	=	$\frac{80.5 - 81.5}{1.58/\sqrt{10}}$
			=	2.00
		t_{cri}	=	2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เพราะฉะนั้น		t_{cal}	<	t_{cri} แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2.2 ทหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 10 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Mg(mg/kg)
1	2.5	100	8.738	874
2	2.5	100	8.441	844
3	2.5	100	8.688	869
4	2.5	100	8.592	859
5	2.5	100	8.729	873
6	2.5	100	8.771	877
7	2.5	100	8.847	885
8	2.5	100	8.723	872
9	2.5	100	8.722	872
10	2.5	100	8.710	871
blank	2.5	10	1.076	10.76

\bar{X}	869.6
SD	11.078

จากตารางที่ 10

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{869.6}{775.5} \times 100 \\ &= 112 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{869.6 - 775.5}{11.08/\sqrt{10}} \\ &= 26.86 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

2.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 11 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 11 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	AA	Mg(mg/kg)
1	2.5	100	9.481	948
2	2.5	100	9.469	947
3	2.5	100	9.411	941
4	2.5	100	9.538	954
5	2.5	100	9.397	940
6	2.5	100	9.650	965
7	2.5	100	9.382	938

8	2.5	100	9.529	953
9	2.5	100	9.451	945
10	2.5	100	9.532	953
blank	2.5	10	1.076	10.76
\bar{X}				948.4
SD				8.140

จากตารางที่ 11

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{948.4}{838} \times 100 \\ &= 113 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{948.4 - 838}{8.14/\sqrt{10}} \\ &= 42.89 \end{aligned}$$

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

เพราะฉะนั้น $t_{\text{cal}} < t_{\text{cri}}$ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินในข้อ 2.1-2.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

3.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 9

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= \frac{sd}{x} \times 100 \\ &= \frac{1.58}{80.5} \times 100 \\ &= 1.96 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.805)} \quad \text{เมื่อ } c = 80.5/100 = 0.805 \end{aligned}$$

$$= 1.36$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.96/1.36 \\ &= 1.44 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 10

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{11.08 \times 100}{869.6} \\ &= 1.27 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 8.696)} \quad \text{เมื่อ } c = 869.6/100 = 8.696 \\ &= 0.95 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.26/0.95 \\ &= 1.34 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 11

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = 8.14 \times 100$$

$$\frac{948.4}{1000} = 0.86$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 9.484)} \quad \text{เมื่อ } c = 948.4/100 = 9.484 \\ &= 0.94 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.86/0.94 \\ &= 0.91 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์วิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

4.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ใน sample blank

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 12 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 12 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	AA	MG (mg/kg) CRM+ sample blank	MG (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07416a				
1	2.5	1.25	20	4.651	93	11.29
2	2.5	1.25	20	4.698	94	10.53

3	2.5	1.25	20	4.549	91	10.65
4	2.5	1.25	20	4.503	90	10.62
5	2.5	1.25	20	4.748	95	10.93
6	2.5	1.25	20	4.551	91	10.96
7	2.5	1.25	20	4.653	93	10.61
8	2.5	1.25	20	4.549	91	10.68
9	2.5	1.25	20	4.698	94	10.72
10	2.5	1.25	20	4.849	97	10.64
\bar{X}					92.9	10.76
SD					2.18	0.23

จากตารางที่ 12

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าจากตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน} - \text{ค่าจากตัวอย่างที่ไม่เติม}}{\text{ค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม}} \times 100 \\ &= \frac{(92.9 - 10.76) \times 100}{81.5} \\ &= 100.8\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

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

เมื่อนำค่าที่ไม่เติม

ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ-ค่าเฉลี่ยจากตัวอย่างที่ไม่เติม

μ = ค่าอ้างอิง

n = จำนวนซ้ำ

sd = standard deviation ของชุดทดสอบ

ดังนั้น

$$t = \frac{82.14 - 81.5}{2.18 / \sqrt{10}}$$

$$= 1.45$$

t_{cri} = 2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

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

4.2 ทาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) ใน sample blank

โดยใช้ CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 13 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 13 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	aa	MG (mg/kg) CRM+ sample blank	MG (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07415a				
1	2.5	1.25	20	43.699	874	11.29
2	2.5	1.25	20	42.203	844	10.53
3	2.5	1.25	20	43.452	869	10.65
4	2.5	1.25	20	42.949	859	10.62
5	2.5	1.25	20	43.648	873	10.93
6	2.5	1.25	20	43.851	877	10.96
7	2.5	1.25	20	44.249	885	10.61
8	2.5	1.25	20	43.599	872	10.68
9	2.5	1.25	20	43.601	872	10.72
10	2.5	1.25	20	43.551	871	10.64
\bar{X}					869.6	10.76
SD					11.07	0.23

จากตารางที่ 13

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(869.6 - 10.76)}{775.5} \times 100 \\ &= 110.7\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{858.84-775.5}{11.07/\sqrt{10}} \\ &= 23.79 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &> t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

4.3 ทหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) ในsample blank

โดยใช้CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 14 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 14 ผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg) ในsample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	AA	MG (mg/kg) CRM+ sample blank	MG (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07412a				
1	2.5	1.25	20	47.951	959	11.29
2	2.5	1.25	20	47.849	957	10.53
3	2.5	1.25	20	47.551	951	10.65
4	2.5	1.25	20	48.199	964	10.62
5	2.5	1.25	20	47.549	951	10.93
6	2.5	1.25	20	48.798	976	10.96
7	2.5	1.25	20	47.401	948	10.61
8	2.5	1.25	20	48.152	963	10.68
9	2.5	1.25	20	47.803	956	10.72
10	2.5	1.25	20	48.198	964	10.64
\bar{X}					958.9	10.76
SD					8.279	0.23

จากตารางที่ 14

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(958.9-10.76)}{838} \times 100 \\ &= 113.1 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{948.1-838}{8.28/\sqrt{10}} \\ &= 42.07 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ} \end{aligned}$$

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินในข้อ 4.1-4.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

5.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 12

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= \frac{sd}{x} \times 100 \\ &= \frac{2.18}{82.14} \times 100 \\ &= 2.66 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.82)} \quad \text{เมื่อ } c = 82.14/100 = 0.82 \\ &= 1.36 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \% \text{RSD}_{\text{lab}} / \% \text{RSD}_{\text{expected}} \\ &= 2.66/1.36 \\ &= 1.96 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (748-803 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 13

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{11.08 \times 100}{858.84} \\ &= 1.29\end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 8.59)} \quad \text{เมื่อ } c = 858.8/100 = 8.59 \\ &= 0.96\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 1.29/0.96 \\ &= 1.35\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (799-877 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 14

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{8.279 \times 100}{948.14} \\ &= 0.87\end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 9.48)} \quad \text{เมื่อ } c = 948.14/100 = 9.48 \\ &= 0.94\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.87/0.94 \\ &= 0.93 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

การวิเคราะห์โพแทสเซียม

1. การหา Limit of Detection (LOD) และ Limit of Quantitation (LOQ) ของวิธีวิเคราะห์

โพแทสเซียมในดิน โดยวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ คำนวณหาค่า \bar{X} และ SD ของ K (mg/kg)

ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ เพื่อหาค่า LOD และ LOQ

ซ้ำที่	น้ำหนักของ sample blank (กรัม)	Fraction	abs	K (mg/kg)
1	2.5	10	0.6	6
2	2.5	10	0.7	7
3	2.5	10	0.7	7
4	2.5	10	0.6	6
5	2.5	10	0.6	6
6	2.5	10	0.6	6
7	2.5	10	0.6	6

8	2.5	10	0.7	7
9	2.5	10	0.6	6
10	2.5	10	0.6	6
\bar{X}				6.3
SD				0.483

จากข้อมูลตารางที่ 15 นำมาหาค่า LOD และ LOQ

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{LOD} = \bar{X} + 3\text{SD} = 6.3 + 3(0.483) = 7.75$$

$$\text{LOQ} = \bar{X} + 10\text{SD} = 6.3 + 10(0.483) = 11.13$$

สรุปได้ว่า K (mg/kg) สามารถวิเคราะห์ได้ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% คือ 7.75 mg/kg และ K (mg/kg) ที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 11.13 mg/kg

2. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์วิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน

2.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 16 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 16 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	abs	K (mg/kg)

1	2.5	10	17.2	172
2	2.5	10	17.3	173
3	2.5	10	17.3	173
4	2.5	10	17.3	173
5	2.5	10	17.4	174
6	2.5	10	17.4	174
7	2.5	10	17.5	175
8	2.5	10	17.5	175
9	2.5	10	17.8	178
10	2.5	10	17.8	178
blank	2.5	10	0.7	7
\bar{x}				174.5
SD				2.068

จากตารางที่ 16

1. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าอ้างอิง (จากใบรับรอง)}} \times 100 \\ &= \frac{174.5 \times 100}{175.5} \\ &= 100.6\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% 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

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad t &= \frac{175.5 - 174.5}{2.07/\sqrt{10}} \\
 &= 1.53 \\
 t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 \%} \\
 \text{เพราะฉะนั้น} \quad t_{\text{cal}} &< t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}
 \end{aligned}$$

2.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 17 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 17 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	abs	K (mg/kg)
1	2.5	20	12.2	244
2	2.5	20	12.2	244
3	2.5	20	12.3	246
4	2.5	20	12.3	246
5	2.5	20	12.3	246
6	2.5	20	12.3	246
7	2.5	20	12.4	248
8	2.5	20	12.4	248
9	2.5	20	12.5	250
10	2.5	20	12.5	250
blank	2.5	10	0.7	7
\bar{X}				246.8
SD				2.150

จากตารางที่ 17

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Recovery} &= \frac{246.8}{245.7} \times 100
 \end{aligned}$$

$$= 100.4 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$t = \frac{246.8-245.7}{2.15/\sqrt{10}}$$

$$= 1.62$$

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

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

2.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg)

โดยใช้ CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 18 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 18 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg)

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	Fraction	abs	K (mg/kg)
1	2.5	50	7.6	380
2	2.5	50	7.8	390
3	2.5	50	7.7	385
4	2.5	50	7.7	385
5	2.5	50	7.7	385
6	2.5	50	7.7	385
7	2.5	50	7.7	385
8	2.5	50	7.6	380
9	2.5	50	7.7	385
10	2.5	50	7.7	385
blank	2.5	10	0.7	7
\bar{X}				384.5
SD				2.838

จากตารางที่ 18

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{384.5}{386} \times 100 \\ &= 99.6 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 90-110% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} t &= \frac{384.5-386}{2.84/\sqrt{10}} \\ &= 1.67 \\ t_{\text{cri}} &= 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น } 95 \% \end{aligned}$$

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

3. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ในข้อ 2.1-2.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

3.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 16

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= \frac{sd}{x} \times 100 \\ &= \frac{2.068}{174.5} \times 100 \\ &= 1.18 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned} \text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 1.74)} \quad \text{เมื่อ } c = 174.5/100 = 1.74 \\ &= 1.21 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \% \text{RSD}_{\text{lab}} / \% \text{RSD}_{\text{expected}} \\ &= 1.18/1.21 \\ &= 0.98 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 17

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{2.15 \times 100}{246.8} \\ &= 0.87\end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 2.468)} \text{ เมื่อ } c = 246.8/100 = 2.468 \\ &= 1.15\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.87/1.15 \\ &= 0.76\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

3.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 18

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{2.838 \times 100}{384.5} \\ &= 0.74\end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 3.845)} \text{ เมื่อ } c = 384.5/100 = 3.845\end{aligned}$$

$$= 1.08$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.74/1.08 \\ &= 0.69 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

4.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ใน sample blank

โดยใช้ CRM GBW07416a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 19 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 19 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	abs	K (mg/kg) CRM+ sample blank	K (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07416a				
1	2.5	1.25	20	9.0	180	6
2	2.5	1.25	20	9.2	184	7
3	2.5	1.25	20	9.1	182	7
4	2.5	1.25	20	9.0	180	6
5	2.5	1.25	20	9.0	180	6
6	2.5	1.25	20	9.1	182	6
7	2.5	1.25	20	9.1	182	6
8	2.5	1.25	20	9.1	182	7
9	2.5	1.25	20	9.0	180	6

10	2.5	1.25	20	9.0	180	6
\bar{X}					181.2	6.3
SD					2.068	0.483

จากตารางที่ 19

3. คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{\text{ค่าจากตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน} - \text{ค่าจากตัวอย่างที่ไม่เติม}}{\text{ค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม}} \times 100 \\ &= \frac{(181.2-6.3) \times 100}{175.5} \\ &= 99.66\% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

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

เมื่อ	\bar{x}	=	ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ-ค่าเฉลี่ยจากตัวอย่างที่ไม่เติม
	μ	=	ค่าอ้างอิง
	n	=	จำนวนซ้ำ
	sd	=	standard deviation ของชุดทดสอบ
ดังนั้น	t	=	$\frac{175.5-174.9}{2.07/\sqrt{10}}$
		=	0.917
	t_{cri}	=	2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เพราะฉะนั้น	t_{cal}	<	t_{cri} แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.2 ทหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) ในsample blank

โดยใช้CRM GBW07415a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 20 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 20 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg) ใน sample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	abs	K (mg/kg) CRM+ sample blank	K (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07415a				
1	2.5	1.25	20	12.5	250	6
2	2.5	1.25	20	12.8	256	7
3	2.5	1.25	20	12.6	252	7
4	2.5	1.25	20	12.7	254	6
5	2.5	1.25	20	12.8	256	6
6	2.5	1.25	20	12.5	250	6
7	2.5	1.25	20	12.6	252	6
8	2.5	1.25	20	12.7	254	7
9	2.5	1.25	20	12.6	252	6
10	2.5	1.25	20	12.6	252	6
\bar{X}					252.8	6.3
SD					2.150	0.483

จากตารางที่ 20

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(252.8-6.3) \times 100}{245.7} \\ &= 100.3 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad t &= \frac{246.5-245.7}{2.15/\sqrt{10}} \\ &= 1.18 \end{aligned}$$

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

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

4.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) ในsample blank

โดยใช้CRM GBW07412a นำมาวิเคราะห์ตามขั้นตอนการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 21 แล้วนำมาคำนวณหา % Recovery และ เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริง โดยใช้ t-test

ตารางที่ 21 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg) ในsample blank

ซ้ำที่	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		Fraction (2*10)	abs	K (mg/kg) CRM+ sample blank	K (mg/kg) sample blank
	sample blank	CRM GBW07412a				
1	2.5	1.25	20	12.5	388	6
2	2.5	1.25	20	12.8	392	7
3	2.5	1.25	20	12.6	388	7
4	2.5	1.25	20	12.7	388	6
5	2.5	1.25	20	12.8	390	6
6	2.5	1.25	20	12.5	392	6
7	2.5	1.25	20	12.6	390	6
8	2.5	1.25	20	12.7	394	7
9	2.5	1.25	20	12.6	394	6
10	2.5	1.25	20	12.6	392	6
\bar{X}					390.8	6.3
SD					2.348	0.483

จากตารางที่ 21

คำนวณหาค่า % Recovery จากสูตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{(390.8-6.3) \times 100}{386} \\ &= 99.61 \% \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับ 85-115% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

$$\text{จากสูตร} \quad t = 384.5-386$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{2.35}{\sqrt{10}} \\
 & = 2.02 \\
 t_{\text{cri}} & = 2.26 \text{ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 \%} \\
 \text{เพราะฉะนั้น } t_{\text{cal}} & < t_{\text{cri}} \text{ แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ}
 \end{aligned}$$

5. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินสำหรับสารรับรองมาตรฐานใน sample blank

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ในข้อ 4.1-4.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

5.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 19

1. คำนวณ %RSD จาก

$$\begin{aligned}
 \% RSD & = \frac{sd}{x} \times 100 \\
 & = \frac{2.068}{174.9} \times 100 \\
 & = 1.18
 \end{aligned}$$

2. คำนวณ %RSD_{expected} จาก

$$\begin{aligned}
 \text{Horwitz' equation} & = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log c)} \\
 & = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 1.749)} \quad \text{เมื่อ } c = 174.9/100 = 1.749 \\
 & = 1.21
 \end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}
 \text{HORRAT} & = \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\
 & = 1.18/1.21 \\
 & = 0.98
 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นกลาง (230-261 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 20

1. คำนวณ %RSD

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{2.15 \times 100}{246.5} \\ &= 0.87\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 2.465)} \quad \text{เมื่อ } c = 246.5/100 = 2.465 \\ &= 1.15\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.87/1.15 \\ &= 0.76\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน ที่ระดับความเข้มข้นสูง (362-409 mg/kg)

ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 21

1. คำนวณ $\%RSD$

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{2.348 \times 100}{384.5} \\ &= 0.61\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\text{Horwitz' equation} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)} \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 3.845)} \quad \text{เมื่อ } c = 384.5/100 = 3.845 \\ &= 1.08\end{aligned}$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

$$\begin{aligned}\text{HORRAT} &= \%RSD_{\text{lab}} / \%RSD_{\text{expected}} \\ &= 0.61/1.08 \\ &= 0.56\end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

9. สรุปผลการวิเคราะห์ และคำแนะนำ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียมของดิน เป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการดิน กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต ใช้วิธีตามคู่มือวิเคราะห์ดินทางเคมีและฟิสิกส์ ของกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร โดยวิเคราะห์ CRM/SRM แล้วนำมาประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD/ LOQ) หาความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ได้ดังนี้

การวิเคราะห์แคลเซียม

1. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

ระดับความเข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับที่ 95%	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (273-351 mg/kg)	75.61	90-110 %	ไม่ผ่าน	97.43	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
2. กลาง(1365-3705 mg/kg)	77.66	90-110 %	ไม่ผ่าน	71.60	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
3. สูง (3276-3666 mg/kg)	138	90-110 %	ไม่ผ่าน	51.31	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความถูกต้อง พบว่า % Recovery ของทุกระดับความเข้มข้นไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้มีความแตกต่างกันในแต่ละระดับความเข้มข้น แสดงว่าวิธีนี้มีความแม่นยำไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น analyst 100

2. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดิน

	Precision
--	-----------

ระดับความเข้มข้น	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การ ยอมรับ	ผลการ ประเมิน
1. ต่ำ (273-351 mg/kg)	1.05	1.16	0.90	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
2. กลาง(1365-3705 mg/kg)	1.77	0.84	2.10	< 2 หรือ ≤2	ไม่ผ่าน
3. สูง (3276-3666 mg/kg)	1.70	0.81	2.09	< 2 หรือ ≤2	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความเที่ยง 2 ระดับความเข้มข้น ค่า HORRAT เกินเกณฑ์ที่กำหนด (AOAC : HORRAT (Horwitz's ratio) < 2 หรือ EU, CODEX : HORRAT (Horwitz's ratio ≤ 2)) แสดงว่าวิธีนี้มีความเที่ยงที่ไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น analyst 100

3. ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 29.55 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 41.32 mg/kg

4. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดินในสารตัวเติม

ระดับความ เข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การ ยอมรับ	ผลการ ประเมิน	T-test	เกณฑ์การ ยอมรับที่ 95%	ผลการ ประเมิน
1. ต่ำ (273- 351 mg/kg)	82.31	85-115 %	ไม่ผ่าน	40.94	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
2. กลาง(1365- 3705 mg/kg)	77.98	85-115 %	ไม่ผ่าน	39.92	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
3. สูง (3276- 3666 mg/kg)	72.45	85-115 %	ไม่ผ่าน	62.43	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความถูกต้อง พบว่า % Recovery ของทุกระดับความเข้มข้นที่เติมสารตัวเติมไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้ที่มีการเติมสารตัวเติมกับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้มีความแตกต่างกันในแต่ละระดับความเข้มข้น แสดงว่าสารตัวเติมมีผลต่อการวิเคราะห์ และวิธีนี้มีความแม่นยำไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น analyst 100

5. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในดินในสารตัวเติม

	Precision
--	-----------

ระดับความเข้มข้น	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (273-351 mg/kg)	1.66	1.14	1.45	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
2. กลาง(1365-3705 mg/kg)	2.24	0.84	2.66	< 2 หรือ ≤2	ไม่ผ่าน
3. สูง (3276-3666 mg/kg)	1.93	0.81	2.37	< 2 หรือ ≤2	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความเที่ยง 2 ระดับความเข้มข้น ค่า HORRAT เกินเกณฑ์ที่กำหนด (AOAC :

HORRAT (Horwitz's ratio) < 2 หรือ EU, CODEX: HORRAT (Horwitz's ratio ≤ 2)) แสดงว่าสารตัวเดิมมีผลต่อการวิเคราะห์ และวิธีนี้มีความเที่ยงที่ไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น analyst 100

การวิเคราะห์แมกนีเซียม

1. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

ระดับความเข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับที่ 95%	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (72-91 mg/kg)	98.77	90-110 %	ผ่าน	2.00	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
2. กลาง(748-803 mg/kg)	112	90-110 %	ไม่ผ่าน	26.86	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
3. สูง (799-877 mg/kg)	113	90-110 %	ไม่ผ่าน	42.89	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความถูกต้อง พบว่า % Recovery ของ 2 ระดับความเข้มข้นไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้มีความแตกต่างกันในแต่ละระดับความเข้มข้น แสดงว่าวิธีนี้มีความแม่นยำไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น

analyst 100 แต่ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ พบว่า % Recovery ของ อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกัน แสดงว่าวิธีนี้มีความแม่นยำสามารถยอมรับได้ในระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg)

2. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดิน

ระดับความเข้มข้น	Precision				
	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (72-91 mg/kg)	1.96	1.36	1.44	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
2. กลาง(748-803 mg/kg)	1.27	0.95	0.91	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
3. สูง (799-877 mg/kg)	0.86	0.94	1.34	< 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 11.46 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 13.07 mg/kg

4. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินในสารตัวเติม

ระดับความเข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับที่ 95%	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (72-91 mg/kg)	100.8	85-115 %	ผ่าน	1.45	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
2. กลาง(748-803 mg/kg)	110.7	85-115 %	ผ่าน	23.79	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
3. สูง (799-877 mg/kg)	113	85-115 %	ผ่าน	42.07	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน

จากการประเมินความถูกต้อง พบว่า % Recovery ของ 2 ระดับความเข้มข้นไม่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้มีความแตกต่างกัน ในแต่ละระดับความเข้มข้น แสดงว่าสารตัวเดิมมีผลต่อการวิเคราะห์ ซึ่งอาจเกิดสาเหตุจากช่วงความเข้มข้นของ CRM ที่นำมาวิเคราะห์ไม่เหมาะสมกับเครื่องมือ Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น analyst 100 แต่ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ พบว่า % Recovery ของ อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ และเมื่อนำไปหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริง โดย T-test พบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกัน แสดงว่าสารตัวเดิมไม่มีผลต่อวิธีนี้ในระดับความเข้มข้นต่ำ (72-91 mg/kg)

5. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในดินในสารตัวเดิม

ระดับความเข้มข้น	Precision				
	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (72-91 mg/kg)	2.66	1.36	1.95	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
2. กลาง(748-803 mg/kg)	1.29	0.96	0.93	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน
3. สูง (799-877 mg/kg)	0.87	0.94	1.35	< 2 หรือ ≤2	ผ่าน

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

การวิเคราะห์โพแทสเซียม

1. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน

ระดับความเข้มข้น	% Recovery	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับที่ 95%	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (163.8-	100.6	90-110 %	ผ่าน	1.53	$t_{cal} < t_{cri}$	ผ่าน

187.2 mg/kg)					$t_{cri} = 2.26$	
2. กลาง(230-261 mg/kg)	100.4	90-110 %	ผ่าน	1.62	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
3. สูง (362-409 mg/kg)	99.61	90-110 %	ผ่าน	1.67	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน

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

2. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน

ระดับความเข้มข้น	Precision				
	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
1. ต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)	1.18	1.21	0.98	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
2. กลาง(230-261 mg/kg)	0.87	1.15	0.76	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
3. สูง (362-409 mg/kg)	0.74	1.08	0.69	< 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 7.75 mg/kg และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 11.13 mg/kg

4. การหาความแม่นยำ Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินในสารตัวเติม

ระดับความ	%	เกณฑ์การ	ผลการ	T-test	เกณฑ์การ	ผลการ
-----------	---	----------	-------	--------	----------	-------

เข้มข้น	Recovery	ยอมรับ	ประเมิน		ยอมรับที่ 95%	ประเมิน
1. ต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)	99.66	85-115 %	ผ่าน	0.92	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ผ่าน
2. กลาง(230-261 mg/kg)	100.3	85-115 %	ผ่าน	1.18	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน
3. สูง (362-409 mg/kg)	99.61	85-115 %	ผ่าน	2.02	$t_{cal} < t_{cri}$ $t_{cri} = 2.26$	ไม่ผ่าน

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

5. การหาความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินในสารตัวเติม

ระดับความเข้มข้น	Precision				
	%RSD	%RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การ ยอมรับ	ผลการ ประเมิน
1. ต่ำ (163.8-187.2 mg/kg)	1.18	1.21	0.98	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
2. กลาง(230-261 mg/kg)	0.87	1.15	0.76	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
3. สูง (362-409 mg/kg)	0.61	1.08	0.56	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน

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

10. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

การวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียมในดิน ได้รับการตรวจสอบความใช้ได้แล้วว่าเป็นวิธีมาตรฐาน เป็นวิธีที่มีความถูกต้อง เหมาะสมที่จะนำมาใช้และครอบคลุมความต้องการในการนำมาใช้ในการวิเคราะห์ดิน และสามารถรายงานผลการวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ และเชื่อถือได้ กลุ่มเป้าหมายคือห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดิน และผู้รับบริการวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียมในดิน

11. คำขอบคุณ

ขอขอบคุณ คณะนักวิจัยจากกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร ที่ให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะในการทำวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณผู้อำนวยการสำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1 และผู้อำนวยการกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต ที่สนับสนุนทรัพยากร และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัย และขอขอบคุณคณะทำงานจากงานวิเคราะห์ปัจจัยการผลิตทุกท่านที่ให้ความร่วมมือในการปฏิบัติงานและร่วมกันแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ในการทำวิจัย ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

12. เอกสารอ้างอิง

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี. 2553. คู่มือวิเคราะห์ดินทางเคมีและฟิสิกส์. สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร.กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ.

จิตรรา ชัยวิมล. 2549. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. กรุงเทพฯ. 34 หน้า

ทิพวรรณ นิ่งน้อย. 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. กระทรวงสาธารณสุข. นนทบุรี. 124 หน้า