

รายงานผลงานเรื่องเติมการทดลองสิ้นสุด

1. **ชุดโครงการวิจัย** : วิจัยและพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์ปัจจัยการผลิตทางการเกษตรตามมาตรฐานสากล
2. **โครงการวิจัย** : วิจัยและพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์ ปุ๋ย พืช ดิน และน้ำ
กิจกรรม : พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ปุ๋ย
3. **ชื่อการทดลอง** : การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ธาตุอาหารรองในปุ๋ยเคมีของห้องปฏิบัติการพื้นที่ภาคใต้ตอนล่าง
ชื่อการทดลองภาษาอังกฤษ : Method Validation on Analysis of Secondary Nutrients in Chemical Fertilizers in the Lower South Laboratory
4. **คณะผู้ดำเนินงาน**
หัวหน้าการทดลอง : นางสร้อยญา ช่างพิมพ์ สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8
ผู้ร่วมงาน : ว่าที่ร้อยตรีพิรุณ ตีระพัฒน์ สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8
นางเยาวลักษณ์ แสงแก้ว สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8

5. บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ธาตุอาหารรอง (แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน) ในปุ๋ยเคมีเป็นการพัฒนา ปรับปรุง หรือดัดแปลงวิธีการวิเคราะห์ให้มีความเหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ โดยใช้วิธีของ Official methods of analysis of fertilizers (The National Institute of Agro-Environmental Sciences, 1987) และคู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2551) สำหรับการวิเคราะห์แคลเซียม และแมกนีเซียม ส่วนการวิเคราะห์กำมะถันปฏิบัติตามประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559 ตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ คือ 1) ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) 2) พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity) 3) ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantification, LOQ) 4) ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy) ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ และ 5) ความแม่นยำของการวิเคราะห์ (Precision) ทั้งแบบทวนซ้ำ (Repeatability precision) และ แบบการทำซ้ำ (Intermediate precision) โดยวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified reference material, CRM) พบว่า Range ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน อยู่ในช่วง 0 - 20 mg/LCa, 0 - 9 mg/LMg และ 10 - 80 mg/LSO₄²⁻ ตามลำดับ Linearity ของวิธีวิเคราะห์อยู่ในช่วง 0 - 10 mg/LCa, 0 - 5 mg/LMg และ 10 - 50 mg/LSO₄²⁻ ตามลำดับ

LOD ของวิธีวิเคราะห์ ได้ค่าเท่ากับ 0.4704 %CaO, 0.4758 %MgO และ 0.0351 %S ตามลำดับ LOQ ของวิธีวิเคราะห์ ได้ค่าเท่ากับ 1.5680 %CaO, 1.5860 %MgO และ 0.1170 %S Accuracy ของแคลเซียม ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า Mean Recovery เท่ากับ 99.51, 100.91 และ 99.92 % ตามลำดับ แมกนีเซียมได้ค่า Mean Recovery เท่ากับ 100.05, 101.17 และ 100.14 % ตามลำดับ และ Mean Recovery ของกำมะถัน ได้ค่าเท่ากับ 108.84, 106.09 และ 110.14 % ตามลำดับ 5.1) Repeatability precision ของแคลเซียมที่ระดับสูง กลาง ต่ำ โดยใช้สมการของ Horwitz's ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.81, 0.48 และ 0.47 ตามลำดับ แมกนีเซียมได้ค่าเท่ากับ 0.93, 0.88 และ 0.17 ตามลำดับ และกำมะถันได้ค่าเท่ากับ 0.99, 1.01 และ 0.80 ตามลำดับ Intermediate precision ของแคลเซียมที่ระดับสูง กลาง และต่ำ โดยใช้สมการของ Horwitz's ratio ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.29, 0.08 และ 0.31 ตามลำดับ แมกนีเซียมได้ค่าเท่ากับ 0.50, 0.93 และ 0.05 ตามลำดับ และกำมะถันได้ค่าเท่ากับ 0.36, 0.76 และ 0.92 ตามลำดับ ซึ่งผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล ยกเว้น Mean Recovery ของวิธีวิเคราะห์กำมะถันให้ผลวิเคราะห์วัสดุอ้างอิง สูงกว่าเกณฑ์ยอมรับ

Abstract

Method validations on analysis of secondary nutrients (calcium magnesium and sulfur) in chemical fertilizers is the development, improvement or modification of analytical method to be suited for the laboratory. The methods those the laboratory modified for analysis Calcium (Ca) and magnesium (Mg) were the Official Methods of Analysis of Fertilizer (the National Institute of Agro-Environmental Sciences, 1987) and Fertilizer Analysis Manual (Department of Agriculture, 2009). For sulfur (S) method validation was base on Notification of Ministry Of Agriculture and Cooperative Re : Prescribing the methods of analysis of chemical fertilizer, B.E.2017. There were five characteristics assessed according to the Certified Reference Material (CRM). They are including 1) Range, 2) Linearity, 3) Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ), 4) Accuracy and 5) Precision which can be divided into two categories; (1) repeatability precision and (2) intermediate precision. The assessments were conducted for three elements including calcium (Ca), magnesium (Mg) and sulfur (S). Results of the assessment can be summarized as follow. The **Range** period for the analysis of Ca, Mg and S were 0-20, 0-10 and 10-80 mg/ L, respectively. The **Linearity** were 0-10, 0-5 and 10-50 mg/L, respectively. The **LOD** were 0.4707 %CaO, 0.4758 %MgO and 0.0351 %S, respectively. The **LOQ** were 1.5680 %CaO, 1.5860 %MgO and 0.1170 %S, respectively. The **Accuracy** at high, medium and low levels of Ca were 99.51, 100.91 and 99.92% of mean recovery, respectively. While the mean recovery of Mg were 100.05, 101.17 and 100.14% and mean recovery of S were 108.84, 106.09 and 110.14%, respectively. The **Precision** were assessed by using Horwitz's ratio

which are interpreted as HORRAT value. The HORRAT values for repeatability precision of Ca at high, medium and low levels were 0.81, 0.48 and 0.47%, respectively. While the values of Mg were 0.93, 0.88 and 0.17% and the values of S were 0.99, 1.01 and 0.80% respectively. The HORRAT values for intermediate Precision of Ca at high, medium and low levels were 0.29, 0.08 and 0.31%, respectively. While the values of Mg were 0.50, 0.93 and 0.05% and the values of S were 0.36, 0.76 and 0.92%, respectively. Most of the values achieved from the analysis were accepted when referred to the international standard. Except the Mean Recovery of S which was higher than the acceptable threshold.

6. คำนำ

กรมวิชาการเกษตรในฐานะผู้รับผิดชอบหลักในการกำกับดูแล ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ.2550 เพื่อควบคุมคุณภาพปุ๋ย ที่นำเข้า ผลิตและจำหน่ายในประเทศไทยให้มีคุณภาพเป็นไปตามความต้องการของเกษตรกร จำเป็นต้องอาศัยผลการวิเคราะห์จากห้องปฏิบัติการเป็นสำคัญ กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 8 เป็นตัวแทนของกรมวิชาการเกษตรที่ให้บริการวิเคราะห์ปุ๋ยในส่วนภูมิภาคของภาคใต้ตอนล่าง โดยได้ใช้วิธีการวิเคราะห์เช่นเดียวกับห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร คือ คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2551) และ ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559 ทั้งนี้ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ต้องดำเนินการเลือกใช้วิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมกับเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่มีอยู่ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (Validate Method) เพื่อยืนยันถึงวิธีการที่นำมาใช้ในการทดสอบว่ามีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ สอบกลับได้ และจัดทำเป็นวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน (Standard Operation Procedure) เพื่อให้เกิดความเชื่อมั่นในผลการวิเคราะห์ และเป็นที่ยอมรับตามมาตรฐานสากล

การวิเคราะห์ธาตุอาหารรองในปุ๋ยเคมี เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน เป็นข้อกำหนดในการตรวจประเมินคุณภาพปุ๋ย ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย และสำหรับการขึ้นทะเบียนปุ๋ยที่มีแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันเป็นส่วนประกอบ จึงมีความจำเป็นต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ธาตุอาหารรองในปุ๋ยเคมี การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม นั้น ห้องปฏิบัติการได้ดัดแปลงวิธีวิเคราะห์จาก Official methods of analysis of fertilizers (The National Institute of Agro-Environmental Sciences, 1987) ร่วมกับคู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2551) โดยใช้เทคนิค Atomic Absorption Spectrophotometric Method สำหรับการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์กำมะถัน ใช้วิธีวิเคราะห์ตามประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ (2559) โดยใช้เทคนิค Turbidimetric Method โดยตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ คือ ความถูกต้องของการวัด (Accuracy) ความเที่ยงของการวัด (Precision) ทั้งแบบ Repeatability precision และ Intermediate precision ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ) (ทิพวรรณ, 2549) เพื่อให้เป็นไปตามมาตรฐานสากล และสามารถใช่วิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวเพื่อขอการรับรองมาตรฐานห้องปฏิบัติการในอนาคตต่อไป

7. วิธีดำเนินการ

7.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือวิทยาศาสตร์

- 7.1.1 เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง (Sartorius รุ่น BP2215)
- 7.1.2 เครื่อง Spectrophotometer (PerkinElmer รุ่น Lambda 40)
- 7.1.3 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (GBC รุ่น 933AA)
- 7.1.4 เตาย่อยตัวอย่าง (Thermolyne รุ่น RC2240)
- 7.1.5 เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์

7.1.6 วัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified reference material, CRM) และสารเคมี

- Limestone (SRM 1d) มีแคลเซียมทั้งหมดรับรอง 52.85 %CaO)
- Dolomitic Limestone (SRM 88b) แคลเซียมทั้งหมดรับรอง 29.95 %CaO, แมกนีเซียมทั้งหมดรับรอง 21.03 %MgO)
- Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer (SRM 695) มีแคลเซียมทั้งหมดรับรอง 3.16 %CaO, แมกนีเซียมทั้งหมดรับรอง 2.97 %MgO)
- Potassium sulfate (BCR 114) มีกำมะถันทั้งหมดรับรอง 17.79 %S
- Natural Moroccan Phosphate Rock (BCR-032) มีกำมะถันทั้งหมดรับรอง 0.74 %S
- Ammonium sulfate (Sigma, product no. 204501) มีกำมะถันทั้งหมดรับรอง 24.27 %S
- Sample blank (SB)
- Calcium standard solution (Ca std sol^l) 1,000 mg/L
- Magnesium standard solution (Mg std sol^l) 1,000 mg/L
- Sulfate standard solution (SO₄²⁻ std sol^l) 1,000 mg/L
- Calcium carbonate (CaCO₃), AR grade
- Magnesium sulfate (MgSO₄), AR grade
- Strontium chloride hexahydrate (SrCl₂·6H₂O), AR grade
- Barium chloride dihydrate (BaCl₂·2H₂O), AR grade
- Sodium chloride (NaCl) > 99 %, AR grade
- Hydrochloric acid (HCl) 36 - 38 % AR grade
- Nitric acid (HNO₃) 69 - 70 %, AR grade
- Perchloric acid (HClO₄) 69- 72 %, AR grade
- Ethyl alcohol (C₂H₅OH) 95 %, AR grade
- Glycerol (C₃H₈O₃) > 99 %, AR grade

7.2 วิธีการ

7.2.1 การเตรียมสารละลายสำหรับการวิเคราะห์แคลเซียมและแมกนีเซียมทั้งหมด

7.2.1.1 สารละลาย Strontium chloride : ชั่ง SrCl₂·6H₂O 61 g ละลายด้วยน้ำกลั่น ถ่ายใส่ Volumetric flask 1000 ml เติม HCl 420 ml เขย่าให้เข้ากัน และปรับปริมาตรให้ได้ 1000 ml เขย่าให้เข้ากัน

7.2.1.2 สารละลายมาตรฐานแคลเซียม 5,000 mg/L : ชั่ง CaCO₃ 3.1217 g ใส่ภาชนะปากแคบ เติมน้ำกลั่นประมาณ 150 ml กวนให้เข้ากัน เติม HCl ประมาณ 12 ml ลงไปอย่างช้าๆ กวนให้ละลาย ถ่ายใส่ Volumetric flask 250 ml ตั้งให้เย็น และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน

หมายเหตุ ก่อนนำ CaCO_3 ไปใช้ต้องอบที่อุณหภูมิที่ 105°C อย่างน้อย 4 ชั่วโมง และตั้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น

7.2.1.3 สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม $5,000\text{ mg/L}$: ชั่ง MgSO_4 6.1905 g ละลายด้วยน้ำกลั่น ถ่ายใส่ Volumetric flask 250 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้กัน

หมายเหตุ ก่อนนำ MgSO_4 ไปใช้ต้องอบที่อุณหภูมิที่ 200°C อย่างน้อย 4 ชั่วโมง และตั้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น

7.2.1.4 สารละลายมาตรฐานแคลเซียม 100 mg/L : เตรียมจาก $\text{Ca std sol}^{\text{D}}$ $1,000\text{ mg/L}$

7.2.1.5 สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม 100 mg/L : เตรียมจาก $\text{Mg std sol}^{\text{D}}$ $1,000\text{ mg/L}$

7.2.1.6 สารละลายมาตรฐานแคลเซียม $0, 2, 4, 6, 8$ และ 10 mg/L (working standard Ca)

ดูดสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 100 mg/L $0, 2, 4, 6, 8$ และ 10 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml เติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้กัน

7.2.1.7 สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม $0, 1, 2, 3, 4$ และ 5 mg/L (working standard Mg)

ดูดสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม 100 mg/L $0, 1, 2, 3, 4$ และ 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml เติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้กัน

7.2.2 การเตรียมสารละลายสำหรับการวิเคราะห์กำมะถันทั้งหมด

7.2.2.1 สารละลาย Condition

- ตวง Glycerol 50 ml ใส่ภาชนะ เติม Ethyl alcohol 95% 100 ml กวนให้เข้ากัน
- ชั่ง NaCl 75 g ใส่ภาชนะ เติมน้ำกลั่นประมาณ 300 ml กวนให้ละลาย และเติม HCl 30 ml กวนให้เข้ากัน ตั้งให้เย็น
- นำสารละลายทั้ง 2 ผสมให้เข้าด้วยกัน

7.2.2.2 สารละลายมาตรฐานซัลเฟต $5,000\text{ mg/L}$: ชั่ง Ammonium sulfate 1.7196 g ละลายด้วยน้ำกลั่น ถ่ายใส่ Volumetric flask 250 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้กัน

หมายเหตุ ก่อนนำ Ammonium sulfate ไปใช้ต้องอบที่อุณหภูมิที่ 130°C อย่างน้อย 5 ชั่วโมง และตั้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น

7.2.2.3 สารละลายมาตรฐานซัลเฟต 100 mg/L เตรียมจาก $\text{SO}_4^{2-}\text{ std sol}^{\text{D}}$ $1,000\text{ mg/L}$

7.2.2.4 สารละลายมาตรฐานซัลเฟต $0, 10, 20, 30, 40$ และ 50 mg/L (working standard SO_4^{2-})

ดูดสารละลายมาตรฐานซัลเฟต 100 mg/L $0, 10, 20, 30, 40$ และ 50 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml เติม สารละลาย Condition 5 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้กัน

7.2.3 วิธีวิเคราะห์แคลเซียมและแมกนีเซียมทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

7.2.3.1 ชั่งตัวอย่าง (sample wt.) ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml

- 7.2.3.2 เติม HClO_4 และ HNO_3 อย่างละ 10 ml ย่อยจนได้สารละลายใส ภายในตู้ดูดควัน ตั้งให้เย็น เติมน้ำลงไปเล็กน้อย และล้างตะกอน ถ่ายใส่ Volumetric flask 250 ml (make vol.) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน กรองสารละลาย
- 7.2.3.3 ดูดสารละลายตัวอย่าง (aliquot) ใส่ Volumetric flask (total vol.) เติมสารละลาย Strontium chloride 10 % ของปริมาตร Volumetric flask เขย่าให้เข้ากัน
- 7.2.3.4 นำ working standard Ca วัดปริมาณแคลเซียมด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน และนำสารละลายตัวอย่างไปวัดปริมาณแคลเซียม
- 7.2.3.5 นำ working standard Mg วัดปริมาณแมกนีเซียมด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน และนำสารละลายตัวอย่างไปวัดปริมาณแมกนีเซียม
- 7.2.3.6 คำนวณปริมาณแคลเซียมและแมกนีเซียมทั้งหมด ตามสูตร

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{conc. from curve (mg/L)} \times \text{make vol. (ml)} \times \text{total vol. (ml)} \times 100 \times 1.399}{1,000,000 \times \text{aliquot (ml)} \times \text{sample wt. (g)}}$$

$$\% \text{ MgO} = \frac{\text{conc. from curve (mg/L)} \times \text{make vol. (ml)} \times \text{total vol. (ml)} \times 100 \times 1.658}{1,000,000 \times \text{aliquot (ml)} \times \text{sample wt. (g)}}$$

1.399 คือ ค่าคงที่สำหรับเปลี่ยนปริมาณ % Ca เป็น % CaO

1.658 คือ ค่าคงที่สำหรับเปลี่ยนปริมาณ % Mg เป็น % MgO

7.2.4 วิธีวิเคราะห์กัมมะถันทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

- 7.2.4.1 ชั่งตัวอย่าง (sample wt.) ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml
- 7.2.4.2 เติม HCl 30 ml และเติม HNO_3 10 ml ย่อยในตู้ดูดควัน ตั้งให้เย็น เติมน้ำลงไปเล็กน้อย และล้างตะกอนถ่ายใส่ Volumetric flask 250 ml (make vol.) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน กรองสารละลาย
- 7.2.4.3 ดูดสารละลายตัวอย่าง (aliquot) ใส่ Volumetric flask (total vol.) เติมสารละลาย Condition 5 % ของปริมาตร Volumetric flask เขย่าให้เข้ากัน ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารละลาย
- 7.2.4.4 นำ working standard SO_4^{2-} เติม $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.5 g และกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายทันที โดยกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 นาที และตั้งไว้ 3 นาที (ในขณะรอให้ถ่ายสารละลายลงใน cuvette และนำไปใส่เครื่อง Spectrophotometer รอกาววัด) วัดความขุ่นด้วยเครื่อง Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 430 nm เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

7.2.4.5 นำสารละลายตัวอย่าง เติม $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และปฏิบัติเช่นเดียวกับการทำกราฟมาตรฐาน เพื่อวัดปริมาณซัลเฟต

7.2.4.6 คำนวณปริมาณกำมะถันทั้งหมด ตามสูตร

$$\% S = \frac{\text{conc. from curve (mg/L)} \times \text{make vol. (ml)} \times \text{total vol. (ml)} \times 100 \times 0.3338}{1,000,000 \times \text{aliquot (ml)} \times \text{sample wt. (g)}}$$

0.3338 คือ ค่าคงที่สำหรับเปลี่ยนปริมาณ $\% \text{SO}_4^{2-}$ เป็น $\% S$

7.2.5 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แคลเซียมทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

7.2.5.1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) ที่ความเข้มข้น 0 - 20 mg/L

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 2 ช้ำ
- ปิเปตสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB ช้ำที่ 2
- ย่อยตัวอย่างทั้ง 2 ช้ำ ตามข้อ 7.2.3.2 (ช้ำที่ 1 และ 2 มีปริมาณแคลเซียม 0 และ 100 mg/L ตามลำดับ)
- ดูดสารละลายช้ำที่ 1 ปริมาตร 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแคลเซียม 0 mg/L)
- ดูดสารละลายช้ำที่ 2 ปริมาตร 4, 8, 12, 16 และ 20 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแคลเซียม 4, 8, 12, 16 และ 20 mg/L ตามลำดับ)
- นำไปวัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง
- พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง เพื่อนำช่วงที่ได้มาตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity)

7.2.5.2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity) ที่ความเข้มข้น 0 - 10 mg/L

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 4 ช้ำ
- ปิเปตสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB ช้ำที่ 2 - 4
- ย่อยตัวอย่างทั้ง 4 ช้ำ ตามข้อ 7.2.3.2 (ช้ำที่ 1 และ 2 - 4 มีปริมาณแคลเซียม 0 และ 100 mg/L ตามลำดับ)
- ดูดสารละลายช้ำที่ 1 ปริมาตร 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแคลเซียม 0 mg/L)

- ดูดสารละลายซ้ำที่ 2 – 4 ปริมาตร 2, 4, 6, 8 และ 10 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแคลเซียม 2, 4, 6, 8 และ 10 mg/L ตามลำดับ)
- นำไปวัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับค่าเฉลี่ยการดูดกลืนคลื่นแสง
- พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง โดยพิจารณาจากค่า สัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (Correlation of determination, R^2) ≥ 0.995 หรือค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient, r) ≥ 0.997 (อุมพร, 2556)

7.2.5.3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantification, LOQ)

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g จำนวน 10 ซ้ำ ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml (กรณี SB ไม่มีธาตุที่ศึกษาให้เติมธาตุนั้นลงไปเล็กน้อย) วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่ศึกษา และคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation; SD)
- คำนวณค่า LOD และ LOQ จากสูตร

$$\text{LOD} = 3 \text{ SD}$$

$$\text{LOQ} = 10 \text{ SD}$$

7.2.5.4 ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy) ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ

- ชั่ง CRM ระดับละ 10 ซ้ำ ใส่ Erlenmeyer flask 125 ml และชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ที่มี CRM วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่ศึกษา และคำนวณ % Recovery และ % Mean recovery จากสูตร

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\% \text{ ธาตุที่วิเคราะห์ได้}}{\% \text{ ธาตุรับรองของ CRM}} \times 100$$

$$\% \text{ Mean Recovery} = \frac{\text{ผลรวม \% Recovery}}{\text{จำนวนซ้ำ}}$$

เกณฑ์ยอมรับของ % Recovery และ % Mean recovery ต้องอยู่ในช่วง 98 – 102 % ที่ความเข้มข้น > 10-100 %, 97 - 103 % ที่ความเข้มข้น > 1-10 % และ 95 – 105 % ที่ความเข้มข้น 0.01 – 1 % (AOAC, 2016) จึงจะยอมรับผลที่วิเคราะห์ได้
หมายเหตุ กรณี SB มีปริมาณธาตุที่ศึกษาปนเปื้อน ให้นำ “ \bar{x} ธาตุที่ศึกษาของ SB” ลบออกจาก “%ธาตุที่ศึกษาที่วิเคราะห์ได้จากCRM ของแต่ละซ้ำ”

7.2.5.5 ความแม่นยำของการวิเคราะห์ (Precision) ซึ่งสามารถแบ่งได้ 2 แบบ ดังนี้

- ค่าความแม่นยำแบบทวนซ้ำ (Repeatability Precision)

วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่ศึกษาที่ระดับสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ซ้ำ โดยบุคคล เวลา และเครื่องมือเดียวกัน นำปริมาณที่ได้ คำนวณค่า Horwitz ratio (HORRAT) ตามสูตร

$$\%RSD_r = \frac{SD_{CRM}}{\bar{x} \% \text{ธาตุที่ศึกษา ของ CRM ที่วิเคราะห์ได้}} \times 100$$

$$\text{Predicted Horwitz RSD}_r = 0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)} \quad , C = \text{concentration}/100$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD_r}{\text{Predicted Horwitz RSD}_r}$$

โดยมีเกณฑ์ยอมรับ คือ HORRAT \leq 2 AOAC (2016b)

- ค่าความแม่นยำแบบทำซ้ำ (Intermediate precision)

วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่ศึกษาที่ระดับสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ซ้ำ โดยบุคคล และเครื่องมือเดียวกัน ในระยะเวลาต่างกัน นำปริมาณที่ได้ คำนวณค่า Horwitz ratio (HORRAT) ตามสูตร

$$\%RSD_R = \frac{SD_{CRM}}{\bar{x} \% \text{ธาตุที่ศึกษา ของ CRM ที่วิเคราะห์ได้}} \times 100$$

$$\text{Predicted Horwitz RSD}_r = 2^{(1 - 0.5 \log C)} \quad , C = \text{concentration}/100$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD_r}{\text{Predicted Horwitz RSD}_R}$$

โดยมีเกณฑ์ยอมรับ คือ HORRAT \leq 2 AOAC (2016b)

7.2.6 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

7.2.6.1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) ที่ความเข้มข้น 0 - 9 mg/L

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 2 ซ้ำ
- ปิเปตสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB ซ้ำที่ 2
- ย่อยตัวอย่างทั้ง 2 ซ้ำ ตามข้อ 7.2.3.2 (ซ้ำที่ 1 และ 2 มีปริมาณแมกนีเซียม 0 และ 100 mg/L ตามลำดับ)
- ดูดสารละลายซ้ำที่ 1 ปริมาตร 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแมกนีเซียม 0 mg/L)
- ดูดสารละลายซ้ำที่ 2 ปิเปต 1, 3, 5, 7 และ 9 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแมกนีเซียม 1, 3, 5, 7 และ 9 mg/L ตามลำดับ)

- นำไปวัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแมกนีเซียม กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง
- พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง เพื่อนำช่วงที่ได้มาตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity)

7.2.6.2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity) ที่ความเข้มข้น 0 - 5 mg/L

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 4 ช้ำ
- ปิเปตสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB ช้ำที่ 2 - 4
- ย่อยตัวอย่างทั้ง 4 ช้ำ ตามข้อ 7.2.3.2 (ช้ำที่ 1 และ 2-4 มีปริมาณแมกนีเซียม 0 และ 100 mg/L ตามลำดับ)
- ดูดสารละลายช้ำที่ 1 ปริมาตร 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแมกนีเซียม 0 mg/L)
- ดูดสารละลายช้ำที่ 2 – 4 ปิเปต 1, 2, 3, 4 และ 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Strontium chloride 10 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณแมกนีเซียม 1, 2, 3, 4 และ 5 mg/L ตามลำดับ)
- นำไปวัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแมกนีเซียม กับค่าเฉลี่ยการดูดกลืนคลื่นแสง
- พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง โดยพิจารณาจากค่า สัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (Correlation of determination, R^2) ≥ 0.995 หรือค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient, r) ≥ 0.997 (อุมาพร, 2556)

7.2.6.3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantification, LOQ)

ปฏิบัติเหมือนกับ ข้อ 7.2.5.3

7.2.6.4 ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy) ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ

ปฏิบัติเหมือนกับ ข้อ 7.2.5.4

7.2.6.5 ความแม่นยำของการวิเคราะห์ (Precision) ซึ่งสามารถแบ่งได้ 2 แบบ คือ ค่าความแม่นยำแบบทวนซ้ำ (Repeatability Precision) และค่าความแม่นยำแบบทำซ้ำ (Intermediate precision) ซึ่งการหาความแม่นยำทั้ง 2 แบบ ปฏิบัติเหมือนกับข้อ 7.2.5.5

7.2.7 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์กัมมะถันทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

7.2.7.1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) ที่ความเข้มข้นซัลเฟต 0 - 80 mg/L

- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 4 ช้ำ
- ปิเปตสารละลายมาตรฐานซัลเฟต 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB ช้ำที่ 2- 4

- ย่อยตัวอย่างทั้ง 4 ซ้ำ ตามข้อ 7.2.4.2 (ซ้ำที่ 1 และ 2 - 4 มีปริมาณซัลเฟต 0 และ 100 mg/L ตามลำดับ)
 - ดูดสารละลายซ้ำที่ 1 ปริมาตร 5 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Condition 5 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณซัลเฟต 0 mg/L)
 - ดูดสารละลายซ้ำที่ 2 - 4 ปริมาตร 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 และ 80 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Condition 5 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณซัลเฟต 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 และ 80 mg/L ตามลำดับ)
 - ปฏิบัติตามข้อ 7.2.4.3 – 7.2.4.4 นำไปวัดด้วยเครื่อง Spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟต (ความขุ่น) กับค่าเฉลี่ยการดูดกลืนคลื่นแสง
 - พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง เพื่อนำช่วงที่ได้มาตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity)
- 7.2.7.2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity) ที่ความเข้มข้นซัลเฟต 10 - 50 mg/L
- ชั่ง SB 0.4xxx – 0.5xxx g ใส่ Erlenmeyer flask ขนาด 125 ml 5 ซ้ำ
 - เปิดสารละลายมาตรฐานซัลเฟต 5,000 mg/L 5 ml ลงใน SB (สารละลายมีปริมาณซัลเฟต 100 mg/L)
 - ย่อยตัวอย่างทั้ง 4 ซ้ำ ตามข้อ 7.2.4.2
 - ดูดสารละลายซ้ำที่ 1 – 5 ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 ml ใส่ Volumetric flask 100 ml และเติมสารละลาย Condition 5 ml ปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml (สารละลายมีปริมาณซัลเฟต 10, 20, 30, 40 และ 50 mg/L ตามลำดับ)
 - ปฏิบัติตามข้อ 7.2.4.3 – 7.2.4.4 นำไปวัดด้วยเครื่อง Spectrophotometer เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟต (ความขุ่น) กับค่าเฉลี่ยการดูดกลืนคลื่นแสง
 - พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง โดยพิจารณาจากค่า สัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (Correlation of determination, R^2) ≥ 0.995 หรือค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient, r) ≥ 0.997 (อุมาพร, 2556)
- 7.2.7.3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantification, LOQ)
- ปฏิบัติเหมือนกับ ข้อ 7.2.5.3
- 7.2.7.4 ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy) ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ
- ปฏิบัติเหมือนกับ ข้อ 7.2.5.4

7.2.7.5 ความแม่นยำของการวิเคราะห์ (Precision) ซึ่งสามารถแบ่งได้ 2 แบบ แบบ คือ ค่าความแม่นยำแบบทวนซ้ำ (Repeatability Precision) และค่าความแม่นยำแบบทำซ้ำ (Intermediate precision) ซึ่งการหาความแม่นยำทั้ง 2 แบบ ปฏิบัติเหมือนกับข้อ 7.2.5.5

7.3 เวลาและสถานที่

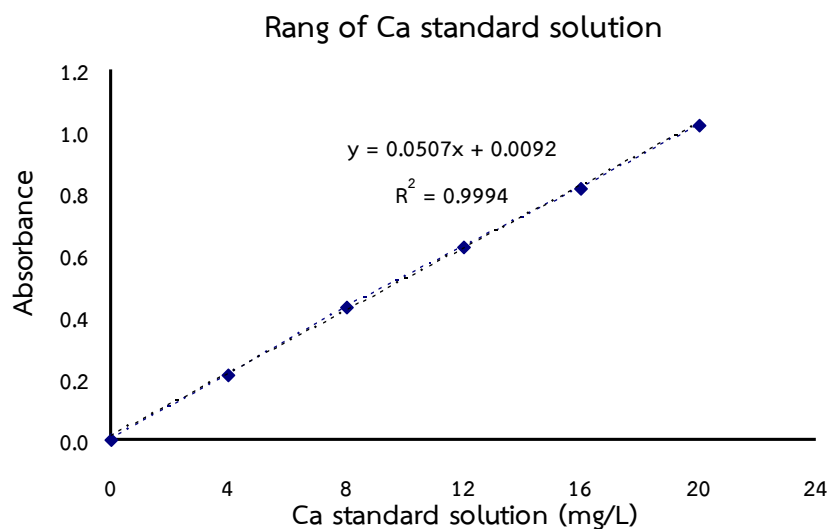
ระยะเวลาดำเนินงาน ตุลาคม 2558 – กันยายน 2560 โดยทำการทดสอบที่กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 8

8. ผลการทดลองและวิจารณ์

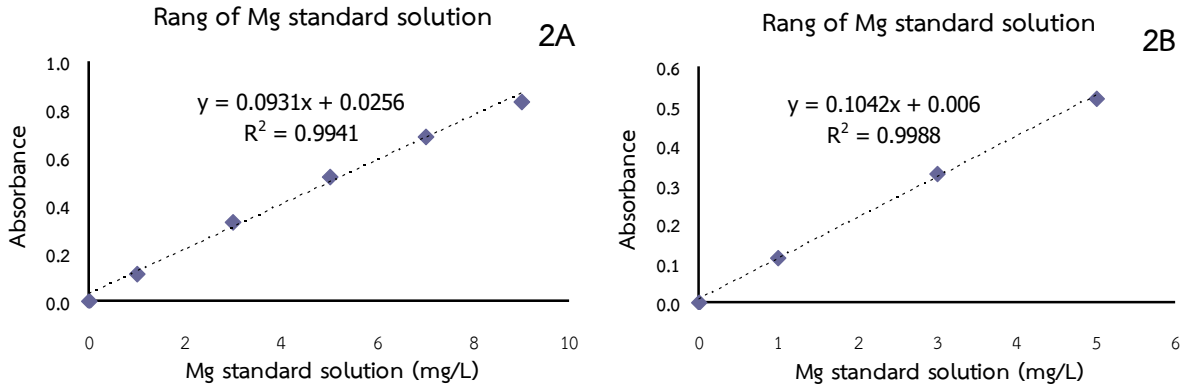
8.1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range)

จากการเติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟตลงใน SB เพื่อให้ได้ความเข้มข้นตามที่ต้องการ และตรวจสอบความเป็นเส้นตรงระหว่างปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟต กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (ตารางภาคผนวกที่ 1) พบว่า

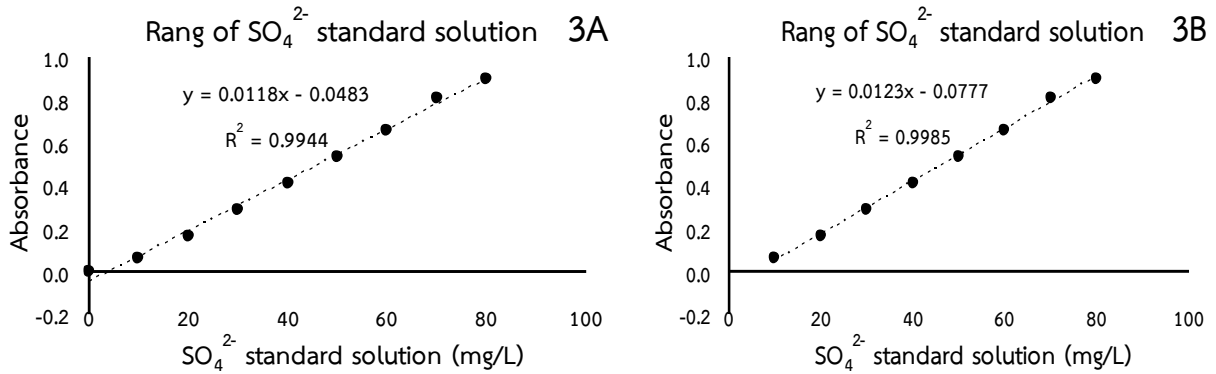
- 1) สารละลายมาตรฐานแคลเซียม ที่ความเข้มข้น 0 – 20 mg/L มีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่า $R^2 = 0.9994$ (รูปที่ 1)
- 2) สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม ที่ความเข้มข้น 0 – 9 mg/L มีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่า $R^2 = 0.9941$ แต่ที่ความเข้มข้น 0 - 5 mg/L ให้ค่า R^2 ที่ดีกว่า คือ 0.9988 (รูปที่ 2A และ 2B ตามลำดับ)
- 3) สารละลายมาตรฐานซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 10 – 80 mg/L มีลักษณะเป็นเส้นตรง ให้ค่า $R^2 = 0.9985$ แต่ที่ช่วง 0-10 mg/L ไม่มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นอื่น (รูปที่ 3A และ 3B ตามลำดับ)



รูปที่ 1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานแคลเซียม



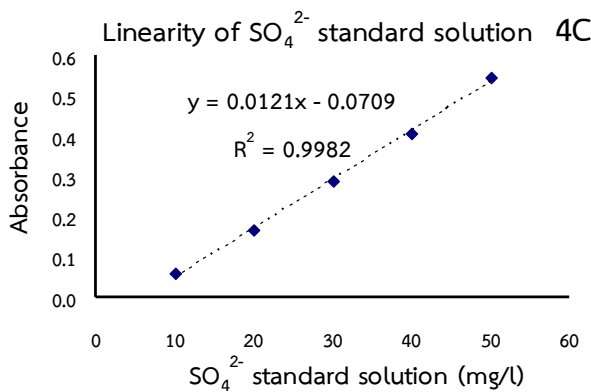
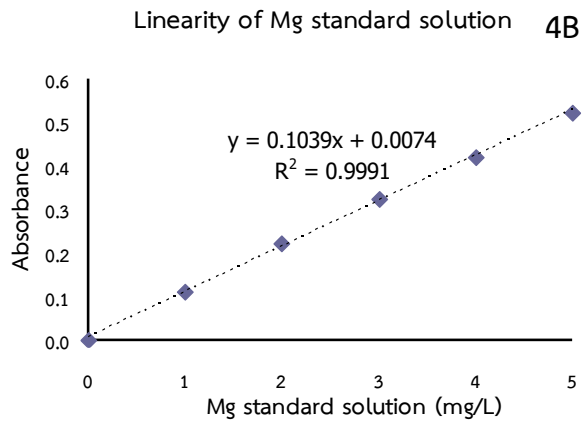
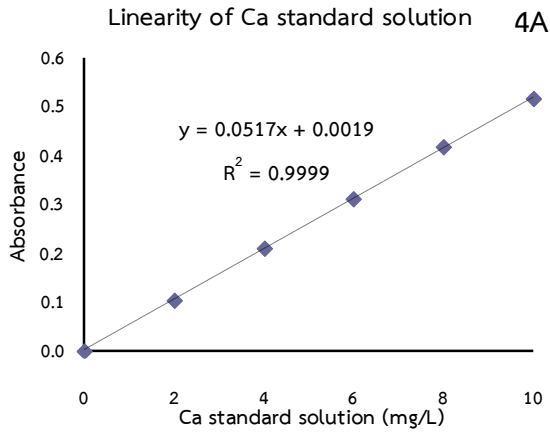
รูปที่ 2 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม (2A และ 2B)



รูปที่ 3 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานซัลเฟต (3A และ 3B)

8.2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity)

จากการตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน และได้เลือกช่วงความเข้มข้นเพื่อพิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งานของแต่ละธาตุ โดยสารละลายมาตรฐานแคลเซียม เลือกช่วง 0 - 10 mg/L สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมเลือกช่วง 0 - 5 mg/L และสารละลายมาตรฐานซัลเฟต เลือกช่วง 10 - 50 mg/L มาหาความสัมพันธ์ความเป็นเส้นตรง พบว่า ที่ความเข้มข้นข้างดังกล่าว สารละลายมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟต ได้ค่า $R^2 \geq 0.9999, 0.9991$ และ 0.9982 ตามลำดับ (รูปที่ 4A - 4C และตารางภาคผนวกที่ 2)



รูปที่ 3 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟต

8.3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ)

จากการวิเคราะห์ SB อย่างเดียว พบว่าไม่มีปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันปนเปื้อน ดังนั้นในการวิเคราะห์หา LOD และ LOQ จึงต้องเติมสารละลายมาตรฐานสารแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันลงไปเล็กน้อย (ตารางภาคผนวกที่ 3) เพื่อให้สามารถหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ได้ และนำค่าที่ได้คำนวณค่า LOD และ LOQ ได้ผลการทดสอบดังนี้

	CaO	MgO	S
SD =	0.1568	0.1586	0.0117
LOD (3SD) =	0.4704	0.4758	0.0351
LOQ (10SD) =	1.5680	1.5860	0.1170

8.4 ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy)

8.4.1 ผลวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแคลเซียมร่วมกับ SB ที่ระดับระดับสูง (SRM 1d, 52.85 %CaO) กลาง (SRM 88b, 29.95 %CaO) และต่ำ (SRM 695, 3.16 %CaO) ระดับละ 10 ซ้ำ (ตารางภาคผนวกที่ 4) พบว่า

ปริมาณแคลเซียมที่วิเคราะห์ได้เฉลี่ย เท่ากับ 52.59, 30.22 และ 3.16 %CaO ตามลำดับ และมี %Mean recovery เท่ากับ 99.51, 100.91 และ 99.92 % ตามลำดับ (ตารางที่ 1) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ

8.4.2 ผลวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแมกนีเซียมร่วมกับ SB ที่ระดับระดับสูง (SRM 88b, 21.03 %MgO) กลาง (เจือจางSRM 88b, 10.64 %MgO) และต่ำ (SRM 695, 2.97%MgO) ระดับละ 10 ซ้ำ (ตารางภาคผนวกที่ 5) พบว่า ปริมาณแมกนีเซียมที่วิเคราะห์ได้เฉลี่ย เท่ากับ 21.04, 10.87 และ 2.97 %MgO ตามลำดับ และมี %Mean recovery เท่ากับ 100.05, 101.17 และ 100.14 % ตามลำดับ (ตารางที่ 1) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ

8.4.3 ผลวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงกำมะถันร่วมกับ SB ที่ระดับระดับสูง (Ammonium sulfate, 24.27 %S), กลาง (BCR 114, 17.79%S) และต่ำ (BCR 032, 0.74%S) ระดับละ 10 ซ้ำ (ตารางภาคผนวกที่ 6) พบว่า ปริมาณกำมะถันที่วิเคราะห์ได้เฉลี่ย เท่ากับ 26.41, 18.87 และ 0.81 %S ตามลำดับ และมี % Mean recovery เท่ากับ 108.84, 106.09 และ 110.14 % ตามลำดับ (ตารางที่ 1) ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์ยอมรับ

ตารางที่ 1 ความถูกต้องของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิง

parameter	ปริมาณแคลเซียมที่ระดับ			ปริมาณแมกนีเซียมที่ระดับ			ปริมาณกำมะถันที่ระดับ		
	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ
Mean	52.59	30.22	3.16	21.04	10.87	2.97	26.41	18.87	0.81
SD	0.62	0.23	0.03	0.33	0.18	0.01	0.42	0.32	0.02
Mean recovery	99.51	100.91	99.92	100.05	101.17	100.14	108.84	106.09	110.14

8.5 ความแม่นยำของการวิเคราะห์ (Precision)

ผลวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงร่วมกับ SB ที่ระดับระดับสูง, กลาง และต่ำ ผลวิเคราะห์ที่ได้นำมาประเมินด้วย Horwitz's equation ซึ่งการวิเคราะห์ความแม่นยำนี้ มีการประเมินอยู่ 2 แบบ คือ ความแม่นยำแบบทวนซ้ำ (Repeatability precision) และ ความแม่นยำแบบทำซ้ำ (Intermediate precision)

8.5.1 ความแม่นยำแบบทวนซ้ำ (Repeatability Precision)

วิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันที่ระดับสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ซ้ำ (ตารางภาคผนวกที่ 4 – 6) โดยบุคคล เวลา และเครื่องมือเดียวกัน โดยนำข้อมูลจากตารางที่ 1 มา คำนวณด้วยสมการ Horwitz's equation แบบทวนซ้ำ เพื่อหาค่า HORRAT ได้ผลดังตารางที่ 2 ซึ่งพบว่า ค่าที่ได้อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คือ HORRAT ≤ 2

ตัวอย่างการคำนวณ Horwitz's equation แบบทวนซ้ำ ของการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในระดับสูง

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{x}) \times 100 \\ &= (0.62/52.59) \times 100 &= 1.17 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (52.59/100) = 0.5259 \\ &= 0.66 \times 2^{(1 - 0.5 \log 0.5259)} &= 1.45 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% \text{ RSD}}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{1.17}{1.45} = \mathbf{0.81}$$

ตารางที่ 2 ค่า HORRAT ของการวิเคราะห์ความแม่นยำแบบทวนซ้ำ

parameter	ความแม่นยำแบบทวนซ้ำ								
	ปริมาณแคลเซียมที่ระดับ			ปริมาณแมกนีเซียมที่ระดับ			ปริมาณกำมะถันที่ระดับ		
	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ
%RSD	1.17	0.76	1.05	1.55	1.62	0.39	1.59	1.71	2.17
Predicted Horwitz RSD	1.45	1.58	2.22	1.67	1.84	2.24	1.61	1.70	2.72
HORRAT	0.81	0.48	0.47	0.93	0.88	0.17	0.99	1.01	0.80
การประเมิน (HORRAT < 2)	ผ่านเกณฑ์ยอมรับ			ผ่านเกณฑ์ยอมรับ			ผ่านเกณฑ์ยอมรับ		

8.5.2 การหาค่าความแม่นยำแบบทำซ้ำ (Intermediate precision)

วิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันที่ระดับสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ซ้ำ โดยบุคคล และเครื่องมือเดียวกัน ในระยะเวลาต่างกัน (ตารางที่ภาคผนวกที่ 7 – 9) นำผลวิเคราะห์ที่ได้แต่ละระดับคำนวณค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) %RSD และคำนวณด้วยสมการ Horwitz's equation แบบทำซ้ำ เพื่อหาค่า HORRAT ได้ผลดังตารางที่ 3 ซึ่งค่าที่ได้อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คือ HORRAT ≤ 2

ตัวอย่างการคำนวณ Horwitz's equation แบบทำซ้ำ ของการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในระดับสูง (ข้อมูลจากตารางที่ 9)

$$\begin{aligned} \% \text{RSD} &= \left(\frac{\text{SD}}{\bar{x}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{0.34}{53.17} \right) \times 100 = 0.64 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 2^{(1 - 0.5 \log C)}, \quad C = \text{concentration ratio} = (53.17/100) = 0.5317 \\ &= 2^{(1 - 0.5 \log 0.5317)} = 2.20 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% \text{ RSD}}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{0.64}{2.20} = \mathbf{0.29}$$

ตารางที่ 3 ค่า HORRAT ของการวิเคราะห์ความแม่นยำแบบทำซ้ำ

parameter	ความแม่นยำแบบทำซ้ำ								
	ปริมาณแคลเซียมที่ระดับ			ปริมาณแมกนีเซียมที่ระดับ			ปริมาณกำมะถันที่ระดับ		
	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ	สูง	กลาง	ต่ำ
Mean	53.17	30.42	3.19	20.98	10.74	3.02	25.87	19.00	0.81
SD	0.34	0.06	0.03	0.26	0.28	0.005	0.58	0.37	0.01
Mean recovery	100.60	101.57	100.75	99.71	100.45	101.79	121.69	106.77	110.18

%RSD	0.64	0.19	1.06	1.26	2.60	0.16	2.26	1.94	1.49
Predicted Horwitz RSD	2.20	2.39	3.36	2.53	2.80	3.39	2.45	2.57	4.13
HORRAT	0.29	0.08	0.31	0.50	0.93	0.05	0.36	0.76	0.92
การประเมิน (HORRAT < 2)	ผ่านเกณฑ์ยอมรับ		ผ่านเกณฑ์ยอมรับ			ผ่านเกณฑ์ยอมรับ			

9. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียมทั้งหมดในปุ๋ยเคมี ดัดแปลงจาก Official methods of analysis of fertilizers (The National Institute of Agro-Environmental Sciences, 1987) และการวิเคราะห์กำมะถันทั้งหมดในปุ๋ยเคมีปฏิบัติตามประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559 ได้ผลการตรวจสอบดังนี้

- 9.1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) ของแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน พบว่า อยู่ในช่วง 0 – 20, 0 – 9 mg/L และ 10 – 80 mgSO₄²⁻/L ลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
- 9.2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสำหรับใช้งาน (Linearity) โดยได้เลือกช่วงความเข้มข้นของแต่ละธาตุ ดังนี้ แคลเซียม 0 – 10 mg/L แมกนีเซียม 0 – 5 mg/L และกำมะถัน 10 – 50 mgSO₄²⁻/L พบว่า ช่วงความเข้มข้นดังกล่าวให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (Correlation of determination, R²) ≥ 0.995 (0.9999, 0.9991 และ 0.9982 ตามลำดับ) ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
- 9.3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) ของแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน คือ 0.4704 %CaO, 0.4758 %MgO และ 0.0351 %S ตามลำดับ
- 9.4 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantification, LOQ) ของแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน คือ 1.5680 %CaO, 1.5860 %MgO และ 0.1170 %S ตามลำดับ
- 9.5 ความถูกต้องของการวิเคราะห์ (Accuracy) ของแต่ละธาตุ
 - 9.51 ปริมาณแคลเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า %Mean recovery เท่ากับ 99.51, 100.91 และ 99.92 % ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
 - 9.52 ปริมาณแมกนีเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ พบว่า ได้ค่า %Mean recovery เท่ากับ 100.05, 101.17 และ 100.14 % ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
 - 9.53 ปริมาณกำมะถันระดับสูง กลาง และต่ำ พบว่า ได้ค่า %Mean recovery เท่ากับ 108.84, 106.09 และ 110.14 % ตามลำดับ สูงกว่าเกณฑ์การยอมรับ ซึ่งห้องปฏิบัติการต้องทำการตรวจสอบสาเหตุและหาวิธีที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์กำมะถันต่อไป
- 9.6 ความแม่นยำของการวิเคราะห์แบบทวนซ้ำ (Repeatability precision) โดยใช้ Horwitz's ratio ในการประเมิน ของแต่ละธาตุ
 - 9.6.1 ปริมาณแคลเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.81, 0.48 และ 0.47 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
 - 9.6.2 ปริมาณแมกนีเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.93, 0.88 และ 0.17 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

- 9.6.3 ปริมาณกำมะถันระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.99, 1.01 และ 0.80 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
- 9.7 ความแม่นยำของการวิเคราะห์ แบบทำซ้ำ (Intermediate precision) โดยใช้ Horwitz's ratio ในการประเมิน ของแต่ละธาตุ
- 9.7.1 ปริมาณแคลเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ เท่ากับ 0.29, 0.08 และ 0.31 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
- 9.7.2 ปริมาณแมกนีเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ เท่ากับ 0.50, 0.93 และ 0.05 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ
- 9.7.3 ปริมาณกำมะถันระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า HORRAT ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ เท่ากับ 0.36, 0.76 และ 0.92 ตามลำดับ ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

10. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. สามารถนำการวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม มาใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 8 ได้
2. การวิเคราะห์กำมะถันทั้งหมดในปุ๋ยเคมี ต้องมีการพัฒนาหรือปรับปรุงให้มีความเหมาะสม
3. ทราบข้อจำกัดในการวิเคราะห์กำมะถันทั้งหมดในปุ๋ยเคมี ด้วยเทคนิคการวัดความชื้น
4. ข้อมูลที่ได้สามารถใช้ประกอบการขอการรับรอง ISO/IEC 17025

11. คำขอบคุณ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิตที่ช่วยในการวิเคราะห์ ทำให้งานทดลองนี้สำเร็จได้

12. เอกสารอ้างอิง

AOAC, 2012b. Appendix F : Guidelines for Standard Method Performance Requirements. 19thEd. AOAC International Inc. Gaithersberg MD.

The National Institute of Agro-Environmental Sciences. 1987. Official Methods of Analysis of Fertilizers. Foundation Norin Kosaikai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 130 p.

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี. 2551. คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 66 หน้า.

กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 2560. ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559.

ไม่ระบุ. 2551. พระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ.2550.

ทิพวรรณ นิ่งน้อย. 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข. 124 หน้า.

อุมาพร สุขม่วง. 2556. การใช้ประโยชน์จากความสัมพันธ์เชิงเส้น. กรมวิทยาศาสตร์บริการ 1 หน้า
(http://blpd.dss.go.th/knowledge_el/knowledge_uma.pdf, 23 สิงหาคม 2556)

13. ภาคผนวก

ตารางภาคผนวกที่ 1 ตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์แคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟต

Parameter	Concentration (mg/L)								
Ca standard	0	4	8	12	16	20			
Abs	0.0000	0.2108	0.4283	0.6273	0.8129	1.0189			
Mg standard	0	1	3	5	7	9			
Abs	0.0001	0.1125	0.3290	0.5204	0.6852	0.8332			
SO ₄ ²⁻ standard	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Abs เฉลี่ย	0.0000	0.0581	0.1630	0.2844	0.4123	0.5360	0.6592	0.8095	0.8989

ตารางภาคผนวกที่ 2 พิสูจน์ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานสารละลายแคลเซียม แมกนีเซียม และซัลเฟต

Parameter	Concentration (mg/L)						R ²
Ca standard	0	2	4	6	8	10	
Abs เฉลี่ย	0.0000	0.1045	0.2103	0.3127	0.4174	0.5164	0.9999
Mg standard	0	1	2	3	4	5	
Abs เฉลี่ย	0.0002	0.1122	0.2235	0.3237	0.4212	0.5218	0.9991
SO ₄ ²⁻ standard		10	20	30	40	50	
Abs เฉลี่ย		0.0588	0.1649	0.2870	0.4063	0.5431	0.9982

ตารางภาคผนวกที่ 3 ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ)

ซ้ำที่	SB + สารละลายมาตรฐานที่เติม					
	SB wt. (g)	% CaO	SB wt. (g)	% MgO	SB wt. (g)	% S
1	0.5002	1.32	0.5002	1.59	0.5003	1.9754
2	0.5118	1.46	0.5118	1.80	0.5085	1.9430
3	0.5021	1.35	0.5021	1.62	0.5005	1.9743
4	0.5169	1.29	0.5169	1.79	0.5083	1.9461
5	0.5162	1.28	0.5162	1.58	0.5033	1.9625
6	0.5015	1.68	0.5015	1.53	0.5032	1.9642
7	0.5097	1.31	0.5097	1.58	0.5023	1.9692
8	0.5198	1.27	0.5198	2.00	0.5056	1.9543
9	0.5135	1.33	0.5135	1.78	0.5019	1.9701

10	0.5012	1.66	0.5012	1.50	0.5054	1.9726
SD		0.1568		0.1586		0.0117
LOD (3SD)		0.4704		0.4758		0.0351
LOQ (10SD)		1.5680		1.5860		0.1170

ตารางภาคผนวกที่ 4 ความถูกต้องและความแม่นยำแบบทวนซ้ำ ของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแคลเซียม

ซ้ำที่	ปริมาณแคลเซียมในวัสดุอ้างอิง											
	ระดับสูง (52.85 %CaO)				ระดับกลาง (29.95 %CaO)				ระดับต่ำ (3.16 %CaO)			
	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recovery (%)
1	0.0636	0.5035	53.33	100.90	0.1143	0.5030	30.28	101.09	0.4351	0.5012	3.16	100.02
2	0.0629	0.5018	53.71	101.63	0.1138	0.5015	30.19	100.79	0.4368	0.5039	3.15	99.57
3	0.0624	0.5015	52.86	100.02	0.1147	0.5042	30.46	101.71	0.4334	0.5018	3.15	99.74
4	0.0610	0.5023	52.78	99.87	0.1146	0.5034	30.04	100.31	0.4318	0.5055	3.14	99.28
5	0.0634	0.5022	52.79	99.89	0.1144	0.5029	30.45	101.67	0.4245	0.5075	3.10	98.10
6	0.0640	0.5020	52.28	98.93	0.1139	0.5023	30.27	101.05	0.4239	0.5052	3.13	98.87
7	0.0637	0.5014	51.88	98.17	0.1142	0.5018	29.74	99.30	0.4298	0.5055	3.20	101.08
8	0.0616	0.5039	52.38	99.11	0.1139	0.5041	30.51	101.87	0.4286	0.5072	3.20	101.26
9	0.0620	0.5041	51.88	98.17	0.1138	0.5037	30.13	100.59	0.4285	0.5029	3.20	101.22
10	0.0631	0.5036	52.01	98.41	0.1146	0.5017	30.16	100.70	0.4398	0.5010	3.16	100.02
เฉลี่ย			52.59	99.51			30.22	100.91			3.16	99.92
SD			0.62	1.17			0.23	0.77			0.03	1.05
%RSD			1.17	1.17			0.76	0.76			1.05	1.05
Predicted Horwitz RSD			1.45				1.58				2.22	
HORRAT			0.81				0.48				0.47	
การประเมิน (HORRAT < 2)			✓				✓				✓	

ตารางภาคผนวกที่ 5 ความถูกต้องและความแม่นยำแบบทวนซ้ำ ของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแมกนีเซียม

ซ้ำที่	ปริมาณแมกนีเซียมในวัสดุอ้างอิง											
	ระดับสูง (21.03 %MgO)				ระดับกลาง (10.64 %MgO)				ระดับต่ำ (2.97 %MgO)			
	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)
1	0.1141	0.5102	21.27	101.12	0.2076	0.5026	10.95	101.23	0.4255	0.5077	2.99	100.73
2	0.1139	0.508	21.27	101.13	0.2062	0.5041	10.80	101.69	0.4258	0.5097	2.98	100.34
3	0.1141	0.5022	20.66	98.26	0.2180	0.5092	11.19	100.48	0.4252	0.509	2.96	99.56
4	0.1133	0.5069	20.79	98.85	0.2107	0.5093	11.02	101.65	0.4253	0.5027	2.97	100.13
5	0.1126	0.5006	20.99	99.81	0.2106	0.5056	10.55	101.60	0.4255	0.5022	2.97	99.95

6	0.1135	0.5108	21.33	101.42	0.2037	0.5058	10.80	101.16	0.4256	0.5009	2.99	100.78
7	0.1137	0.5087	20.68	98.32	0.2061	0.5023	10.83	100.80	0.4253	0.5027	2.97	99.93
8	0.1136	0.502	21.43	101.88	0.2063	0.5084	10.73	100.32	0.4252	0.5009	2.97	100.15
9	0.1137	0.5085	21.38	101.65	0.2064	0.5053	10.85	101.52	0.4251	0.5057	2.97	99.98
10	0.1142	0.5087	20.63	98.10	0.2206	0.5034	10.99	101.25	0.4257	0.5048	2.96	99.83
เฉลี่ย			21.04	100.05			10.87	101.17			2.97	100.14
SD			0.33	1.55			0.18	0.49			0.01	0.39
%RSD			1.55	1.55			1.62	0.49			0.39	0.39
Predicted Horwitz RSD			1.67				1.84				2.24	
HORRAT			0.93				0.88				0.17	
การประเมิน (HORRAT < 2)			✓				✓				✓	

ตารางภาคผนวกที่ 6 ความถูกต้องและความแม่นยำแบบทวนซ้ำ ของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงกำมะถัน

ซ้ำที่	ปริมาณกำมะถันในวัสดุอ้างอิง											
	ระดับสูง (24.27 %S)				ระดับกลาง (17.79 %S)				ระดับต่ำ (0.74 %S)			
	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recovery (%)
1	0.1336	0.5008	26.68	109.97	0.1867	0.5089	19.34	108.69	1.8246	0.5079	0.82	110.86
2	0.1358	0.5198	26.37	108.66	0.1854	0.5192	18.50	103.98	1.8315	0.5033	0.83	112.87
3	0.1315	0.5089	27.05	111.47	0.1860	0.5203	18.76	105.43	1.8261	0.5032	0.81	109.95
4	0.1398	0.5073	25.59	105.45	0.1876	0.5395	19.05	107.06	1.8342	0.5017	0.80	108.79
5	0.1377	0.5141	26.07	107.45	0.1822	0.5126	18.42	103.52	1.8332	0.5010	0.78	105.42
6	0.1335	0.5012	26.65	109.83	0.1822	0.5035	18.99	106.73	1.8250	0.5025	0.82	111.50
7	0.1338	0.5055	26.78	110.35	0.1831	0.5209	18.46	103.76	1.8354	0.5046	0.83	112.22
8	0.1342	0.5103	26.47	109.09	0.1808	0.5173	19.18	107.79	1.8304	0.5024	0.83	112.70
9	0.1369	0.5120	26.07	107.42	0.1818	0.5192	18.95	106.52	1.8268	0.5007	0.81	109.49
10	0.1346	0.5188	26.38	108.72	0.1846	0.5022	19.11	107.40	1.8283	0.5062	0.79	107.66
เฉลี่ย			26.41	108.84			18.87	106.09			0.81	110.14
SD			0.42	1.7312			0.32	1.8186			0.02	2.3897
%RSD			1.59	1.59			1.71	1.7143			2.17	2.17
Predicted Horwitz RSD			1.61				1.70				2.72	
HORRAT			0.99				1.01				0.80	
การประเมิน (HORRAT < 2)			✓				✓				✓	

ตารางภาคผนวกที่ 7 ผลวิเคราะห์ความแม่นยำแบบทำซ้ำของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแคลเซียม

วันที่	ปริมาณแคลเซียมในวัสดุอ้างอิง		
	ระดับสูง (52.85 %CaO)	ระดับกลาง (29.95 %CaO)	ระดับต่ำ (3.16 %CaO)

	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recover ry (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recover ry (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	CaO (%)	Recover ry (%)
1	0.0636	0.5035	52.87	100.04	0.1143	0.5030	30.51	101.85	0.4351	0.5012	3.18	100.48
2	0.0629	0.5018	53.46	101.16	0.1138	0.5015	30.35	101.34	0.4368	0.5039	3.12	98.56
3	0.0624	0.5015	53.57	101.36	0.1147	0.5042	30.39	101.46	0.4334	0.5018	3.20	101.07
4	0.0610	0.5023	53.09	100.46	0.1146	0.5034	30.36	101.35	0.4318	0.5055	3.22	101.86
5	0.0634	0.5022	52.63	99.58	0.1144	0.5029	30.43	101.60	0.4245	0.5075	3.22	101.84
6	0.0640	0.5020	52.77	99.85	0.1139	0.5023	30.47	101.75	0.4239	0.5052	3.21	101.56
7	0.0637	0.5014	53.58	101.39	0.1142	0.5018	30.48	101.76	0.4298	0.5055	3.15	99.55
8	0.0616	0.5039	53.44	101.11	0.1139	0.5041	30.35	101.34	0.4286	0.5072	3.20	101.07
9	0.0620	0.5041	53.08	100.44	0.1138	0.5037	30.46	101.70	0.4285	0.5029	3.16	99.85
10	0.0631	0.5036	53.18	100.63	0.1146	0.5017	30.42	101.56	0.4398	0.5010	3.21	101.61
เฉลี่ย			53.17	100.60			30.42	101.57			3.19	100.75
SD			0.34	0.64			0.06	0.19			0.03	1.11
%RSD			0.64	0.64			0.19	0.19			1.06	1.10
Predicted Horwitz RSD			2.20				2.39				3.36	
HORRAT			0.29				0.08				0.05	
การประเมิน (HORRAT < 2)			✓				✓				✓	

ตารางภาคผนวกที่ 8 ผลวิเคราะห์ความแม่นยำแบบทำซ้ำของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงแมกนีเซียม

วันที่	ปริมาณแมกนีเซียมในวัสดุอ้างอิง											
	ระดับสูง (21.03 %MgO)				ระดับกลาง (10.64 %MgO)				ระดับต่ำ (2.97 %MgO)			
	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	MgO (%)	Recovery (%)
1	0.1141	0.5102	20.90	99.20	0.2076	0.5026	11.02	101.80	0.4255	0.5077	3.02	101.77
2	0.1139	0.508	21.17	100.65	0.2062	0.5041	10.78	101.01	0.4258	0.5097	3.01	101.37
3	0.1141	0.5022	21.43	101.89	0.2180	0.5092	11.21	100.95	0.4252	0.509	3.02	101.82
4	0.1133	0.5069	20.67	98.26	0.2107	0.5093	10.81	100.05	0.4253	0.5027	3.02	101.89
5	0.1126	0.5006	20.88	99.26	0.2106	0.5056	10.41	100.22	0.4255	0.5022	3.03	101.93
6	0.1135	0.5108	20.82	98.98	0.2037	0.5058	10.32	99.35	0.4256	0.5009	3.02	101.90
7	0.1137	0.5087	20.97	99.71	0.2061	0.5023	10.50	100.46	0.4253	0.5027	3.02	101.84
8	0.1136	0.502	20.88	99.29	0.2063	0.5084	10.63	99.94	0.4252	0.5009	3.02	101.90
9	0.1137	0.5085	21.36	101.57	0.2064	0.5053	10.73	100.66	0.4251	0.5057	3.02	101.69
10	0.1142	0.5087	20.67	98.30	0.2206	0.5034	10.94	100.09	0.4257	0.5048	3.02	101.80
เฉลี่ย			20.98	99.71			10.74	100.45			3.02	101.79
SD			0.26	1.26			0.28	0.69			0.005	0.16
%RSD			1.26	1.27			2.60	0.68			0.16	0.16
Predicted Horwitz RSD			2.53				2.80				3.39	

HORRAT	0.50	0.93	0.05
การประเมิน (HORRAT < 2)	✓	✓	✓

ตารางภาคผนวกที่ 9 ผลวิเคราะห์ความแม่นยำแบบทำซ้ำของการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงกำมะถัน

วันที่	ปริมาณกำมะถันในวัสดุอ้างอิง											
	ระดับสูง (24.27 %)				ระดับกลาง (17.79 %)				ระดับต่ำ (0.74 %)			
	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recove ry (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recove ry (%)	CRM wt. (g)	SB wt. (g)	S (%)	Recove ry (%)
1	0.1336	0.5008	25.44	119.65	0.1867	0.5089	18.92	106.35	1.8246	0.5079	0.83	112.69
2	0.1358	0.5198	25.53	120.06	0.1854	0.5192	18.98	106.67	1.8315	0.5033	0.80	108.94
3	0.1315	0.5089	25.43	119.61	0.1860	0.5203	18.67	104.92	1.8261	0.5032	0.81	110.38
4	0.1398	0.5073	27.13	127.59	0.1876	0.5395	18.87	106.06	1.8342	0.5017	0.81	109.25
5	0.1377	0.5141	26.25	123.48	0.1822	0.5126	19.05	107.08	1.8332	0.5010	0.83	112.14
6	0.1335	0.5012	26.23	123.39	0.1822	0.5035	19.08	107.24	1.8250	0.5025	0.79	107.42
7	0.1338	0.5055	25.87	121.69	0.1831	0.5209	18.69	105.05	1.8354	0.5046	0.80	108.56
8	0.1342	0.5103	25.74	121.06	0.1808	0.5173	19.86	111.63	1.8304	0.5024	0.82	110.60
9	0.1369	0.5120	26.05	122.52	0.1818	0.5192	19.27	108.29	1.8268	0.5007	0.82	111.35
10	0.1346	0.5188	25.05	117.84	0.1846	0.5022	18.58	104.46	1.8283	0.5062	0.81	110.51
เฉลี่ย			25.87	121.69			19.00	106.77			0.81	110.18
SD			0.58	2.75			0.37	2.07			0.01	1.65
%RSD			2.26	2.26			1.94	1.94			1.49	1.49
Predicted Horwitz RSD			2.45				2.57				4.13	
HORRAT			0.36				0.76				0.92	
การประเมิน (HORRAT < 2)			✓				✓				✓	