

รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองที่สิ้นสุด ปีงบประมาณ 2557

ชุดโครงการวิจัย	วิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
โครงการวิจัย	การพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืชและปัจจัยการผลิตทางการเกษตร
กิจกรรม	พัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ย พืช ดิน น้ำ สารอินทรีย์ สารควบคุมการเจริญเติบโตพืช สารสกัดและวัตถุอันตรายทางการเกษตร
กิจกรรมย่อย	พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ปุ๋ย
ชื่อการทดลอง(ภาษาไทย)	พัฒนาคุณภาพการวิเคราะห์การจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในของปุ๋ยอินทรีย์
ชื่อการทดลอง(ภาษาอังกฤษ)	Development Quality of Analysis Reference Material of Organic Fertilizer

คณะผู้ดำเนินงาน

หัวหน้าโครงการวิจัย	นางจิตติมา ยถาภูธานนท์	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
หัวหน้าการทดลอง	นางสงกรานต์ มะลิสอน	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
ผู้ร่วมงาน	นางสาววรรณรัตน์ ชูติบุตร	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
	นางทองจันทร์ พิมพ์เพชร	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
	นางสาวชฎาพร คงนาม	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
	นางสาวศุภากร ดวนใหญ่	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
	นางรัตนารณณ์ คชวงศ์	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.
	นางสาวอาธิยา ปุ่นประโคน	สังกัด	กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี	สพฉ.

บทคัดย่อ

การจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในของปุ๋ยอินทรีย์ โดยการเตรียมตัวอย่างของปุ๋ยอินทรีย์ 3 ชนิด ได้ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง 250 ขวด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด 220 ขวด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด 280 ขวด นำไปทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันโดยการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ประเมินค่าความแปรปรวนของข้อมูล (F-test) พบว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด และชนิดอัดเม็ด มีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยค่า F_{ratio} มีค่าน้อยกว่า $F_{critical}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % มีค่ากำหนด (Assigned value) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง $TN=1.70 \pm 0.06\%$ $T-P_2O_5=5.08 \pm 0.16\%$ $T-K_2O=3.28 \pm 0.11\%$ $OM=30.58 \pm 0.73\%$ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด $TN=2.03 \pm 0.07\%$ $T-P_2O_5=3.32 \pm 0.11\%$ $T-K_2O=1.80 \pm 0.07\%$ $OM=22.45 \pm 0.56\%$ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด $TN=2.46 \pm 0.09\%$ $T-P_2O_5=5.71 \pm 0.18\%$ $T-K_2O=2.88 \pm 0.10\%$ $OM=47.58 \pm 1.06\%$ ซึ่งผ่านการทดสอบร่วมกับ CRM และอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

จากการทดสอบความเสถียรของตัวอย่างโดยการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ นำผลมาวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดสอบเอฟ จากตาราง Regression และสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาวได้จากความไม่แน่นอนที่เกิดจากความชันคูณกับระยะเวลาของตัวอย่างอ้างอิงซึ่งสามารถนำมาใช้กำหนดเป็นค่าบวกกลับได้ พบว่า ค่า F_{ratio} มีค่าน้อยกว่า $F_{critical}$ แสดงว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด ชนิดอัดเม็ด มีความเสถียรที่ระยะเวลา 39 เดือน 30 เดือน 15 เดือน ตามลำดับ จากงานวิจัยนี้ทำให้กลุ่มงานวิจัยตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ได้ตัวอย่างปุ๋ยอ้างอิงภายในสำหรับนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์ปุ๋ยอินทรีย์ในงานประจำ เพิ่มความเชื่อมั่นรายงานผลการวิเคราะห์ว่ามีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ

Abstract

The preparation of reference material of 3 types organic fertilizer were include powder organic fertilizer 250 bottle, granular organic fertilizer 220 bottle and pellet organic fertilizer 280 bottles, analyzed of total nitrogen, total phosphorus, total potassium and organic matter. Test the homogeneity by estimation of variance (F-test) showed that the F_{ratio} is less than the $F_{critical}$ at a confidence level of 95% for powder organic fertilizer, granular organic fertilizer and pellet organic fertilizer. The assigned value of powder organic fertilizer as $TN=1.70 \pm 0.06\%$ $T-P_2O_5=5.08 \pm 0.16\%$ $T-K_2O=3.28 \pm 0.11\%$ $OM=30.58 \pm 0.73\%$ granular organic fertilizer as $TN=2.03 \pm 0.07\%$ $T-P_2O_5 = 3.32 \pm 0.11\%$ $T-K_2O=1.80 \pm 0.07\%$ $OM=22.45 \pm 0.56\%$ pellet organic fertilizer as $TN=2.46 \pm 0.09\%$ $T-P_2O_5=5.71 \pm 0.18\%$ $T-K_2O=2.88 \pm 0.10\%$ $OM=47.58 \pm 1.06\%$ and acceptable range of CRM.

The stability testing of samples by analyzed total nitrogen, total phosphorus, total potassium and organic matter then estimation of variance from Regression table, have found that the F_{ratio} is less than $F_{critical}$ for powder organic fertilizer, granular organic fertilizer and pellet organic fertilizer in 39 months 30 months and 15 months, calculate the uncertainty of the long term stability. Agricultural Chemistry Group have the reference material for quality control in routine from this research and increase confidence in report that are accurate.

คำนำ

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุอาหารในปุ๋ยมิบบทบาทสำคัญในการควบคุมคุณภาพของปุ๋ยที่ผลิต หรือนำเข้า เพื่อให้เกษตรกรได้ใช้ปุ๋ยที่มีคุณภาพ ดังนั้นขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ตลอดจนรายงานผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ ของห้องปฏิบัติการจึงมีความสำคัญอย่างมาก

การควบคุมคุณภาพ (Quality control) เป็นระบบของการวิเคราะห์ ที่ทำให้เกิดความเชื่อมั่นในผลการวิเคราะห์ว่ามีความถูกต้อง แม่นยำ และเป็นไปตามวิธีที่กำหนด ซึ่งแบ่งเป็นการควบคุมคุณภาพภายใน เช่น การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ไม่มีสิ่งที่น่าสนใจ (Blank) การวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM) การใช้ตัวอย่างควบคุมภายใน (QC sample) และการควบคุมคุณภาพภายนอก เช่น การเข้าร่วมโปรแกรมทดสอบความชำนาญ เป็นต้น ขบวนการควบคุมคุณภาพต้องครอบคลุมทุกขั้นตอนการวิเคราะห์ และตัวอย่างที่ใช้ในการควบคุมคุณภาพ จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน มีความเสถียร มีตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ทำอยู่ประจำ (ดุษฎี, 2550) และมีข้อกำหนดทางด้านวิชาการประการหนึ่งของ ISO/IEC 17025-2548 ข้อ 5.6.3.2 กล่าวถึงวัสดุอ้างอิงไว้ว่า “วัสดุอ้างอิง (ถ้าเป็นไปได้) ต้องสามารถสอบย้อนกลับไปยังหน่วย SI ของการวัดหรือไปยังวัสดุอ้างอิงรับรอง วัสดุอ้างอิงภายในต้องได้รับการตรวจสอบจนถึงเท่าที่ทำได้ในเชิงวิชาการและคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ”

กลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ได้จัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในของปุ๋ยเคมีแล้วจำนวน 11 สูตร เพื่อใช้ในการควบคุมคุณภาพภายในสำหรับการวิเคราะห์ปุ๋ยเคมีของห้องปฏิบัติการส่วนกลาง ส่วนภูมิภาค และภาคเอกชนที่เกี่ยวข้อง แต่เนื่องจากยังไม่มีมีการจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในสำหรับปุ๋ยอินทรีย์

ประกอบกับวัสดุอ้างอิงรับรองของปุ๋ยอินทรีย์มีผู้ผลิตจำนวนน้อยและราคาค่อนข้างแพง งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาและพัฒนาวิธีการจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในเพื่อนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์ปุ๋ยอินทรีย์ในงานประจำ โดยจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายใน ตาม ISO Guide 35 ซึ่งตัวอย่างที่เตรียมจะต้องผสมเข้ากันเป็นอย่างดี มีการศึกษาความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง (Homogeneity) โดยการทดสอบความแปรปรวนของตัวอย่าง (One way Analysis of variance) ค่ากำหนดของตัวอย่าง (Assigned value) โดยการคำนวณค่าเฉลี่ย และการทดสอบความเสถียรของตัวอย่าง (Stability) โดยการวิเคราะห์การถดถอยอย่างง่าย ซึ่งมีตัวแปร Y เป็นค่าหรือผลของการทดสอบ และมีตัวแปรอิสระ X เป็นระยะเวลาในการเก็บ ถ้าความชันของเส้นถดถอยไม่เป็นศูนย์แสดงว่าตัวอย่างไม่มีความเสถียร สามารถคำนวณความไม่แน่นอนจากความเสถียรและคำนวณวันหมดอายุของวัสดุอ้างอิงได้ หรืออาจจะใช้การทดสอบแบบเอฟได้โดยการสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนเมื่อค่าเอฟที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่าเอฟที่เปิดจากตารางที่อิงค่าความเป็นอิสระเท่ากับ 1 และ n-2 และระดับนัยสำคัญเท่ากับ α แสดงว่าตัวอย่างมีความเสถียร หรือกรณีใช้ตาราง Regression เมื่อพิจารณา Significance F มีค่ามากกว่าระดับนัยสำคัญ 0.05 แสดงว่าไม่มีสมการถดถอยในสมการ ความชันเป็นศูนย์ ตัวอย่างมีความเสถียร (กรมวิทยาศาสตร์บริการ ; 2557)

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. เครื่อง Spectrophotometer
2. เครื่อง Flame photometer
3. อุปกรณ์การย่อยและกลั่นไนโตรเจน (Macro Kjeldahl Digestion Apparatus and Distillation Apparatus)
4. บิวเรต
5. เตาระเหยไฟฟ้า
6. เครื่องชั่งอย่างละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
7. เครื่องแก้ว และวัสดุอื่นๆ สำหรับวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ

8. ขวดพลาสติกสำหรับเก็บตัวอย่าง

สารเคมี

1. วัสดุอ้างอิงรับรอง ของ NIST หมายเลข 200b
2. วัสดุอ้างอิงรับรอง ของ NIST หมายเลข 194
3. สารเคมี สำหรับวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ

วิธีการ

1. การเตรียมตัวอย่าง
 - 1.1 จัดหาตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ 3 ชนิด ได้แก่ ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด และชนิดอัดเม็ด เพื่อใช้เป็นตัวอย่างอ้างอิงภายใน
 - 1.2 นำตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ทั้งหมดบดให้ละเอียดด้วยเครื่องบดตัวอย่างปุ๋ย และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 40 เมช
 - 1.3 แบ่งตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ที่ได้ใส่ขวดบรรจุตัวอย่าง กำหนดหมายเลขแต่ละขวด
 - 1.4 เก็บตัวอย่างที่จัดเตรียมในห้องที่สะอาด ควบคุมความชื้น ปลอดภัยจากสิ่งรบกวนและแสงแดด
2. การวิเคราะห์เพื่อทดสอบความปั่นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์
 - 2.1 สุ่มตัวอย่างมา 12 ขวด แต่ละขวดแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้ตัวอย่างทั้งหมด 24 ส่วน
 - 2.2 วิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (Total Nitrogen ;TN) ฟอสฟอรัสทั้งหมด (Total Phosphorus ; TP₂O₅) โพแทสเซียมทั้งหมด (Total Potassium ; TK₂O) และอินทรีย์วัตถุ (Organic Matter ; OM) ตามวิธีวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย โดยทำการวิเคราะห์ทั้ง 24 ส่วน ควบคู่กับการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material ; CRM)
 - 2.3 นำผลที่ได้มาหาความแปรปรวน โดยใช้สถิติ Analysis of variance แบบทางเดียว (ดังแสดงตามตารางผนวกที่ 1) เปรียบเทียบผลที่คำนวณได้กับตาราง F-test โดย $F_{ratio} \leq F_{critical}$ ที่ระดับนัยสำคัญ $\alpha = 0.05$
3. การหาค่ากำหนด (Assigned value)
 - 3.1 คำนวณหาค่าเฉลี่ยและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเพื่อหาค่ากำหนด (Assigned value) ดังนี้

$$\text{Assigned value} = (\sum Xi) / n$$

$$Xi = \text{ค่าเฉลี่ยของตัวอย่างแต่ละตัว}$$

$$n = \text{จำนวนตัวอย่างทั้งหมด}$$

- 3.2 คำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย (Target standard deviation ; σ) ดังนี้

$$\text{Target Standard Deviation } (\sigma)$$

$$\text{RSDp (Horwitz predicted)} = 2^{1 - 0.5 \log c}$$

$$\text{Target SD} = (\text{RSDp} \times \text{Mean}) / 100$$

$$C = \text{Concentration} : 1 \text{ g} / 100 \text{ g}, C = 0.01$$

4. การวิเคราะห์เพื่อทดสอบความเสถียร (Stability) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์

4.1 สุ่มตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ที่เก็บไว้มา 2 ชุด แต่ละชุดแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้ตัวอย่างทั้งหมด 4 ส่วน

4.2 วิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ตามวิธีวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย โดยทำการวิเคราะห์ทั้ง 4 ส่วน ควบคู่กับวัสดุอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material ; CRM)

4.3 คำนวณหาค่าเฉลี่ยและวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดสอบแบบเอฟ จากตาราง Regression โดย $F_{ratio} \leq F_{critical}$ ที่องศาความเป็นอิสระ 1 และ n-2 ระดับนัยสำคัญ $\alpha = 0.05$ (ดังแสดงตามตารางผนวกที่ 2)

4.4 คำนวณค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาว (uncertainty contribution due to long term stability ; u_{lts})

$$u_{lts} = s_b t$$

โดยที่ s_b คือ ค่าความไม่แน่นอนที่เกิดจากความชัน

t คือ ระยะเวลา (เดือน)

ระยะเวลาและสถานที่ดำเนินการ

ระยะเวลา	1 ตุลาคม 2554 - 30 กันยายน 2557
สถานที่ดำเนินการ	กลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

จากการเตรียมตัวอย่างเพื่อจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในของปุ๋ยอินทรีย์ 3 ลักษณะ พบว่า ได้ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง 250 ชุด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด 220 ชุด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด 280 ชุด

1. การทดสอบความปั่นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด และชนิดอัดเม็ด พบว่า ค่า F-ratio มีค่าน้อยกว่า F-critical ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % แสดงว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์มีความเป็นเนื้อเดียวกันทุกรายการวิเคราะห์ แสดงตามตารางที่ 1-3

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบความปั่นเนื้อเดียวกัน ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง

ขวดที่	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
1	1.64	5.05	3.26	30.64
2	1.66	5.10	3.26	30.53
3	1.69	5.05	3.30	30.28
4	1.78	5.05	3.28	31.53
5	1.61	5.05	3.31	30.28
6	1.71	5.10	3.32	30.81
7	1.74	5.10	3.30	31.36
8	1.70	5.10	3.31	29.86
9	1.69	5.05	3.27	30.32
10	1.70	5.10	3.26	30.67
11	1.71	5.15	3.24	30.27
12	1.79	5.10	3.28	30.50
F _{ratio}	1.04	0.85	1.28	2.31
F _{critical}	2.72	2.72	2.72	2.72
ความเป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ 2 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด

ขวดที่	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
1	2.07	3.43	1.80	22.50
2	2.07	3.29	1.81	22.61
3	1.63	3.42	1.80	22.49
4	2.17	3.30	1.81	22.58
5	2.20	3.31	1.79	22.26
6	1.56	3.28	1.79	22.41
7	2.21	3.29	1.82	22.45
8	2.09	3.37	1.80	22.32
9	2.38	3.25	1.80	22.58
10	1.97	3.29	1.82	22.42
11	2.09	3.19	1.80	22.25

12	1.96	3.41	1.81	22.50
F_{ratio}	1.61	0.98	0.48	0.85
$F_{critical}$	2.72	2.72	2.72	2.72
ความเป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด

ชนิดที่	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
1	2.41	5.74	2.88	47.94
2	2.49	5.73	2.87	47.78
3	2.45	5.72	2.88	47.98
4	2.45	5.73	2.87	49.42
5	2.48	5.75	2.89	47.65
6	2.57	5.70	2.93	47.59
7	2.50	5.51	2.92	46.90
8	2.45	5.71	2.86	46.38
9	2.42	5.72	2.90	48.80
10	2.43	5.73	2.87	46.10
11	2.45	5.76	2.90	47.07
12	2.47	5.70	2.87	47.34
F_{ratio}	0.46	0.74	0.45	0.87
$F_{critical}$	2.72	2.72	2.72	2.72
ความเป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน	เป็นเนื้อเดียวกัน

2. การหาค่า Assigned value และ Target standard deviation (σ)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด และชนิดอัดเม็ด พบว่า มีค่า Assigned value และ Target standard deviation (σ) ดังแสดงตามตารางที่ 4-6

ตารางที่ 4 แสดงค่า Assigned values และ Target standard deviations (σ) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง

รายการวิเคราะห์	Assigned Values			Target Standard Deviations	
	จำนวนตัวอย่าง	Mean	SD	Derived from	σ

ไนโตรเจนทั้งหมด	24	1.70	0.07	Horwitz	0.06
ฟอสฟอรัสทั้งหมด	24	5.08	0.05	Horwitz	0.16
โพแทสเซียมทั้งหมด	24	3.28	0.03	Horwitz	0.11
อินทรีย์วัตถุ	24	30.58	0.56	Horwitz	0.73

ตารางที่ 5 แสดงค่า Assigned values และ Target standard deviations (σ) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดป่นเม็ด

รายการวิเคราะห์	Assigned Values			Target Standard Deviations	
	จำนวนตัวอย่าง	Mean	SD	Derived from	σ
ไนโตรเจนทั้งหมด	24	2.03	0.30	Horwitz	0.07
ฟอสฟอรัสทั้งหมด	24	3.32	0.11	Horwitz	0.11
โพแทสเซียมทั้งหมด	24	1.80	0.02	Horwitz	0.07
อินทรีย์วัตถุ	24	22.45	0.18	Horwitz	0.56

ตารางที่ 6 แสดงค่า Assigned values และ Target standard deviations (σ) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด

รายการวิเคราะห์	Assigned Values			Target Standard Deviations	
	จำนวนตัวอย่าง	Mean	SD	Derived from	σ
ไนโตรเจนทั้งหมด	24	2.46	0.08	Horwitz	0.09
ฟอสฟอรัสทั้งหมด	24	5.71	0.10	Horwitz	0.18
โพแทสเซียมทั้งหมด	24	2.88	0.04	Horwitz	0.10
อินทรีย์วัตถุ	24	47.58	1.37	Horwitz	1.06

3. การทดสอบความเสถียร (stability)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดป่นเม็ด และชนิดอัดเม็ด ที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า ค่า F-ratio มีค่าน้อยกว่า

$F_{critical}$ แสดงว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด มีความเสถียร ที่ระยะเวลา 42 เดือน 30 เดือน และ 15 เดือน ตามลำดับ โดยมีค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาว (uncertainty contribution due to long term stability ; u_{lts}) ดังแสดงตามตารางที่ 7-9

ตารางที่ 7 แสดงผลการทดสอบความเสถียร และค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาว ของ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง

ระยะเวลา (เดือน)	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
0	1.72	5.10	3.30	30.61
3	2.40	4.87	3.54	31.30
6	1.73	5.19	3.36	31.61
9	1.53	5.15	3.34	30.90
12	1.68	5.00	3.18	30.00
15	1.82	4.97	3.24	30.23
21	1.70	5.12	3.29	28.84
27	1.75	5.08	3.31	28.83
33	1.80	5.10	3.26	28.73
39	1.65	5.08	3.26	30.58
F_{ratio}	0.93	0.16	2.69	4.87
$F_{critical}$	5.32	5.32	5.32	5.32
ความเสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร
u_{lts}	0.24	0.10	0.09	0.91

ตารางที่ 5 แสดงผลการทดสอบความเสถียร และค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาว ของ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดป่นเม็ด

ระยะเวลา (เดือน)	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
0	2.07	3.36	1.80	22.55
3	1.68	3.25	1.72	22.11
6	1.63	3.13	1.73	22.49
9	1.65	3.12	1.74	22.69
12	1.73	3.18	1.77	22.39
18	1.57	3.19	1.77	22.28
24	1.67	3.18	1.75	22.53
30	2.07	3.36	1.80	22.55
F _{ratio}	0.02	0.003	0.83	0.30
F _{critical}	5.99	5.99	5.99	5.99
ความเสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร
U _{ts}	0.24	0.11	0.03	0.21

ตารางที่ 6 แสดงผลการทดสอบความเสถียร และค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาว ของ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด

ระยะเวลา (เดือน)	ผลการวิเคราะห์ (%)			
	TN	TP ₂ O ₅	TK ₂ O	OM
0	2.71	5.73	2.88	47.86
3	2.46	5.72	2.91	47.62
6	2.46	5.73	2.88	47.21
9	2.65	5.76	2.82	48.23
15	2.52	5.65	2.84	47.80
F _{ratio}	0.05	0.84	3.54	0.14
F _{critical}	10.13	10.13	10.13	10.13
ความเสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร	เสถียร
U _{ts}	0.17	0.05	0.04	0.53

สรุปผลการดำเนินงานและคำแนะนำ

การจัดทำตัวอย่างอ้างอิงภายในของปุ๋ยอินทรีย์ โดยการเตรียมตัวอย่างของปุ๋ยอินทรีย์ 3 ชนิด ได้ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง 250 ขวด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด 220 ขวด ปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด 280 ขวด นำไปทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันโดยการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ประเมินค่าความแปรปรวนของข้อมูล (F-test) พบว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด และชนิดอัดเม็ด มีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยค่า F_{ratio} มีค่าน้อยกว่า $F_{critical}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % มีค่ากำหนด (Assigned value) ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง $TN=1.70 \pm 0.06\%$ $T-P_2O_5=5.08 \pm 0.16\%$ $T-K_2O=3.28 \pm 0.11\%$ $OM=30.58 \pm 0.73\%$ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดปั้นเม็ด $TN=2.03 \pm 0.07\%$ $T-P_2O_5=3.32 \pm 0.11\%$ $T-K_2O=1.80 \pm 0.07\%$ $OM=22.45 \pm 0.56\%$ ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดอัดเม็ด $TN=2.46 \pm 0.09\%$ $T-P_2O_5=5.71 \pm 0.18\%$ $T-K_2O=2.88 \pm 0.10\%$ $OM=47.58 \pm 1.06\%$ ซึ่งผ่านการทดสอบร่วมกับ CRM และอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

จากการทดสอบความเสถียรของตัวอย่างโดยการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ ของตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ นำผลมาวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดสอบเอฟ จากตาราง Regression และสามารถประมาณค่าความไม่แน่นอนของการหาค่าความเสถียรในระยะยาวได้จากความไม่แน่นอนที่เกิดจากความชันคูณกับระยะเวลาของตัวอย่างอ้างอิงซึ่งสามารถนำมาใช้กำหนดเป็นค่าบวกได้ พบว่า ค่า F_{ratio} มีค่าน้อยกว่า $F_{critical}$ แสดงว่าตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์ชนิดผง ชนิดปั้นเม็ด ชนิดอัดเม็ด มีความเสถียรที่ระยะเวลา 39 เดือน 30 เดือน 15 เดือน ตามลำดับ

การนำไปใช้ประโยชน์

1. ได้ตัวอย่างปุ๋ยอ้างอิงภายใน เพื่อใช้ควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์ของปุ๋ยอินทรีย์ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ฟอสฟอรัสทั้งหมด โพแทสเซียมทั้งหมด และอินทรีย์วัตถุ
2. สามารถแจกจ่ายตัวอย่างอ้างอิงภายในให้กับห้องปฏิบัติการส่วนภูมิภาคใช้ในการควบคุมคุณภาพ เพื่อให้การวิเคราะห์เป็นมาตรฐานเดียวกัน

เอกสารอ้างอิง

- กรมวิชาการเกษตร. 2551. คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยอินทรีย์. กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร ISBN 978-974-436-656-5
- จันทร์ตน์ วรสรพรวิทย์. 2557. การศึกษาความเสถียรของวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง โดยใช้การวิเคราะห์การถดถอย. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 62 ฉบับที่ 194 : หน้า 26-29.
- ดุขฎี มั่นความดี. 2550. เอกสารประกอบการฝึกอบรม เรื่อง การควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์. กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- นิระนารถ แจ้ทอง และวรรณดา ตันยีนยงค์. 2555. เอกสารประกอบการฝึกอบรม เรื่อง การประกันคุณภาพผลวิเคราะห์ทดสอบ. กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- วรรณรัตน์ และคณะ 2551. การทดสอบความชำนาญในการวิเคราะห์ตรวจสอบปุ๋ย. ผลงานวิจัยดีเด่นและผลงานวิจัยที่เสนอเข้าร่วมพิจารณารับรางวัลเป็นผลงานวิจัยดีเด่นประจำปี 2550. กรมวิชาการเกษตร. หน้า 49-62.
- Horwitz, W. (ed.). 2000. Official Method of Analysis of AOAC International. 17th ED. AOAC International Inc., Gaithersberg, MD.
- Horwitz, W. and Latimer, G.E. (eds). 2005. Official Method 957.02,958.01. International Inc., Gaithersberg, MD.
- ISO Guide 35, 2006. Reference Materials - General and Statistical Principles for Certification.
- ISO/IEC 17025, 2005. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories.
- ISO/IEC 17043, 2010. Conformity Assessment-General Requirements for Proficiency testing
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. P 961-1010. In D.L.Sparks et al. (ed.) Method of Soil Analysis Part 3 : Chemical Methods. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- The National Institute of Agro-environmental Sciences. 1987. Official Methods of Analysis of Fertilizers. Foundation Norin Kosaikai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken. 130pp.
- Walkley, A. and I.A. Black. 1934. An Examination Digestion method for Determining Soil Organic Matter and Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. Soil Sci. 37 : 29-37

ภาคผนวก

ตารางผนวกที่ 1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว

Source of variation	SS	df	MS	F
Between groups	SS_B	K-1	$SS_B / K-1$	MS_B / MS_W
Within groups	SS_W	N-K	$SS_W / N-K$	
Total	$SS_B + SS_W$	N-1		

หมายเหตุ K = จำนวนกลุ่มตัวอย่าง
N = จำนวนข้อมูลหรือกลุ่มตัวอย่างทั้งหมด
 $df_1 = K-1$ (degree of freedom for the numerator)
 $df_2 = N-K$ (degree of freedom for the denominator)

ตารางผนวกที่ 2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดสอบ F จากตาราง Regression

Source of variation	df	SS	MS	F
Regression	1	SSR	MSR = SSR	MSR / MSE
Residual	n-2	SSE	MSR = SSE / (n-2)	
Total	n-1	SST		

ตารางผนวกที่ 3 ตารางการแจกแจงแบบ F ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

df ₂ (denominator)	df ₁ (numerator)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	161.5	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.4
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.99
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.89

