

ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี โดยใช้อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

Method Validation on Analysis of Water Soluble Potash in Chemical Fertilizers by Atomic Absorption Spectrophotometer

เยาวลักษณ์ แสงแก้ว¹ สร้อยญา ช่วงพิมพ์¹ ว่าที่ร้อยตรีพิรุณ ทิระพัฒน์¹ และอนนท์ สุขสวัสดิ์¹

บทคัดย่อ

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ปุ๋ยของห้องปฏิบัติการเพื่อให้ได้มาซึ่งค่าวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำ เป็นที่น่าเชื่อถือ สามารถอ้างอิงได้ตามมาตรฐานสากลนั้นมีความจำเป็น จึงได้ทำการทดลองโดยใช้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี ซึ่งเป็นวิธีที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8 ดัดแปลงจากวิธีการของ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF, 1987) โดยทำการศึกษาหา ความถูกต้อง (Accuracy), ความเที่ยง (Precision), ช่วงความเป็นเส้นตรง (Range and Linearity) และ ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (Limit of detection) วิเคราะห์ Certified Reference Material (CRM) 3 ระดับคือ ที่ความเข้มข้นระดับสูงจากปุ๋ย CRM สูตร 0-0-60 ที่ความเข้มข้นระดับกลางจากปุ๋ย CRM สูตร 0-52-34 และที่ระดับความเข้มข้นต่ำจากการเจือจางปุ๋ย CRM สูตร 0-0-60 หาค่า Range and Linearity พบว่าช่วงที่เป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์หาโพแทชเชื่อมอยู่ในช่วง 0 - 40 mg/L เลือกเอาช่วง 0 - 16 mg/L ซึ่งมีค่า Coefficient of Determination (r^2) เท่ากับ 0.999 เป็นช่วงการใช้งาน หาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 0.47 % และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.96 % จากการประเมินค่าความถูกต้องโดยหาค่า Recovery ในระดับสูง กลาง และต่ำ ได้เท่ากับ 99.87, 99.67 และ 99.50 % ตามลำดับ ประเมิน Repeatability precision โดยใช้ Horwitz's equation ได้ค่า Horrat เท่ากับ 0.73, 0.60 และ 0.27 ตามลำดับ และประเมิน Intermediate precision โดยใช้ Horwitz's equation ได้ค่า Horrat เท่ากับ 0.53, 0.52 และ 0.30 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ทั้งหมดนั้นผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

¹ สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8 จังหวัดสงขลา

คำนำ

จากการที่หน่วยงานภาครัฐมีการแก้ไขปรับปรุง พระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ.2518 เป็น พระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 ให้เหมาะสมกับสถานการณ์ปุ๋ยในปัจจุบัน เพื่อคุ้มครองและรักษาผลประโยชน์ของเกษตรกร และได้ประกาศในราชกิจจานุเบกษา เมื่อวันที่ 11 มกราคม 2551 โดยที่กรมวิชาการเกษตรเป็นหน่วยงานหลักในการกำกับดูแลและบังคับใช้กฎหมาย ซึ่งมีภารกิจตรวจสอบร้านค้ารวมทั้งการวิเคราะห์ตรวจสอบคุณภาพปุ๋ยทั้งในส่วนกลางและส่วนภูมิภาค สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 8 ซึ่งเป็นตัวแทนกรมวิชาการเกษตรในส่วนภูมิภาคจึงได้รับมอบภารกิจดังกล่าวให้บริการวิเคราะห์ตรวจสอบคุณภาพปุ๋ยภายใต้วิธีการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ รองรับการบังคับใช้กฎหมาย พรบ.ปุ๋ยเคมี โดยการใช้วิธีการวิเคราะห์เดียวกับวิธีที่ห้องปฏิบัติการกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตรใช้ คือ คู่มือวิธีการวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2551) ซึ่งวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เป็นวิธีการที่นักวิชาการรุ่นก่อนๆ ได้ปรับปรุง ตัดแปลง และพัฒนามาจากวิธีการวิเคราะห์ของ AOAC, 2000 และ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF ,1987) ดังนั้นเพื่อให้มั่นใจในวิธีการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการใช้อยู่ว่ายังเหมาะสมกับสภาพการวิเคราะห์ในปัจจุบัน จึงจำเป็นต้องตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ ตามคุณลักษณะต่างๆ คือความถูกต้อง (accuracy) ความเที่ยง (precision) พิสัย หรือช่วงการใช้งาน (working range) ความเป็นเส้นตรง (linearity) ขีดจำกัดของวิธีเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ (limit of detection และ limit of quantitation) (ทิพวรรณ , 2549) ให้เป็นไปตามมาตรฐานสากล และสามารถใช่วิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวเพื่อขอการรับรองมาตรฐานห้องปฏิบัติการในโอกาสต่อไป

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. เครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GBC รุ่น 933AA)
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Sartorius รุ่น BP221S)
3. ตู้อบลมร้อน (Mettler รุ่น UM500)
4. เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารเคมีและวัสดุอ้างอิง

1. ตัวอย่างอ้างอิงรับรอง (Certified Reference Material : CRM)
 - Potassium dihydrogen phosphate (SRM 200b) มีโพแทสเซียม 34.61 % K_2O
 - Potassium chloride (BCR 113) มีโพแทสเซียม 60.39 % K_2O
2. Sample Blank ใช้ปุ๋ยสูตร 18-46-0
3. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมความเข้มข้น 1000 ppm Merck
4. Calcium carbonate (HCl), AR grade เข้มข้น 36-38 %
5. $CaCO_3$ (AR grade)

Reagent

สารละลาย Suppressor

ชั่ง Calcium carbonate (CaCO_3) 25 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ml เติมน้ำกลั่นพอละลาย ถ่ายใส่ภาชนะขนาด 2,000 ml เติมน้ำกลั่นประมาณ 500 ml ค่อยๆ เติม Hydrochloric acid (HCl) ความเข้มข้น 36-38% 210 ml ลงไปที่ละน้อย คนให้ละลาย ถ้า Calcium carbonate ละลายไม่หมด นำไปต้มพอเดือด ตั้งไว้ให้เย็น ปรับปริมาตรให้ได้ 2,000 ml ด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน

วิธีการ

วิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1. ชั่งตัวอย่างใส่ใน Volumetric flask 250 ml เติมน้ำกลั่นประมาณ 100 ml นำไปเขย่าด้วยความเร็ว 220 รอบ/นาที ประมาณ 1 ชั่วโมง
2. ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น กรองสารละลาย
3. ดูดสารละลายที่กรองได้ 3 ml ใส่ใน Volumetric flask 100 ml เติมสารละลาย Suppressor 10 ml และปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml
4. นำไปวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
5. คำนวณปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำ

วิธีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1. ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ (Range) ที่ความเข้มข้น 0 - 40 ppm
 - 1.1 ชั่ง Sample blank ใส่ใน Volumetric flask 250 ml
 - 1.2 เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม 7 ระดับความเข้มข้นคือ 0, 4, 8, 16, 24, 32 และ 40 ppm
 - 1.3 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำ
 - 1.4 นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
 - 1.5 พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง โดยพิจารณาจากค่า Correlation of determination (r^2) ต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 0.995 เพื่อนำมาศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity)
2. ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity) ที่ความเข้มข้น 0 - 16 ppm
 - 2.1 ชั่ง Sample blank ใส่ใน Volumetric flask 250 ml
 - 2.2 เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม 10 ระดับความเข้มข้นคือ 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 และ 16 ppm ความเข้มข้นละ 3 ซีซี
 - 2.3 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำ
 - 2.4 นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
 - 2.5 พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรง โดยพิจารณาจากค่า Correlation of determination (r^2) ต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 0.995

3. ศึกษาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ)

3.1 ชั่ง Sample Blank จำนวน 10 ชั่ง ใส่ใน Volumetric flask 250 ml

3.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำ

3.3 คำนวณค่าเฉลี่ย (\bar{X}), ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และคำนวณค่า LOD และ LOQ จากสูตร

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

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

4. ศึกษาความถูกต้องของการวัด (Accuracy) โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี ที่มีปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ โดยวิเคราะห์ CRM

4.1 ชั่ง Sample blank + CRM ที่ปริมาณโพแทสเซียมสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ชั่ง พร้อมวิเคราะห์ Reagent Blank

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง 60.39 % K_2O โดยใช้ BCR 113

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับกลาง 34.61% K_2O โดยใช้ SRM 200b

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับต่ำ 1.00 % K_2O เตรียมจาก BCR 113

4.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำ ภายใต้กราฟมาตรฐานโพแทสเซียม ที่ความเข้มข้น 0, 3, 6, 9, 12 และ 15 ppm

4.3 คำนวณ % Recovery เปรียบเทียบกับปริมาณโพแทสเซียมรับรอง (ตามสูตรข้างล่าง) โดยใช้เกณฑ์ยอมรับตาม AOAC, 2012 ดังนี้ ความเข้มข้น >10 % คือ 98-102 % และ > 1 % คือ 97-103 %

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{ค่าเฉลี่ยปริมาณโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ได้} (\bar{X}) \times 100}{\text{ปริมาณโพแทสเซียมรับรอง}}$$

5. ศึกษาความเที่ยงของการวัด (Precision) โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี ที่มีปริมาณโพแทสเซียมระดับ สูง กลาง และต่ำ

5.1 ชั่ง Sample blank + CRM ที่ปริมาณโพแทสเซียมสูง กลาง และต่ำ ระดับละ 10 ชั่ง พร้อมวิเคราะห์ Reagent Blank

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง 60.39 % K_2O โดยใช้ BCR 113

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับกลาง 34.61% K_2O โดยใช้ SRM 200b

- ปริมาณโพแทสเซียมระดับต่ำ 1.00 % K_2O เตรียมจาก BCR 113

5.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำ ภายใต้กราฟมาตรฐานโพแทสเซียม ที่ความเข้มข้น 0, 3, 6, 9, 12 และ 15 ppm

5.3 คำนวณหาค่าความเที่ยงของการวัด (Precision) แบบ 1) Repeatability precision และ 2) Intermediate precision โดยใช้ Horwitz's equation (HORRAT, Horwitz's Ratio) ตามสูตรข้างล่าง โดยมีเกณฑ์ยอมรับ คือ ค่า Horrat ≤ 2

$$\% \text{RSD} = \frac{\text{ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)} \times 100}{\text{ค่าเฉลี่ยปริมาณโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ได้} (\bar{X})}$$

Repeatability precision

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

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

Intermediate precision

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

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

5.4 สรุป และรายงานผลการทดลอง

ผลการทดลองและวิจารณ์

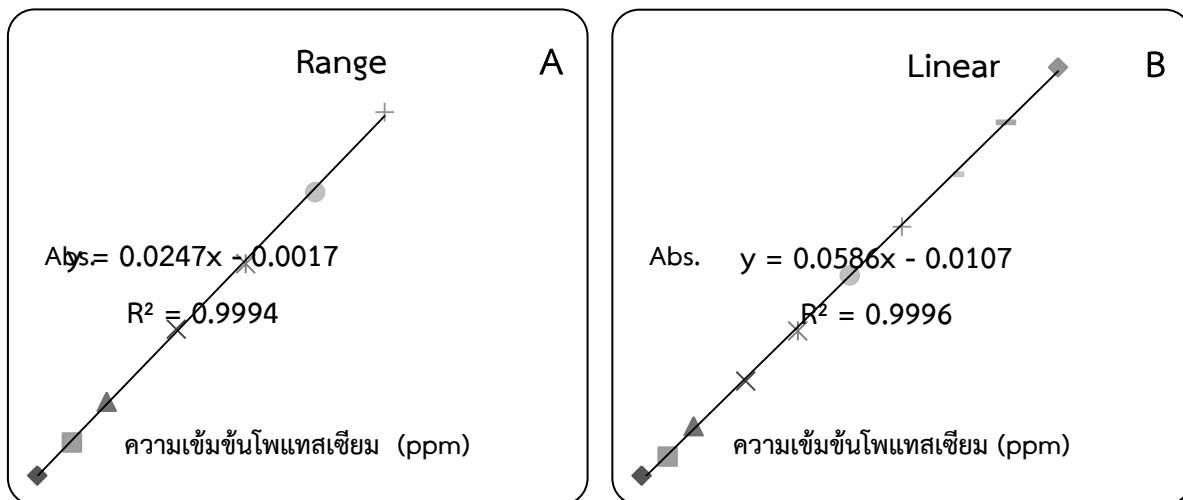
จากการตรวจพิสูจน์ความถูกต้องวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี โดยการหาค่า Range , Linearity, Limit of Detection (LOD), Limit of Quantitation (LOQ), Accuracy และ Precision โดยใช้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี โดยใช้อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์วิเคราะห์ตัวอย่างอ้างอิงร้บรอง (Certified Reference Material : CRM) ได้ผลการทดลองดังนี้

1. ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ (Range)

จากการเติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมลงใน sample blank ที่ความเข้มข้น 0 - 40 ppm เพื่อหาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโพแทสเซียม (ppm) กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorbance, Abs) พบว่า ช่วงความเข้มข้นดังกล่าวให้ค่าสัมพันธ์เป็นเส้นตรงตลอดแนว โดยมีค่า $r^2 = 0.999$ (รูปที่ 1A)

2. ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity)

เลือกช่วงความเข้มข้น 0 - 16 ppm มาเป็นช่วงใช้งาน ในการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำ โดยการเติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมลงใน sample blank ที่ความเข้มข้น 0 - 16 ppm และสร้างกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโพแทสเซียม (ppm) กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorbance, Abs) พบว่า ช่วงความเข้มข้นดังกล่าวให้ค่าสัมพันธ์เป็นเส้นตรงตลอดแนว โดยมีค่า $r^2 = 0.999$ (รูปที่ 1B) ซึ่งค่า r^2 อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คือ $r^2 \geq 0.995$ (ตติย , 2548)



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น โพแทสเซียม (ppm) กับการดูดกลืนแสง (Abs) ของการหา Range (A) และ Linearity (B)

1. ศึกษาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ)

จากการวิเคราะห์ sample blank พบว่าค่าเฉลี่ย (\bar{X}) เท่ากับ 0.2585, ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) เท่ากับ 0.0699 (ตารางที่ 1) และนำค่า \bar{X} , SD คำนวณหา LOD และ LOQ ได้ค่าดังนี้

$$\bar{X} = 0.2585$$

$$SD = 0.0699$$

$$LOD = \bar{X} + 3SD = 0.2585 + (3 \times 0.0699) = 0.47 \% K_2O$$

$$LOQ = \bar{X} + 10SD = 0.2585 + (10 \times 0.0699) = 0.96 \% K_2O$$

2. ศึกษาความถูกต้องของการวัด (Accuracy) โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

โดยวิเคราะห์ BCR 113 และ SRM 200b ที่มีปริมาณโพแทสเซียมสูง กลาง และต่ำ ร่วมกับ sample blank พบว่า ได้ปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำเฉลี่ย เท่ากับ 60.31, 34.50 และ 1.00 % K_2O ตามลำดับ และมี % Recovery เท่ากับ 99.87, 99.67 และ 99.50 % ตามลำดับ (ตารางที่ 2) ซึ่ง %Recovery ที่วิเคราะห์ได้ อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ ตาม AOAC (2012) คือ ปริมาณระดับสูง และกลาง คือ 98 - 102 % และที่ปริมาณระดับต่ำ คือ 97 - 103 %

3. ศึกษาความเที่ยงของการวัด (Precision) โพแทสเซียมทั้งหมดในปุ๋ยเคมี

โดยวิเคราะห์ BCR 113 และ SRM 200b ที่มีปริมาณโพแทสเซียมสูง กลาง และต่ำ ร่วมกับ sample blank โดยใช้ Horwitz's equation โดยประเมินความเที่ยงของการวัด 2 แบบ คือ Repeatability precision และ Intermediate precision ได้ผลการประเมิน ดังนี้

3.1 การประเมิน Repeatability precision ตารางที่ 2

3.1.1 ที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง (sample blank + 60.39 % K₂O)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.6222/60.31) \times 100 = 1.0316 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (60.31/100) = 0.6031 \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.6031)} = 1.42 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{1.0316}{1.42} = 0.73$$

3.1.2 ที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับกลาง (sample blank + 34.61 % K₂O)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.3208/34.50) \times 100 = 0.9299 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (34.50/100) = 0.3450 \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.3450)} = 1.55 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{0.9299}{1.55} = 0.60$$

3.1.3 ที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับต่ำ (sample blank + 2.00 % P₂O₅)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.0071/1.00) \times 100 = 0.7093 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = 1.00/100 = 0.01 \\ &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log 0.01)} = 2.64 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{0.7093}{2.64} = 0.27$$

จากคำนวณค่า Horrat แบบทวนซ้ำที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่าเท่ากับ 0.73, 0.60 และ 0.27 ตามลำดับ ซึ่งทั้ง 3 ค่าอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คือ Horrat ≤ 2

3.2 การประเมิน Intermediate precision ตารางที่ 3

3.2.1 ที่ความเข้มข้นระดับสูง (sample blank + 60.39 % K₂O)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.6895/60.27) \times 100 = 1.1441 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (60.27/100) = 0.6027 \\ &= 2^{(1-0.5 \log 0.6027)} = 2.16 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{1.1441}{2.16} = 0.53$$

3.2.2 ที่ความเข้มข้นระดับกลาง (sample blank + 34.61 % K₂O)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.4245/34.58) \times 100 = 1.2276 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (34.58/100) = 0.3458 \\ &= 2^{(1-0.5 \log 0.3458)} = 2.35 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{1.2276}{2.35} = 0.52$$

3.2.3 ที่ความเข้มข้นระดับต่ำ (sample blank + 1.00 % K₂O)

$$\begin{aligned} \%RSD &= (SD/\bar{X}) \times 100 \\ &= (0.0120/1.01) \times 100 = 1.1897 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Predicted Horwitz RSD} &= 2^{(1-0.5 \log C)}, C = \text{concentration ratio} = (1.01/100) = 0.01 \\ &= 2^{(1-0.5 \log 0.01)} = 4.00 \end{aligned}$$

$$\text{HORRAT (Horwitz's Ratio)} = \frac{\% RSD}{\text{Predicted Horwitz RSD}} = \frac{1.1897}{4.00} = 0.30$$

จากคำนวณค่า Horrat แบบทำซ้ำที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่าเท่ากับ 0.53, 0.52 และ 0.30 ตามลำดับ ซึ่งทั้ง 3 ค่าอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ คือ Horrat ≤ 2

สรุปผลการทดลอง

จากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี โดยใช้อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ตามวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี ที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยกลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สวพ. 8 ดัดแปลงจากวิธีการของ Official Methods of Analysis of Fertilizer (OMAF, 1987) โดยวิเคราะห์ CRM ที่มีปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ โดยใช้ CRM คือ BCR 113 (Potassium chloride) และ SRM 200b (Potassium dihydrogen phosphate) มีโพแทสเซียมรับรอง 60.39 และ 34.61 % K₂O ตามลำดับ ได้ผลการตรวจสอบดังนี้

- 1) ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Range) : อยู่ในช่วง 0 - 40 ppm โดยมีค่า $r^2 = 0.999$
- 2) ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่จะนำมาใช้งาน (Linearity) : เลือกช่วง 0 - 16 ppm โดยมีค่า $r^2 = 0.999$
- 3) ขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection, LOD) คือ 0.47 % K₂O
- 4) ขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) คือ 0.96 % K₂O
- 5) หาค่าความถูกต้องของการวัด (Accuracy) ที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ ได้ค่า Recovery เท่ากับ 99.87, 99.67 และ 99.50 % ตามลำดับ
- 6) ความเที่ยงของการวัด (Precision) ที่ปริมาณโพแทสเซียมระดับสูง กลาง และต่ำ
 - 6.1) Repeatability precision โดยใช้ Horwitz's equation ได้ค่า Horrat เท่ากับ 0.73, 0.60 และ 0.27 ตามลำดับ

6.2) Intermediate precision โดยใช้ Horwitz's equation ได้ค่า Horrat เท่ากับ 0.53, 0.52 และ 0.30 ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ แสดงให้เห็นว่า วิธีวิเคราะห์ปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี โดยใช้อะตอมมิก แอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 8 มีผลวิเคราะห์ที่ความถูกต้อง แม่นยำ และเชื่อถือ ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล และมีสมรรถนะดีพอเหมาะสมควรต่อการใช้งาน สามารถใช้ทดแทนวิธีวิเคราะห์ปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี โดยใช้เฟลมโฟโตมิเตอร์ได้

เอกสารอ้างอิง

AOAC, 1993. Peer Verified Methods Program, Manual on Policies Procedures, Arlington, VA, Nov 1993.

AOAC, 2012. Appendix F : Guidelines for Standard Method Performance Requirements. 19thEd. Official Method. AOAC International Gaithersburg, MD. 17 หน้า

Official Methods of Analysis of AOAC International. 2000. AOAC International Gaithersburg, MD, USA, Official Method 938.02. 17 th Ed. p. 21 - 24.

Official Methods of Analysis of Fertilizers. 1978. The National Institute of Agriculture Sciences. Ministry of Agriculture, Forestry, and Fisheries, Japan 130 p.

คู่มือวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. 2551 กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 66 หน้า

ตติย สีหราช. 2548. เอกสารประกอบการอบรม-สัมมนาวิชาการด้านอุตสาหกรรมอาหาร เรื่อง การตรวจพิสูจน์ความถูกต้องของวิธีทดสอบทางเคมี สถาบันอาหาร. กรุงเทพฯ 40 หน้า.

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

ภาคผนวก

ตารางผนวกที่ 1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of detection, LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (Limit of quantitation, LOQ) โดยการวิเคราะห์ sample blank 10 ครั้ง

ครั้งที่	น้ำหนัก Sample	ppm	% K ₂ O
Blank (g)			
1	1.0040	0.369	0.3689
2	1.0053	0.312	0.3115
3	1.0063	0.208	0.2075
4	1.0042	0.236	0.2359
5	1.0097	0.370	0.3679
6	1.0057	0.214	0.2136
7	1.0030	0.240	0.2402
8	1.0030	0.154	0.1541
9	1.0031	0.249	0.2492
10	1.0033	0.236	0.2361
ค่าเฉลี่ย			0.2585
SD			0.0699
3SD			0.2096
10SD			0.6985
LOD=ค่าเฉลี่ย+3SD			0.47
LOQ=ค่าเฉลี่ย+10SD			0.96

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ % K₂O ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ โดยใช้ CRM - BCR 113, SRM200b มีปริมาณโพแทสเซียมรับรอง 60.39 , 34.19 และ 1.00 (เตรียมจาก BCR 113) % K₂O ตามลำดับ เพื่อวิเคราะห์หาค่าความถูกต้อง (Accuracy) และ Repeatability precision

ครั้งที่	ความเข้มข้นระดับสูง					ความเข้มข้นระดับกลาง					ความเข้มข้นระดับต่ำ				
	Sample blank	CRM	K	K ₂ O	Recovery	Sample blank	CRM	K	K ₂ O	Recovery	Sample blank	CRM	K	K ₂ O	Recovery
	(g)	(g)	(ppm)	(%)	(%)	(g)	(g)	(ppm)	(%)	(%)	(g)	(g)	(ppm)	(%)	(%)
1	1.0052	0.2016	12.130	60.40	100.02	1.0062	0.2587	8.901	34.54	99.78	1.0064	10.0000	9.949	1.00	99.41
2	1.0021	0.2022	12.176	60.45	100.10	1.0048	0.2574	8.902	34.72	100.30	1.0014	10.0327	9.984	1.00	99.44
3	1.0045	0.2000	12.110	60.78	100.65	1.0060	0.2582	8.794	34.19	98.77	1.0045	10.0553	9.952	0.99	98.90
4	1.0053	0.2008	12.222	61.10	101.18	1.0070	0.2568	8.688	33.96	98.11	1.0076	10.0552	10.024	1.00	99.61
5	1.0054	0.2015	12.029	59.93	99.24	1.0088	0.2542	8.710	34.40	99.37	1.0018	10.0101	9.901	0.99	98.83
6	1.0025	0.2014	11.977	59.70	98.86	1.0054	0.2570	8.900	34.76	100.43	1.0025	10.0524	9.952	0.99	98.93
7	1.0024	0.2017	12.315	61.29	101.50	1.0057	0.2547	8.880	35.00	101.11	1.0054	10.0134	9.918	0.99	98.97
8	1.0037	0.2015	12.107	60.31	99.88	1.0054	0.2581	8.897	34.60	99.97	1.0063	10.0492	10.172	1.02	101.14
9	1.0058	0.2016	11.987	59.69	98.84	1.0071	0.2542	8.780	34.67	100.17	1.0047	10.0398	10.049	1.00	100.02
10	1.0083	0.2010	11.904	59.45	98.45	1.0050	0.2580	8.777	34.15	98.66	1.0064	10.0394	10.024	1.00	99.77
ค่าเฉลี่ย				60.31	99.87				34.50	99.67				1.00	99.50
SD				0.6222					0.3208					0.0071	
%RSD				1.0316					0.9299					0.7093	

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ % K₂O ที่ระดับสูง กลาง และต่ำ โดยใช้ CRM - BCR 113, SRM200b มีปริมาณ โพแทสเซียมรับรอง 60.39 , 34.19 และ 1.00 (เตรียมจาก BCR 113)

% K₂O ตามลำดับ เพื่อวิเคราะห์ Intermediate precision

ครั้งที่	ความเข้มข้นระดับสูง				ความเข้มข้นระดับกลาง				ความเข้มข้นระดับต่ำ			
	Sample blank	CRM	K	K ₂ O	Sample blank	CRM	K	K ₂ O	Sample blank	CRM	K	K ₂ O
	(g)	(g)	(ppm)	(%)	(g)	(g)	(ppm)	(%)	(g)	(g)	(ppm)	(%)
1	1.0053	0.2008	12.222	61.10	1.0062	0.2587	8.901	34.54	1.0025	10.0524	10.114	1.01
2	1.0052	0.2040	12.085	59.47	1.0062	0.2549	8.916	35.11	1.0064	10.0023	9.843	0.99
3	1.0020	0.2033	12.264	60.56	1.0069	0.2531	8.607	34.14	1.0059	10.0396	10.054	1.01
4	1.0064	0.2003	12.271	61.50	1.0081	0.2510	8.681	34.72	1.0027	10.0335	9.966	1.00
5	1.0035	0.2079	12.529	60.50	1.0063	0.2561	8.696	34.09	1.0080	10.0028	10.195	1.02
6	1.0059	0.2087	12.597	60.59	1.0046	0.2501	8.631	34.64	1.0025	10.0282	9.919	0.99
7	1.0077	0.2040	12.168	59.88	1.0007	0.2564	8.683	33.99	1.0065	10.0468	10.183	1.02
8	1.0055	0.2072	12.320	59.69	1.0054	0.2536	8.800	34.83	1.0072	10.0544	10.016	1.00
9	1.0030	0.2060	12.281	59.85	1.0064	0.2518	8.842	35.25	1.0071	10.0278	10.186	1.02
10	1.0048	0.2020	11.982	59.54	1.0057	0.2562	8.792	34.45	1.0068	10.0238	10.116	1.01
ค่าเฉลี่ย				60.27				34.58				1.01
SD				0.6895				0.4245				0.0120
%RSD				1.1441				1.2276				1.1897