รายงานเรื่องเต็มผลการทดลองที่สิ้นสุด ปีงบประมาณ 2555

1. ชุดโครงการวิจัย วิจัยและพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

2. โครงการวิจัย การพัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์พืชและปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

กิจกรรมที่ 1 พัฒนาระบบการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ย พืช ดิน น้ำ สารอินทรีย์ สารควบคุมการเจริญเติบโตพืช สารสกัด และวัตถุอันตรายทางการเกษตร

กิจกรรมย่อยที่ 1.1 พัฒนาเทคนิคระบบการตรวจวิเคราะห์ และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ปุ๋ย

3. ชื่อการทดลอง(ภาษาไทย) ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

ชื่อการทดลอง(ภาษาอังกฤษ) Method Validation on Analysis of Water Soluble Potash in Chemical Fertilizer

4. คณะผู้ดำเนินงาน

ชื่อหัวหน้าโครงการ นางจิติมา ยถาภูธานนท์ สังกัด กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

หัวหน้าการทดลอง นางอาทิตยา พงษ์ชัยสิทธิ์ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

ผู้ร่วมงาน นางสาวสิริพร มะเจี่ยว สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

นายมีชัย ธรรมขันธ์ สังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

นางสาวจันทร์จิรา ศรีธรรมสังกัด กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิต สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีเป็นการพัฒนา ปรับปรุงหรือดัดแปลงวิธีการวิเคราะห์ให้มีความเหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ โดยวิธีการที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย กลุ่มพัฒนาการตรวจสอบพืชและปัจจัยการผลิตใช้อยู่ในปัจจุบันนั้น ดัดแปลงจากวิธีของ OMAF ทำการศึกษาโดยวิเคราะห์ CRM/SRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น นำมาประเมินความแม่น (Accuracy) จาก 2 วิธี พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41%), ระดับความเข้มข้นกลาง (34.61%) และ ระดับความเข้มข้นสูง (60.39%) เท่ากับ 100, 100.64 และ 99.59 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM/SRM ของทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.00, 0.92 และ 1.19 ตามลำดับ ประเมินความ

เที่ยง 2 แบบ คือ แบบ Precision โดยใช้ Horwitz’ equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 0.80, 1.43 และ 0.77 ตามลำดับ และแบบ Intermediate Precision โดยใช้ Horwitz’ equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.61, 0.71 และ 0.78 ตามลำดับ จากการหา Range ในช่วงความเข้มข้น 0-24 ppm พบว่า R^2 ของความเข้มข้นของ sample blank (ppm) กับ Absorbance มีค่า 0.9998 แสดงว่าช่วงนี้มีความเป็นเส้นตรง และ ในการหาค่า R^2 ของช่วงที่ใช้งานที่ความเข้มข้น 0-16 ppm มีค่าเท่ากับ 0.9998 แสดงว่าช่วงการใช้งานของวิธีวิเคราะห์ปริมาณฟอสเฟตทั้งหมดมีความเป็นเส้นตรง (Linearity) เหมาะสมต่อการใช้งาน ในการประเมินหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) เท่ากับ 0.19 % และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์และรายงานผลได้ (LOQ) เท่ากับ 0.41 % การประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความแม่น (Accuracy) โดยเติม sample blank ลงใน CRM/SRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น พบว่า % Recovery ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41%), ระดับความเข้มข้นกลาง (34.61%) และระดับความเข้มข้นสูง (60.39%) เท่ากับ 100, 100.12 และ 100.31 % ตามลำดับ หาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงของ CRM/SRM ของทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.00, 0.40 และ 0.90 ตามลำดับ ประเมินผลของสารตัวเติม (Matrix effect) ต่อความเที่ยง 2 แบบ คือ แบบ Precision โดยใช้ Horwitz’ equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.05, 0.57 และ 0.75 ตามลำดับ และแบบ Intermediate Precision โดยใช้ Horwitz’ equation ได้ค่า HORRAT เท่ากับ 1.61, 1.22 และ 1.52 ตามลำดับ ซึ่งค่าทั้งหมดที่ได้นั้น ผ่านเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานสากล

คำนำ

วิธีดำเนินการ

เครื่องมือ/อุปกรณ์

1. เครื่องชั่งอย่างละเอียด ทศนิยม 1 และ 4 ตำแหน่ง
2. เครื่อง Flame Photometer
3. Volumetric Flask Class A ขนาด 100, 250 และ 2,000 มิลลิลิตร
4. Erlenmeyer Flask ขนาด 250 มิลลิลิตร
5. กรวยแก้ว
6. Pipette Class A ขนาด 2, 3, 4, 5 และ 10 มิลลิลิตร
7. เครื่องเขย่า
8. กระดาษกรองเบอร์ 5
9. บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมความเข้มข้น 1,000 ppm ยี่ห้อ MERCK
2. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมความเข้มข้น 1,000 ppm ยี่ห้อ FISHER
3. Calcium carbonate ($CaCO_3$), AR Grade
4. Hydrochloric acid 36-38% (HCl), AR Grade
5. Potassium cholride, AR Grade
6. Potassium cholride (CRM- BCR 113)
7. Potassium dihydrogen phosphate (SRM No.200b NIST)

วิธีการ

1. การหาค่า Range ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1. ชั่ง โดโลไมท์ ใส่ลงใน Volumetric flask 250 มิลลิลิตร

2. เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม (Standard K Solution) 7 ระดับความเข้มข้นคือ 0, 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ppm เติมน้ำกลั่นประมาณ 100 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่าให้เข้ากันประมาณ 1 ชั่วโมง ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน กรณีที่สารละลายมีตะกอน กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5

3. ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

4. นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม(Standard K Solution) (ppm) กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่อง Flame Photometer (Conc. In ppm)

5. พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรงคำนวณหาสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination : R^2) : $R^2 \geq 0.995$

2. การหาค่า Linearity ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1. ชั่ง โดโลไมท์ ใส่ลงใน Volumetric flask 250 มิลลิลิตร

2. เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม (Standard K Solution) 7 ระดับความเข้มข้นคือ 0, 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ppm เติมน้ำกลั่นประมาณ 100 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่า ให้เข้ากันประมาณ 1 ชั่วโมง ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน กรณีที่สารละลายมีตะกอน กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5

3. ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

4. นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานโพแทสเซียม(Standard K Solution) (ppm) กับค่าความเข้มของแสงที่อ่านจากเครื่อง Flame Photometer (Conc. In ppm)

5. พิจารณาช่วงที่เป็นเส้นตรงคำนวณหาสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination : R^2) : $R^2 \geq 0.995$

3. **การหาค่า Limit of Detection (LOD)ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี**

1. ชั่ง โดโลไมท์ 1.xxxx กรัม จำนวน 10 ซ้ำ เติมน้ำกลั่นประมาณ 100 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่า ให้เข้ากันประมาณ 1 ชั่วโมง ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน กรณีที่สารละลายมีตะกอน กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5

2. ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

3. บันทึกข้อมูล และคำนวณหาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$LOD = \overline{X} + 3\ SD$$

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

4. **การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี**

1. ชั่ง CRM ในช่วงที่ทำการทดลอง ที่ 3 ระดับความเข้มข้น ดังนี้

1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41 % โดยใช้ CRM Potassium Cholride : 0-0-60 (BCR 113) ชั่งให้ได้น้ำหนัก 1.6973 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตร ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี 10 ซ้ำ บันทึกข้อมูล

1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34 % โดยใช้ CRM Potassium dihydrogen phosphate : 0-52-34 (SRM No.2006 NIST) จำนวน 10 ซ้ำตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี 10 ซ้ำ บันทึกข้อมูล

1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60 % โดยใช้ CRM Potassium Cholride : 0-0-60 (BCR 113) จำนวน 10 ซ้ำตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี บันทึกข้อมูล

2. นำผลวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหา %Relative accuracy

3. เกณฑ์การยอมรับ %Relative accuracy หรือ %Recovery (AOAC Peer-Verified method, Nov. 1998)

- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 0.1-1.0% ค่า % Relative accuracy ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 95-105%
- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 1.0-10.0% ค่า % Relative accuracy ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 97-103%
- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 10.0-100% ค่า % Relative accuracy ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 98-102%

5. **การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี**

1. นำข้อมูลผลวิเคราะห์ปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีของ CRM จากข้อ 14.3.4 นำไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz’ ratio หรือ HORRAT คือ อัตราส่วนระหว่าง %RSD ที่คำนวณได้จากผลการทดลอง ($\%RSD_{lab}$) กับค่า %RSD ที่คำนวณจาก Horwitz’ s equation ($\%RSD_{expected}$) โดยคำนวณแบบ Repeatability ตามขั้นตอนดังนี้

- คำนวณ %RSD ของผลการวิเคราะห์ CRM จาก $\%RSD = (SD/X) \times 100$
- คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก Horwitz’ s equation = $0.66 \times 2^{(1-0.5\log c)}$
- คำนวณค่า HORRAT = $\dfrac{\%RSD_{lab}}{\%RSD_{expected}}$

2. เกณฑ์การยอมรับ ใช้ HORRAT (Horwitz’ ratio)

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

6. **การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีในสารตัวเติม (Matrix Effect)**

1. ทดสอบหา Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ปริมาณโพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีในสารตัวเติมที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41%)

1.1 ชั่ง Potassium Cholridde : 0-0-60 (CRM- BCR 113) ชั่งให้ได้น้ำหนัก 1.6667 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตรจะได้ความเข้มข้น (0.41%)

1.2 ชั่ง โดโลไมท์ที่มีลักษณะของเนื้อสาร (matrix) แตกต่างกัน 1.xxxx กรัมใส่ลงใน Volumetric Flask 250 มิลลิลิตร เติมสารตัวเติมที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41%)ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีจำนวน 10 ซ้ำ บันทึกข้อมูล

1.3 นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปคำนวณหาค่า %Recovery จากสูตร

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{ค่าเฉลี่ย (\%water soluble } K_2O \text{ ใน sample blank ที่เติม CRM) - ค่าเฉลี่ย (\%water soluble } K_2O \text{ใน sample blank)} \times 100}{\text{\% water soluble } K_2O \text{ ของ CRM ที่เติมลงใน sample blank}}$$

1.4 เกณฑ์การยอมรับ % Recovery หรือ % Recovery (AOAC Peer-Verified Method, Nov.1998)

- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 0.1-1.0% ค่า % Recovery ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 95-105%
- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 1.0-10.0% ค่า % Recovery ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 97-103%
- ปริมาณตัวอย่างตั้งแต่ 10.0-100% ค่า % Recovery ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 98-102%

7. **การหาค่า Precisionของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีในสารตัวเติม (Matrix Effect)**

1. นำข้อมูลเดียวกันกับข้อ 4.6 ไปคำนวณหาค่า Precision Horwitz’ ratio หรือ HORRAT โดยคำนวณแบบ Repeatability

2. เกณฑ์การยอมรับ ใช้ HORRAT (Horwitz’ ratio)

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

8. การหาค่า Precisionของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีแบบ Intermediate Precision

1. ทำการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีใน โดโลไมท์ + CRM/ SRM ที่ 3 ระดับความเข้มข้น

1.1 ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% โดยใช้ Potassium Cholride: 0-0-60 (CRM- BCR 113) ชั่งให้ได้น้ำหนัก 1.6667 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตรวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1.2 ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34 % โดยใช้ CRM Potassium Dihydrogen phosphate : 0-52-34 (SRM No.2006 NIST) วิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

1.3 ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60 %โดยใช้ CRM Potassium Cholride :0-0-60 (CRM- BCR 113)วิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี บันทึกข้อมูล

2. ทำการวิเคราะห์วันละ 1 ซ้ำ เป็นเวลา 10 วัน

3. นำผลที่ได้จากการวิเคราะห์ไปประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz’ ratio หรือ HORRAT

4. เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz’ ratio)

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

ระยะเวลาและสถานที่ดำเนินการ

ระยะเวลา 1 ตุลาคม 2553 – 30 กันยายน 2555

สถานที่ดำเนินการ ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์คุณภาพปุ๋ย สำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตร เขตที่ 1 เชียงใหม่ กรมวิชาการเกษตร

ผลการดำเนินงานและวิจารณ์

1. การหาค่า Range และ Linearity ของวิธีวิเคราะห์

1.1 การหา Range (Working range)

ทดสอบ sample blank ที่ 7 ระดับความเข้มข้น คือ 0, 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ppm ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ เพื่อนำไปหาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 1

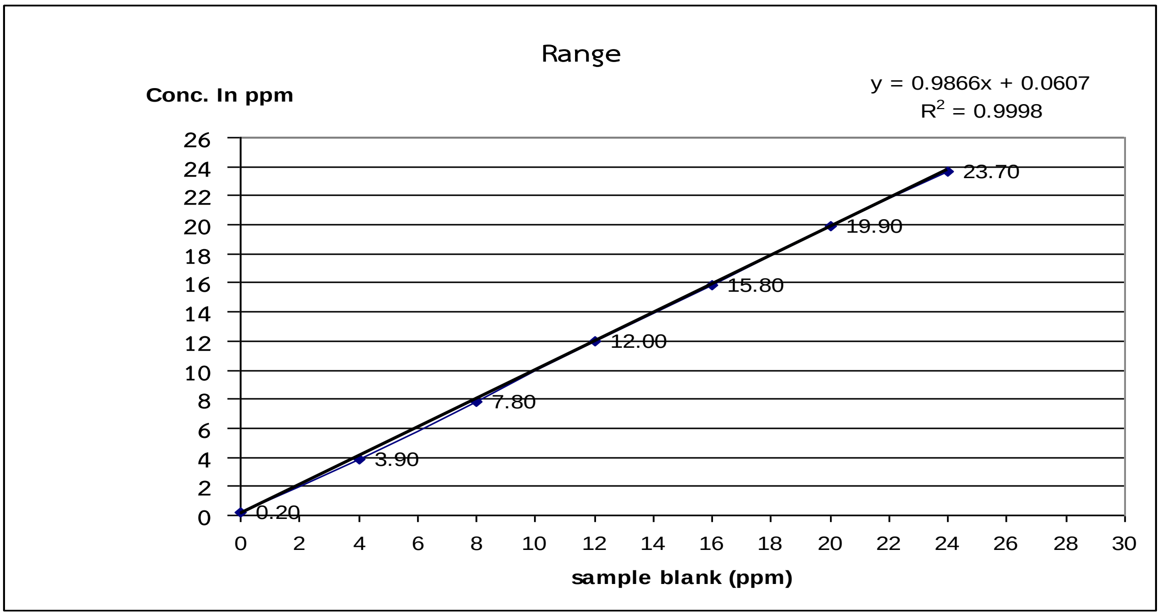
ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีของ sample blank โดยการ Spike Standard K ที่ 7 ระดับความเข้มข้น

ความเข้มข้น (ppm)	ซ้ำที่1		ซ้ำที่2		ซ้ำที่3		ค่าเฉลี่ย X
	Weight	Conc. In ppm.	Weight	Conc. In ppm.	Weight	Conc. In ppm.	
0	1.0086	0.2	1.0046	0.3	1.0064	0.2	0.2
4	1.0036	3.9	1.0057	3.9	1.0073	3.8	3.9
8	1.0028	7.8	1.0093	8.0	1.0045	7.7	7.8
12	1.0080	12.1	1.0032	12.1	1.0039	11.7	12.0
16	1.0017	15.8	1.0057	15.7	1.0071	15.8	15.8
20	1.0034	19.9	1.0067	20.1	1.0079	19.6	19.9
24	1.0070	23.6	1.0007	24.0	1.0057	23.6	23.7

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15	20	25
	Conc.	0.6	3.0	6.0	8.9	12.1	15.1	19.8	24.9

หมายเหตุ - Sample blank คือ โดโลไมท์ ลักษณะเป็นผงสีขาว นำเตรียมเป็นสารละลายตามขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่างของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

จากตารางที่ 1 นำมา Plot กราฟระหว่างความเข้มข้นของ sample blank (ppm)(แกน x) กับค่าเฉลี่ย Conc. In ppm.ของแต่ละความเข้มข้น (แกน y) พบว่าช่วงการทำงาน (Conc. In ppm.) ของความเข้มข้นที่จุด 0.5, 3, 6, 9, 12,15,20 และ 25 ppm มีลักษณะเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ของความเข้มข้น K (ppm) (แกน x) และ Conc. in ppm. (แกน y) ที่ระดับความเข้มข้น 0-25 ppm

1.2 การหา Linearity (ความเป็นเส้นตรง)

ทดสอบ sample blank ที่ 9 ระดับความเข้มข้น คือ 0, 2, 4, 6, 8, 10,12,14 และ 16 ppm ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ เพื่อนำไปหาค่า r ของ Range ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 2

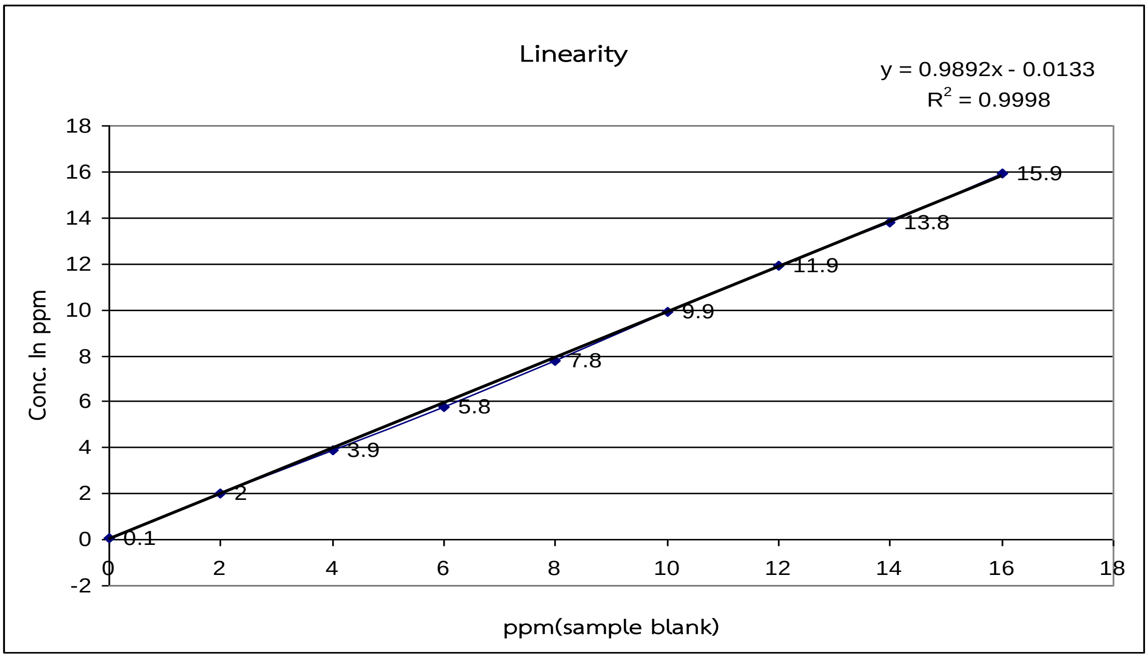
ตารางที่ 2 การหา Linearity โดยการทดสอบ sample blank ด้วยการ Spike Standard K ที่ 9 ระดับความเข้มข้น ๆ ละ 3 ซ้ำ

ความเข้มข้น	ซ้ำที่ 1		ซ้ำที่ 2		ซ้ำที่ 3		ค่าเฉลี่ย
(ppm)	Weight	Conc. In ppm	Weight	Conc. In ppm	Weight	Conc. In ppm.	$\bar{X}$
0	1.0021	0.1	1.0057	0.1	1.0049	0.1	0.1
2	1.0030	2.0	1.0017	2.0	1.0055	2.0	2.0
4	1.0004	4.0	1.0083	3.9	1.0063	3.9	3.9
6	1.0011	6.0	1.0071	5.7	1.0021	5.8	5.8
8	1.0017	7.9	1.0059	7.7	1.0035	7.8	7.8
10	1.0076	10.0	1.0003	9.9	1.0023	9.9	9.9
12	1.0048	11.8	1.0092	12.0	1.0015	11.8	11.9
14	1.0098	13.9	1.0055	13.8	1.0075	13.8	13.8
16	1.0023	16.0	1.0024	15.9	1.0072	15.8	15.9

Standard	(ppm)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
	Conc.	0.1	2.0	3.9	5.8	7.8	9.9	11.9	13.8	15.9

หมายเหตุ - Sample blank คือ โดโลไมท์ ลักษณะเป็นผงสีขาว นำเตรียมเป็นสารละลายตามขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่างของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

จากตารางที่ 2 นำมา Plot กราฟ ระหว่าง ความเข้มข้นของ sample blank (ppm) (แกน X) กับค่าเฉลี่ย Conc. In ppm (แกน Y) คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ซึ่งต้องมีค่าไม่น้อยกว่า 0.995 จากผลการทดลอง พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.9998 นั่นแสดงว่าช่วงการทำงานของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในช่วงความเข้มข้นดังกล่าวมีความเป็นเส้นตรงอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ของความเข้มข้น K (ppm) และ Reading ที่ระดับความเข้มข้น 0-16 ppm

2. การหาค่า Limit of Detection (LOD) ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลาย (water soluble K_2O) น้ำในปุ๋ยเคมี

วิเคราะห์ sample blank 10 ซ้ำ คำนวณหาค่า $\overline{X}$ และ SD ของ % water soluble K_2O ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลวิเคราะห์ sample blank จำนวน 10 ซ้ำ เพื่อหาค่า LOD และ LOQ

No.	Weight	Conc. In ppm
1	1.0044	0.1
2	1.0041	0.1
3	1.0028	0.1
4	1.0016	0.1
5	1.0074	0.0
6	1.0044	0.1
7	1.0018	0.1
8	1.0061	0.1
9	1.0051	0.1
10	1.0074	0.1
SD		0.032
X		0.09

จากข้อมูลตารางที่ 3 นำมาหาค่า LOD และ LOQ จากสูตร

เพราะฉะนั้นค่า LOD = X + 3SD = 0.19 %

LOQ = X + 10SD = 0.41%

สรุปได้ว่า % water soluble K_2O ของสารที่ต้องการวัดที่ต่ำสุดที่สามารถวัดได้อย่างเชื่อมั่นได้ 99 % คือ ที่ 0.19% และ % water soluble K_2O ที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 0.41 %

3. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในปุ๋ยเคมี ในปุ๋ยเคมี

3.1 การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41 %)

เตรียมโดยใช้ Potassium Cholridde : 0-0-60 (CRM- BCR 113) ชั่งให้ได้น้ำหนัก 1.6973 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตร ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำใปุ๋ยเคมี ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4 แล้วนำมาคำนวณหา % Relative accuracy และเปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ตารางที่ 4 การหาค่า Accuracy ของผลวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41 %)

ซ้ำที่	Weight (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	1.0092	10	1.4	0.42
2	1.0173	10	1.4	0.41
3	1.0166	10	1.4	0.41
4	1.0096	10	1.4	0.42
5	1.0174	10	1.4	0.41
6	1.0059	10	1.4	0.42
7	1.0026	10	1.4	0.42
8	1.0486	10	1.4	0.40
9	1.0263	10	1.4	0.41
10	1.0000	10	1.3	0.39
x				0.41
SD				0.010
%Recovery				100

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	9.1	11.9	15.0

จากตารางที่ 4

1. คำนวณหา %Relative accuracy จากสูตร

$$\% \text{ Relative accuracy} = \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าจริง}} \times 100$$

$$= \frac{0.41}{0.41} \times 100$$

$$= 100\ \%$$

เกณฑ์การยอมรับ 97-103% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

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

เมื่อ $\overline{x}$ = ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ

μ = ค่าอ้างอิง

n = จำนวนซ้ำ

sd = standard deviation ของชุดทดสอบ

ดังนั้น $t = \frac{0.41 - 0.41}{0.010/\sqrt{10}}$

$= 0.00$

$t_{cri} = 2.26$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

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

3.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในปุ๋ยเคมี ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% (Potassium dihydrogen phosphate) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 การหาค่า Accuracy ของผลวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีที่ระดับความเข้มข้นกลาง (34.61 %)

ซ้ำที่	Weight (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	0.2064	50	4.9	35.7
2	0.2043	50	4.8	35.4
3	0.2024	50	4.6	34.2
4	0.2032	50	4.7	34.8
5	0.2024	50	4.7	35.0
6	0.2044	50	4.7	34.6
7	0.212	50	4.8	35.9
8	0.2037	50	4.6	34.0
9	0.2023	50	4.5	33.5
10	0.20546	50	3.8	35.2

x	34.83
SD	0.77
%Recovery	100.64

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	5.9	9.1	12.0	15.0

จากตารางที่ 5

1. คำนวณหาค่า % Relative accuracy

$$\% \text{ Relative accuracy} = \frac{34.83}{34.61} \times 100$$

$$= 100.64 \%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ดังนั้น $t = \frac{34.83 - 34.61}{0.77/\sqrt{10}}$

$= 0.92$

$t_{cri} = 2.26$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

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

3.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39 % (Potassium Cholridde CRM- BCR 113) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 การหาค่า Accuracy ของผลวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นสูง (60.39 %)

ซ้ำที่	Weight (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	0.2027	50	8.2	60.9
2	0.2075	50	8.2	59.5
3	0.2078	50	8.3	60.2
4	0.2036	50	8.3	61.4
5	0.2019	50	8.1	60.4
6	0.2086	50	8.3	59.9

7	0.2058	50	8.1	59.3
8	0.2020	50	8.1	60.4
9	0.2047	50	8.1	59.6
10	0.2043	50	8.1	59.8
x				60.14
SD				0.657
%Recovery				99.60

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	9.1	11.9	15.0

จากตารางที่ 6

1. คำนวณหาค่า % Relative accuracy

$$\% \text{ Relative accuracy} = \frac{60.14}{60.39} \times 100$$

$$= 99.59\ \%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ดังนั้น

$$t = \frac{60.14 - 60.39}{0.657/\sqrt{10}}$$

$$= 1.19$$

t_{cri} = 2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

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

4. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในปุ๋ยเคมี

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์ในข้อ 3.1-3.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

4.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 4

1. คำนวณ %RSD จาก

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

$$= \frac{0.01 \times 100}{0.41}$$

$$= 2.43$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$= 0.66 \times 2^{(1-0.5log0.004)}$ เมื่อ c = 0.41/100 = 0.004

$= 3.03$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$= 2.43/3.03$

$= 0.80$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 5

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.77 \times 100}{34.83}$$

$$= 2.21$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$= 0.66 \times 2^{(1-0.5log0.348)}$ เมื่อ c = 34.83/100 = 0.348

$= 1.55$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$= 2.20/1.55$

$= 1.43$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

4.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 6

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.66 \times 100}{60.14}$$

$$= 1.10$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.601)}$$ เมื่อ c = 60.14/100 = 0.601

$$= 1.43$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 1.10/2.84$$

$$= 0.77$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5. การหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ในปุ๋ยเคมี

5.1 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of 0.41% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
11 ส.ค 54	1	0.5343	10	0.7	0.39
16 ส.ค 54	2	0.5283	10	0.7	0.40
19 ส.ค 54	3	0.5009	10	0.7	0.42
25 ส.ค 54	4	0.5004	10	0.6	0.42
9 ก.ย 54	5	0.5303	10	0.7	0.40
15 ก.ย 54	6	0.5239	10	0.7	0.40
20 ก.ย 54	7	0.5040	10	0.7	0.40
21 ก.ย 54	8	0.5024	10	0.7	0.40
22 ก.ย 54	9	0.5273	10	0.8	0.45
23 ก.ย 54	10	0.5284	10	0.8	0.45
x					0.02
SD					0.41
%Recovery					

จากตารางที 7 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.02 \times 100}{0.41}$$

$$= 4.88$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.004)}$$ เมื่อ c = 0.41/100 = 0.004

$$= 3.03$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 4.88/2.519$$

$$= 1.61$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.2 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 34.61%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of 34.61% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
3 มี.ค 54	1	0.2091	50	4.7	33.8
24 มี.ค 54	2	0.2538	50	5.8	34.4
24 พ.ค 54	3	0.2041	50	4.7	34.7
9 มิ.ย 54	4	0.2567	50	5.8	34.0
21 มิ.ย 54	5	0.2038	50	4.7	34.7
24 มิ.ย 54	6	0.2053	50	4.7	34.5
4 ก.ค 54	7	0.2010	50	4.6	34.5
8 ก.ค 54	8	0.2015	50	4.7	35.1
28 ก.ค 54	9	0.2179	50	5.0	34.6
16 ส.ค 54	10	0.2242	50	5.1	34.2
x					34.45
SD					0.38

จากตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.38 \times 100}{34.45}$$

$$= 1.10$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.345)}$$ เมื่อ c = 34.45/100 = 0.345

$$= 1.55$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

= 1.10/1.55

= 0.71

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

5.3 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 60.39%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of 60.39% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
3 มี.ค 54	1	0.2043	50	8.1	59.7
24 มี.ค 54	2	0.2030	50	8.1	60.1
24 พ.ค 54	3	0.2137	50	8.5	59.9
9 มิ.ย 54	4	0.2044	50	8.1	59.8
24 มิ.ย 54	5	0.2064	50	8.0	59.8
4 ก.ค 54	6	0.2016	50	8.2	59.8
5 ก.ค 54	7	0.2036	50	8.0	61.4
8 ก.ค 54	8	0.2070	50	8.2	59.6
28 ก.ค 54	9	0.2119	50	8.4	59.7
16 ส.ค 54	10	0.2063	50	8.4	61.3
x					61.3
SD					0.67

จากตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 60.39%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.67 \times 100}{60.11}$$

$$= 1.11$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

= $0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.601)}$ เมื่อ c = 60.11/100 = 0.601

= 1.43

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

= 1.11/1.43

= 0.78

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6. การหาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

6.1 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% โดยใช้ Potassium Cholridde : 0-0-60 (CRM- BCR 113) ชั่งให้ได้น้ำหนัก 1.6973 กรัม ใส่ใน volumetric flask ขนาด 250 มิลลิลิตร ละลายน้ำ ปรับปริมาตร ชั่ง sample blank ที่มีลักษณะของเนื้อสาร (matrix) แตกต่างกัน 1.xxxx กรัมใส่ลงใน Volumetric Flask 250 มิลลิลิตร เติมสารตัวเติมที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (0.41%) ดำเนินการวิเคราะห์ตามวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีจำนวน 10 ซ้ำ บันทึกข้อมูล ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 10 และ 11

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์ Sample blank เพื่อวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	Weight (g)	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	1.0044	0.1	0.003
2	1.0041	0.1	0.003
3	1.0028	0.1	0.003
4	1.0016	0.1	0.003
5	1.0074	0.0	0.000
6	1.0044	0.1	0.003
7	1.0018	0.1	0.003
8	1.0061	0.1	0.003
9	1.0051	0.1	0.003
10	1.0074	0.1	0.003

X	0.003
SD	0.00

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	9.0	11.9	15.0

ตารางที่ 11 ผลการวิเคราะห์ Sample blank ที่เติม 0.14% K_2O เพื่อวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 0.41% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	1.0027	0.5209	10	0.7	0.40
2	1.0136	0.5294	10	0.7	0.40
3	1.0137	0.5242	10	0.7	0.40
4	1.0038	0.5332	10	0.7	0.40
5	1.0170	0.5098	10	0.7	0.41
6	1.0037	0.6127	10	0.9	0.44
7	1.0062	0.5254	10	0.7	0.40
8	1.0196	0.5192	10	0.7	0.41
9	1.0097	0.5149	10	0.7	0.41
10	1.0074	0.5003	10	0.7	0.42
x				0.41	

SD	0.013	
%Recovery	100.0	

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	8.9	11.9	15.0

จากตารางที่ 11

1. คำนวณหาค่า % Relative accuracy จากสูตร

$$\%\ \text{Relative accuracy} = \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าอ้างอิง (จากใบรับรอง)}} \times 100$$

$$= \frac{0.41 \times 100}{0.41}$$

$$= 100\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 97-103% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

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

เมื่อ	$\overline{x}$	=	ค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ของชุดทดสอบ
	μ	=	ค่าอ้างอิง
	n	=	จำนวนซ้ำ
	sd	=	standard deviation ของชุดทดสอบ
ดังนั้น	t	=	$\frac{0.14 - 0.14}{0.010/\sqrt{10}}$
		=	0.00
	t_{cri}	=	2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
เพราะฉะนั้น	t_{cal}	<	t_{cri} แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

6.2 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% (Superphperphate) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ผลการวิเคราะห์ Sample blank ที่เติม 34.61% K_2O (Potassium dihydrogen phosphate) เพื่อวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 34.61% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	1.0096	0.2054	50	4.7	34.5
2	1.0140	0.2034	50	4.7	34.8
3	1.0155	0.2151	50	4.9	34.3
4	1.0287	0.2215	50	5.2	35.3
5	1.0171	0.2759	50	6.4	34.9
6	1.0279	0.2176	50	5.0	34.6
7	1.0203	0.2562	50	5.9	34.7
8	1.0144	0.2022	50	4.6	34.3
9	1.0087	0.2039	50	4.7	34.7
10	1.0105	0.2319	50	5.3	34.4
x					34.65
SD					0.31

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	8.9	12.1	15.1

จากตารางที่ 12

1. คำนวณหาค่า % Relative accuracy

$$\% \text{ Relative accuracy} = \frac{34.65}{34.61} \times 100$$

$$= 100.12\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ดังนั้น

$$t = \frac{34.65 - 34.14}{0.306/\sqrt{10}}$$

$$= 0.40$$

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

6.3 หาค่า Accuracy ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39 % (Potassium Cholridde CRM- BCR 113) ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ผลการวิเคราะห์ Sample blankที่เติม Potassium Cholridde (CRM- BCR 113)60.39% เพื่อวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในปุ๋ยมีสารตัวเติม (Filler)

ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 60.39% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
1	1.0016	0.2970	50	9.1	59.6
2	1.0084	0.2020	50	8.0	59.6
3	1.0057	0.2116	50	8.5	60.5
4	1.0147	0.2168	50	8.8	61.1
5	1.0024	0.2112	50	8.5	60.6
6	1.0174	0.2094	50	8.4	60.4
7	1.0036	0.2169	50	8.7	60.4
8	1.0048	0.2100	50	8.6	61.7
9	1.0189	0.2070	50	8.4	61.1
10	1.0069	0.2178	50	8.8	60.8
x					60.58
SD					0.65

Standard	ppm	0.5	3	6	9	12	15
	Conc.	0.5	3.0	6.0	8.9	12.0	15.0

จากตารางที่ 13

1. คำนวณหาค่า % Relative accuracy

$$\% \text{ Relative accuracy} = \frac{60.58}{60.39} \times 100$$

$$= 100.31\%$$

เกณฑ์การยอมรับ 98-102% แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

2. เปรียบเทียบค่าจากการวิเคราะห์กับค่าจริงโดยใช้ t-test

ดังนั้น $t = 60.58 - 60.39$

$\overline{\quad\quad\quad\quad}$

$0.653/\sqrt{10}$

= 0.90

t_{cri} = 2.26 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

7. การหาค่า Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม (Matrix Effect)

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) สารตัวเติมจากข้อ 6.1-6.3 มาประเมินค่า Precision โดยใช้ Horwitz' ratio หรือ HORRAT ให้ผลดังนี้

7.1 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์ โพแทชที่ละลายน้ำ (water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 11

1. คำนวณ %RSD จาก

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

$$= \frac{0.013 \times 100}{0.41}$$

$$= 3.17$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.004)}$ เมื่อ c =0.41/100 = 0.004

$= 3.03$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$= 3.17/3.03$

$= 1.05$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.2 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 12

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.306 \times 100}{34.65}$$

$$= 0.89$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.347)}$ เมื่อ c = 34.65/100 = 0.347

$= 1.55$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$= 0.88/1.55$

$= 0.57$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

7.3 หา Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ(water soluble K_2O) ในสารตัวเติม ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 13

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.65 \times 100}{60.58}$$

$$= 1.07$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.606)}$ เมื่อ c = 60.58/100 = 0.606

$= 1.42$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

= 1.07/1.42

= 0.75

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

- AOAC : HORRAT (Horwitz' ratio) < 2

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

8. การหา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในสารตัวเติม (Matrix Effect)

8.1 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.41% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 14

ตารางที่ 14 ผลการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ 0.14%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 60.39% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
11 ส.ค 54	1	1.0407	0.5768	10	0.8	0.42
16 ส.ค 54	2	1.0056	0.5298	10	0.8	0.45
19 ส.ค 54	3	1.0020	0.5092	10	0.7	0.41
25 ส.ค 54	4	1.0049	0.5092	10	0.7	0.41
9 ก.ย 54	5	1.0147	0.5215	10	0.7	0.40
15 ก.ย 54	6	1.0016	0.5048	10	0.6	0.36
20 ก.ย 54	7	1.0258	0.5154	10	0.7	0.41
21 ก.ย 54	8	1.0241	0.5083	10	0.7	0.41
22 ก.ย 54	9	1.0060	0.6416	10	0.9	0.42
23 ก.ย 54	10	1.0198	0.5307	10	0.7	0.40
x						0.41
SD						0.02

จากตารางที่ 14 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 0.41%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.02 \times 100}{0.41}$$

= 4.88

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

= $0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.345)}$ เมื่อ c = 34.45/100 = 0.345

= 3.03

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

= 4.88/3.03

= 1.61

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

8.2 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 60.39% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
11 ส.ค 54	1	1.0786	0.2047	50	4.7	34.6
16 ส.ค 54	2	1.0017	0.2187	50	5.2	35.9
19 ส.ค 54	3	1.0094	0.2072	50	4.7	34.2
25 ส.ค 54	4	1.0208	0.2131	50	4.9	34.6
9 ก.ย 54	5	1.0084	0.2316	50	5.3	34.4
15 ก.ย 54	6	1.0748	0.2073	50	4.8	34.9
20 ก.ย 54	7	1.0090	0.2143	50	4.8	33.7
21 ก.ย 54	8	1.0072	0.2219	50	5.0	33.9
22 ก.ย 54	9	1.0050	0.2094	50	4.7	33.8
23 ก.ย 54	10	1.0090	0.2026	50	4.6	34.2
x						34.42
SD						0.65

จากตารางที่ 15 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 34.61%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{0.65 \times 100}{34.42}$$

$$= 1.89$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.344)}$$ เมื่อ c = 34.42/100 = 0.344

$$= 1.55$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 1.89/1.55$$

$$= 1.22$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

8.3 หา Intermediate Precision ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39% ผลวิเคราะห์ดังตารางที่ 16

ตารางที่ 16 ผลการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำ ที่ระดับความเข้มข้นสูง 60.39%

ว/ด/ป	ซ้ำที่	Weight of sample blank (g)	Weight of 60.39% K_2O (g)	Dilution	Conc. In ppm	% water soluble K_2O
11 ส.ค 54	1	1.0016	0.2970	50	8.0	59.5
16 ส.ค 54	2	1.0084	0.2020	50	8.9	63.0
19 ส.ค 54	3	1.0057	0.2116	50	8.0	58.6
25 ส.ค 54	4	1.0147	0.2168	50	8.0	59.0
9 ก.ย 54	5	1.0024	0.2112	50	8.9	61.2
15 ก.ย 54	6	1.0174	0.2094	50	8.3	60.4
20 ก.ย 54	7	1.0036	0.2169	50	8.2	59.4
21 ก.ย 54	8	1.0048	0.2100	50	8.5	59.5
22 ก.ย 54	9	1.0128	0.2150	50	8.6	60.2

23 ก.ย 54	10	1.00	0.2090	50	8.2	59.0
x						59.98
SD						1.31

จากตารางที่ 16 ผลการวิเคราะห์ ที่ระดับความเข้มข้นกลาง 60.39%

1. คำนวณ %RSD

$$\%RSD = \frac{1.31 \times 100}{59.98} = 2.18$$

2. คำนวณ $\%RSD_{expected}$ จาก

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

$$= 0.66 \times 2^{(1-0.5\log 0.600)} \quad \text{เมื่อ } c = 60.39/100 = 0.600$$

$$= 1.43$$

3. คำนวณค่า HORRAT จาก

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

$$= 2.18/1.43$$

$$= 1.52$$

เกณฑ์การยอมรับใช้ HORRAT (Horwitz' ratio)

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

ดังนั้น แสดงว่า ผ่านเกณฑ์การยอมรับ

สรุปผลการทดลอง

1. จากการหาค่าความแม่น (Accuracy) ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี ประเมินความแตกต่างโดยการหาค่า %Relative Accuracy ที่ความเข้มข้นต่างๆดังตารางนี้

ระดับความเข้มข้น	% Relative Accuracy	เกณฑ์การยอมรับ (%)	ผลการประเมิน	T-test	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
ต่ำ (0.41 %)	100.00	97 - 103	ผ่าน	0.00	tcal < tcri tcal < 2.26	ผ่าน

กลาง (34.61 %)	100.64	98 - 102	ผ่าน	0.92	tcal < tcri tcal < 2.26	ผ่าน
สูง (60.39 %)	99.59	98 - 102	ผ่าน	1.19	tcal < tcri tcal < 2.26	ผ่าน

จากการหาค่าความแม่น ประเมินความแตกต่างโดยการหา %Relative Accuracy และหาความแตกต่างระหว่างค่าที่วิเคราะห์กับค่าจริง โดย t-test ในทุกความเข้มข้นพบว่าค่าที่ได้ อยู่ในช่วงการยอมรับ แสดงว่าวิธีนี้มีความแม่นสามารถยอรับได้

2. การหาค่าความเที่ยง (Precision และ Intermediate precision) ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี

2.1 การหาความเที่ยง (Precision)

ระดับความเข้มข้น	% RSD	% RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
ต่ำ (0.41 %)	2.43	3.03	0.80	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
กลาง (34.61 %)	2.21	1.55	1.43	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
สูง (60.39 %)	1.10	1.43	0.77	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน

2.2การหาความเที่ยง (Intermediate Precision)

ระดับความเข้มข้น	% RSD	% RSD expected	HORRAT	เกณฑ์การยอมรับ	ผลการประเมิน
ต่ำ (0.41 %)	4.88	3.03	1.61	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
กลาง (34.61 %)	1.10	1.55	0.71	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน
สูง (60.39 %)	1.11	1.43	0.78	< 2 หรือ ≤ 2	ผ่าน

จากการหาค่าความเที่ยง (Precision และ Intermediate Precision) ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี ในทุกความเข้มข้นพบว่าค่าวิเคราะห์ที่ได้ อยู่ในเกณฑ์ที่กำหนดแสดงว่าวิธีนี้มีความเที่ยงที่สามารถยอรับได้

3. การหาค่าจากการหาค่า Range และ Linearity ของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมีในปุ๋ยช่วงความเข้มข้น 0-24 ppm ค่า R^2 ของความเข้มข้นของ sample blank (ppm) กับ conc. In ppm มีค่า 0.9998 แสดงว่าช่วงนี้มีความเป็นเส้นตรง ในการหาค่า R^2 ที่ความเข้มข้น 0-16 ppm ซึ่งเป็นช่วงการใช้งาน มีค่าเท่ากับ 0.9998 แสดงว่าช่วงการใช้งานของวิธีวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำในปุ๋ยเคมี มีความแม่นและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

4. จากการหาค่า Limit of detection (LOD) พบว่ามีค่าต่ำสุดของการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำที่สามารถวัดได้อย่างเชื่อมั่น 99 % คือ 0.19 และค่าการวิเคราะห์โพแทชที่ละลายน้ำที่สามารถนำมารายงานผลได้ต้องไม่ต่ำกว่า 0.41 %

เอกสารอ้างอิง

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

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี. 2551. คู่มือวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี. สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร. กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ. 66 หน้า

จิตรา ชัยวิมล. 2545. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. กรุงเทพฯ. 34 หน้า

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