

ศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์หาปริมาณ
แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถันในปุ๋ยเคมีด้วย
เทคนิคอินดักทีฟพลาสมาสเปกโตรเมทรี

Study the tolerance from the uncertainty of quantification analysis of
calcium oxide, magnesium oxide, and sulfur in chemical fertilizers with
inductively coupled plasma spectrometry technique

พงศ์พิศ แก้วสุข
Pongpit Kaewsuk

วรรณรัตน์ ชุตติบุตร
Wannarat Chutibut

จริยา วงศ์ตรี
Jariya Wongtree

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี

กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

Study tolerance from the uncertainty of the calcium oxide quantitative analysis magnesium oxide and sulfur in chemical fertilizers by Inductively coupled plasma spectrometry. Implementation period from October 2019 to September 2021 at the Laboratory of Systemic Research of Fertilizer Quality, Agricultural Chemical Research Group, Agricultural Production Science Research and Development Division, Department of Agriculture. The objective was to find the error in the secondary nutrient fertilizer analysis suitable for each sample concentration range from taking the uncertainty value from the source of sampling (sub-sampling) from sampling precision and analytical precision using ANOVA statistics and certified reference material (CRM) based on the source weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument and concentration calibration at 5 levels, concentration range $0.02 \leq X < 1.0$, $1.0 \leq X < 4.0$, $4.0 \leq X < 10.0$, $10.0 \leq X < 20.0$ and $X \geq 20$. There are tolerances for calcium oxide 29.9%, 22.0%, 16.8%, 12.3% and 6.4% magnesium oxide 28.1%, 23.1%, 12.8%, 6.0% and 6.7% and sulfur 30.8%, 25.7%, 14.7%, 9.7% and 9.6% which can assess the tolerance of calcium oxide. magnesium oxide and sulfur belong to the secondary nutrient in fertilizers. According to the concentration range of 15%, 11%, 7%, 5% and 3% which are lower tolerance ranges calcium oxide, magnesium oxide and sulfur from this data can be used as a decision rule.

The magnesium oxide test item and sulfur at the last 2 concentrations had similar discrepancies, possibly because most of the concentrations in the lower concentration ranges were straight fertilizers.

Keywords : Tolerance, uncertainty, calcium oxide magnesium oxide sulfur

บทคัดย่อ

การศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถันในปุ๋ยเคมีด้วยเทคนิคอินดักทีฟเพลทาสมาสเปคโตรเมทรี ระยะเวลาดำเนินการ ตั้งแต่ เดือนตุลาคม 2562 ถึง เดือนกันยายน 2564 ณ ห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาค่าเกณฑ์คลาดเคลื่อนของผลการวิเคราะห์ปุ๋ยธาตุอาหารรองที่เหมาะสมสำหรับแต่ละช่วงความเข้มข้นของตัวอย่าง จากการนำค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งของการสุ่มตัวอย่าง (sub-sampling) จากแหล่ง sampling precision และ analytical precision โดยใช้สถิติ ANOVA และการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM) จากแหล่ง weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument และ concentration calibration ที่ 5 ระดับช่วงความเข้มข้น $0.02 \leq X < 1.0$, $1.0 \leq X < 4.0$, $4.0 \leq X < 10.0$, $10.0 \leq X < 20.0$ และ $X \geq 20$ มีความคลาดเคลื่อนของแคลเซียมออกไซด์ 29.9% 22.0% 16.8% 12.3% และ 6.4% ตามลำดับ แมกนีเซียมออกไซด์ 28.1% 23.1% 12.8% 6.0% และ 6.7% ตามลำดับ และกำมะถัน 30.8% 25.7% 14.7% 9.7% และ 9.6% ตามลำดับ ทั้งนี้รายการทดสอบแมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถันที่ระดับความเข้มข้น 2 ช่วงสุดท้าย มีความคลาดเคลื่อนที่ใกล้เคียงกันอาจเนื่องมาจากช่วงความเข้มข้นดังกล่าวส่วนใหญ่เป็นแม่ปุ๋ย จากข้อมูลข้างต้นสามารถประมาณความคลาดเคลื่อนของแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน ที่อยู่ในกลุ่มธาตุอาหารรองในปุ๋ย ตามช่วงความเข้มข้นที่ 15% 11% 7% 5% และ 3% ตามลำดับ ซึ่งกำหนดเป็นความคลาดเคลื่อนช่วงกลางของแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน จากข้อมูลนี้สามารถกำหนดเป็นเกณฑ์การตัดสินใจ

คำหลัก : ความคลาดเคลื่อน, ความไม่แน่นอน, แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ กำมะถัน

คำนำ

ในการทดสอบทางเคมีวิธีทดสอบแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน (NIAES, 1987) ที่ใช้ต้องผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (Eurachem, 2014) โดยวิธีนั้นใช้เครื่องมือวัดหรือไม่ก็ตาม ต้องประเมินค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ (NATA, 2018) ซึ่งจะช่วยให้การตัดสินใจในผลการทดสอบว่าจะยอมรับหรือไม่ยอมรับในผลิตภัณฑ์นั้น การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์ (measurement uncertainty) เป็นค่าบวกลบที่ติดไปกับผลการวิเคราะห์ (NATA, 2013) ที่แสดงถึงการกระจายของข้อมูลผลการวิเคราะห์ โดยพิจารณาจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการวิเคราะห์ รวมไปถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากผู้วิเคราะห์ หรือข้อมูลอื่นๆที่เป็นองค์ประกอบในกระบวนการวิเคราะห์ (AOAC, 2019) ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์ (Eurachem, 2016 ; ISO/IEC 17025, 2017) แหล่งของความไม่แน่นอน แบ่งเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้ ความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random errors) เป็นแหล่งของความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นจากความแตกต่างกันของค่าที่ได้จากการวัดแต่ละครั้ง ทำให้ข้อมูลมีการกระจายตัวไปรอบๆ ค่าเฉลี่ย โดยไม่สามารถควบคุมได้และหลีกเลี่ยงไม่ได้ ไม่อาจคาดการณ์แนวโน้มของความคลาดเคลื่อนจะเป็นทางบวกหรือทางลบ ปริมาณหรือระดับการคลาดเคลื่อนมีค่าไม่แน่นอนการลดความคลาดเคลื่อนประเภทนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มจำนวนตัวอย่าง และทำการทดลองซ้ำหลายๆ ครั้ง (precision หรือ repeatability) ความคลาดเคลื่อนของระบบ (systematic error) เป็นค่าความคลาดเคลื่อนที่ประเมินโดยความเบี่ยงเบนทั้งระบบจากค่าแท้จริง (bias) ซึ่งในการวัดแต่ละครั้งจะเกิดความคลาดเคลื่อนขึ้นได้ทั้งแบบคลาดเคลื่อนมากกว่าค่าจริง หรือที่เรียกว่าความคลาดเคลื่อนทางบวก (positive determinate error) หรือคลาดเคลื่อนน้อยกว่าค่าจริง หรือที่เรียกว่าความคลาดเคลื่อนทางลบ (negative determinate error) เป็นความคลาดเคลื่อนแบบคาดการณ์ได้ จำแนกได้ดังนี้ ความคลาดเคลื่อนจากวิธีวิเคราะห์ (method error) เนื่องจากวิธีวิเคราะห์สารที่สนใจหนึ่งมีกระบวนการวิเคราะห์หลายขั้นตอน ซึ่งในแต่ละขั้นตอนตั้งแต่ การสุ่มตัวอย่าง (sub-sampling) เช่นตัวอย่างที่สุ่มไม่ได้เป็นตัวแทนของสารตัวอย่างทั้งระบบ ความแตกต่างของรูปร่าง ขนาด น้ำหนัก หรือจำนวนตัวอย่างที่สุ่มน้อยและในบริเวณที่อาจพบสารที่สนใจปริมาณสูงมากหรือน้อยมาก (Eurachem/CITAC, 2019) และการเตรียมตัวอย่าง (sample preparation) เนื่องจาก วิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ของสารที่สนใจ (ISO 14820-1, 2016) แต่ละชนิดแตกต่างกันออกไปตาม

วิธีวิเคราะห์ (ISO 21263, 2017) สารเคมีที่ใช้ในการเตรียม เช่นการละลายตัวอย่าง การย่อยด้วยความร้อน การเจือจาง และการตรวจวัด (measurement) เนื่องจากการทดลอง มีการใช้อุปกรณ์หรือเครื่องแก้วในการชั่ง ตวง วัด เช่น เครื่องชั่งขวดวัดปริมาตร บีเปต เป็นต้น (ISO 21748, 2017) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากเครื่องมือวิเคราะห์ (instrumental error) ความคลาดเคลื่อนจากผู้วิเคราะห์ (personal error) เป็นความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากผู้ทดลอง ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ สามารถทำได้หลายวิธี เช่นการเทียบมาตรฐานเครื่องมือทั้งระบบ หรือการวิเคราะห์โดยใช้สารมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นแท้จริง (certified reference material, CRM) แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอน แบบ bottom-up approach โดยพิจารณาความไม่แน่นอนจากทุกแหล่งที่มีผลต่อการวัด (Eurachem, 2012) โดยเริ่มต้นการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบตั้งแต่การสุ่มตัวอย่าง (sub-sampling) ซึ่งประกอบด้วย sampling precision และ analysis precision เป็นความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม แล้วประเมินค่าความไม่แน่นอนโดยใช้สถิติ ANOVA (Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC, 2019)

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนของธาตุอาหารรองด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาสเปกโตรเมทรี (Boss and Fredeen, 2004) ในปุ๋ยเคมีประเภทต่างๆ และระดับช่วงความเข้มข้นที่ต่างกัน จากค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์ โดยนำค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ปุ๋ยเคมีธาตุอาหารรองจากแหล่งที่เกิดขึ้นในกระบวนการวิเคราะห์มารวมกัน แล้วพิจารณาความคลาดเคลื่อน โดยสามารถนำไปใช้เป็นเกณฑ์การตัดสินใจในการรายงานผลการวิเคราะห์ (Eurachem, 2015) ตามช่วงคุณลักษณะเฉพาะของงานที่ยอมรับข้อผิดพลาดได้ซึ่งเป็นไปตามข้อกำหนดทางมาตรวิทยา specification zone (ISO 14253-1, 2017 ; Eurachem, 2007) หรือช่วงการยอมรับ Tolerance interval (BIPM, 2012 ; ILAC, 2019)

วิธีดำเนินการ

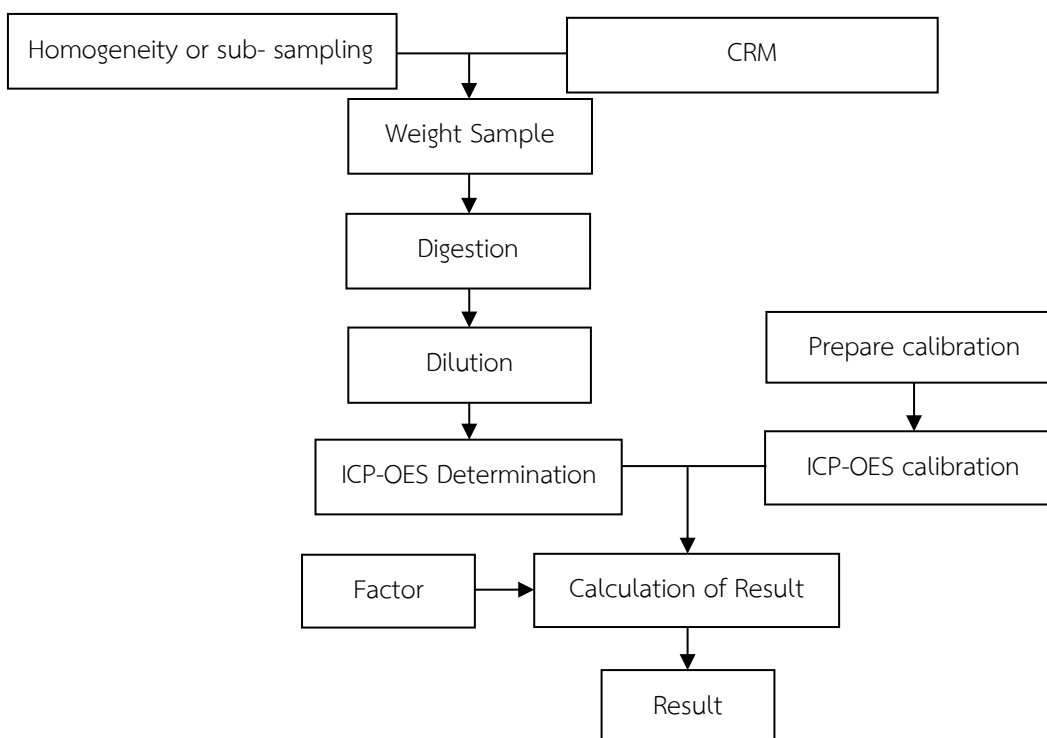
อุปกรณ์

1. เครื่อง inductively coupled plasma– optical emission spectrometer (ICP-OES) ยี่ห้อ : Perkin-Elmer รุ่น : Optima 8300 DV
2. เครื่องชั่งตัวอย่าง ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
3. เตาระเหย
4. เครื่องแก้วและวัสดุอื่นที่ใช้ในการปฏิบัติการวิเคราะห์
5. ก๊าซอาร์กอน ชนิดบริสุทธิ์มากกว่าหรือเท่ากับ 99.995%
6. ก๊าซไนโตรเจน ชนิดบริสุทธิ์มากกว่าหรือเท่ากับ 99.999%
7. กรดไนตริก 69-70 เปอร์เซ็นต์ (HNO₃), เกรดวิเคราะห์ (AR grade)
8. กรดไฮโดรคลอริก 36-38 เปอร์เซ็นต์ (HCl), เกรดวิเคราะห์ (AR grade)
9. สารละลายมาตรฐานแคลเซียม ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร
10. สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร
11. สารละลายมาตรฐานกำมะถัน ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

วิธีการ

การดำเนินการแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ

แผนผังการทดสอบ



ขั้นตอนที่ 1 ประมาณค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM)

1.1 ศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบ CRM

1.1.1 ใช้สารมาตรฐานอ้างอิงรับรองที่ระดับความเข้มข้น LOQ ต่ำ กลาง และสูง

1.1.2 ประมาณค่าความไม่แน่นอนจากแหล่ง weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument และ concentration calibration

ขั้นตอนที่ 2 ประมาณค่าความไม่แน่นอนจากการ sub-sampling

2.1 ศึกษาเกณฑ์คลาดเคลื่อนจากค่าความไม่แน่นอนจากการ sub-sampling

2.1.1 จัดทำตัวอย่างปุ๋ยแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน 5 ช่วง เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นๆ ละ 3 ตัวอย่าง ตอรายการทดสอบ

2.1.1.1 เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น มากกว่าหรือเท่ากับ 0.02 แต่ไม่น้อยกว่า 1.0

2.1.1.2 เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น มากกว่าหรือเท่ากับ 1.0 แต่ไม่น้อยกว่า 4.0

2.1.1.3 เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น มากกว่าหรือเท่ากับ 4.0 แต่ไม่น้อยกว่า 10.0

2.1.1.4 เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น มากกว่าหรือเท่ากับ 10.0 แต่ไม่น้อยกว่า 20.0

2.1.1.5 เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น มากกว่าหรือเท่ากับ 20.0

2.1.2 เตรียมตัวอย่างปุ๋ยที่ 5 ช่วงความเข้มข้น ตัวอย่างละ 1 kg จำนวน 2 ถุง แต่ละถุงแบ่งตามกรรมวิธี วิเคราะห์ปุ๋ย (1 ถุง แบ่งเป็น 4 ส่วน จะได้ 8 ส่วนต่อตัวอย่าง) บดตัวอย่างจำนวน 15 ตัวอย่าง ตอรายการทดสอบ

2.1.3 วิเคราะห์ตัวอย่างปุ๋ยด้วยวิธีการหาปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถันในรูปทั้งหมดโดยการย่อยตัวอย่างด้วยกรดผสมไนตริก ไฮโดรคลอริก (1: 3) และนำสารละลายที่ได้วัดด้วยเครื่อง ICP-OES (ประกาศกรมวิชาการเกษตร, 2560) ทดสอบตัวอย่างปุ๋ยทั้ง 120 ส่วนต่อรายการทดสอบ โดยใช้ผู้วิเคราะห์ 2 คน ตามกรรมวิธี Sampling (Eurachem, 2019)

2.1.4 บันทึกผลวิเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ กำมะถัน

2.1.5 ประเมินค่าความไม่แน่นอนส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (u_{RSD}) sampling precision และ analytical precision โดยใช้สถิติ ANOVA ซึ่งแต่ละความเข้มข้นคำนวณเป็นค่าความไม่แน่นอนส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์รวม ($u_{RSD (pool)}$) (Barwick and Ellison, 2000)

ขั้นตอนที่ 3 รวมแหล่งความไม่แน่นอนทุกแหล่งเพื่อกำหนดช่วงเกณฑ์คลาดเคลื่อน และประมาณเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน

3.1 ประเมินความคลาดเคลื่อน จาก sub-sampling และการทดสอบ CRM

3.1.1 ค่าความไม่แน่นอนส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (u_{RSD}) ของ sub-sampling จากแหล่ง sampling precision และ analytical precision และการทดสอบ CRM จากแหล่ง weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument และ concentration calibration Figure 1

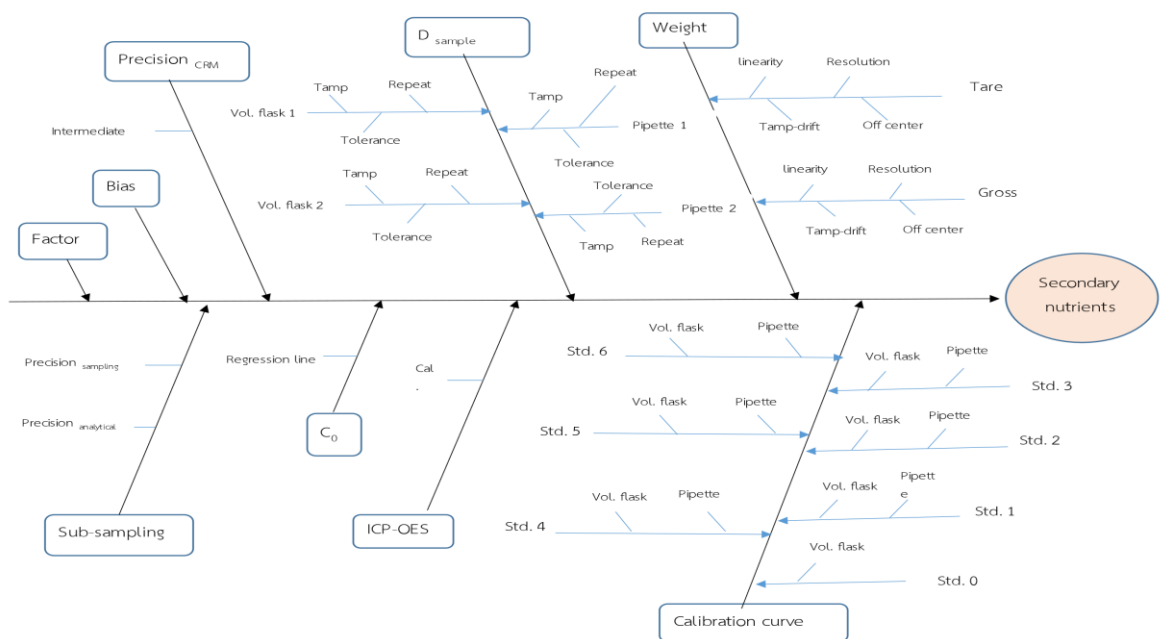


Figure 1 Fishbone diagram measurement uncertainty

นำค่าความไม่แน่นอนจากทุกแหล่งมารวมกัน (u_c)

หาค่า specification zone ($4 \times u_c$) แต่ละช่วงความเข้มข้น

3.1.1.1 เปอร์เซนต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 0.02 แต่ไม่ต่ำกว่า 1.0

3.1.1.2 เปอร์เซนต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 1.0 แต่ไม่ต่ำกว่า 4.0

3.1.1.3 เปอร์เซนต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 4.0 แต่ไม่ต่ำกว่า 10.0

3.1.1.4 เปอร์เซนต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 10.0 แต่ไม่ต่ำกว่า 20.0

3.1.1.5 เปอร์เซนต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 20.0

3.1.2 กำหนดเกณฑ์คลาดเคลื่อน ตาม specification zone ($4u_c$)

3.1.3 ประมาณเปอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อน (%tolerance; $2u_c$)

ระยะเวลา เริ่มต้น ตุลาคม 2562 สิ้นสุด กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

ขั้นตอนที่ 1 ประเมินค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM)

คำนวณผล weight, dilution factor, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument และ concentration calibration ความเข้มข้นแคลเซียมออกไซด์ Table 1 แมกนีเซียมออกไซด์ Table 2 และกำมะถัน Table 3

ขั้นตอนที่ 2 ประเมินค่าความไม่แน่นอนจาก sub-sampling

แคลเซียมออกไซด์ในช่วงเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น $0.02 \leq \text{CaO} < 1.0$, $1.0 \leq \text{CaO} < 4.0$, $4.0 \leq \text{CaO} < 10.0$, $10.0 \leq \text{CaO} < 20.0$, $\text{CaO} \geq 20.0$ ได้ค่า sampling precision และ analytical precision เท่ากับ 2.70, 0.67, 1.11, 0.16, 0.00 และ 2.44, 4.34, 2.42, 2.27, 1.05 ตามลำดับ Table 4 แมกนีเซียมออกไซด์ในช่วงเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น $0.02 \leq \text{MgO} < 1.0$, $1.0 \leq \text{MgO} < 4.0$, $4.0 \leq \text{MgO} < 10.0$, $10.0 \leq \text{MgO} < 20.0$, $\text{MgO} \geq 20.0$ ได้ค่า sampling precision และ analytical precision เท่ากับ 1.51, 0.45, 0.00, 0.00, 0.21 และ 2.72, 4.64, 1.44, 1.03, 1.16 ตามลำดับ Table 5 กำมะถันในช่วงเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น $0.02 \leq \text{S} < 1.0$, $1.0 \leq \text{S} < 4.0$, $4.0 \leq \text{S} < 10.0$, $10.0 \leq \text{S} < 20.0$, $\text{S} \geq 20.0$ ได้ค่า sampling precision และ analytical precision เท่ากับ 0.00, 0.29, 0.52, 0.12, 1.02 และ 6.31, 3.62, 3.37, 1.76, 1.80 ตามลำดับ Table 6

Table 1 Calcium oxide measurement uncertainty in certified reference material

Component	Symbol	RSU ²				
		$0.02 \leq \text{CaO} < 1.0$	$1.0 \leq \text{CaO} < 4.0$	$4.0 \leq \text{CaO} < 10.0$	$10.0 \leq \text{CaO} < 20.0$	$\text{CaO} < 20.0$
Factor	F	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Precision CRM	Pre	0.000169	0.000004	0.000062	0.000047	0.000010
Weight of sample	M _{sample}	0.000000	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001
Dilution factor	D _{sample}	0.000001	0.000001	0.000001	0.000003	0.000003
Calibration curve	D _{std.}	0.000046	0.000046	0.000046	0.000048	0.000048
Concentration of Ca	C ₀	0.003782	0.000686	0.000526	0.000269	0.000015
ICP-OES	ICP-OES	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004
bias	B	0.000246	0.000364	0.000422	0.000062	0.000069
$\sum RSU^2$		0.004247	0.001105	0.001061	0.000433	0.000148
$\therefore \sqrt{\sum RSU^2}$		0.065173	0.033245	0.032574	0.020798	0.012183
U _c		0.001427	0.107047	0.157331	0.316026	0.632885
u _{CRM}		5.52%	3.32%	3.26%	2.08%	1.22%

Table 2 Magnesium oxide measurement uncertainty in certified reference material

Component	Symbol	RSU ²				
		0.02 ≤ MgO < 1.0	1.0 ≤ MgO < 4.0	4.0 ≤ MgO < 10.0	10.0 ≤ MgO < 20.0	MgO < 20.0
Factor	F	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Precision CRM	Pre	0.000006	0.000001	0.000007	0.000006	0.000004
Weight of sample	M _{sample}	0.000000	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001
Dilution factor	D _{sample}	0.000001	0.000001	0.000001	0.000003	0.000003
Calibration curve	D _{std.}	0.000047	0.000047	0.000047	0.000047	0.000047
Concentration of Mg	C ₀	0.003866	0.000370	0.000022	0.000043	0.000046
ICP-OES	ICP-OES	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004
bias	B	0.000028	0.000727	0.000733	0.000017	0.000034
$\sum RSU^2$		0.003951	0.001150	0.000814	0.000121	0.000139
$\therefore \sqrt{\sum RSU^2}$		0.062858	0.033913	0.028523	0.010980	0.011793
U _c		0.001628	0.101400	0.170569	0.141251	0.580994
u _{CRM}		6.29%	3.32%	2.85%	1.10%	1.18%

Table 3 Sulfur measurement uncertainty in certified reference material

Component	Symbol	RSU ²				
		0.02 ≤ S < 1.0	1.0 ≤ S < 4.0	4.0 ≤ S < 10.0	10.0 ≤ S < 20.0	S < 20.0
Precision CRM	Pre	0.000091	0.000019	0.000012	0.000012	0.000025
Weight of sample	M _{sample}	0.000000	0.000000	0.000001	0.000001	0.000001
Dilution factor	D _{sample}	0.000001	0.000001	0.000001	0.000003	0.000003
Calibration curve	D _{std.}	0.000021	0.000021	0.000021	0.000023	0.000023
Concentration of S	C ₀	0.001700	0.000963	0.000116	0.000201	0.000058
ICP-OES	ICP-OES	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004	0.000004
bias	B	0.000122	0.001817	0.000730	0.000030	0.000030
$\sum RSU^2$		0.001939	0.002824	0.000185	0.000273	0.000143
$\therefore \sqrt{\sum RSU^2}$		0.044033	0.053143	0.013595	0.016520	0.011965
U _c		0.000876	0.096985	0.123173	0.299335	0.361460
u _{CRM}		4.40%	5.31%	1.36%	1.65%	1.20%

ขั้นตอนที่ 3 รวมแหล่งความไม่แน่นอนทุกแหล่ง เพื่อกำหนดช่วงเกณฑ์คลาดเคลื่อน และประมาณเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน

รวมค่าความไม่แน่นอนจากแหล่ง weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument, concentration calibration, sampling precision และ analytical precision (Figure 2-17) ในการกำหนดช่วงเกณฑ์คลาดเคลื่อน โดยใช้ค่าคงที่เท่ากับ 4 (4_{uc}) รายการทดสอบแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน ที่ช่วงเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นมากกว่าหรือเท่ากับ 0.02 แต่ต่ำกว่า 1.0 ได้ค่าเท่ากับ 29.9, 28.1 และ 30.8 ตามลำดับ มากกว่าหรือเท่ากับ 1.0 แต่ต่ำกว่า 4.0 ได้ค่าเท่ากับ 22.0, 23.1 และ 25.7 ตามลำดับ มากกว่าหรือเท่ากับ 4.0

ไม่น้อยกว่า 10.0 ได้ค่า เท่ากับ 16.8, 12.8 และ 14.7 ตามลำดับ มากกว่าหรือเท่ากับ 10.0 ได้อย่างน้อย 20.0 ได้ค่า เท่ากับ 12.3, 6.0 และ 9.7 ตามลำดับ มากกว่า 20.0 ได้ค่า เท่ากับ 6.4, 6.7 และ 9.6 ตามลำดับ (Table 7) และประมาณเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนขอบเขตด้านล่างด้านเดียว โดยใช้ค่าคงที่เท่ากับ 2 (2_{σ}) เท่ากับ 15, 11, 7, 5 และ 3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ (Figure 18)

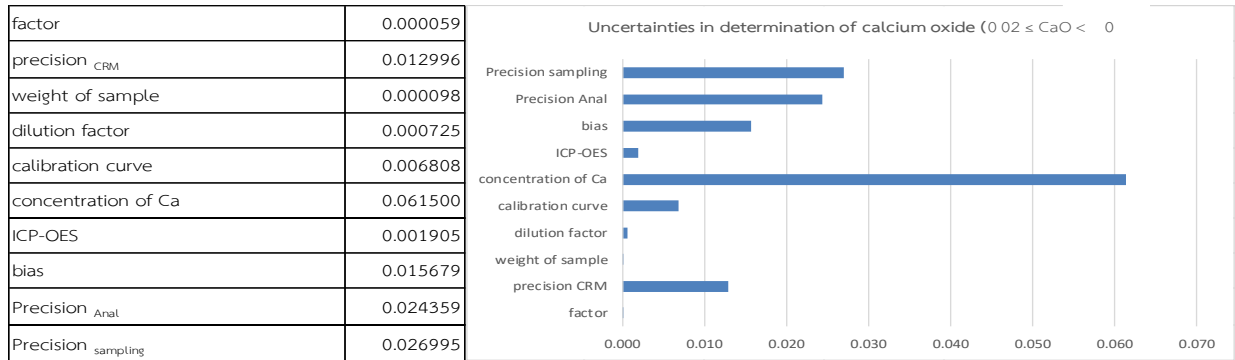


Figure 2 Histogram of calcium oxide measurement uncertainty, $0.02 \leq \text{CaO} < 1.0$

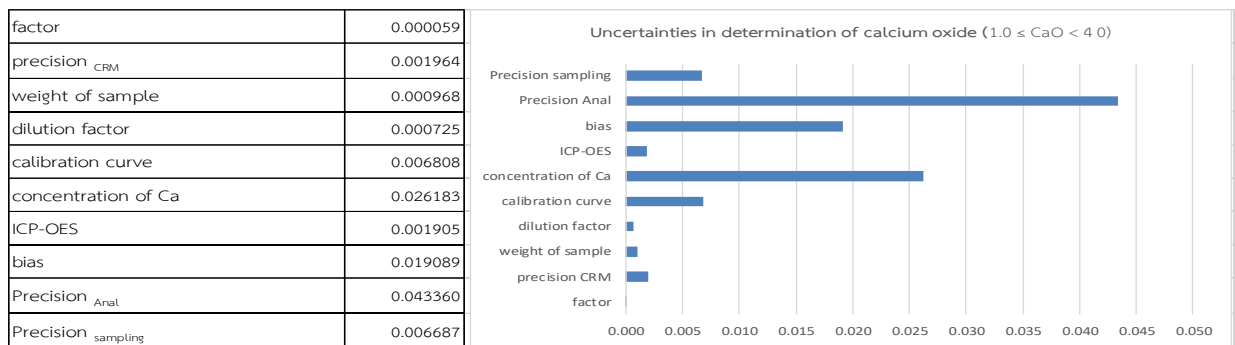


Figure 3 Histogram of calcium oxide measurement uncertainty, $1.0 \leq \text{CaO} < 4.0$

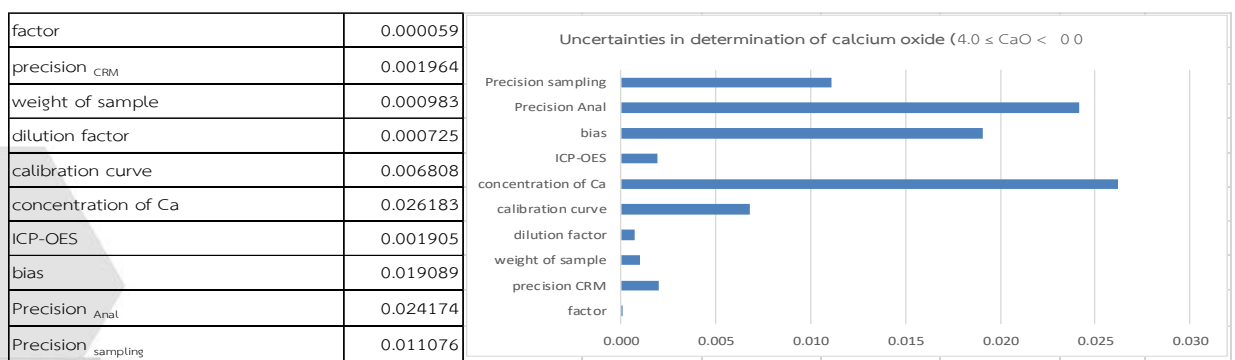


Figure 4 Histogram of calcium oxide measurement uncertainty, $4.0 \leq \text{CaO} < 10.0$

factor	0.000059
precision _{CRM}	0.006868
weight of sample	0.000943
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.006895
concentration of Ca	0.016392
ICP-OES	0.001905
bias	0.007862
Precision _{Anal}	0.022665
Precision _{sampling}	0.001574

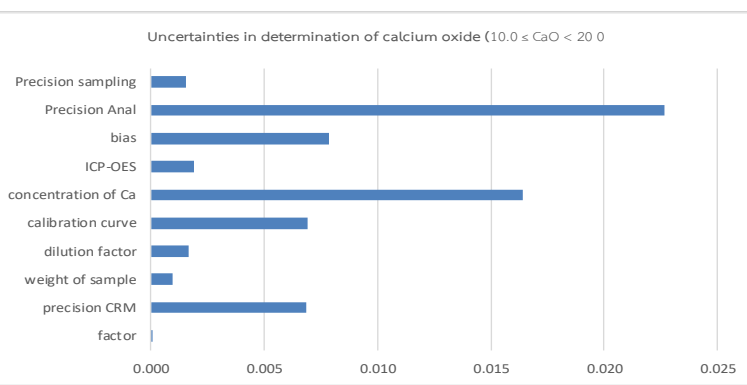


Figure 5 Histogram of calcium oxide measurement uncertainty, $10.0 \leq \text{CaO} < 20.0$

factor	0.000059
precision _{CRM}	0.003104
weight of sample	0.000951
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.006895
concentration of Ca	0.003825
ICP-OES	0.001905
bias	0.008323
Precision _{Anal}	0.010487
Precision _{sampling}	0.000000

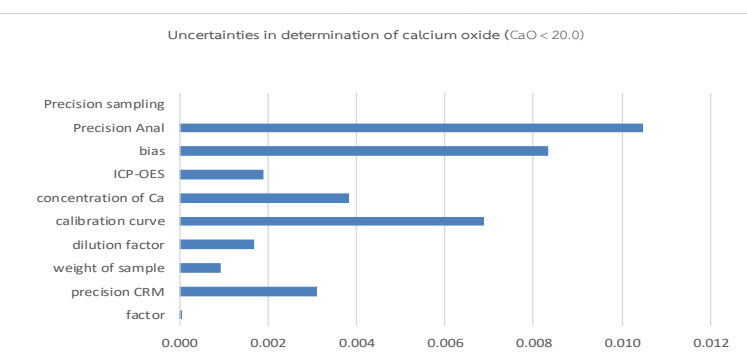


Figure 6 Histogram of calcium oxide measurement uncertainty, $\text{CaO} \geq 20.0$

factor	0.000038
precision _{CRM}	0.002442
weight of sample	0.000101
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.006881
concentration of Mg	0.062174
ICP-OES	0.001905
bias	0.005297
Precision _{Anal}	0.027179
Precision _{sampling}	0.026995

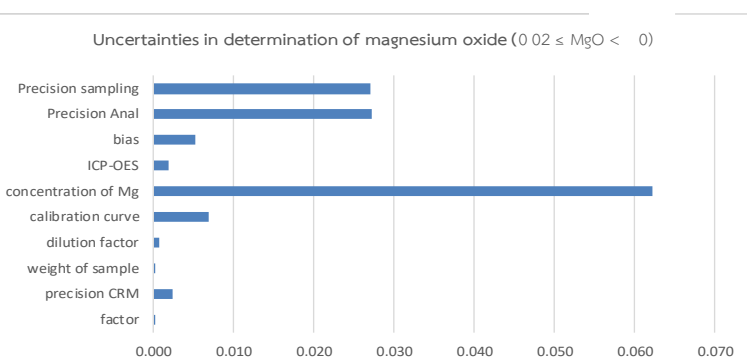


Figure 7 Histogram of magnesium oxide measurement uncertainty, $0.02 \leq \text{MgO} < 1.0$

factor	0.000038
precision _{CRM}	0.001058
weight of sample	0.000995
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.006881
concentration of Mg	0.019230
ICP-OES	0.001905
bias	0.026957
Precision _{Anal}	0.046360
Precision _{sampling}	0.004532

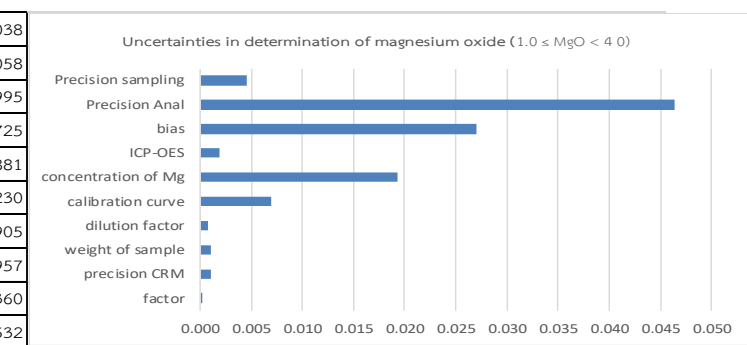


Figure 8 Histogram of magnesium oxide measurement uncertainty, $1.0 \leq \text{MgO} < 4.0$

factor	0.000038
precision _{CRM}	0.002644
weight of sample	0.000995
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.006881
concentration of Mg	0.004642
ICP-OES	0.001905
bias	0.027065
Precision _{Anal}	0.014429
Precision _{sampling}	0.000000

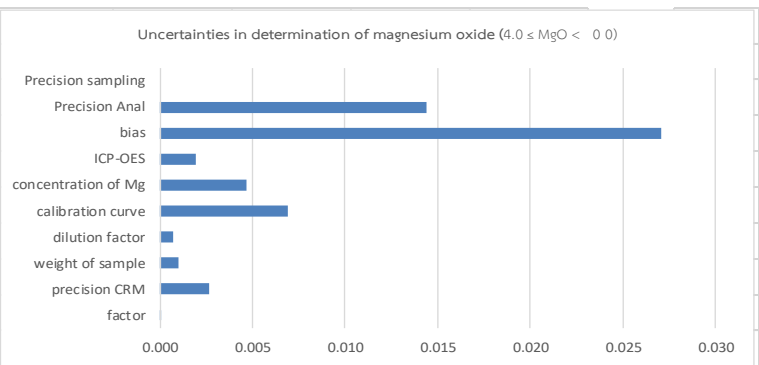


Figure 9 Histogram of magnesium oxide measurement uncertainty, $4.0 \leq \text{MgO} < 10.0$

factor	0.000038
precision _{CRM}	0.002372
weight of sample	0.000969
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.006881
concentration of Mg	0.006550
ICP-OES	0.001905
bias	0.004159
Precision _{Anal}	0.010265
Precision _{sampling}	0.000000

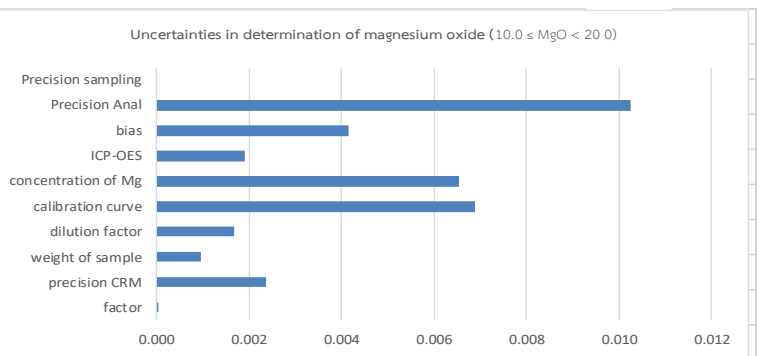


Figure 10 Histogram of magnesium oxide measurement uncertainty, $10.0 \leq \text{MgO} < 20.0$

factor	0.000038
precision _{CRM}	0.001926
weight of sample	0.000952
dilution factor	0.001855
calibration curve	0.006881
concentration of Mg	0.006769
ICP-OES	0.001905
bias	0.005851
Precision _{Anal}	0.011629
Precision _{sampling}	0.002124

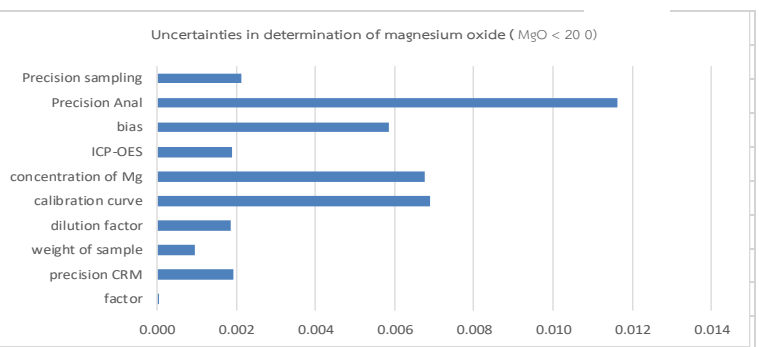


Figure 11 Histogram of magnesium oxide measurement uncertainty, $\text{MgO} \geq 20.0$

precision _{CRM}	0.009535
weight of sample	0.000097
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.004627
concentration of S	0.041230
ICP-OES	0.001905
bias	0.011066
Precision _{Anal}	0.063094
Precision _{sampling}	0.000000

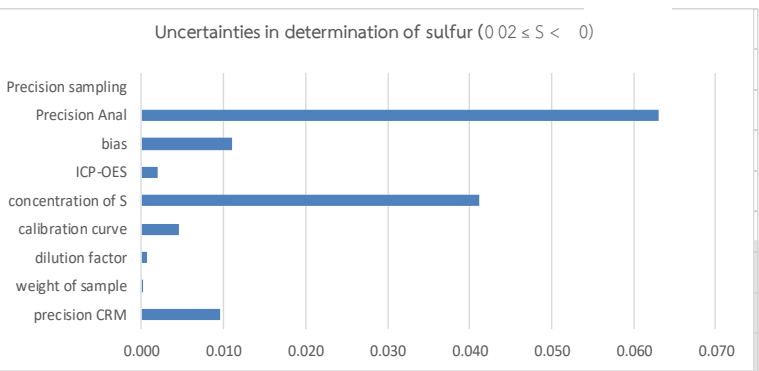


Figure 12 Histogram of sulfur measurement uncertainty, $0.02 \leq S < 1.0$

precision _{CRM}	0.004332
weight of sample	0.000100
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.004627
concentration of S	0.031033
ICP-OES	0.001905
bias	0.042624
Precision _{Anal}	0.036185
Precision _{sampling}	0.002874

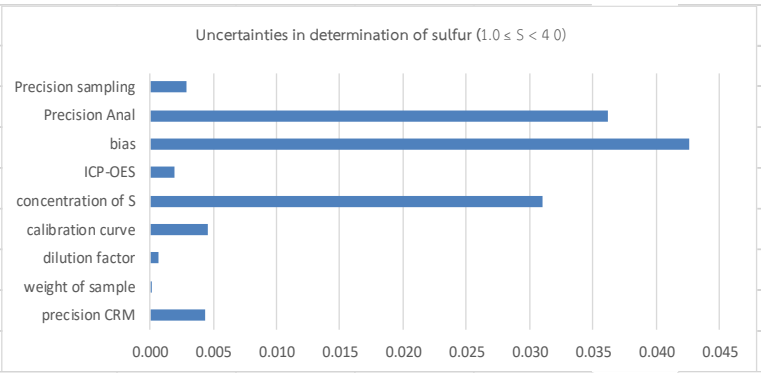


Figure 13 Histogram of sulfur measurement uncertainty, $1.0 \leq S < 4.0$

precision _{CRM}	0.003490
weight of sample	0.000984
dilution factor	0.000725
calibration curve	0.004627
concentration of S	0.010786
ICP-OES	0.001905
bias	0.005457
Precision _{Anal}	0.033689
Precision _{sampling}	0.005191

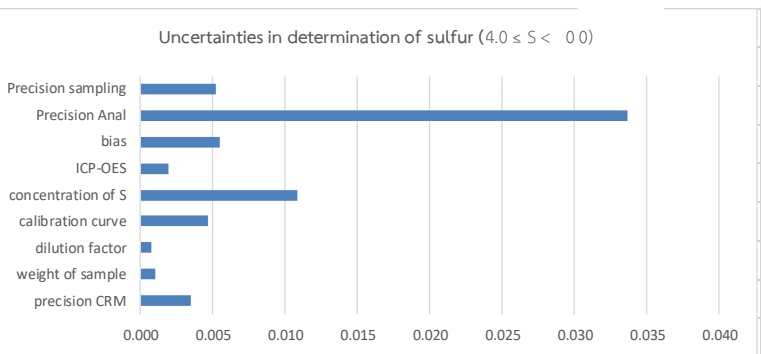


Figure 14 Histogram of sulfur measurement uncertainty, $4.0 \leq S < 10.0$

precision _{CRM}	0.003490
weight of sample	0.000984
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.004755
concentration of S	0.014175
ICP-OES	0.001905
bias	0.005457
Precision _{Anal}	0.017551
Precision _{sampling}	0.001243

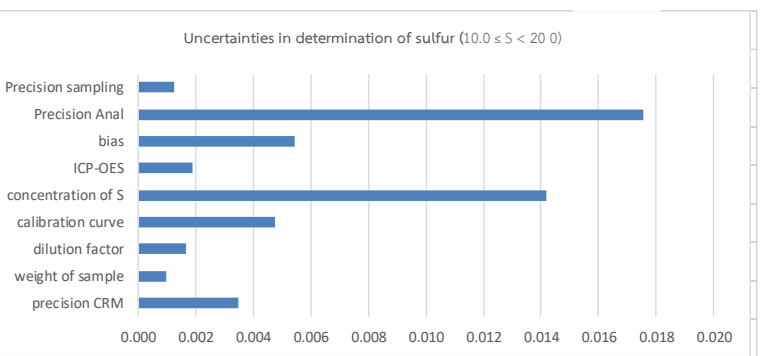


Figure 15 Histogram of sulfur measurement uncertainty, $10.0 \leq S < 20.0$

precision _{CRM}	0.005024
weight of sample	0.000995
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.004755
concentration of S	0.007638
ICP-OES	0.001905
bias	0.005435
Precision _{Anal}	0.018032
Precision _{sampling}	0.010242

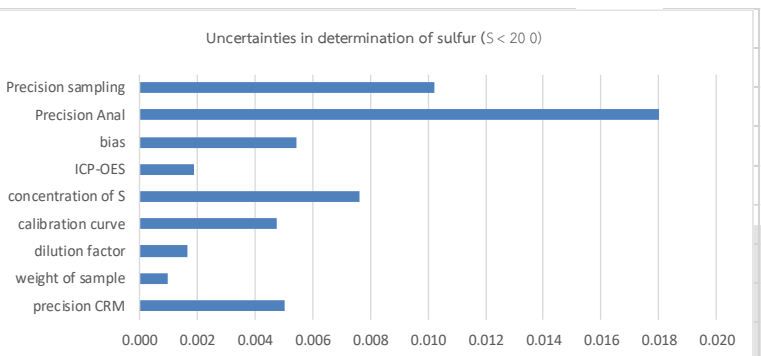


Figure 16 Histogram of sulfur measurement uncertainty, $10.0 \leq S < 20.0$

precision CRM	0.005024
weight of sample	0.000995
dilution factor	0.001675
calibration curve	0.004755
concentration of S	0.007638
ICP-OES	0.001905
bias	0.005435
Precision Anal	0.018032
Precision sampling	0.010242

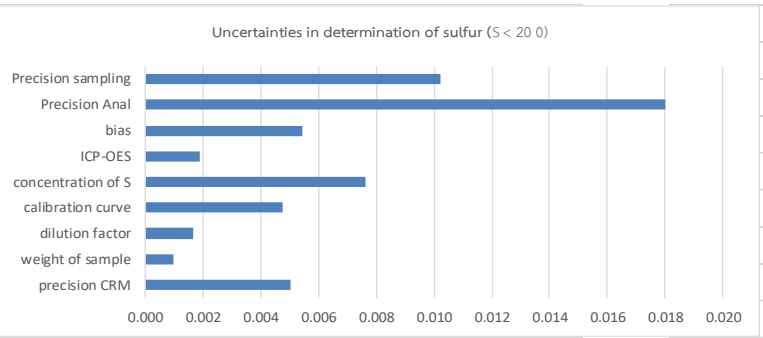


Figure 17 Histogram of sulfur measurement uncertainty, S < 20.0

Table 4 Tolerance of calcium oxide concentration (%) 0.02 ≤ CaO < 1.0, 1.0 ≤ CaO < 4.0, 4.0 ≤ CaO < 10.0, 10.0 ≤ CaO < 20.0, CaO ≥ 20.0

Sample (%CaO _{mean})	Sub-sampling		CRM
	sampling u _{RSD} (n=8)	analytical u _{RSD} (n=16)	u _{CRM}
0.12531	3.99	3.15	
0.65906	2.99	2.29	
0.93094	0.38	1.95	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	2.70	2.44	6.52
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			29.9%
1.36156	1.18	2.04	
3.05250	0.37	1.15	
3.22156	0.00	7.39	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.67	4.34	3.32
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			22.0%
5.72875	0.00	2.08	
5.98719	2.05	2.97	
8.14375	0.00	2.36	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	1.11	2.42	3.26
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			16.8%
13.16688	0.00	3.53	
15.33594	0.00	1.45	
19.52438	0.29	1.38	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.16	2.27	2.08
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			12.3%
26.30281	0.00	1.03	
38.28406	0.00	0.72	
39.83281	0.00	1.39	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.00	1.05	1.22
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			6.4%



Table 5 Tolerance of magnesium oxide concentration (%) $0.02 \leq \text{MgO} < 1.0$, $1.0 \leq \text{MgO} < 4.0$, $4.0 \leq \text{MgO} < 10.0$, $10.0 \leq \text{MgO} < 20.0$, $\text{MgO} \geq 20.0$

Sample (%MgO _{mean})	Sub-sampling		CRM
	sampling	analyses	
	U _{RSD}	U _{RSD}	U _{CRM}
0.55250	2.56	2.52	
0.77406	1.12	1.43	
0.90063	0.00	3.91	
$U_{\text{RSD (pool)}} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	1.51	2.72	6.29
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			28.1%
1.49969	0.00	6.81	
1.80125	0.00	4.36	
2.86531	0.84	1.86	
$U_{\text{RSD (pool)}} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.45	4.64	3.39
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			23.1%
4.14188	0.00	1.56	
9.59219	0.00	1.67	
9.95625	0.00	1.20	
$U_{\text{RSD (pool)}} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.00	1.44	2.85
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			12.8%
11.94656	0.00	0.72	
14.30094	0.00	1.15	
16.65781	0.00	1.24	
$U_{\text{RSD (pool)}} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.00	1.03	1.10
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			6.0%
25.83650	0.39	1.20	
25.03250	0.00	1.25	
33.96156	0.00	1.14	
$U_{\text{RSD (pool)}} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.21	1.16	1.18
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			6.7%



Table 6 Tolerance of sulfur concentration (%) $0.02 \leq S < 1.0$, $1.0 \leq S < 4.0$, $4.0 \leq S < 10.0$, $10.0 \leq S < 20.0$, $S \geq 20.0$

Sample (%S _{mean})	Sub-sampling		CRM
	sampling	analyses	
	u _{RSD}	u _{RSD}	u _{CRM}
0.21125	0.00	4.82	
0.74813	0.00	2.99	
0.84875	0.00	9.76	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.00	6.31	4.40
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			30.8%
1.49594	0.00	5.80	
2.17844	0.53	1.43	
3.66844	0.00	2.49	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.29	3.62	5.31
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			25.7%
4.30656	0.00	3.50	
5.64469	0.96	1.13	
9.15313	0.00	4.77	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.52	3.37	1.36
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			14.7%
11.25063	0.00	0.92	
11.71281	0.00	2.84	
13.97438	0.23	0.96	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	0.12	1.76	1.65
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			9.7%
20.86750	1.88	2.05	
21.21688	0.00	2.31	
24.03344	0.25	0.91	
$u_{RSD (pool)} = \sqrt{\frac{\sum((n-1)u^2)}{\sum(n-1)}}$	1.02	1.80	1.20
Verification of conformity if the width of the specification zone is (4 x u _c)			9.6%

Table 7 Specification zone to estimate tolerance $2u_c$ (NATA, 2013)

concentration range	specification zone (%) ($4u_c$)			Estimate tolerance (%) ($2u_c$)
	CaO	MgO	S	
$0.02 \leq X < 1.0$	29.9	28.1	30.8	15
$1.0 \leq X < 4.0$	22.0	23.1	25.7	11
$4.0 \leq X < 10.0$	16.8	12.8	14.7	7
$10.0 \leq X < 20.0$	12.3	6.0	9.7	5
$X \geq 20.0$	6.4	6.7	9.6	3

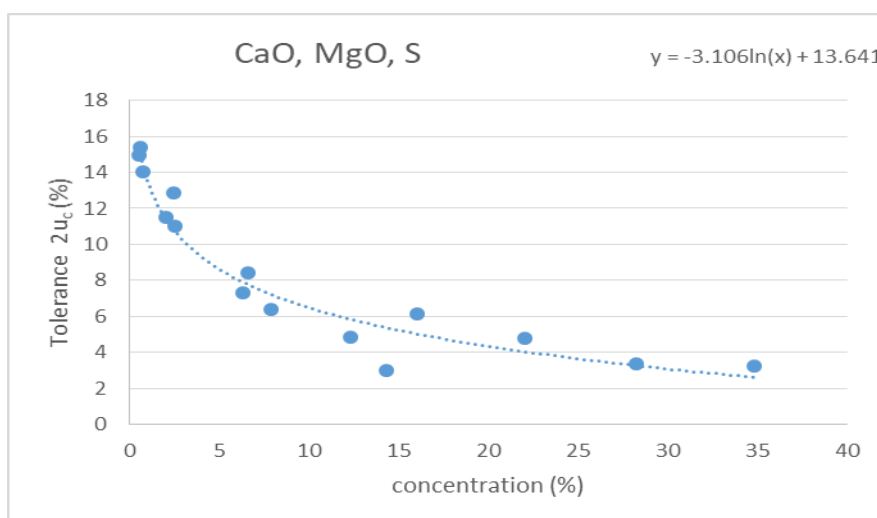


Figure 18 Chart of estimate tolerance

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ


การประเมินความคลาดเคลื่อนจากการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถันในปุ๋ยเคมีด้วยเทคนิคอินดักทีฟเพลทาสมาสเปกโตรเมทรี จากการนำค่าความไม่แน่นอนการสุ่มตัวอย่าง (sub-sampling) จากแหล่ง sampling precision และ analytical precision โดยใช้สถิติ ANOVA และการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM) จากแหล่ง weight, dilution sample, CRM precision, bias, factor, calibration curve, instrument และ concentration calibration ที่ 5 ระดับช่วงความเข้มข้น $0.02 \leq X < 1.0$, $1.0 \leq X < 4.0$, $4.0 \leq X < 10.0$, $10.0 \leq X < 20.0$ และ $X \geq 20$ มีความคลาดเคลื่อนของแคลเซียมออกไซด์ 29.9, 22.0, 16.8, 12.3 และ 6.4 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แมกนีเซียมออกไซด์ 28.1, 23.1, 12.8, 6.0 และ 6.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และกำมะถัน 30.8, 25.7, 14.7, 9.7 และ 9.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถประมาณความคลาดเคลื่อนของแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน ที่อยู่ในกลุ่มธาตุอาหารรองในปุ๋ย ตามช่วงความเข้มข้นที่ 15, 11, 7, 5 และ 3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งกำหนดเป็นความคลาดเคลื่อนด้านล่างเดียวของการประเมินแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. ปรับปรุงประสิทธิภาพของห้องปฏิบัติการ และหาวิธีลดค่าความไม่แน่นอน โดยการพิจารณาแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนจากขั้นตอนการทดสอบเริ่มตั้งแต่การสุ่มตัวอย่างจนกระทั่งถึงการรายงานผลการทดสอบ
2. นำค่าความคลาดเคลื่อน ของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และกำมะถัน ซึ่งอยู่ในกลุ่มธาตุอาหารรองในปุ๋ย เพื่อกำหนดเกณฑ์การตัดสินใจ (decision rule) ในการรายงานผลการวิเคราะห์

เอกสารอ้างอิง

- ประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง กำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี พ.ศ. 2559. (2560, 4 มกราคม). ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 34 ตอนพิเศษ 2ง, หน้า 34-47
- AOAC. 2019. Official Methods of Analysis of AOAC International. 20th ed. AOAC International Inc. Maryland, USA.
- BIPM. 2012. Evaluation of measurement data - The role of measurement uncertainty in conformity assessment (JCGM 106). Available from www.bipm.org.
- C.B. Boss and K.J. Fredeen. 2004. Concepts. Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Perkin Elmer, Inc., USA.
- NATA. 2013. Guidelines for Estimating and reporting measurement uncertainty of chemical test results (NATA Technical Note 33). Australia.
- NATA. 2018. General Accreditation Guidance - validation and verification of quantitative and qualitative test methods (NATA Technical Note 17). Australia.
- NIAES. 1987. Official Methods of Analysis of Fertilizers. The Nation Institute of Agro-environmental Sciences. Japan.
- Eurachem. 2007. Use of uncertainty information in compliance assessment, 1th ed. UK.
- Eurachem. 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd ed. UK.
- Eurachem. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2ndEd. ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.
- Eurachem. 2015. Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement. 1thed. UK.
- Eurachem. 2016. Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation. 2nded. UK. ISBN 978-0-948926-32-7. Available from www.eurachem.org.
- Eurachem/CITAC. 2019. Metrological Traceability in Analytical measurement. 2nded. UK. ISBN 978-0-948926-34-1. Available from www.eurachem.org.
- Eurachem. 2019. Blanks in method Validation-Supplement to Eurachem Guide The Fitness for Purpose of Analytical Methods.1thed.UK. Available from www.eurachem.org.
- Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC. 2019. Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. 2nd ed. UK.
- ILAC. 2019. Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity (ILAC-G8:09). Australia. Available from www.ilac.org
- ISO 14820-1. 2016. Fertilizers and liming materials Sampling and sample preparation Part 1 : Sampling (ISO 14820-1). 1thed. Switzerland. Available from www.iso.org.

- 
- ISO 14253-1. 2017. Geometrical product specifications (GPS)-Inspection by measurement of workpieces and measuring equipment- Part 1: Decision rules for verifying conformity or nonconformity with specifications. 3thed. Switzerland. Available from www.iso.org.
- ISO 21263. 2017. Slow-release fertilizers Determination of the release of the nutrients. Method for coated fertilizers. 1thed. Switzerland. Available from www.iso.org.
- ISO 21748. 2017. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation. 2nded. Switzerland. Available from www.iso.org.
- ISO/IEC 17025 (E). 2017. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories. 3thed. Switzerland. Available from www.iso.org.
- VJ Barwick and SLR Ellison. 2000. Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles (VAM Project 3.2.1). Protocol for uncertain evaluation from validation data. Teddington. UK.