พิสูจน์เอกลักษณ์ และสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารปรับปรุงดิน ชนิดปูนขาว โดยเทคนิคอินฟาเรดย่านใกล้

Identity and Determine the Chemical and Physical Properties of Hydrated Lime by Near Infrared Spectrophotometer

สงกรานต์ มะลิสอน *ญาณธิชา จิตต์สะอาด* *สุภา โพธิจันทร์* *พจมาลย์ ภู่สาร*
จิตติรัตน์ ชูชาติ *กัญฐณา คล้ายแก้ว*

Songkrant Malisorn *Yarnthicha Jittsa-add* *Supha Photichan* *Pojjamarn Poosarn*
Jittirat Choochat *Kanthana Klaigaew*

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

Identity and determine the chemical and physical properties of hydrated lime by Near Infrared Spectroscopy (NIRS). This is a technique that is fast in analysis and does not destroy samples to be used in qualitative and quantitative analysis It is a supplementary information for the determination of criteria to support the law on quality control of soil amendments. It was found that hydrated lime, marl and dolomite have unique spectral characteristics. Classification by cluster calibration. Derivatives 1st Savitzky - Golay 9 Points (dg1) and Normalization to Unit Length (nle) pretreatments can be classified well. 100% accurate prediction for that soil amendment sample without other calcareous samples. while 40.7% can be classified or detected of mixed soil amendment. It is best classified as a mixture of dolomite and marl, mixtures containing hydrate lime and other types of soil amendment were less classified or detectable.

Chemical evaluation results in the CaO. The pretreatment was Sa3, ncl, db1 with r-value of 0.93, SEC 2.46 and SEP 2.40, CCE was ds2 pretreatment had r-value 0.90, SEC 3.21 and SEP 2.57, pH was db1 pretreatment had an r-value of 0.82, a SEC value of 0.04 and a SEP value of 0.04. Accuracy of the t-test paired two sample for mean values were 0.15, -0.68 and 0.005, which were less than t-critical. Calculation of % Recovery, the items CaO were 92.10 – 109.23, CCE were 94.48 – 109.06 items, pH had an absolute difference of 0.01 – 0.11, and the precision assessment of %RSD was found to be 0.01 – 0.86. and 0.04 – 1.18 on the CaO CCE. The NIRS analysis was able to accurately and have precision for determine of CaO, CCE and pH in hydrate lime samples.

Keywords : hydrated lime**,** soil amendment, near infrared spectrophotometer

บทคัดย่อ

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ และหาสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว โดยเทคนิคอินฟาเรดย่านใกล้ ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์และไม่ทำลายตัวอย่าง เพื่อนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นข้อมูลประกอบการกำหนดเกณฑ์เพื่อรองรับกฎหมายการควบคุมคุณภาพของสารปรับปรุงดิน พบว่า สารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ มีลักษณะสเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ การจัดจำแนกโดยการจัดกลุ่ม (Cluster calibration) สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay 9 Points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle) สามารถจัดจำแนกได้ดี ทำนายได้อย่างถูกต้องร้อยละ 100 สำหรับตัวอย่างสารปรับปรุงดินชนิดนั้นที่ไม่มีตัวอย่างปูนชนิดอื่นผสม ในขณะที่ตัวอย่างปูนผสม สามารถจำแนกได้หรือตรวจพบการผสมปูนชนิดอื่น ร้อยละ 40.7 ซึ่งพบว่า จำแนกได้ดีที่สุดในการผสมโดโลไมท์กับปูนมาร์ล ส่วนการผสมที่มีปูนขาวผสมกับปูนชนิดอื่นจะจำแนกหรือตรวจพบการผสมได้น้อยลง

การประเมินค่าทางเคมี ได้สมการที่ตอบสนองดีที่สุด ในรายการ CaO การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ Sa3, ncl, db1 มีค่า r 0.93 ค่า SEC 2.46 และค่า SEP 2.40 รายการ CCE การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ ds2 มีค่า r 0.90 ค่า SEC 3.21 และค่า SEP 2.57 รายการ pH การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ db1 มีค่า r 0.82 ค่า SEC 0.04 และค่า SEP 0.04 การประเมินความแม่น (Accuracy) จากการประเมินทางสถิติ t-test paired two sample for mean พบว่า มีค่า 0.15, -0.68 และ 0.005 ซึ่งน้อยกว่า t จากตาราง (t_{crit}) การคำนวณ % Recovery รายการ CaO มีค่า 92.10 – 109.23 รายการ CCE มีค่า 94.48 – 109.06 รายการ pH มีค่า Absolute difference 0.01– 0.11 และการประเมินความเที่ยง (Precision) จาก %RSD พบว่า มีค่า 0.01 – 0.86 และ 0.04 – 1.18 ในรายการ CaO CCE การประเมินค่าทางเคมีแสดงให้เห็นว่า การวิเคราะห์ด้วยวิธี NIRS สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ CaO CCE และ pH ในตัวอย่าง ปูนขาวได้อย่างแม่นยำ และมีความเที่ยง

คำหลัก : ปูนขาว สารปรับปรุงดิน เทคนิคอินฟาเรดย่านใกล้

คำนำ

เทคนิคสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ (Near Infrared spectroscopy; NIRS) อาศัยหลักการตรวจวัดปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนของตัวอย่างโดยคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรดย่านใกล้ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 800-2,500 นาโนเมตรส่องเข้าไปในตัวอย่างทำให้โมเลกุลของตัวอย่างดูดกลืน (Absorb) พลังงาน แล้วเกิดการสั่นสะเทือน (Vibration) ของโมเลกุลในกลุ่มฟังก์ชันนัล (Functional Groups) ได้แก่ การยืดหด (Stretching) และการเปลี่ยนมุม (Blending) การตรวจวัดพลังงานทำได้หลายรูปแบบ เช่น วัดการสะท้อน (Reflectance) วัดการส่องผ่าน (Transmittance) เป็นต้น สเปกตรัมที่ได้จะถูกนำมาแยกแยะลักษณะเฉพาะ เพื่อประมวลผลและหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์และสถิติ (Chemometrics) กับข้อมูลของตัวอย่างที่ตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีหรือวิธีอื่นๆ ของห้องปฏิบัติการ จะได้สมการสอบเทียบมาตรฐาน (Calibration Equation) เพื่อใช้ทำนายค่าคุณสมบัติทางเคมี สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณ (Quantitative) และเชิงคุณภาพ (Qualitative) เป็นวิธีการที่ให้ผลที่ดีรวดเร็ว ไม่ทำลายตัวอย่าง และลดการใช้สารเคมีในห้องปฏิบัติการจึงถูกนำมาใช้ในการจำแนกองค์ประกอบและคุณสมบัติต่างๆ ของตัวอย่างทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณได้เป็นอย่างดี โดยพบว่ามีการศึกษาการประมาณค่าแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้สเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ ในแร่หินปูนภายใต้สภาวะแห้งและเปียกในเหมืองแร่ (Sungchan *et al*., 2017) และการหาปริมานแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในปูนซีเมนต์ โดยสามารถระบุตำแหน่งเลขคลื่น 7082 cm^{-1} ที่เป็นเอกลักษณ์ของปูนซีเมนต์ และหาปริมาณได้ (Tanyapa *et al*., 2018)

สารปรับปรุงดิน ซึ่งเป็นสารที่ได้จากธรรมชาติหรือการสังเคราะห์ขึ้นเพื่อนำมาใช้ในการปรับปรุง คุณสมบัติของดินทั้งทางกายภาพและทางเคมีเพื่อให้ดินมีความอุดมสมบูรณ์มากขึ้นเหมาะแก่การปลูกพืช เกษตรกรจึงนิยมนำมาใช้ปรับปรุงบำรุงดินก่อนการเพาะปลูก โดยปูนขาว (Hydrate lime) ถือเป็นสารปรับปรุงดินชนิดหนึ่ง ที่มีองค์ประกอบในรูป $Ca(OH)_2$ เตรียมได้จากการนำปูนเผา (Quick lime หรือ Burned lime) ขณะที่ยังเป็นก้อนแข็ง เมื่อเย็นแล้วนำน้ำมาพรม

ให้ชุ่มสารประกอบออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา, 2548) ถือเป็นปูนทางการเกษตรที่ใช้ในการปรับปรุงดินที่เป็นกรด โดยในปัจจุบันมีสารปรับปรุงดินที่จำหน่ายตามท้องตลาดแต่ละชนิดมีคุณสมบัติ และการนำไปใช้แตกต่างกัน อีกทั้งยังไม่มีหน่วยงานภาครัฐ หรือกฎหมายเข้ามากำกับดูแลด้านคุณภาพหรือเกณฑ์กำหนดปริมาณธาตุอาหารของสารปรับปรุงดิน จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการวิเคราะห์ในการจัดจำแนกและตรวจหาปริมาณสารปรับปรุงดิน ที่มีจำหน่ายตามท้องตลาด เพื่อเป็นข้อมูลประกอบการกำหนดเกณฑ์ประกอบกับการเตรียมรองรับกฎหมายการควบคุมคุณภาพของสารปรับปรุงดินของกรมวิชาการเกษตร

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์

1) สารมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม 1000 มิลลิกรัม/ลิตร
2) Hydrochloric acid 35 – 37% (HCl) AR grade
3) Nitric acid 63 – 65% (HNO_3), AR grade
4) pH Buffer 4, 7 และ 10
5) เครื่องชั่งไฟฟ้า
6) เครื่อง Near Infrared Spectrophotometer
7) เครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer (ICP-OES)
8) pH meter
9) เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์

วิธีการ

1. เตรียมตัวอย่างที่ทราบชนิดตามมาตรฐานของตัวอย่างปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ โดยตัวอย่างที่เตรียมจะนำมาใช้พิสูจเอกลักษณ์ สร้างสมการการจัดจำแนกชนิดปูน สร้างสมการประเมินค่าทางเคมี และใช้สำหรับทวนสอบสมการ
2. การวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยวิธี NIR โดยทำการเทตัวอย่างสารปรับปรุงดินปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ ที่เตรียมใส่ลงใน Petridish ให้มีความหนาประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง NIRS แบบวิธีสะท้อน (Reflectance) โดยใช้แสงที่ความยาวคลื่น (wave length) 800-2500 นาโนเมตร หรือเลขคลื่น (wave number) 4000-12500 ต่อเซนติเมตร
3. การจัดจำแนกชนิดปูน

3.1 นำสเปกตรัม (Spectrum) จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์มาพิจารณาสเปกตรัม (Spectrum) ที่เป็นเอกลักษณ์ของปูนแต่ละชนิด

3.2 ผสมสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาวกับปูนชนิดอื่นในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 และ 9:1

3.3 นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง NIRS เพื่อพิจารณาสเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ของปูนแต่ละชนิด และตัวอย่างที่ได้จากการผสม

3.4 นำสเปกตรัม (Spectrum) จากการวัดค่าการดูดกลืนแสง มาปรับแต่ง (Pretreatments) โดยวิธีทางคณิตศาสตร์ โดยเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุด เพื่อจัดจำแนกชนิดของ ปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์

3.5 สร้างและปรับปรุงสมการจัดจำแนกชนิดปูน

3.6 ประเมินผลโดยสมการจัดจำแนกชนิดปูนของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล โดโลไมท์ และการผสมสารปรับปรุงดิน

4. การประเมินผลทางเคมี

4.1 นำตัวอย่างปูนขาววิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ค่าการทำให้เป็นกลาง (CCE) และความเป็นกรดด่าง (pH) โดยปริมาณแคลเซียมออกไซด์ นำไปย่อยด้วยกรดผสม (ไนตริก 1 : ไฮโดรคลอริก 3) แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง ICP-OES และคำนวณค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง และค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยใช้อัตราส่วนของปูนต่อน้ำเท่ากับ 1:1 นำไปวัดด้วยเครื่อง pH meter (ASTM International (ASTM), 2016)

4.2 นำสเปกตรัม (Spectrum) สร้างและปรับปรุงสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุด พิจารณา ค่า correlation coefficient (r) ค่าค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้สร้างสมการ Calibration (standard error of calibration; SEC) และค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้ทดสอบสมการ Validation (standard error of prediction; SEP) ในรายการทดสอบ ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ค่าการทำให้เป็นกลาง (CCE) และความเป็นกรด ด่าง (pH)

4.3 สร้างและปรับปรุงสมการประเมินผลค่าทางเคมีของปูนขาว

4.4 ประเมินผลค่าทางเคมีของปูนขาว

5. ทวนสอบสมการ และประเมินความแม่น และความเที่ยง ของตัวอย่างปูนขาว

5.1 พิจารณาความแม่น (Accuracy) โดยใช้ Paired t-test เปรียบเทียบค่าที่ประเมินได้ด้วยวิธี NIRS กับค่าวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการ และ %Recovery หรือ Absolute difference

5.2 พิจารณาความเที่ยง (Precision) โดยใช้ %RSD (ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ : Relative Standard Deviation)

6. สรุปผล และรายงานผล

ระยะเวลา เริ่มต้น เดือน ตุลาคม 2562 สิ้นสุด เดือน กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง

ห้องปฏิบัติการ กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

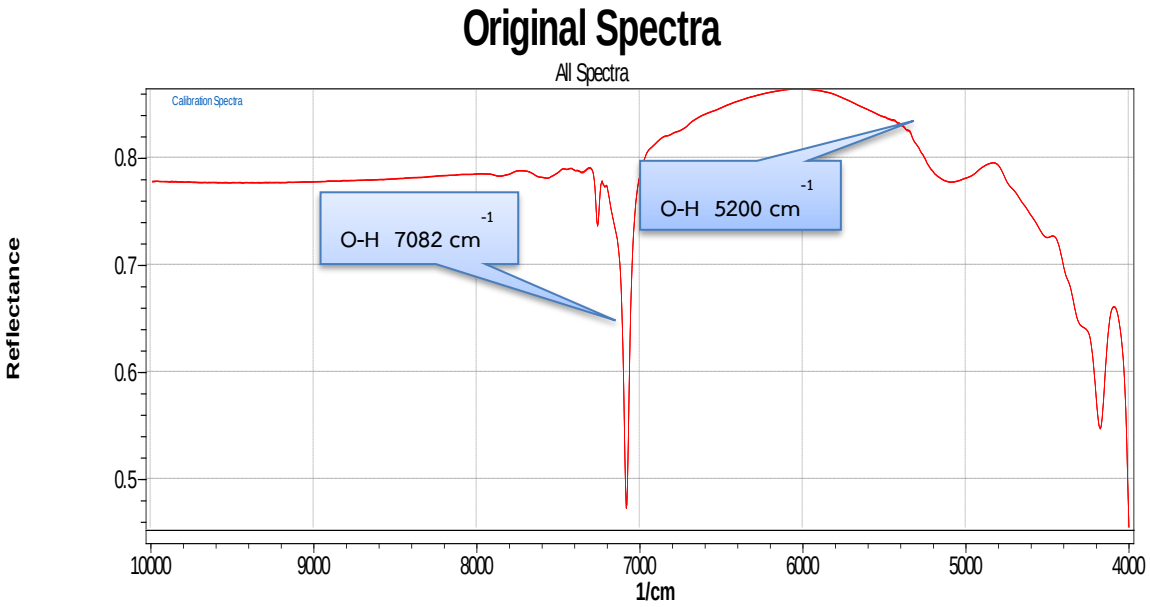
1. การจัดจำแนกชนิดปูน

1.1 พิจารณาสเปกตรัมของสารปรับปรุงดิน

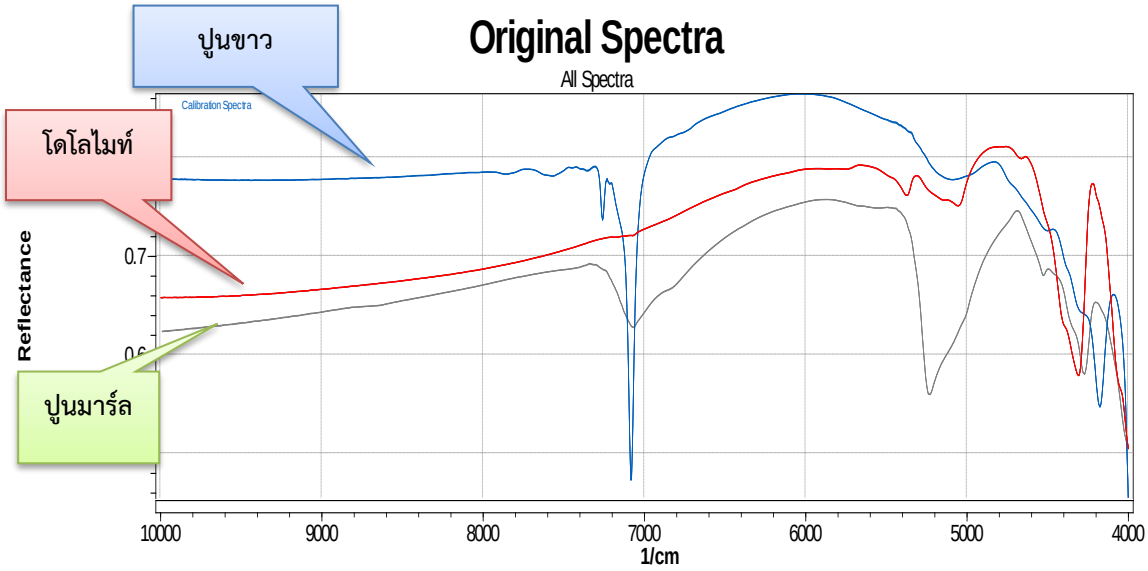
จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ ด้วยเครื่อง NIRS พบว่าปูนขาวมีแถบการดูดกลืนแสงตำแหน่งเลขคลื่น 7082 cm^{-1} และ5200 cm^{-1} (Tanyapa *et al*., 2018) ซึ่งเป็นตำแหน่งหมู่ฟังก์ชัน O-H แสดงถึงเอกลักษณ์ของปูนขาวที่มีสูตรโครงสร้างของสาร คือ $Ca(OH_2)$ ตามภาพที่ 1 และเมื่อพิจารณาสเปกตรัมของปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ ก็พบว่า สเปกตรัมมีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของปูนแต่ละชนิดตามภาพที่ 2

1.2 พิจารณาสเปกตรัมการผสมสารปรับปรุงดิน

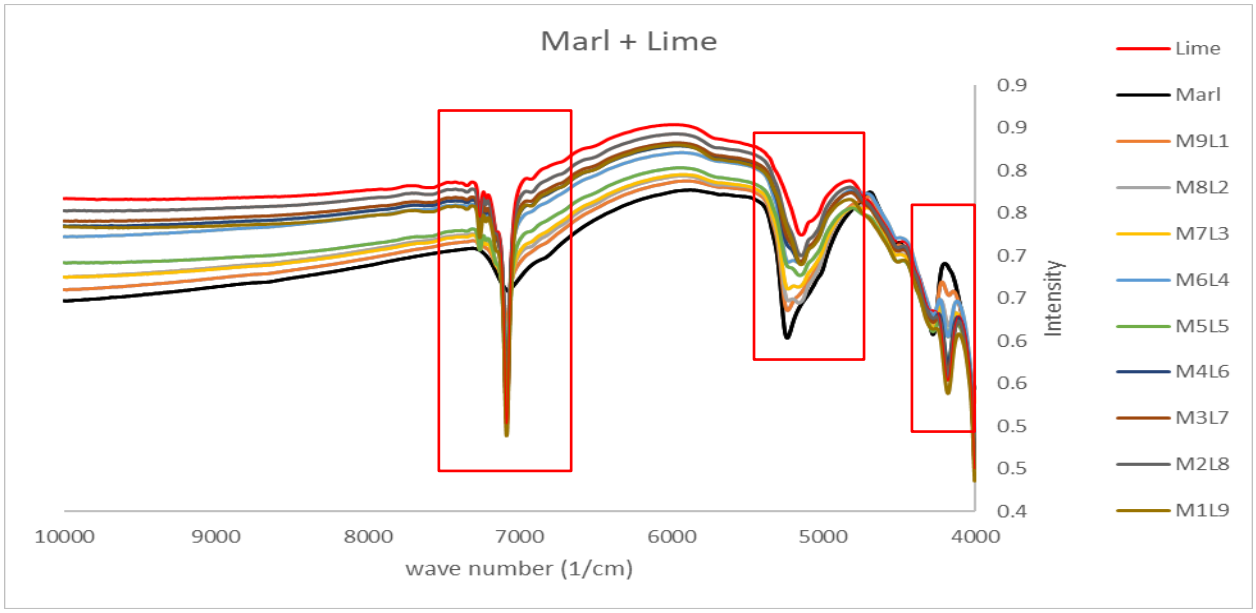
จากการผสมสารปรับปรุงดินสองชนิด ชนิดละ 9 อัตราส่วน โดยปริมาตร พบว่า การผสมปูนขาวผสมกับปูนมาร์ลแสดงสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 7000 - 7200, 5000 – 5300 และ 4100 – 4300 (ภาพที่ 3) และปูนขาวผสมกับโดโลไมท์แสดงสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 7000- 7200, 5000 – 5300 และ 4000 – 4400 (ภาพที่ 4) สเปกตรัมมีลักษณะเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนในการผสม



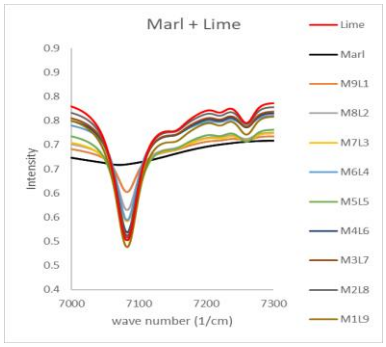
ภาพที่ 1 แสดงสเปกตรัมของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว

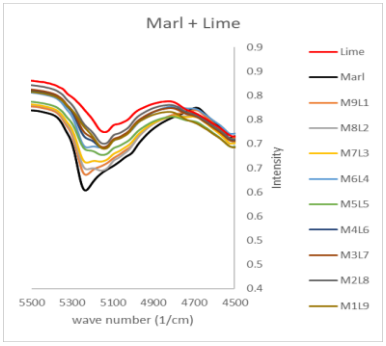


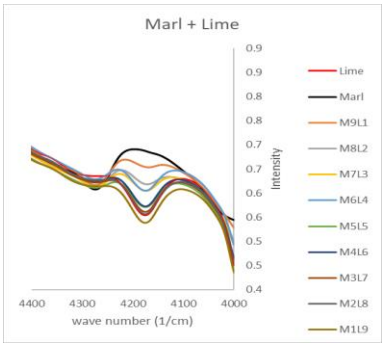
ภาพที่ 2 แสดงสเปกตรัมของสารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์



a)



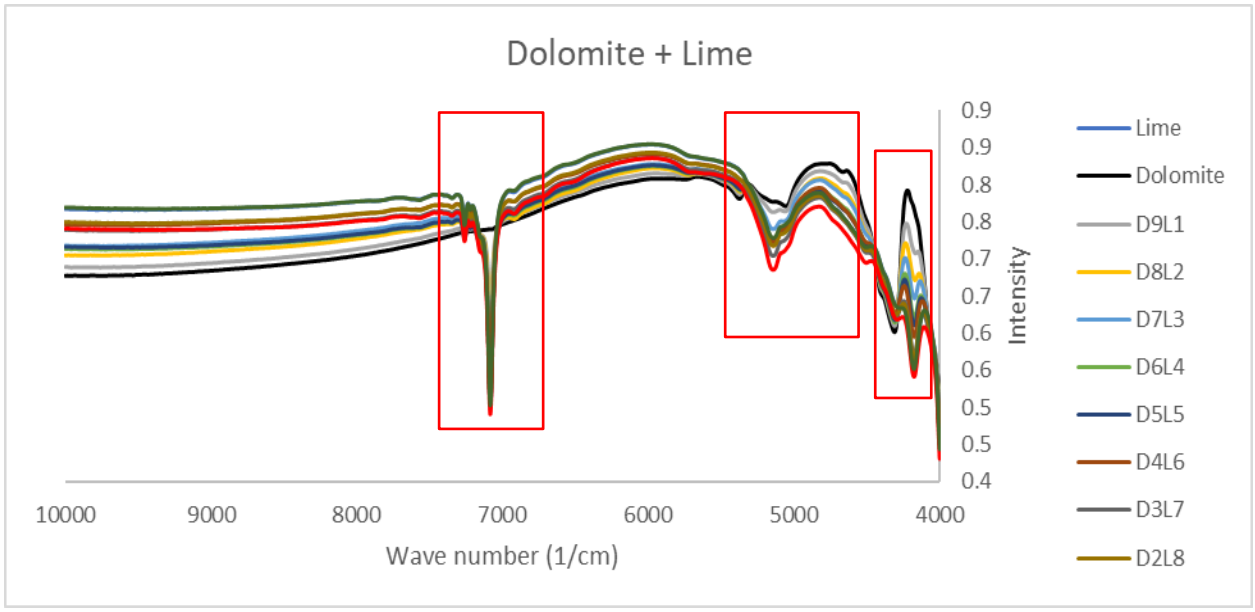




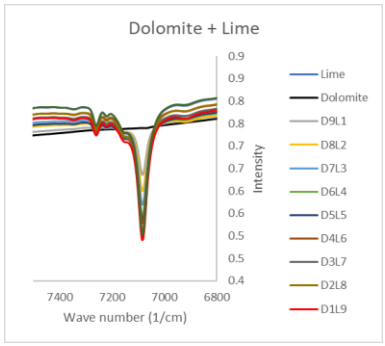
b) c) d)

ภาพที่ 3 แสดง Original spectra ของการผสมปูนขาวกับปูนมาร์ล 9 อัตราส่วนโดยปริมาตร

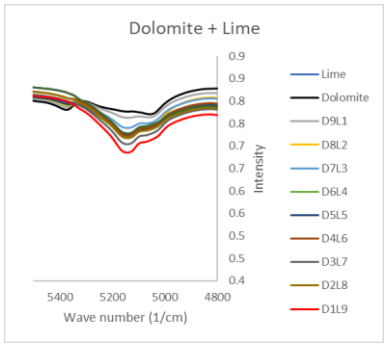
a) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 4000 – 10000
b) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 7000 – 7200
c) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 5000 – 5300
d) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 4100 – 4300



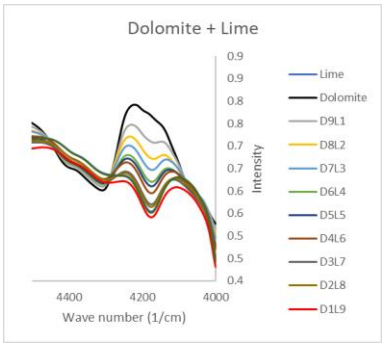
a)



b)



c)



d)

ภาพที่ 4 แสดง Original spectra ของการผสมปูนขาวกับโดโลไมท์ 9 อัตราส่วนโดยปริมาตร

a) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 4000 – 10000
b) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 7000 – 7200
c) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 5000 – 5300
d) ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) 4000 – 4400

1.3 จัดจำแนกสารปรับปรุงดินโดยใช้วิธีการจัดกลุ่ม

จากการนำตัวอย่างปูนขาว โดโลไมท์ และปูนมาร์ล ทั้งหมดจำนวน 150 ตัวอย่าง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NIRS ได้ Original spectra ดังแสดงตามภาพที่ 5 เพื่อนำไปสร้างสมการแบบจัดกลุ่ม (Cluster calibration) และทำการปรับแต่งสเปกตรัมเพื่อให้ได้สมการที่สามารถแยกได้ดีที่สุด พบว่า ได้สมการแบบจัดกลุ่มปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay 9 Points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle) ดังแสดงตาม ภาพที่ 6

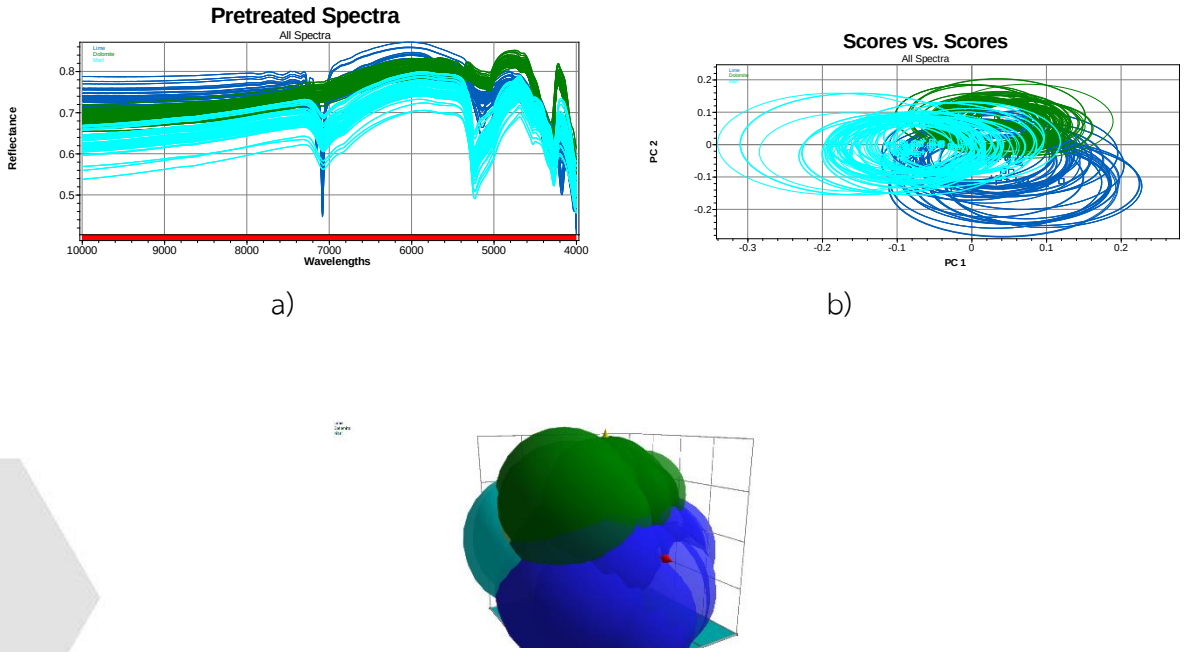
1.3.1 ประเมินผลการจัดจำแนกชนิดสารปรับปรุงดินปูนขาว โดโลไมท์ และปูนมาร์ล จำนวน 56 ตัวอย่าง สามารถจัดกลุ่มได้อย่างถูกต้องตรงตามชนิดปูนร้อยละ 100

1.3.2 ประเมินผลการจัดจำแนกชนิดสารปรับปรุงดินในตัวอย่างปูนผสมสองชนิด ชนิดละ 9 อัตราส่วนโดยปริมาตร ทั้งหมดจำนวน 27 ตัวอย่าง พบว่า สามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 11 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 40.7 ดังนี้

1) การผสมปูนขาวกับโดโลไมท์ สามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 1 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 11.1 เมื่อมีปริมาตรปูนขาวน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 10

2) การผสมโดโลไมท์กับปูนมาร์ลสามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 7 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 77.8 เมื่อมีปริมาตรโดโลไมท์มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 30

3) การผสมปูนขาวกับปูนมาร์ลสามารถทำนายได้อย่างถูกต้อง จำนวน 3 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 33.3 เมื่อมีปริมาตรปูนขาวน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 30

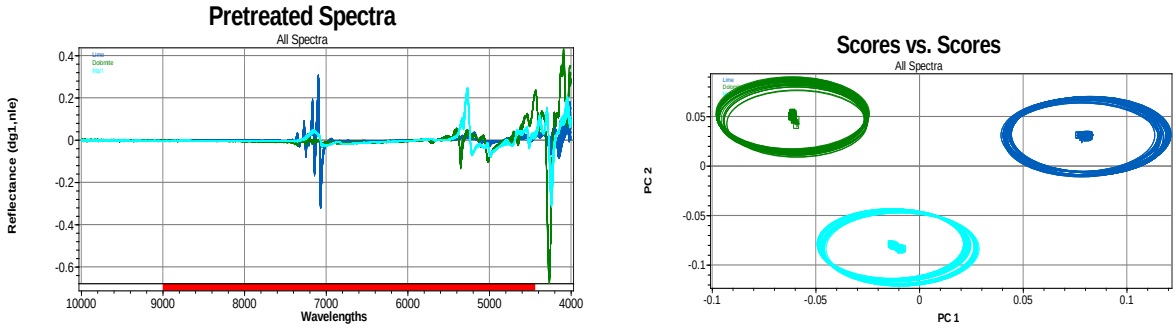


a) b)

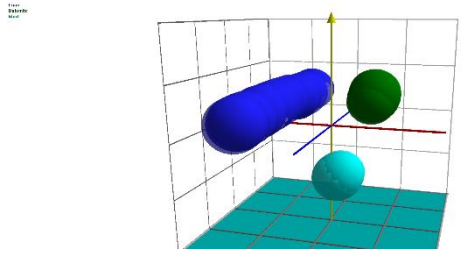
c)

ภาพที่ 5 สมการแบบจัดกลุ่ม Original spectra ของตัวอย่างปูนขาว โดโลไมท์ และปูนมาร์ล จำนวน 150 ตัวอย่าง

a) แบบ original b) แบบ original 2D c) แบบ original 3D



a) b)



c)

ภาพที่ 6 สมการแบบจัดกลุ่มปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay 9 Points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle) ของตัวอย่างปูนขาว โดโลไมท์ และปูนมาร์ล จำนวน 150 ตัวอย่าง a) แบบปรับแต่ง b) แบบปรับแต่ง 2D c) แบบปรับแต่ง 3D

2. การประเมินผลทางเคมี

2.1 จากการนำตัวอย่างปูนขาว 50 ตัวอย่างวิเคราะห์ผลค่าทางเคมี พบว่า รายการแคลเซียมออกไซด์ (CaO) มีค่า 49.27 - 74.95% รายการ ค่าความสามารถทำให้เป็นกลาง (CCE) มีค่า 100.64 - 135.30% และ รายการความเป็นกรด ด่าง (pH) มีค่า 12.70 - 12.96 (ตารางที่ 1)

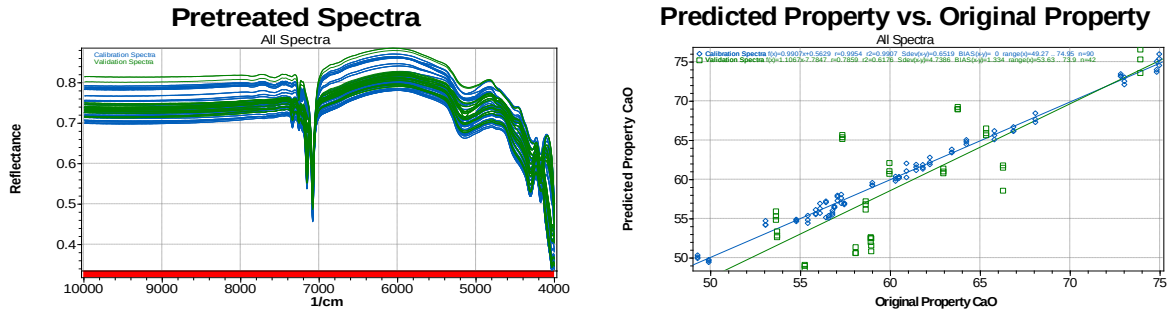
2.2 จากการนำสเปกตรัมเริ่มต้นไปสร้างและปรับปรุงสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมเพื่อให้ได้สเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุด โดยพิจารณา ค่า correlation coefficient (r) (Williams, 2001) ค่าค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้สร้างสมการ Calibration (standard error of calibration; SEC) และ ค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้ทดสอบสมการ Validation (standard error of prediction; SEP) เพื่อใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาความแม่นยำของสมการประเมินค่าทางเคมี พบว่า รายการ CaO การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ Sa3, ncl, db1 มีค่า r 0.93 ค่า SEC 2.46 และค่า SEP 2.40 รายการ CCE การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ ds2 มีค่า r 0.90 ค่า SEC 3.21 และค่า SEP 2.57 รายการ pH การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ db1 มีค่า r 0.82 ค่า SEC 0.04 และค่า SEP 0.04 (ตารางที่ 2) และแสดงสเปกตรัมในรายการ CaO ดังแสดงตามภาพที่ที่ 7- 8 รายการ CCE แสดงตามภาพที่ 9 - 10 และรายการความเป็นกรด - ด่าง แสดงตามภาพที่ 11 - 12

ตารางที่ 1 แสดงค่าทางเคมี และค่าประเมินทางเคมีด้วยวิธี NIR ของรายการ CaO CCE และ pH

Method	Result		
	CaO (%)	CCE (%)	pH (pH unit)
Laboratory method	49.27 - 74.95	100.64 - 135.30	12.70 - 12.96
NIR method	53.81 - 73.82	109.76 - 135.94	12.74 - 12.88

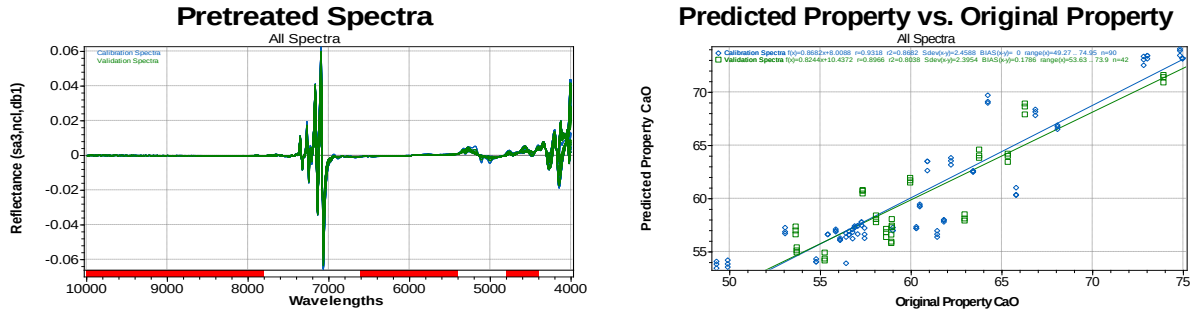
ตารางที่ 2 แสดง ค่าความสัมพันธ์ (r) ค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้สร้างสมการ Calibration (SEC) และ ค่าความผิดพลาดมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างที่ใช้ทดสอบสมการ Validation (SEP)

Parameter	Pretreatment	r	SEC	SEP
CaO	Smmoting Average 3 Points, Nomalization by Closure, Derivatives 1st BCAP (Sa3, ncl, db1)	0.93	2.46	2.40
CCE	Derivatives 2nd Taylor 3 Points Segment5 Gap5 BCAP (ds2)	0.90	3.21	2.57
pH	Derivatives 1st BCAP (db1)	0.82	0.04	0.04



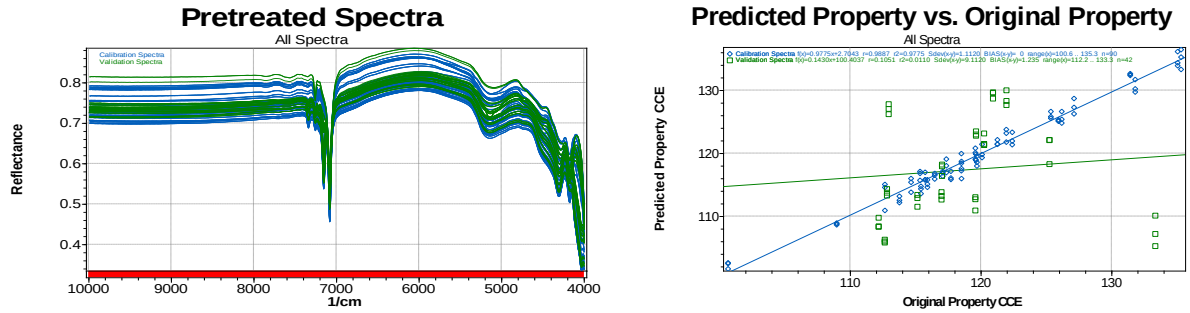
a) b)

ภาพที่ 7 Original spectra และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมี ของรายการวิเคราะห์ CaO
a) Original spectra b) และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการและค่าจากวิธี NIRS



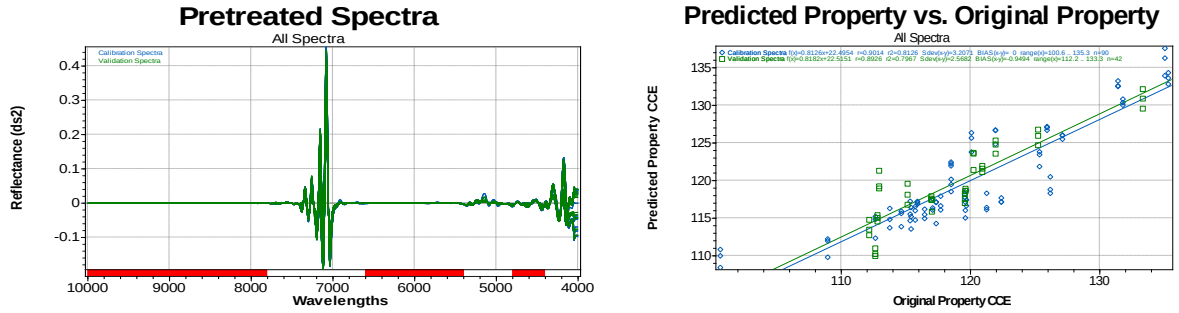
a) b)

ภาพที่ 8 สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Sa3, ncl, db1 และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมี จากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS ของรายการวิเคราะห์ CaO
a) สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Sa3, ncl, db1
b) ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS



a) b)

ภาพที่ 9 Original spectra และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS ของรายการวิเคราะห์ CCE a) Original spectra b) และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS

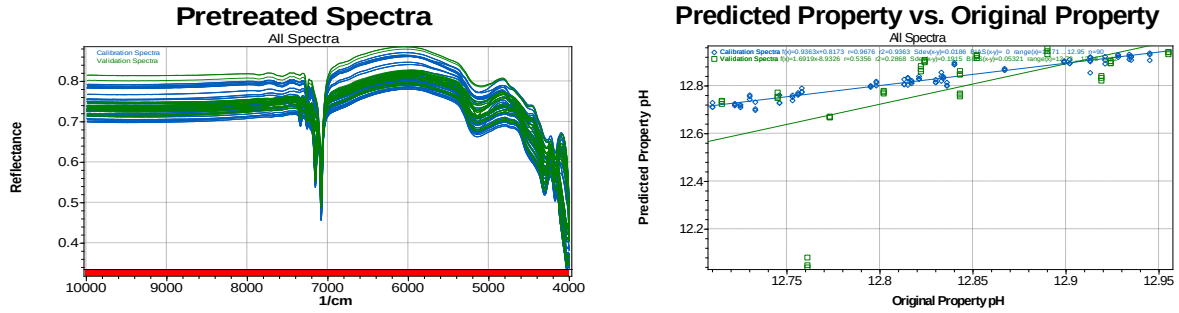


a) b)

ภาพที่ 10 สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ ds2 และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS ของรายการทดสอบ CCE

a) สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ ds2

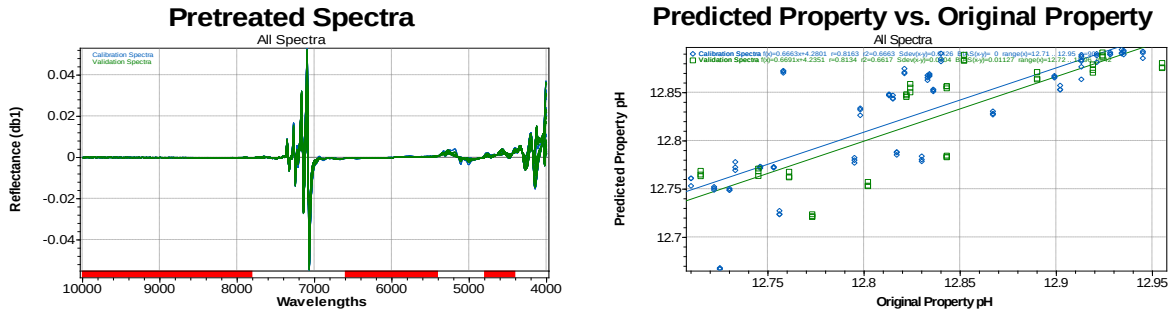
b) ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS



a) b)

ภาพที่ 11 Original spectra และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS ของรายการวิเคราะห์ pH

a) Original spectra b) ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS



a) b)

ภาพที่ 12 สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ db1 และค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS ของรายการวิเคราะห์ pH
a) สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ db1
b) ค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ และค่าจากวิธี NIRS

2.3 การประเมินความแม่น (Accuracy) จากการประเมินทางสถิติ t-test paired two sample for mean พบว่า t ที่ได้จากการคำนวณ (t_{ext}) มีค่า 0.15, -0.68 และ 0.005 ซึ่งน้อยกว่า t จากตารางที่ (t_{crit}) การคำนวณ % Recovery รายการ CaO มีค่า 92.10 – 109.23 รายการ CCE มีค่า 94.48 – 109.06 รายการ pH มีค่า Absolute difference 0.01 – 0.11 อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ (DEQ, 2013) และการประเมินความเที่ยง (Precision) จาก %RSD พบว่า มีค่า 0.01 – 0.86 และ 0.04 – 1.18 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ (AOAC, 2016) ในรายการ CaO CCE แสดงให้เห็นว่า การประเมินค่าทางเคมีด้วยวิธี NIRS ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ CaO CCE และ pH (ตารางที่ 3) ในตัวอย่างปูนขาวได้อย่างแม่นยำ และมีความเที่ยง

อย่างไรก็ตามการทดลองครั้งนี้เป็นการสร้างสมการแคลิเบรชั่นจากกลุ่มตัวอย่างจำนวนน้อย ในการสร้างสมการแคลิเบรชั่นต้องมีกลุ่มตัวอย่างจำนวนมากพอและครอบคลุมความแปรปรวนของตัวอย่างหากต้องการนำไปใช้ต้องทำการพัฒนาและปรับปรุงสมการเพื่อนำมาใช้ประเมินค่าเชิงปริมาณให้ดีขึ้นโดยการเพิ่มปริมาณตัวอย่างในการสร้างสมการให้มากขึ้นและมีค่าทางเคมีที่กระจายอย่างสม่ำเสมอกันและคลอบคลุมการใช้งานจริง

ตารางที่ 3 ประเมินความแม่น (Accuracy) และ ความเที่ยง (Precision) ของการวิเคราะห์ด้วยวิธี NIR รายการทดสอบ CaO CCE และ pH จำนวน 45 ตัวอย่าง

Parameter	Accuracy				Precision		
	$t_{ext.}$	$t_{crit.}$	Evaluation	%Recovery[1]/ Absolute difference[2]	%RSD	Criteria	Evaluation
CaO	0.15	2.02	non significant	92.10 - 109.23[1]	0.01 – 0.86	1.9	pass
CCE	-0.68	2.02	non significant	94.48 - 109.06[1]	0.04 – 1.18	1.3	pass
pH	0.005	2.02	non significant	0.01 - 0.11[2]	-	-	-

หมายเหตุ Absolute difference คือ ค่าสัมบูรณ์ผลต่างระหว่างค่าทางเคมี และค่าจากวิธี NIRS

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ/คำแนะนำ

สารปรับปรุงดินชนิดปูนขาว ปูนมาร์ล และโดโลไมท์ มีสเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวสามารถจัดจำแนกโดยการพิจารณาเอกลักษณ์ และยังพบว่าตัวอย่างการผสมสารปรับปรุงดินก็แสดงสเปกตรัมที่มีลักษณะเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนในการผสมอีกด้วย การจัดจำแนกโดยการจัดกลุ่ม (Cluster calibration) สมการปรับแต่ง (Pretreatments) แบบ Derivatives 1st Savitzky - Golay 9 Points (dg1) และ Normalization to Unit Length (nle) สามารถจัดจำแนกได้ดี ทำนายได้อย่างถูกต้องร้อยละ 100 สำหรับตัวอย่างสารปรับปรุงดินชนิดนั้นที่ไม่มีตัวอย่างปูนชนิดอื่นผสม ในขณะที่ตัวอย่างปูนผสม สามารถจำแนกได้หรือตรวจพบการผสมปูนชนิดอื่น ร้อยละ 40.7 ซึ่งพบว่าจำแนกได้ดีที่สุดในการผสมโดโลไมท์กับปูนมาร์ล ส่วนการผสมที่มีปูนขาวผสมกับปูนชนิดอื่นจะจำแนกหรือตรวจพบการผสมได้น้อยลง

การประเมินค่าทางเคมีจากการนำสเปกตรัมเริ่มต้นไปสร้างและปรับปรุงสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าทางเคมีจากห้องปฏิบัติการ คำนวณด้วยวิธี PLS calibration ปรับแต่งสเปกตรัมและเลือกวิธีปรับแต่งสเปกตรัม (Pretreatment) ที่ตอบสนองดีที่สุด พบว่า ได้สมการปรับแต่งดีที่สุด รายการ CaO การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ Sa3, ncl, db1 มีค่า r 0.93 ค่า SEC 2.46 และค่า SEP 2.40 รายการ CCE การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ ds2 มีค่า r 0.90 ค่า SEC 3.21 และค่า SEP 2.57 รายการ pH การปรับแต่งสมการ (Pretreatment) แบบ db1 มีค่า r 0.82 ค่า SEC 0.04 และค่า SEP 0.04 การประเมินความแม่น (Accuracy) จากการประเมินทางสถิติ t-test paired two sample for mean พบว่า t ที่ได้จากการคำนวณ (text) มีค่า 0.15, -0.68 และ 0.005 ซึ่งน้อยกว่า t จากตารางที่ (tcrit) การคำนวณ % Recovery รายการ CaO มีค่า 92.10 – 109.23 รายการ CCE มีค่า 94.48 - 109.06 รายการ pH มีค่า Absolute difference 0.01 – 0.11 อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ (DEQ, 2013) และการประเมินความเที่ยง (Precision) จาก %RSD พบว่า มีค่า 0.01 – 0.86 และ 0.04 – 1.18 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ยอมรับ (AOAC, 2016) ในรายการ CaO CCE แสดงให้เห็นว่า การประเมินค่าทางเคมีด้วยวิธี NIRS ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ CaO CCE และ pH ในตัวอย่างปูนขาวได้อย่างแม่นยำ และมีความเที่ยง

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. สามารถนำเทคนิค NIRS ไปใช้ในการพิสูจเอกลักษณ์สเปกตรัมปูนขาวและปูนชนิดอื่น การจัดจำแนกชนิดปูนและนำมาใช้ประเมินค่าเชิงปริมาณในตัวอย่างปูนขาว เพื่อเป็นทางเลือกในการวิเคราะห์ ซึ่งประหยัด และรวดเร็ว โดยไม่ทำลายตัวอย่าง ลดการใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายและปลอดภัยกับผู้วิเคราะห์

2. เป็นข้อมูลประกอบการกำหนดเกณฑ์ในการเตรียมพร้อมรองรับกฎหมายการควบคุมคุณภาพของสารปรับปรุงดินของกรมวิชาการเกษตร

เอกสารอ้างอิง

กรมพัฒนาที่ดิน. 2556. ***ระเบียบกรมพัฒนาที่ดินว่าด้วยการใช้เครื่องหมายรับรองมาตรฐานปัจจัยการผลิตทางการเกษตร.*** กรุงเทพฯ.

คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา. 2548. ***ปฐพีวิทยาเบื้องต้น.*** พิมพ์ครั้งที่ 10. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพฯ. 547 หน้า

สถาบันวิจัยและค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร. 2555. ***เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม.*** มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ.

ประกาศกระทรวงกระทรวงอุตสาหกรรม ***เรื่อง ยกเลิกและกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมปูนไลม์ เล่ม 1 บทนิยามเกี่ยวกับปูนไลม์และหินปูน.*** 2549. ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 123 ตอนที่ 84 ง. หน้า 5

ประกาศกระทรวงกระทรวงอุตสาหกรรม ***เรื่อง ยกเลิกมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมปูนไลม์อุตสาหกรรมและกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมปูนไลม์อุตสาหกรรม เล่ม 2 ปูนขาว.*** 2552. ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 126 ตอนพิเศษ 21 ง. หน้า 19

ASTM International (ASTM). 2016. ***Standard test method for chemical analysis of limestone, quicklime, and hydrated lime.*** ASTM C25-19. Pennsylvania, USA.

AOAC. 2016. ***Official Method of Analysis of AOAC International.*** 20th Ed. AOAC International Gaithersburg, Maryland. USA.

Sungchan Oh, Chang-Uk Hyun and Hyeong-Dong Park. ***Near-Infrared Spectroscopy of Limestone Ore for CaO Estimation under Dry and Wet Conditions.*** Minerals. 16 September 2017 : 1-11.

Williams P.C., ***Implementation of Near-Infrared Technology, in Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries***, 2nd edition, Ed by P.C. Williams and K.H. Noris. Amarican Association of Cereal Chemists, St Paul, MN, USA, p. 163-165 (2001)

Tanyapa Sangpongpitthaya, Alfred.A Chrity, Rein Terje. 2018. ***Quantitative Determination of Calcium Hydoxide by Using Near-Infrared Spectroscopy.***

DEQ. 2013. Oregon Department of Environmental Quality. Data Validation Criteria for Water Quality Parameters Measured in the Field. Portland, Orgeon, US. (online). Available form: https://www.oregon.gov/deq/FilterDocs/DataQualMatrix.pdf accessed 10 October 2020.