การศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปุ๋ยธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ในละลายน้ำได้ ผ่านโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ

Study and Develop on Method Analysis of Secondary Nutrient Elements and Trace Elements in Water Soluble Fertilizer via Proficiency Testing Program

จรีรัตน์ กุศลวิริยะวงศ์ สงกรานต์ มะลิสอน ญาณธิชา จิตต์สะอาด สุภา โพธิจันทร์
พจมาลย์ ภู่สาร จิตติรัตน์ ชูชาติ กัญฐณา คล้ายแก้ว กอรีอะ บิลหลี วรรณรัตน์ ชุติบุตร
Charirat Kusonwiriyawong Songkrant Malisorn Yarnthicha Jittsa-add Supha Photichan
Pojjamarn Poosarn Jittirat Choochat Kanthana Klaigaew Koreeah Binlee Wannarut Chutibut

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

According to, Notification of Department of Agriculture Re: Criteria, procedures and conditions on the exemption from registration of fertilizer under the fertilizer act B.E. 2518 amended by fertilizer act (No.2) B.E. 2550 B.E. 2564, the new formal secondary elements or trace elements contained in the chemical fertilizer must declared in water soluble form. Therefore, proficiency testing program was established to develop analysis methods and improve the performance of laboratories. The program was conducted from October, 2020 to September, 2021. The 4 kg. of granulated fertilizers were homogenously pulverized and passed through a 40-mesh sieve and then stored in the plastic bottle approximately 30 g per bottle. 2 fertilizer samples were prepared to ensure that samples were adequately homogeneous and stable over a period of scheme. The analysis method for the extraction of water soluble forms of calcium, magnesium, sulfur, iron, zinc, manganese, boron and molybdenum was specified for participants. Then, the water extract was acidified and quantified. The performance of the participated laboratories was evaluated and expressed as z score. This study revealed that 58.6%, 72.4, 92.0, 82.8, 76.9, 88.5, 71.4, 83.3 and 80.0 of acceptable results (z score $\leq$ 2.0) reported in analysis of water soluble of calcium, magnesium, sulfur, iron, manganese, zinc, copper, boron and molybdenum, respectively. Laboratories whose unacceptable results (z score $\geq$ 3.0) shall review the results and investigate method and analytical techniques. The sample preparation technique should be aware due to the matrix of acidification. The standard and sample must be prepared and stored in the same acid. Due to the instrument limitation, laboratories shall validate the analytical measurement range of instrument. Proficiency testing program has become a critical tool to control and evaluate performance and also as a valuable process for continuous enhancement of the potential of laboratory. Reliable test results reduce losses from using non-conforming standard of fertilizers. Eventually, proficiency testing program has benefits for further establishing the target relative standard deviation of the analysis method in Thailand.

Keywords: Proficiency testing programs, Water Soluble fertilizer, Secondary Elements, Trace Elements

บทคัดย่อ

กรมวิชาการเกษตร ได้ออกประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง หลักเกณฑ์ วิธีการและเงื่อนไขเกี่ยวกับปุ๋ยที่ได้รับการยกเว้นไม่ต้องขึ้นทะเบียนตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2564 ซึ่งกำหนดรับแจ้งปุ๋ยเคมีธาตุอาหารรองในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย เหล็ก แมงกานีส สังกะสี ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัม ดังนั้น กลุ่มวิจัยเกษตรเคมีในฐานะหน่วยให้บริการวิเคราะห์ ตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย จึงได้จัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ เพื่อศึกษาวิธีวิเคราะห์ และพัฒนาห้องปฏิบัติการให้มีความพร้อม ดำเนินการตั้งแต่ตุลาคม 2563 ถึงกันยายน 2564 ทำการเตรียมตัวอย่างทดสอบโดยนำตัวอย่างปุ๋ยเคมีปั้นเม็ด 4 กิโลกรัม บดให้ละเอียด ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 40 เมช บรรจุใส่ขวดๆ ละประมาณ 30 กรัม โดยตัวอย่างปุ๋ยที่เตรียมขึ้น ต้องผ่านการพิสูจน์ทางสถิติว่ามีความเป็นเนื้อเดียวกัน และความเสถียรเพียงพอที่ใช้ตัวอย่างปุ๋ยทดสอบในโปรแกรมทดสอบความชำนาญ กำหนดวิธีทดสอบใช้วิธีสกัดแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่างปุ๋ยเคมีโดยการเขย่า เพื่อให้อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ หลังจากนั้นให้ปรับสารละลายตัวอย่างที่ได้ให้มีสภาวะเป็นกรด(Acidification) แล้วนำไปหาปริมาณด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ การประเมินความชำนาญห้องปฏิบัติการโดยนำผลการทดสอบที่ผู้เข้าร่วมโปรแกรมส่งกลับมาภายในกำหนดเวลามาประเมิน โดยใช้คะแนนมาตรฐาน (z score) พบว่า ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการทดสอบเป็นที่ยอมรับ ($z\ score \leq 2.0$) ร้อยละ 58.6 ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ ร้อยละ 72.4 ในรายการทดสอบแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ ร้อยละ 92.0 ในรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ ร้อยละ 82.8 ในรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ ร้อยละ 76.9 ในรายการทดสอบแมงกานีสที่ละลายน้ำ ร้อยละ 88.5 ในรายการทดสอบสังกะสีที่ละลายน้ำ ร้อยละ 71.4 ในรายการทดสอบทองแดงที่ละลายน้ำ ร้อยละ 83.3 ในรายการทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ ร้อยละ 80.0 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ ตามลำดับ ซึ่งผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการทดสอบไม่เป็นที่ยอมรับ ($z\ score \geq 3.0$) ควรตรวจสอบเทคนิคการเตรียมตัวอย่างให้มีลักษณะเนื้อสารใกล้เคียงกับสารละลายมาตรฐาน วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ให้เหมาะสม เนื่องจากเครื่องมือแต่ละชนิดมีข้อจำกัดในการวิเคราะห์ ดังนั้น จึงควรตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบก่อนนำมาใช้งาน ซึ่งการจัดโปรแกรมทดสอบความชำนาญ ทำให้ห้องปฏิบัติต่างๆ พัฒนาศักยภาพ และยกระดับความสามารถของห้องปฏิบัติการของประเทศไทยให้มีมาตรฐานเดียวกัน ส่งผลให้เกษตรกรได้ใช้ปุ๋ยที่มีคุณภาพเป็นไปตามที่กฎหมายกำหนด สร้างความเป็นธรรมให้กับเกษตรกร และผู้ประกอบการในการในการบังคับใช้กฎหมายของกรมวิชาการเกษตร ทั้งยังสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในกำหนดส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่เหมาะสมของวิธีทดสอบของประเทศไทยต่อไป

คำหลัก : โปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ ปุ๋ยในรูปละลายน้ำ ธาตุอาหารรอง ธาตุอาหารเสริม

คำนำ

กรมวิชาการเกษตร ได้ออกประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง หลักเกณฑ์ วิธีการและเงื่อนไขเกี่ยวกับปุ๋ยที่ได้รับการยกเว้นไม่ต้องขึ้นทะเบียนตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2564 ซึ่งกำหนดรับแจ้งปุ๋ยเคมีธาตุอาหารรองในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย เหล็ก แมงกานีส สังกะสี ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัม ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของการวิเคราะห์ธาตุอาหารรอง และธาตุเสริมที่มีมาตั้งแต่ในอดีต ดังนั้น เพื่อเป็นการเตรียมความพร้อมของห้องปฏิบัติการที่ให้บริการวิเคราะห์ รวมไปถึงห้องปฏิบัติการที่ได้รับการกำหนดจากกรมวิชาการเกษตร ตามประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง การกำหนดห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย ตามมาตรา 36 (11) และมาตรา 36/2 (10) แห่งพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2554 ในการให้บริการวิเคราะห์ปุ๋ยขึ้นทะเบียน กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ในฐานะหน่วยงานให้บริการ และตรวจสอบรับรองห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย จึงได้พัฒนาและจัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย

ธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ โดยโปรแกรมการทดสอบความชำนาญระหว่างห้องปฏิบัติการถูกนำมาเป็นเครื่องมือใช้ในการควบคุมคุณภาพผลวิเคราะห์จากภายนอก เป็นเปรียบเทียบความสามารถ หรือสมรรถนะระหว่างห้องปฏิบัติการ โดยการใช้ตัวอย่างที่มีสมบัติเหมือนกัน และทำการวิเคราะห์ภายในช่วงเวลาเดียวกัน โดยการจัดโปรแกรมต้องออกแบบ และดำเนินขั้นตอนให้เป็นไปตามมาตรฐาน ISO/IEC 17043:2010 และนำหลักสถิติที่เหมาะสมตามมาตรฐาน ISO 13528 มาใช้ในการประเมินตัวอย่างทดสอบว่ามีคุณสมบัติเหมาะสม และเพียงพอที่จะนำไปใช้เป็นตัวอย่างทดสอบ และมีการประเมินความชำนาญของผู้เข้าร่วมโปรแกรม ทำให้ผู้เข้าร่วมโปรแกรมทดสอบความชำนาญทราบถึงศักยภาพของตนเองว่าอยู่ในระดับใด หากผู้เข้าร่วมโปแกรมได้รับผลการประเมิน หรือผลวิเคราะห์อยู่ในระดับเป็นที่น่าสงสัย หรือไม่เป็นที่น่าพอใจ สามารถย้อนกลับไปตรวจสอบเทคนิคการวิเคราะห์ หรือขั้นตอนการปฏิบัติงานของตนเองได้ เพื่อยกระดับให้ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยให้มีมาตรฐานเดียวกันทั้งประเทศ

มาตรฐานวิธีทดสอบธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำมีกำหนดไว้อย่างแพร่หลาย เช่น สหภาพยุโรป (EN, 2003; EN 16962, 2018; EN 16963, 2018) ญี่ปุ่น (Famic, 2019) และมาตรฐานวิธีวิเคราะห์ เช่น AOAC (2016) มีหลักการคือ การสกัดแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่างปุ๋ยเคมีโดยการเขย่า เพื่อให้อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้หลังจากนั้นให้ปรับสารละลายตัวอย่างที่ได้ให้มีสภาวะเป็นกรด (Acidification) แล้วนำไปหาปริมาณด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ เนื่องจากในแต่ละห้องปฏิบัติการจะมีความชำนาญ หรือเลือกใช้วิธีวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน อาจทำให้ผลวิเคราะห์ที่ได้ไม่ถูกต้อง ซึ่งส่งผลกระทบให้ผู้ขอรับบริการวิเคราะห์ เช่น เกษตรกรและผู้ประกอบการสูญเสียโอกาสทางเศรษฐกิจในการนำผลวิเคราะห์ปุ๋ยไปใช้ในการขึ้นทะเบียน หรือใช้ประโยชน์ ซึ่งการจัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญช่วยสร้างความเชื่อมั่นให้กับห้องปฏิบัติการต่างๆ ที่เข้าร่วมโปรแกรมฯ ว่าผลการทดสอบที่ได้มีความถูกต้อง แม่นยำ และเป็นที่น่าเชื่อถือ สร้างความเป็นธรรม และลดข้อโต้แย้งที่เกิดขึ้นระหว่างผู้ประกอบกับเกษตรกร นอกจากนี้ สามารถนำมาใช้ เพื่อการประเมินวิธีทดสอบ และหาข้อมูลเบื้องต้นในการในกำหนดส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่เหมาะสมของวิธีทดสอบของประเทศไทยต่อไป

วิธีดำเนินการ

อุปกรณ์ และเครื่องมือ

1. ตัวอย่างปุ๋ยเคมี
2. เครื่องบดตัวอย่างและตะแกรงร่อนขนาด 40 เมช
3. เครื่องเขย่า
4. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
5. เครื่องอินดักทีฟลี คัปเปิลพลาสมา - ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโทรมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer : ICP-OES)
6. เครื่องแก้วสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณธาตุอาหารรองและธาตุอาหารเสริมที่ละลายน้ำได้ เช่น Pipette,Volumetric flask และ Breaker เป็นต้น

สารเคมี

1. กรดไนตริคเข้มข้น (68-72 %HNO_3, AR grade)
2. สารละลายมาตรฐานแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัม

วิธีการ

1. การเตรียมตัวอย่างปุ๋ยทดสอบ

จัดหาปุ๋ยเคมีที่ใช้เป็นเป็นตัวอย่างทดสอบสำหรับใช้ในโปรแกรม ทั้งหมดจำนวน 2 ตัวอย่าง สำหรับการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ จำนวน 1 ตัวอย่าง และสำหรับการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ จำนวน 1 ตัวอย่าง ตามลำดับโดยใช้ตัวอย่างปุ๋ยเคมีปั้นเม็ดประมาณ 4 กิโลกรัม โดยแต่ละตัวอย่างถูกนำมาจัดเตรียมโดยการผสมคลุกเคล้าให้เข้ากัน บดให้ละเอียด ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 40 เมช คลุกเคล้าให้เข้ากันอีกครั้ง แบ่งตัวอย่างปุ๋ยเคมีที่ได้ใส่ขวดบรรจุตัวอย่าง กำหนดหมายเลขของตัวอย่างปุ๋ยเคมีแต่ละขวด เก็บในตู้ควบคุมตัวอย่าง ปลอดภัยจากสิ่งรบกวนและแสงแดดแล้วนำตัวอย่างปุ๋ยทดสอบไปทดสอบ และประเมินทางสถิติ ดังนี้

1.1 การพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity testing)

สุ่มตัวอย่างปุ๋ยทดสอบที่เตรียมไว้ จำนวน 10 ขวดแบ่งตัวอย่างแต่ละขวดออกเป็น 2 ส่วน ทำการทดสอบตัวอย่างในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ กำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ และนำผลการทดสอบที่ได้มาประเมินทางสถิติเพื่อพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน (ISO 13528, 2015) ดังสมการ

$$s_s = \max[0, \sqrt{s_x^2 - (s_w^2/2)}] \quad (1)$$

โดยที่ S_s คือ Between-sample standard deviation

S_x คือ Standard deviation of sample averages

S_w คือ Within-sample standard deviation

ทำการเปรียบเทียบส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานระหว่างตัวอย่าง (ss) กับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ (σpt)

โดยที่ $S_s \leq 0.3\sigma$pt

1.2 การพิสูจน์ความเสถียร (Stability testing)

สุ่มตัวอย่างปุ๋ยเคมีที่เป็นชุดเดียวกับที่ส่งให้ผู้เข้าร่วมโปรแกรม จำนวน 3 ขวด แบ่งตัวอย่างแต่ละขวดออกเป็น 2 ส่วนทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ กำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำโดยใช้วิธีวิเคราะห์เดียวกับการพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน ทำการพิสูจน์ความเสถียรของตัวอย่างทดสอบในวันที่ปิดรับรายงานผลการทดสอบ และประเมินผลทางสถิติ (ISO 13528, 2015) ดังสมการ

$$(|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0.3\sigma_{pt}) \quad (2)$$

โดยที่ $\bar{y}_1$ คือค่าเฉลี่ยที่ได้จากการพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน

$\bar{y}_2$ คือ ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดสอบความเสถียร

1.3 การหาค่ากำหนดของตัวอย่างทดสอบ

ค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยทดสอบ (Assigned value ;x_{pt}) ได้จาก 2 รูปแบบ (ISO 13528, 2015) ดังนี้

1.3.1 ค่ายอมรับจากกลุ่ม (Consensus values) โดยใช้สถิติโรบัสต์ (Robust analysis) ตามวิธี Algorithm A ดังสมการ

$$x^* = \sum_{i=1}^{p} x_i^*/p \quad (3)$$

1.3.2 ค่าจากห้องปฏิบัติการเดียว (Single laboratory result)

1.4 ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ (σ_{pt}) ได้จาก 4 รูปแบบ(ISO 13528, 2015) ดังนี้

1.4.1 ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ (s*) โดยวิธี Algorithm Aดังสมการ

$$s^* = 1.134\sqrt{\sum_{i=1}^{p}(x_i^* - x^*)^2/(p-1)} \quad (4)$$

1.4.2 ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากสมการ Predicted standard deviation

$$\sigma_R = 0.22c \quad \text{when} \quad c < 1.2 \times 10^{-7} \quad (5)$$
$$= 0.02c^{0.8495} \quad \text{when} \quad 1.2 \times 10^{-7} \le c \le 0.138$$
$$= 0.01c^{0.5} \quad \text{when} \quad c > 0.138$$

โดยที่ c คือ mass fraction

1.4.3 ค่าพิสัยระหว่างควอไทล์ (normalized InterQuartile Range; nIQR)

$$nIQR(x) = 0.7413(Q_3(x) - Q_1(x))) \quad (6)$$

1.4.4 ข้อคิดเห็นของผู้เชี่ยวชาญและที่ปรึกษา (Expert judgment)

1.5 การหาค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนด ($u(x_{pt})$)ดังสมการ

$$u(x_{pt}) = 1.25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} \quad (7)$$

โดยที่ $u(x_{pt})$ =ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนด
s^* =ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์
p =จำนวนผลการทดสอบ

ทำการพิจารณาค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยทดสอบ

โดยที่ $u(x_{pt}) \le 0.3\sigma pt$

2. การจัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ

การจัดโปรแกรมเป็นไปตามมาตรฐาน ISO/IEC 17043: 2010 ประกอบด้วย การประชาสัมพันธ์เปิดรับสมัครห้องปฏิบัติการที่ร่วมโปรแกรม โดยมีระยะเวลา ขั้นตอน และแผนการดำเนินกิจกรรมที่ชัดเจน และจัดส่งใบสมัครให้กับห้องปฏิบัติการต่างๆ ทั้งภาคราชการ มหาวิทยาลัย และภาคเอกชน หลังจากถึงระยะเวลาปิดรับสมัคร กำหนดหมายเลขรหัสผู้เข้าร่วมกิจกรรมโดยใช้ตารางเลขสุ่ม ทั้งนี้ ข้อมูลของผู้เข้าร่วมโปรแกรม หมายเลขรหัสของผู้เข้าร่วมโปรแกรมรวมทั้งผลการประเมินความชำนาญ จะถูกเก็บรักษาเป็นความลับ ซึ่งมีรายละเอียดขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

2.1 การกำหนดวิธีทดสอบ

การเตรียมตัวอย่างก่อนการทดสอบ ให้ดำเนินการตามวิธีสกัดแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมี (EN 16962, 2018) และนำมาหาปริมาณแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ในปุ๋ยเคมีด้วย Inductively coupled plasma emission spectroscopic method (EN 16963, 2018)

2.2 การส่งตัวอย่างให้ผู้เข้าร่วมโปรแกรม

จัดส่งตัวอย่างทดสอบ จำนวน 2 ตัวอย่าง เพื่อทดสอบหาปริมาณแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ จำนวน 1 ขวด และทดสอบหาปริมาณเหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ จำนวน 1 ขวดน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 27 กรัมต่อขวด เป็นตัวอย่างปุ๋ยทดสอบบรรจุในขวดปิดฝา ฉลากระบุรหัสโปรแกรม รหัสผู้เข้าร่วมโปรแกรม (Participant ID)รายการทดสอบ เดือนและปีที่ส่งตัวอย่างไว้อย่างชัดเจน ซึ่งบรรจุในกล่องพัสดุ และเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ประกอบด้วย ข้อแนะนำสำหรับผู้เข้าร่วมโปรแกรม แบบรายงานผลการทดสอบ แบบบันทึกการรับตัวอย่าง รายละเอียดที่ใช้ในการทดสอบ และแบบข้อตกลงร่วม

2.3 การรายงานผลการทดสอบ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมรายงานผลการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ กำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำในหน่วยร้อยละ (%W/W) เป็นทศนิยม 2 ตำแหน่ง และรายงานค่าความไม่แน่นอนที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % (กรณีที่สามารถคำนวณค่าได้) บันทึกสภาพโดยทั่วไปของตัวอย่างปุ๋ยเคมีที่ได้รับ และวิธีที่ใช้ในการทดสอบ ซึ่งเป็นวิธีที่แต่ละห้องปฏิบัติการใช้ทดสอบ โดยส่งผลการทดสอบกลับมายังกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ภายในระยะเวลาที่กำหนด

2.4 การประเมินผลความชำนาญของผู้เข้าร่วมโปรแกรม

ความชำนาญของห้องปฏิบัติการ พิจารณาได้จาก คะแนนมาตรฐาน (z score) ดังสมการ

$$z = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \qquad (8)$$

โดยเกณฑ์การประเมินค่า z score กำหนดให้

$\|z\| \leq 2.0$	แสดงว่า	ผลการวิเคราะห์เป็นที่ยอมรับ (Acceptable result)
$2.0 < \|z\| < 3.0$	แสดงว่า	ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ที่ต้องเฝ้าระวัง (Warning result)
$\|z\| \geq 3.0$	แสดงว่า	ผลการวิเคราะห์ไม่เป็นที่ยอมรับ (Unacceptable result)

ระยะเวลา : ตุลาคม 2563 – กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง : กลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพดินและน้ำ
กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ

ทำการแบ่งตัวอย่างปุ๋ยเคมีใส่ขวดบรรจุตัวอย่าง โดยตัวอย่างปุ๋ยเคมีรายการทดสอบทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ ได้จำนวนทั้งสิ้น 187 ขวด และตัวอย่างปุ๋ยเคมีรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ ได้จำนวนทั้งสิ้น162 ขวด

1.1 ความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างปุ๋ยเคมี

จากการประเมินทางสถิติ ตัวอย่างปุ๋ยเคมี พบว่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานระหว่างตัวอย่าง (Ss) ของการวิเคราะห์หาปริมาณทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ(ตาราง 1) และรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ (ตาราง 2) มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.3 เท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินกิจกรรมฯ ($\leq 0.3\sigma_{pt}$) ในทุกรายการทดสอบสามารถสรุปได้ว่า ตัวอย่างปุ๋ยเคมีที่จัดเตรียมขึ้น มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Adequate) เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวอย่างทดสอบในโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ

1.2 ความเสถียรของตัวอย่างปุ๋ยเคมี

จากการประเมินความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยที่ได้จากการพิสูจน์ความเสถียรของตัวอย่าง กับค่าเฉลี่ยที่ได้จากการพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน พบว่า มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.3 เท่า ของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินกิจกรรมฯ ($\leq 0.3\sigma pt$) ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ (ตาราง 1) และรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่

ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ (ตาราง 2) สรุปได้ว่า ตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์มีความเสถียรเพียงพอเหมาะสมที่จะเป็นตัวอย่างทดสอบในโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการปุ๋ยอินทรีย์ (ตาราง 2)

ตาราง 1 การพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน และความเสถียรของตัวอย่างปุ๋ยรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และกำมะถันที่ละลายน้ำ

รายการทดสอบ	แคลเซียมที่ละลายน้ำ	แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ	กำมะถันที่ละลายน้ำ
Mean ($\tilde{y}_1$)	4.03	6.56	8.60
Mean ($\tilde{y}_2$)	4.04	6.42	8.73
s_s	0.01	0.04	0.00
$\lvert\tilde{y}_1 - \tilde{y}_2\rvert$	0.01	0.14	0.13
σ_{pt}	0.13	0.50	0.61
$0.3\sigma_{pt}$	0.04	0.15	0.18
ความเป็นเนื้อเดียวกัน ($s_s \le 0.3\sigma_{pt}$)	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE
ความเสถียร ($\lvert \tilde{y}_1 - \tilde{y}_2 \rvert \le 0.3\sigma_{pt}$)	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE

ตาราง 2 การพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน และความเสถียรของตัวอย่างปุ๋ยในรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำได้แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำได้ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดิมนัมที่ละลายน้ำ

รายการทดสอบ	เหล็กที่ละลายน้ำ	แมงกานีสที่ละลายน้ำ	สังกะสีที่ละลายน้ำ	ทองแดงที่ละลายน้ำ	โบรอนที่ละลายน้ำ	โมลิบดินัมที่ละลายน้ำ
Mean ($\tilde{y}_1$)	1.81	6.49	3.63	3.04	2.72	0.38
Mean ($\tilde{y}_2$)	1.87	6.44	3.49	3.01	2.82	0.42
s_s	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
$\lvert\tilde{y}_1 - \tilde{y}_2\rvert$	0.06	0.05	0.14	0.03	0.10	0.04
σ_{pt}	0.47	0.29	0.47	0.34	0.35	0.12
$0.3\sigma_{pt}$	0.14	0.09	0.14	0.10	0.11	0.04
ความเป็นเนื้อเดียวกัน ($s_s \le 0.3\sigma_{pt}$)	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE
ความเสถียร ($\lvert \tilde{y}_1 - \tilde{y}_2 \rvert \le 0.3\sigma_{pt}$)	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE	ADEQUATE

1.3 ค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยเคมี

ค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้จากค่าห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย (Result from one laboratory) ในขณะที่รายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำแมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ และโบรอนที่ละลายน้ำ ได้จากค่าเฉลี่ยโรบัสต์ (Robust average, x*) คำนวณจากผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม โดยไม่นำผลการทดสอบที่มีลักษณะผิดปกติ (Obvious blunder) มาร่วมคำนวณ ซึ่งจัดเป็นค่ายอมรับจากกลุ่ม (Consensus values) โดยวิธี Algorithm Aสามารถตรวจสอบย้อนกลับได้ไปยังกลุ่มของผู้เข้าร่วมโปรแกรม (ตาราง 3)

1.4 ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ

การพิจารณาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการจะพิจารณาจากค่าที่น้อยที่สุด หรือมีค่าเหมาะสมกับลักษณะตัวอย่าง และปริมาณธาตุอาหารของตัวอย่างทดสอบ เพื่อใช้ในการประเมินความชำนาญของผู้เข้าร่วมโปรแกรม เพื่อเป็นการพัฒนาคุณภาพของห้องปฏิบัติการที่ให้บริการวิเคราะห์ปุ๋ยในประเทศไทยให้เป็นมาตรฐานเดียวกันโดยรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ ใช้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากสมการ Predicted Standard Deviation (ISO 13528, 2015)รายการทดสอบแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ

และทองแดงที่ละลายน้ำได้จากการนำผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม มาคำนวณค่าพิสัยระหว่างควอไทล์ (normalized InterQuartile Range; nIQR)(ISO 13528, 2015) และรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ และโบรอนที่ละลายน้ำ ได้จากการนำผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรมมาคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ (s*) โดยไม่นำผลการทดสอบที่มีลักษณะผิดปกติ (Obvious blunder) มาร่วมคำนวณ โดยวิธี Algorithm A (ISO 13528, 2015) และรายการทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ เลือกใช้ค่าจากส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายที่ได้จากข้อคิดเห็นของผู้เชี่ยวชาญ (Target standard deviation by perception from expert judgment) ดังแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 ค่ากำหนดและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการและค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ย (ธาตุอาหารรอง ธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำได้)

รายการทดสอบ	ค่ากำหนด (x_{pt})	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ (σ_{pt})	ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนด (u_x)
	----------%----------		
แคลเซียมที่ละลายน้ำ	4.03	0.13	0.03
แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ	6.56	0.50	0.12
กำมะถันที่ละลายน้ำ	8.38	0.61	0.15
เหล็กที่ละลายน้ำ	1.81	0.47	0.11
แมงกานีสที่ละลายน้ำ	6.21	0.29	0.07
สังกะสีที่ละลายน้ำ	3.43	0.47	0.12
ทองแดงที่ละลายน้ำ	3.04	0.34	0.08
โบรอนที่ละลายน้ำ	2.62	0.35	0.09
โมลิบดินัมที่ละลายน้ำ	0.38	0.12	0.03

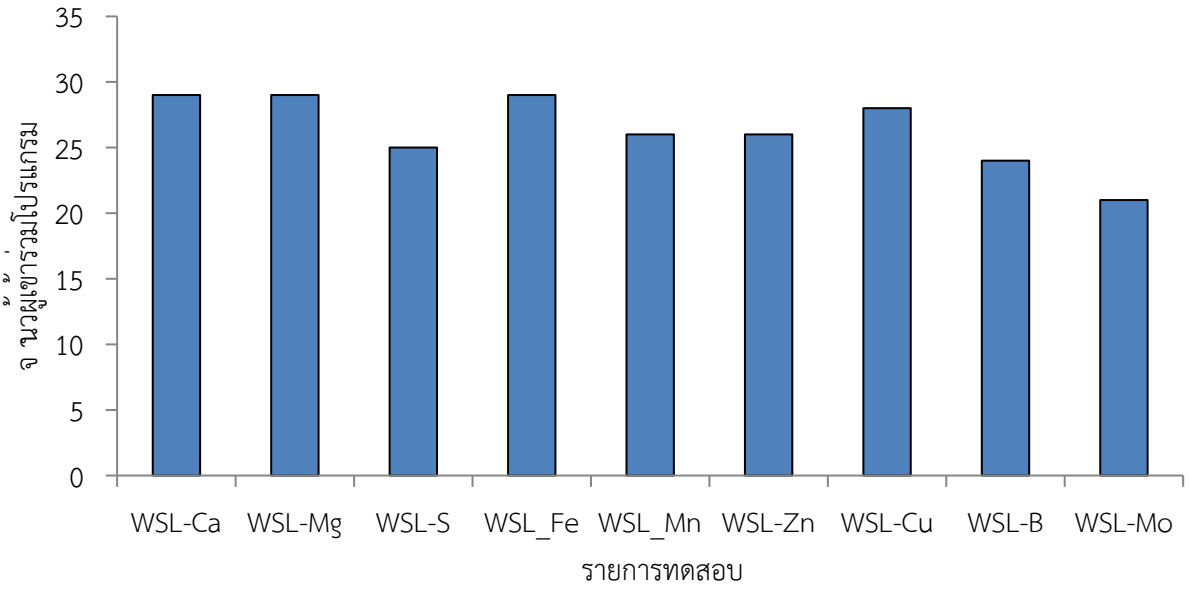
1.5 ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนด

ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนดที่ได้มาจากค่าเฉลี่ยโรบัสต์ (Robust average, x*) สามารถตรวจสอบย้อนกลับได้ไปยังกลุ่มของผู้เข้าร่วมโปรแกรม สำหรับค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานของค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยทดสอบที่เหมาะสม คือ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.3 เท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ ($\leq 0.3\sigma_{pt}$) ผลการประเมิน พบว่า ค่ากำหนดเหมาะสมที่จะใช้ในการประเมินความชำนาญห้องปฏิบัติการ (ตาราง 3) ในทุกรายการทดสอบ

2. การจัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ

2.1 จำนวนผู้เข้าร่วมโปรแกรม

การดำเนินการจัดโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการปุ๋ยเคมี (ธาตุอาหารรอง ธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำได้) มีผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งจากภาคราชการ มหาวิทยาลัย และภาคเอกชน จำนวน 33 ราย และส่งผลการทดสอบกลับมายังกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ภายในเวลากำหนด คิดเป็นร้อยละ 87.9 ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และเหล็กที่ละลายน้ำร้อยละ 75.8 ในรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ ร้อยละ 87.9 ในรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำร้อยละ 78.8 ในรายการทดสอบแมงกานีสที่ละลายน้ำ และสังกะสีที่ละลายน้ำ ร้อยละ 84.8 ในรายการทดสอบทองแดงที่ละลายน้ำร้อยละ 72.7 ในรายการทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ และร้อยละ 63.6 ในรายการทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ ตามลำดับ (ภาพ 1)



ภาพ 1 จำนวนผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่ส่งผลการทดสอบภายในเวลาที่กำหนด โดยแยกตามรายการทดสอบ

2.2 วิธีทดสอบ

การทดสอบใช้วิธีสกัดแคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก สังกะสี แมงกานีส ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่างปุ๋ยเคมีโดยการเขย่า เพื่อให้อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้หลังจากนั้นให้ปรับสารละลายตัวอย่างที่ได้ให้มีสภาวะเป็นกรด (Acidification) แล้วนำไปหาปริมาณแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ กำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ แมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ โบรอนที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ

จากการรวมรวมข้อมูลรายละเอียดการทดสอบธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมที่ละลายน้ำได้ พบว่าผู้เข้าร่วมโปรแกรมเลือกใช้วิธีการทดสอบที่แตกต่างกัน เช่น การเลือกใช้กรดไนตริค หรือกรดไฮโดรคลอริกในการปรับสภาวะของสารละลายให้อยู่ในรูปของกรด หรือการเลือกใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน เช่น Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) หรือ Microwave Plasma Atomic Emission Spectrophotometer (MP-AES) เป็นต้น ซึ่งจากการประเมินการกระจายของข้อมูลผลการทดสอบทั้งหมดโดยวิธี Kernel density plot พบว่า แต่ละรายการทดสอบมีข้อมูลการกระจายแบบปกติ แสดงว่าวิธีและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม ไม่มีผลต่อการประเมินทางสถิติ สามารถนำชุดผลการทดสอบมาประเมินผลทางสถิติร่วมกันได้ (ภาพ 2)

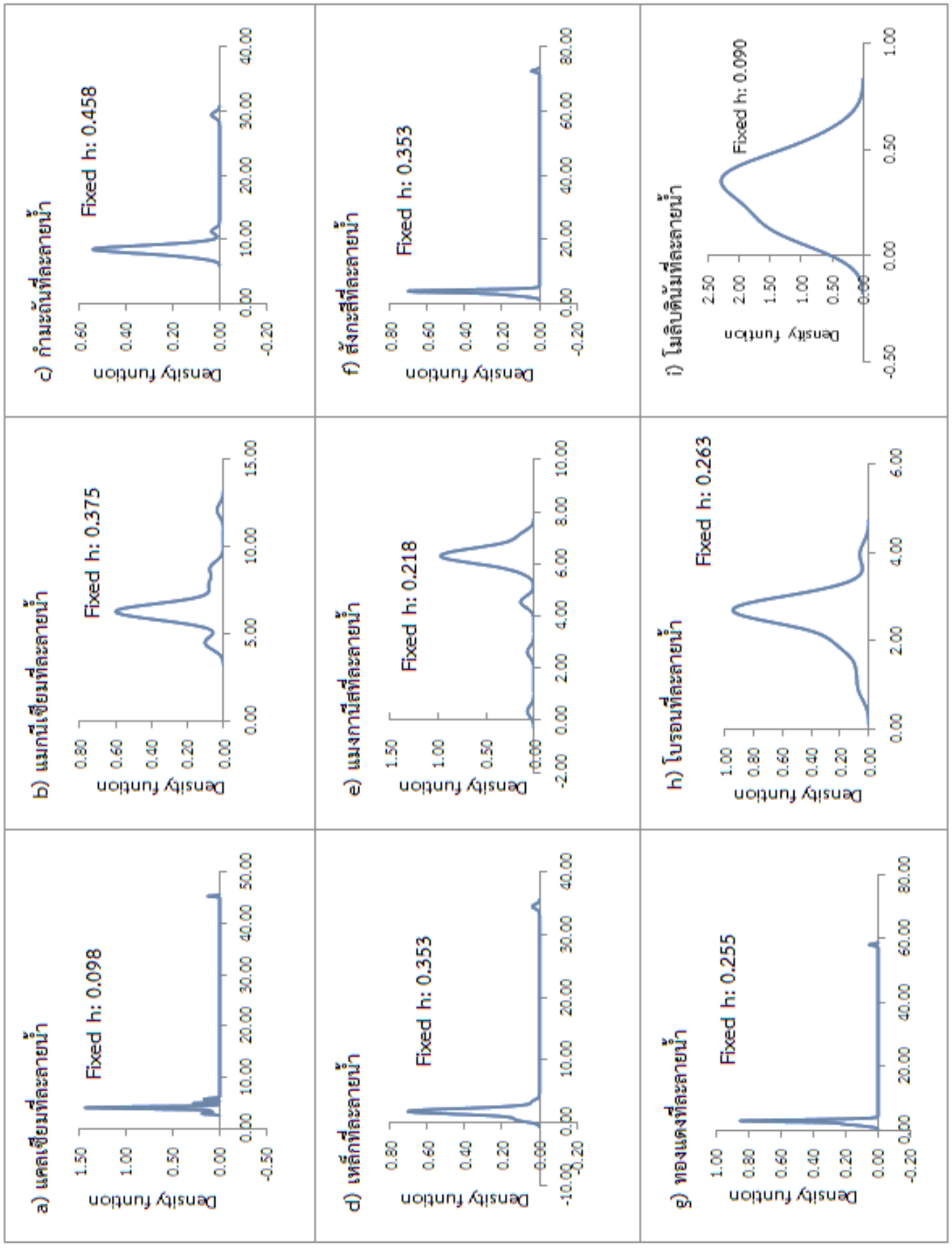
2.3 การประเมินผลความชำนาญของผู้เข้าร่วมโปรแกรม

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ที่ต้องเฝ้าระวัง (Warning result) ควรดำเนินการทบทวนตรวจสอบผลการวิเคราะห์ สำหรับผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการวิเคราะห์ไม่เป็นที่ยอมรับ (Unacceptable result) ต้องดำเนินการตรวจสอบหาสาเหตุและปฏิบัติการแก้ไข ซึ่งปัจจัยที่อาจส่งผลกระทบต่อการทดสอบในรายการวิเคราะห์ต่างๆ มีดังนี้

แคลเซียมที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 58.6 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ (ภาพ 3a) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 9 ราย (คิดเป็นร้อยละ 31.0) โดยเกิดจากการเลือกใช้วิธีทดสอบที่ไม่เหมาะสม จำนวน 1 รายเลือกใช้วิธีทดสอบจากประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่องกำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2559)

ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ในรูปของแคลเซียมทั้งหมด หรือแคลเซียมออกไซด์ และมีจำนวน 8 ราย จากจำนวน 9 รายที่ได้รับผลการประเมินไม่เป็นยอมรับ เลือกใช้เครื่อง AAS ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 88.9)



ภาพ 2 แผนภูมิแสดงการกระจายของข้อมูลรายการทดสอบ a) แคลเซียมที่ละลายน้ำb) แมกนีเซียมที่ละลายน้ำc) ก้ามะถันที่ละลายน้ำ d) เหล็กที่ละลายน้ำได้ e) แมงกานีสที่ละลายน้ำ f) สังกะสีที่ละลายน้ำได้ g) ทองแดงที่ละลายน้ำ h) โบรอนที่ละลายน้ำ i) โมลิบดินัมที่ละลายน้ำ

แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 72.4 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ (ภาพ 3b) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 6 ราย (คิดเป็นร้อยละ 20.7) โดยเกิดจากการเลือกใช้วิธีทดสอบที่ไม่เหมาะสม จำนวน 1 รายเลือกใช้วิธีทดสอบจากประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่องกำหนดกรรมวิธีการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ยเคมี (2559) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ในรูปของแมกนีเซียมทั้งหมด หรือแมกนีเซียมออกไซด์ และมีจำนวน 5 ราย จากจำนวน 6 รายที่ได้รับผลการประเมินไม่เป็นยอมรับ เลือกใช้เครื่อง AAS ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 83.3)

กำมะถันที่ละลายน้ำได้

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 92.0 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ (ภาพ 3c) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 2 ราย (คิดเป็นร้อยละ 8.0) โดยทั้ง 2 ราย เลือกใช้เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ในการทดสอบ

เหล็กที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 82.8 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ (ภาพ 3d) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 4 ราย (คิดเป็นร้อยละ 13.8) มีจำนวน 3 ราย จากจำนวน 4 รายที่ได้รับผลการประเมินไม่เป็นยอมรับ เลือกใช้เครื่อง AAS ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 75.0)

แมงกานีสที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 76.9 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบแมงกานีสที่ละลายน้ำ (ภาพ 3e) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 5 ราย (คิดเป็นร้อยละ 19.2) มีจำนวน 4 ราย จากจำนวน 5 รายที่ได้รับผลการประเมินไม่เป็นยอมรับ เลือกใช้เครื่อง ICP-OES ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 80.0)

สังกะสีที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 88.5 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบสังกะสีที่ละลายน้ำ (ภาพ 3f) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 2 ราย (คิดเป็นร้อยละ 19.2) โดยทั้ง 2 ราย เลือกใช้เครื่อง ICP-OES ในการทดสอบ

ทองแดงที่ละลายน้ำ

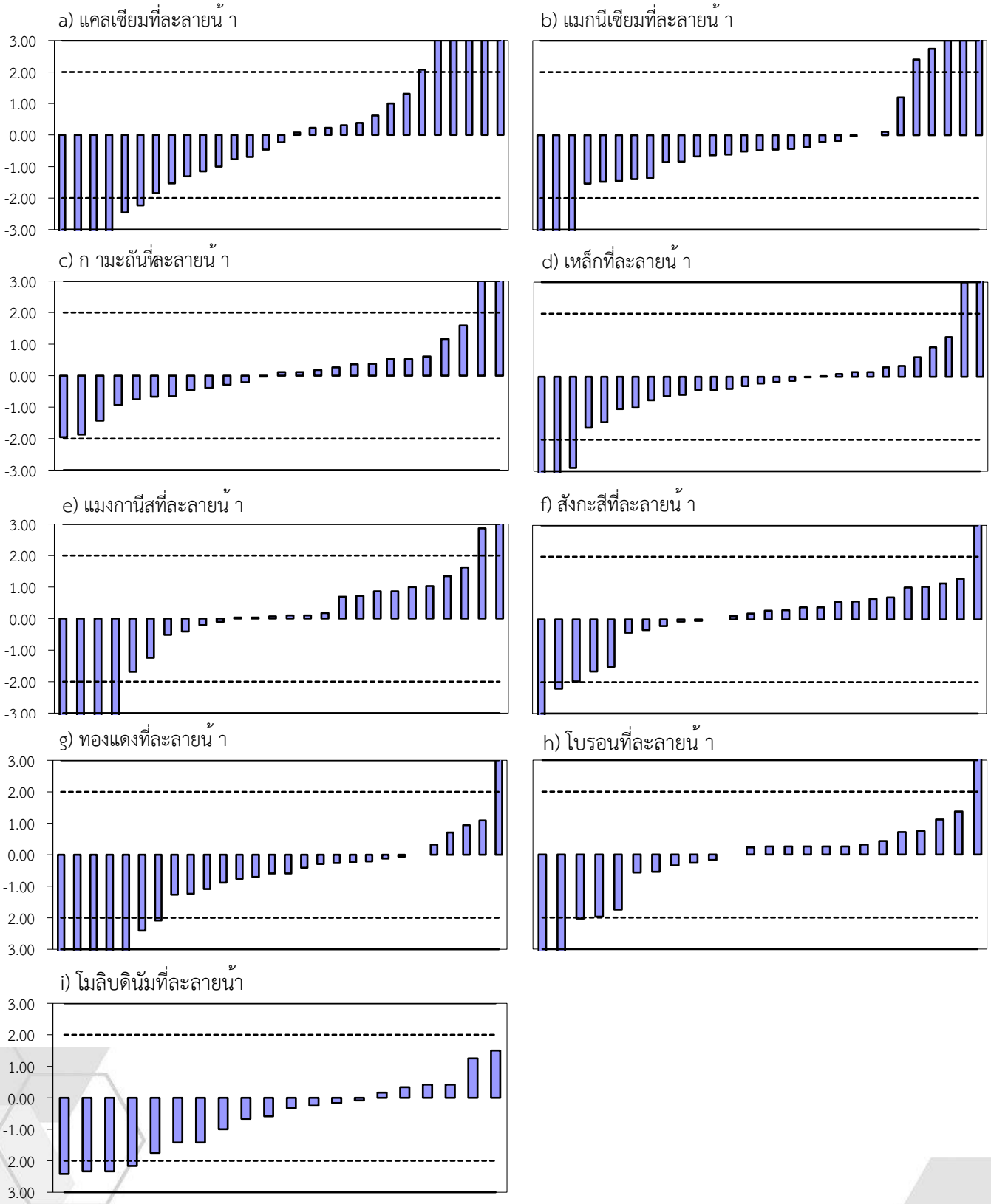
ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 71.4 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบทองแดงที่ละลายน้ำ (ภาพ 3g) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 6 ราย (คิดเป็นร้อยละ 21.4) โดยมีจำนวน 3 ราย เลือกใช้เครื่อง ICP-OES ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 50.0) และจำนวน 3 ราย เลือกใช้เครื่อง AAS ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 50.0)

โบรอนที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 83.3 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ (ภาพ 3h) และผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ จำนวน 3 ราย (คิดเป็นร้อยละ 12.5) มีจำนวน 2 ราย จากจำนวน 3 รายที่ได้รับผลการประเมินไม่เป็นยอมรับ เลือกใช้เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ในการทดสอบ (คิดเป็นร้อยละ 66.7)

โมลิบดินัมที่ละลายน้ำ

ผู้เข้าร่วมโปรแกรมมีผลการประเมินความชำนาญของการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score ≤ 2) คิดเป็นร้อยละ 80.0 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ (ภาพ 3i) และไม่พบผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการประเมินฯ ไม่เป็นที่ยอมรับ



ภาพ 3 ผลการประเมินความชำนาญของผู้เข้าร่วมโปรแกรมโดยใช้ค่า z scoreในรายการทดสอบ a) แคลเซียมที่ละลายน้ำ b) แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ c) กำมะถันที่ละลายน้ำ d) เหลือกที่ละลายน้ำได้ e) แมงกานีสที่ละลายน้ำ f) สังกะสีที่ละลายน้ำได้ g) ทองแดงที่ละลายน้ำ h) โบรอนที่ละลายน้ำ i) โมลิบดิมนัมที่ละลายน้ำ

นอกจากนี้ ผู้เข้าร่วมโปรแกรมควรคำนึงถึงขั้นตอนการวิเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมตัวอย่าง เนื่องจากต้องปรับสารละลายตัวอย่างที่ได้ให้มีสภาวะเป็นกรด (Acidification) ด้วยกรดไฮโดรคลอริค หรือกรดไนตริค ดังนั้นควรเตรียมสารละลายมาตรฐานด้วยกรดชนิดเดียวกัน เพื่อให้สารละลายมาตรฐานกับสารละลายตัวอย่างมี Matrix เดียวกัน และการเลือกใช้วิธีทดสอบให้เหมาะสมกับเครื่องมือ เนื่องจากขีดจำกัดของเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) จะมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ระดับความเข้มข้นต่ำกว่าเครื่อง Inductively Coupled-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) ดังนั้น ควรตรวจสอบคู่มือการใช้งานของเครื่องมือ และเลือกใช้ช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานให้เหมาะสมกับเครื่องมือที่ใช้งาน ควรมีการตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของวิธี หรือของเครื่องมือก่อนทำการทดสอบ และข้อเสนอแนะทางเคมี เช่น การเตรียมสารละลายมาตรฐานควรพิจารณาช่วงความเป็นเส้นตรง ($r \geq 0.999$) โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานอย่างน้อย 6 - 10 จุด และหากสารละลายตัวอย่างมีความเข้มข้นมากเกินช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐาน ควรเจือจางสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงกลางของช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐาน และหากต้องมีการเจือจางสารละลายตัวอย่างก่อนนำไปวัดด้วยเครื่องมือวัด ไม่ควรเจือจางหลายครั้งเกินไป หรือใช้ปริมาตรของตัวอย่างน้อยเกินไป ควรเลือกใช้ปิเปตขนาดที่เหมาะสม แต่ไม่ควรเลือกใช้ปิเปตที่มีขนาด1 หรือ 2 มิลลิลิตร เนื่องจากมีความคลาดเคลื่อนมากกว่าปิเปตที่มีขนาด 5 หรือ 10 มิลลิลิตร เพื่อให้ค่าที่อ่านได้มีความถูกต้อง น่าเชื่อถือ และควรตรวจสอบสูตรที่ใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้น หรือทวนสอบการคำนวณก่อนการรายงาน เพราะอาจทำให้รายงานผลการทดสอบผิดพลาดได้ และตรวจสอบการถ่ายโอนข้อมูลก่อนการรายงานผล และห้องปฏิบัติการควรตรวจสอบเครื่องมือก่อนการใช้งาน และควรมีระบบควบคุมคุณภาพภายในของห้องปฏิบัติการ เช่น การใช้ Calibration verification standard (CVS) และ Continuous calibration standard (CCS) ในการตรวจสอบความถูกต้องของกราฟสารละลายมาตรฐาน หรือการใช้ตัวอย่าง Internal quality control (IQC) เพื่อเป็นการเฝ้าระวังกระบวนการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ/คำแนะนำ

โปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ ซึ่งเป็นะบบประกันคุณภาพภายนอกตามมาตรฐานสากล ถูกมาประยุกต์ใช้เพื่อศึกษาวิธีวิเคราะห์ และพัฒนาห้องปฏิบัติการเพื่อรองรับการออกประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง หลักเกณฑ์ วิธีการและเงื่อนไขเกี่ยวกับปุ๋ยที่ได้รับการยกเว้นไม่ต้องขึ้นทะเบียนตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2564 ซึ่งกำหนดรับแจ้งปุ๋ยเคมีธาตุอาหารองในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ ประกอบด้วย เหล็ก แมงกานีส สังกะสี ทองแดง โบรอน และโมลิบดินัม โดยการเตรียมตัวอย่างปุ๋ยทดสอบที่มีผ่านการพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน โดย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานระหว่างตัวอย่าง (Ss) น้อยกว่า 0.3 เท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ ($\leq 0.3\sigma_{pt}$) ในทุกรายการทดสอบ และมีความเสถียรเพียงพอที่สามารถใช้เป็นตัวอย่างทดสอบในโปรแกรมได้ โดยความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยที่ได้จากการพิสูจน์ความเสถียรของตัวอย่าง กับค่าเฉลี่ยที่ได้จากการพิสูจน์ความเป็นเนื้อเดียวกัน พบว่า มีค่าน้อยกว่า 0.3 เท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ ($\leq 0.3\sigma pt$) ในทุกรายการทดสอบ

ค่ากำหนดของตัวอย่างปุ๋ยรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ แมกนีเซียมที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ ทองแดงที่ละลายน้ำ และโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้จากค่าห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย (Result from one laboratory) ในขณะที่รายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำแมงกานีสที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ และโบรอนที่ละลายน้ำ ได้จากค่าเฉลี่ยโรบัสต์ (x^*) คำนวณจากผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม โดยไม่นำผลการทดสอบที่มีลักษณะผิดปกติ (Obvious blunder) มาร่วมคำนวณ ซึ่งจัดเป็นค่ายอมรับจากกลุ่ม (Consensus values) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำใช้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากสมการ Predicted Standard Deviation รายการทดสอบแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ

แมงกานีสที่ละลายน้ำ และทองแดงที่ละลายน้ำได้จากการนำผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม มาคำนวณค่าพิสัยระหว่างควอไทล์ (normalized InterQuartile Range; nIQR) และรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ เหล็กที่ละลายน้ำ สังกะสีที่ละลายน้ำ และโบรอนที่ละลายน้ำ ได้จากการนำผลการทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรมมาคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ (s*) โดยไม่นำผลการทดสอบที่มีลักษณะผิดปกติ มาร่วมคำนวณ และรายการทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำได้ เลือกใช้ค่าจากส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายที่ได้จากข้อคิดเห็นของผู้เชี่ยวชาญ (Target standard deviation by perception from expert judgment) ทั้งนี้ การเลือกใช้ค่ากำหนด และส่วนส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินโปรแกรมฯ ในแต่ละรายการทดสอบ จะเลือกตามความเข้มข้นของธาตุอาหาร ลักษณะของตัวอย่างปุ๋ยที่นำมาใช้และต้องสอดคล้องกับเกณฑ์มาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ มีผู้สนใจเข้าร่วมโปรแกรมทั้งจากภาคราชการ มหาวิทยาลัย และภาคเอกชน จำนวน 33 ราย และส่งผลการทดสอบกลับมายังกลุ่มวิจัยเกษตรเคมี ภายในเวลากำหนด คิดเป็นร้อยละ 87.9 ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ และเหล็กที่ละลายน้ำร้อยละ 75.8 ในรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ ร้อยละ 87.9ในรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำร้อยละ 78.8 ในรายการทดสอบแมงกานีสที่ละลายน้ำ และสังกะสีที่ละลายน้ำ ร้อยละ 84.8 ในรายการทดสอบทองแดงที่ละลายน้ำร้อยละ 72.7 ในรายการทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ และร้อยละ 63.6 ในรายการทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ ตามลำดับ จากข้อมูลวิธีทดสอบที่ใช้ในการทดสอบ พบว่า แต่ละรายการทดสอบมีข้อมูลการกระจายแบบปกติ แสดงว่า วิธีและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบของผู้เข้าร่วมโปรแกรม ไม่มีผลต่อการประเมินทางสถิติ สามารถนำชุดผลการทดสอบมาประเมินผลทางสถิติร่วมกันได้ ผลการประเมินความชำนาญ พบว่า ผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการทดสอบเป็นที่ยอมรับ (z score $\leq$ 2.0) ร้อยละ 58.6 ในรายการทดสอบแคลเซียมที่ละลายน้ำ ร้อยละ 72.4 ในรายการทดสอบแมกนีเซียมที่ละลายน้ำ ร้อยละ 92.0 ในรายการทดสอบกำมะถันที่ละลายน้ำ ร้อยละ 82.8 ในรายการทดสอบเหล็กที่ละลายน้ำ ร้อยละ 76.9 ในรายการทดสอบแมงกานีสที่ละลายน้ำ ร้อยละ 88.5 ในรายการทดสอบสังกะสีที่ละลายน้ำ ร้อยละ 71.4 ในรายการทดสอบทองแดงที่ละลายน้ำ ร้อยละ 83.3 ในรายการทดสอบโบรอนที่ละลายน้ำ ร้อยละ 80.0 ของผู้เข้าร่วมโปรแกรมทั้งหมดที่ทดสอบโมลิบดินัมที่ละลายน้ำ ตามลำดับ ซึ่งผู้เข้าร่วมโปรแกรมที่มีผลการทดสอบไม่เป็นที่ยอมรับ (z score $\geq$ 3.0) ควรตรวจสอบเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ให้เหมาะสมเนื่องจากเครื่องมือแต่ละชนิดมีข้อจำกัดในการวิเคราะห์ ซึ่งการจัดโปรแกรมทดสอบความชำนาญ ทำให้ห้องปฏิบัติต่างๆ พัฒนาศักยภาพ และยกระดับความสามารถของห้องปฏิบัติการของประเทศไทยให้มีมาตรฐานเดียวกัน ส่งผลให้เกษตรกรได้ใช้ปุ๋ยที่มีคุณภาพเป็นไปตามที่กฎหมายกำหนด สร้างความเป็นธรรมให้กับเกษตรกร และผู้ประกอบการในการในการบังคับใช้กฎหมายของกรมวิชาการเกษตร ทั้งยังสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในกำหนดส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่เหมาะสมของวิธีทดสอบของประเทศไทยต่อไป

การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

1. ผู้ขอรับบริการ หรือเกษตรกรมีความมั่นใจในผลวิเคราะห์ที่ได้ว่าเป็นมาตรฐานเดียวกัน ทั้งภาคราชการ มหาวิทยาลัย และเอกชน ซึ่งถือเป็นการเพิ่มทางเลือก ในการให้บริการวิเคราะห์ปุ๋ยให้กับผู้ขอรับบริการ หรือเกษตรกร

2. เกษตรกรได้ใช้ปุ๋ยที่มีคุณภาพเป็นไปที่กฎหมายกำหนดผู้ประกอบการ หรือบริษัทเอกชน เกิดความเชื่อมั่นด้านการตรวจวิเคราะห์ปุ๋ย ลดข้อโต้แย้งในการบังคับใช้กฎหมายของกรมวิชาการเกษตร ตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550

3. ห้องปฏิบัติการวิเคราะปุ๋ยเข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญ ได้ทราบถึงสมรรถนะของห้องปฏิบัติการ และของตนเอง สามารถนำผลการประเมินที่ได้ไปใช้ในการปรับปรุงกระบวนการในการวิเคราะห์ วิธีวิเคราะห์ เครื่องมือ รวมถึงบุคลากรที่ทำการวิเคราะห์เพื่อเป็นการเพิ่มศักยภาพห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยในประเทศไทย และยกระดับมาตรฐานห้องปฏิบัติการให้มีความน่าเชื่อถือ

4. ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยภาคเอกชน มีความพร้อม และสามารถนำผลการประเมินสมรรถนะมาใช้ในการยื่นขอรับการกำหนดเป็นห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ยตามประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง การกำหนดห้องปฏิบัติการ

วิเคราะห์ปุ๋ย ตามมาตรา 36 (11) และมาตรา 36/2 (10) แห่งพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2554

5. กรมวิชาการเกษตร ได้ข้อมูลเบื้องต้นในการกำหนดวิธีทดสอบธาตุอาหารรอง และธาตุอาหารเสริมในรูปที่ละลายน้ำ ในการกำหนดเป็นวิธีมาตรฐาน และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่เหมาะสมของวิธีทดสอบของประเทศไทยต่อไป

เอกสารอ้างอิง

ประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง กำหนดห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ปุ๋ย ตามมาตรา 36 (11) และมาตรา 36/2 (10) แห่งพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2554. (2554, 14 ตุลาคม). ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 128 ตอนพิเศษ 122ง, หน้า 12-17.

ประกาศกรมวิชาการเกษตร เรื่อง หลักเกณฑ์ วิธีการและเงื่อนไขเกี่ยวกับปุ๋ยที่ได้รับการยกเว้นไม่ต้องขึ้นทะเบียนตามพระราชบัญญัติปุ๋ย พ.ศ. 2518 ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติปุ๋ย (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2550 พ.ศ. 2564. (2564, 4 ตุลาคม). ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 138 ตอนพิเศษ 243ง, หน้า 9-14.

AOAC. 2016 . Official Methods of Analysis of AOAC International. 20th ed. AOAC International, Maryland, USA.

EN 16962. 2018. Fertilizers-Extraction of water soluble micro-nutrients in fertilizers and removal of organic compounds from fertilizer extracts. European committee for standardization. CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium.

EN 16963. 2018. Fertilizers-Determination of boron, cobalt, copper, iron, manganese, molybdenum and zinc using ICP-AES. European committee for standardization. CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium.

EN. 2003. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers, Official Journal of the European Union 304, 21/11/2003, Pp. 1-194.

FAMIC. 2019. Testing method for fertilizer. Food and Agricultural Materials Inspection Center. Saimata, Japan.

ISO 13528. 2015. Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. ISO, Geneva, Switzerland.

ISO/IEC 17043. 2010. Conformity Assessment – General Requirements for Proficiency Testing. ISO, Geneva, Switzerland.