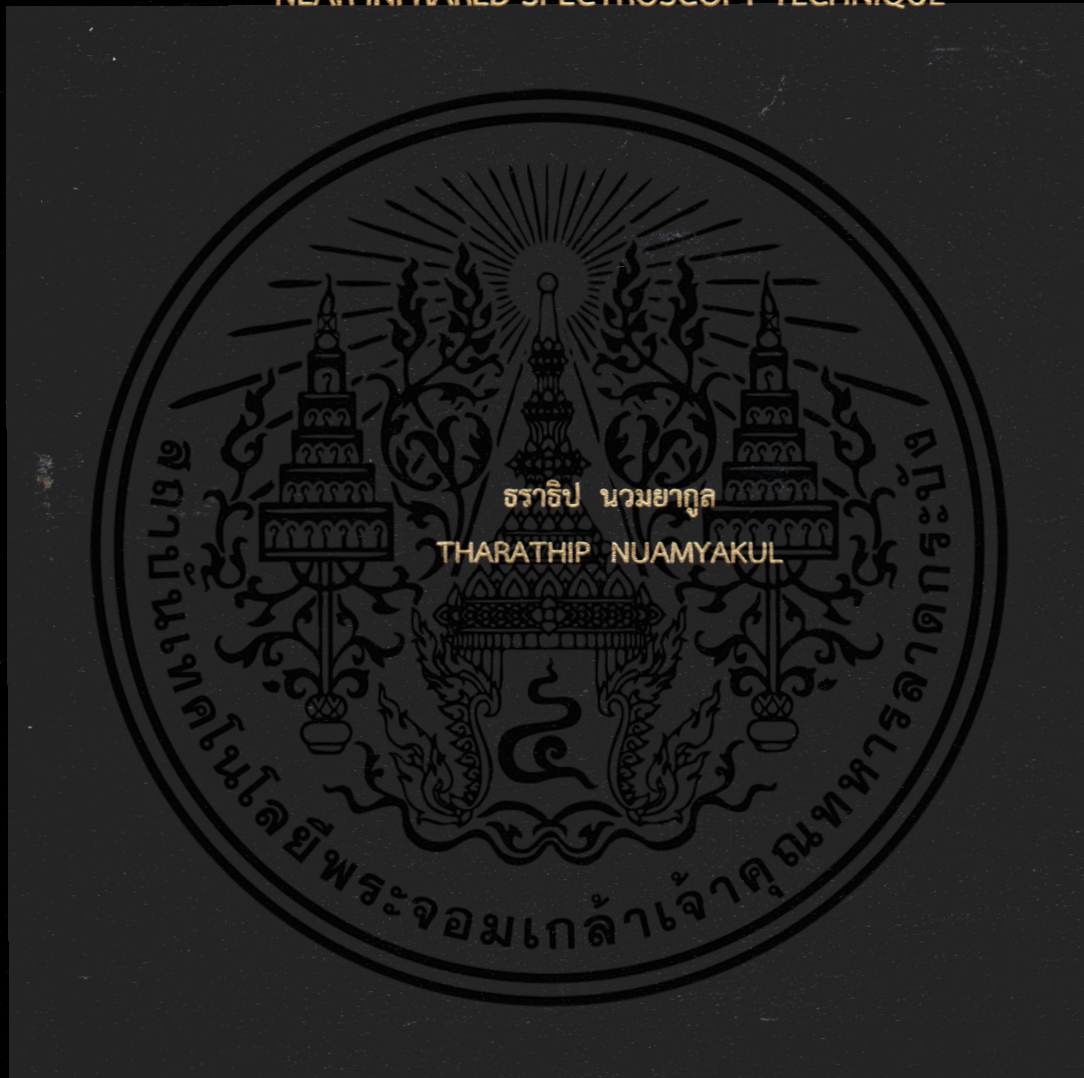


การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินโดยใช้เทคนิค  
เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

DETERMINATION OF SOIL'S AVAILABLE PHOSPHORUS CONTENT USING  
NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเกษตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2561

KMITL-2018-EN-M-100-95

การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินโดยใช้เทคนิค  
เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

DETERMINATION OF SOIL'S AVAILABLE PHOSPHORUS CONTENT USING  
NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเกษตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2561

KMITL-2018-EN-M-100-95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DETERMINATION OF SOIL'S AVAILABLE PHOSPHORUS CONTENT USING  
NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE



THARATHIP NUAMYAKUL

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN AGRICULTURAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2018  
KMITL-2018-EN-M-100-95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF ENGINEERING

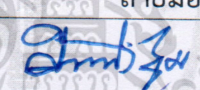
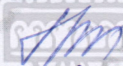

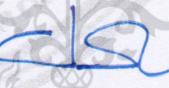
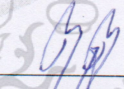
**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

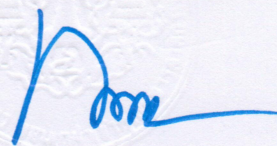
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินโดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี  
Thesis Title Determination of Soil's Available Phosphorus Content using Near-infrared Spectroscopy Technique  
นักศึกษา นายธราธิป นวมยากุล  
รหัสประจำตัว 60601141  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา วิศวกรรมเกษตร  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.วสุ อุดมเพทายกุล  
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2018-EN-M-100-95

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ศิวลักษณ์	ปฐวีรัตน์	
ผศ.ดร.ธีรพงศ์	ผลโพธิ์	
ผศ.ดร.จิราพร	ศรัภัญญ์ โญวณิชย์ จงย้งเจริญ	
ผศ.ดร.ประสันต์	ชุ่มใจหาญ	
ดร.วสุ	อุดมเพทายกุล	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 16 กรกฎาคม พ.ศ. 2561 เวลา 09.00-11.00 น.  
สถานที่สอบ ณ ห้อง AE-302 อาคาร CCA

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น (รองศาสตราจารย์ ดร. คมสัน มาลีสี) ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างถึงชื่อของคณะวิศวกรรมศาสตร์ที่มีการนำไปใช้  
คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินโดยใช้เทคนิค เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
นักศึกษา	นาย ธราธิป นวมยากุล
รหัสนักศึกษา	60601141
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเกษตร
พ.ศ.	2561
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.วสุ อุดมเพทายกุล

### บทคัดย่อ

ในการวัดค่าของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินมีวิธีการที่ยุ่งยากและใช้เวลานาน เพื่อจะต้องการลดระยะเวลาและความยุ่งยากลง งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาวิธีการและแบบจำลองทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน ด้วยเทคนิค Vis-Near infrared spectroscopy วิธีการที่พัฒนาขึ้นใช้น้ำยา Bray2 พร้อมกันกับ Molybdenum blue เพื่อสกัดฟอสฟอรัสออกจากตัวอย่างดิน และพัฒนาสีของสารละลายให้อยู่ในช่วง Visible และ Near Infrared จากนั้นนำไปวัดสเปกตรัมในช่วง 400 – 1000 นาโนเมตร เพื่อใช้ในการพัฒนาแบบจำลอง Partial Least-Squared Regression(PLSR) เพื่อทำนายค่า Available Phosphorus(AP)โดยได้ทำการศึกษาการสแกนสเปกตรัมที่ระยะเวลาแตกต่างกันในช่วง 0 – 30 นาที หลังการผสมสารละลาย โดยพบว่าแบบจำลองที่มีการปรับแก้ค่าสเปกตรัมด้วยวิธี Standard normal variate(SNV) ที่ระยะเวลา 15 นาทีเป็นต้นไปหลังผสมสารสกัดและพัฒนาสีสามารถทำนายค่า Available phosphorus ได้ โดยมีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.76 0.64 0.72 และ 0.73 สำหรับแบบจำลองที่ระยะเวลา 15 20 25 และ 30 นาที ตามลำดับ และมีค่า RMSEP เท่ากับ 4.10 5.07 3.82 และ 4.40 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ที่ลำดับเวลาเดียวกัน ส่วนที่ระยะเวลาก่อนหน้ามีสมรรถนะในการทำนายที่ต่ำ เนื่องจากความขุ่นของสารละลาย เทคนิคที่พัฒนาขึ้นช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ค่า Available phosphorus ลงได้เมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน ที่ต้องมีการกรองตัวอย่างดิน รวมถึงต้องใช้เวลาในการพัฒนาสี 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis</b>	Determination of Soil's Available phosphorus content using Near-infrared Spectroscopy Technique
<b>Student</b>	Mr. Tharathip Nuamyakul
<b>Student ID.</b>	60601141
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Agricultural Engineering
<b>Year</b>	2018
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Vasu Udompetaikul

### ABSTRACT

The measurement of available phosphorus in agricultural soils is complex and time consuming. This research aims to propose method and develop prediction models to determine ap in soils using Vis-Near infrared spectroscopy technique. With this technique, Bray2 solution and Molybdenum blue agent were used to extract the AP in soil sample and then develop the color in Vis-NIR region corresponding to the Available Phosphorus(AP) content. Vis-NIR spectrum in 400 – 1000 nm of the sample was acquired to develop the PLSR model to predict the AP. Sample spectra were scanned using a spectrophotometer at different time from 0 – 30 minutes after mixing. From the experiment, the models with Standard normal variate (SNV) pretreatment at the time from 15 minutes after mixing were able to predict the ap in soil with  $R^2$  values of 0.76, 0.64, 0.72 and 0.73 at the time of 15, 20, 25 and 30 minutes, respectively. The models had RMSEP of 4.10 5.07 3.82 and 4.40 ppm at the time of 15 20 25 and 30 minutes, respectively. For the time under 15 minutes, turbidity of the solutions affected predictability of the models significantly. The proposed technique helped decreasing the time used in AP measurement comparing to the standard technique the requires filtering and color developing time.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.วสุ อุดมเพทายกุล ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ ดร. สุกัญญา แยมประชา และเจ้าหน้าที่ภาควิชาปฐพีวิทยาสาขาวิชาปฐพีวิทยา ภาควิชาเกษตร คณะเทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่คอยอนุเคราะห์ ช่วยเหลือสนับสนุนการทำกรวิจัย และศูนย์วิจัยเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี สนับสนุนอุปกรณ์ในการทำแลป นอกจากนี้ขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำทดลอง

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้อง ๆ ในหลักสูตรวิศวกรรมเกษตร สาขาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ช่วยเหลือทำการทดลองและให้กำลังใจเสมอมา

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

ธราธิป นวมยากุล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูปภาพ.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 แผนการทดลอง.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับพืช.....	5
2.2 สารประกอบฟอสฟอรัสในดิน.....	6
2.2.1 ฟอสเฟตอินทรีย์.....	6
2.2.2 ฟอสเฟตอนินทรีย์.....	6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ IV อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.3 รูปแบบของฟอสฟอรัสที่พืชใช้.....	8
2.3.1 ความเป็นประโยชน์ของอินทรีย์ฟอสเฟตต่อพืช.....	8
2.3.2 ความเป็นประโยชน์ของอนินทรีย์ฟอสเฟตต่อพืช .....	8
2.4 ปัจจัยควบคุมความเป็นประโยชน์ของฟอสเฟตในดิน.....	8
2.4.1 ชนิดของสารฟอสเฟต .....	8
2.4.2 ปฏิภานของฟอสฟอรัสในดิน .....	8
2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ .....	10
2.5.1 ชนิดสารสกัด.....	10
2.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณฟอสเฟตที่สกัดได้.....	11
2.5.3 วิธีการตรวจสอบหาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ .....	11
2.6 การวัดค่าของ Available Phosphorus การสกัดด้วยน้ำยา Bray2 และการพัฒนาสี Molybdenum Blue.....	12
2.7 หลักการพื้นฐานของสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดอย่างใกล้.....	13
2.7.1 ทฤษฎีของสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดอย่างใกล้.....	13
2.7.2 หลักการของสเปกโตรสโกปีการสั่น .....	14
2.7.3 การเกิดอันตรกิริยาของรังสีอินฟราเรดอย่างใกล้กับสาร .....	15
2.7.4 หลักการพื้นฐานของเครื่อง NIRs.....	21
2.8 หลักการจัดการข้อมูลสเปกตรัมเบื้องต้น.....	24
2.8.1 การเคลื่อนเคลื่อนที่ (Running mean smooth or N-Point smooth).....	24
2.8.2 การปรับเรียบแบบซาวิตซ์โกเลย์ (Savitzky Golay smooth).....	25
2.8.3 การแปลงค่าด้วยอนุพันธ์ (Derivative).....	26
2.8.4 การปรับแก้การกระเจิงแบบผลคูณ (Multiplication scatter correction, MSC) .....	27
2.8.5 การปรับค่ามาตรฐาน (Normalization).....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูอาจารย์เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และวางอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.9 การวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ.....	31
2.9.1 ขั้นตอนการทำแคลิเบรชัน.....	31
2.9.2 ขั้นตอนการทำแวลิดชัน.....	36
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
2.11 แนวคิดในการวัดวิเคราะห์ Available Phosphorus ในดินด้วยเทคนิค Vis NIR Spectroscopy.....	39
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	40
3.1 ตัวอย่างในการทดลอง.....	40
3.2 การวัด Available Phosphorus ด้วยวิธีมาตรฐาน Bray2.....	41
3.3 การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างดินที่เวลาสกัดที่แตกต่างกัน.....	42
3.4 การพัฒนาแบบจำลอง.....	43
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	44
4.1 ค่า Available phosphorus ของตัวอย่างดินที่ทดสอบ.....	44
4.2 สเปกตรัมของตัวอย่างตัวอย่างดินที่ทดสอบ.....	44
4.3 แบบจำลองในการทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์.....	45
4.3.1 แบบจำลองผ่านการ Raw Spectrum.....	47
4.3.2 แบบจำลองผ่านการ SNV.....	49
4.3.3 แบบจำลองผ่านการ NV+Detrending.....	49
4.4 เปรียบเทียบสมรรถนะ.....	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	51
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	51
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	51
เอกสารอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	54
ภาคผนวก ก. Spectrum ของสารละลายตัวอย่าง .....	55
ภาคผนวก ข. Regression Coefficients และ X-loading weight .....	68
ภาคผนวก ค. Scatter plot.....	90
ภาคผนวก ง. ผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่.....	102

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างฟอสเฟตในรูปของแร่ .....	7
2.2 ปริมาณสัดส่วนฟอสเฟต.....	9
2.3 การแบ่งช่วงของรังสีอินฟราเรด .....	14
2.4 การแปลภาพความหมาย $R^2$ .....	35
2.5 การอธิบายความหมายของค่า RPD.....	37
4.1 ค่าทางสถิติของตัวอย่าง .....	44
4.2 ค่าสถิติของปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ของชุดตัวอย่างในแบบจำลอง .....	45
4.3 ผลการสร้างแบบจำลอง .....	46



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ VIII อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูปร่างภาพ

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนภาพรวมการทดลอง.....	4
2.1 ตำแหน่งของรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ในแกมสเปกตรัม .....	14
2.2 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานการสั่น.....	15
2.3 รูปแบบการเกิดอันตรกิริยารังสีอินฟราเรดย่านใกล้กับสสาร.....	15
2.4 ตัวอย่างของกราฟค่าการดูดกลืน กับ จำนวนคลื่น .....	16
2.5 แผนภาพของแสงที่ส่องผ่านตัวกลางที่มีความหนา L.....	16
2.6 การส่งผ่านของแสงในสารที่มีความเข้มข้นต่างกัน .....	19
2.7 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ NIR.....	22
2.8 การวัดด้วยการส่องผ่าน .....	23
2.9 การวัดแบบสะท้อน .....	23
2.10 หลักการวัดด้วยวิธีส่องผ่านสะท้อน.....	23
2.11 การวัดด้วยวิธีการ Interactance .....	24
2.12 จำนวนจุดทั้งสองด้าน ( $m=2, n=5$ ) ของการเฉลี่ย.....	25
2.13 แสดงส่วนของสมการโพลีโนเมียล .....	25
2.14 ผลของการการปรับเรียบแบบซาวีตส์กีโกเลีย .....	26
2.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงอนุพันธ์(เส้นประ).....	27
2.16 กราฟที่มีความชันเปลี่ยนแปลงไปเปรียบเสมือนเส้นตรงหมุนรอบจุดที่ต่ำสุด.....	28
2.17 ตัวอย่างสเปกตรัมของแป้งที่มีอนุภาคต่างกันแต่มีค่าทางเคมีเท่ากัน.....	29
2.18 สเปกตรัมของแป้งหลังจากกาปรับแก้ด้วย MSC .....	29
2.19 สเปกตรัม ที่ปรับแก้ (a)ด้วย SNV (b)ด้วยวิธีการปรับแนวโน้ม (detrending) .....	30
3.1 ตัวอย่างดินที่ใช้ในการทดลอง .....	40
3.2 แผนการทดลองการหาค่า Available Phosphorus ค่าอ้างอิง.....	41
3.3 เครื่อง Genesis 10S UV-VIS.....	42
3.4 ตัวอย่างสารละลายที่ผสมแล้ว.....	43
4.1 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที .....	47
4.2 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	48
4.3 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที .....	48
4.4 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ IX อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 เปรียบเทียบ $R^2$ กับกระบวนการจัดการสเปกตรัม .....	50
4.6 เปรียบเทียบ RMSEP กับกระบวนการจัดการสเปกตรัม .....	50
ก.1 Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น.....	56
ก.4 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที .....	56
ก.5 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที .....	57
ก.6 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที .....	57
ก.7 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที .....	58
ก.8 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที .....	58
ก.9 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที .....	59
ก.10 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น .....	60
ก.11 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที .....	60
ก.12 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	61
ก.13 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	61
ก.14 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	62
ก.15 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	62
ก.16 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	63
ก.17 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น.....	64
ก.18 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	64
ก.19 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	65
ก.20 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	65
ก.21 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	66
ก.22 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	66
ก.23 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	67
ข.1 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น.....	69
ข.2 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น.....	69
ข.3 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	70
ข.4 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที .....	70
ข.5 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.6 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที .....	71
ข.7 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	72
ข.8 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที .....	72
ข.9 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	73
ข.10 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที .....	73
ข.11 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	74
ข.12 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที .....	74
ข.13 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	75
ข.14 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที .....	75
ข.15 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น.....	76
ข.16 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น .....	76
ข.17 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที .....	77
ข.18 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	77
ข.19 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที .....	78
ข.20 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	78
ข.21 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที .....	79
ข.22 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	79
ข.23 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที .....	80
ข.24 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	80
ข.25 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที .....	81
ข.26 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	81
ข.27 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที .....	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ข.28 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	82
ข.29 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น .....	83
ข.30 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น.....	83
ข.31 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที .....	84
ข.32 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	84
ข.33 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	85
ข.34 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	85
ข.35 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	86
ข.36 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	86
ข.37 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	87
ข.38 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	87
ข.39 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	88
ข.40 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	88
ข.39 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	89
ข.40 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.1 Scatter plot ของแบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น.....	91
ค.2 Scatter plot ของแบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	91
ค.3 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	92
ค.4 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	92
ค.5 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	93
ค.6 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	93
ค.7 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	94
ค.8 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น.....	94
ค.9 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	95
ค.10 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	95
ค.11 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	96
ค.12 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	96
ค.13 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	97
ค.14 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	97
ค.15 Scatter plot ของแบบจำลองที่ผ่านการ Smooth+SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น.....	98
ค.16 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที.....	98
ค.17 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที.....	99
ค.18 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที.....	99
ค.19 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที.....	100
ค.20 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที.....	100
ค.21 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที.....	101

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความอุดมสมบูรณ์ของดินถือเป็นปัจจัยในการผลิตที่สำคัญต่อการเจริญเติบโตและการให้ผลผลิตของพืช โดยธาตุอาหารในดินที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางมีอยู่ 16 ธาตุ แต่สำหรับไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม เรียกรวมกันว่าธาตุอาหารหลัก หรือธาตุปุ๋ย เนื่องจากพืชต้องการในปริมาณมากแต่พืชมักได้รับจากดินไม่เพียงพอ จำเป็นต้องมีการใส่เพิ่มเติมเพื่อการเพาะปลูกพืชเศรษฐกิจ ปุ๋ยหลักโดยทั่วไปจึงประกอบด้วยธาตุทั้งสาม [1] ความอุดมสมบูรณ์ของดินมีผลในการตัดสินใจวางแผนการปลูกพืชและการจัดการพืชอย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ดินที่จะทำให้สามารถจัดการการให้ปุ๋ยเพื่อให้เกิดความเหมาะสมระหว่างผลผลิตกับสถานะความอุดมสมบูรณ์ของดินในพื้นที่ ในการวิเคราะห์ดินโดยทั่วไป เน้นการวิเคราะห์ปริมาณของ เพียงส่วนที่จะเป็นประโยชน์ในดิน โดยแต่ละธาตุจะใช้วิธีการสกัดที่ไม่เหมือนกัน และการวิเคราะห์หลังการสกัดที่ไม่เหมือนกันด้วย อีกทั้งยังต้องทำให้ห้องปฏิบัติการที่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่อยู่ยากและมีราคาแพง [2] มีผลทำให้เกษตรกรโดยทั่วไปไม่นิยมที่จะตรวจสอบธาตุอาหารในดิน แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาการวิเคราะห์ที่มีขั้นตอนที่ง่ายขึ้นแต่ก็ยังไม่เป็นที่นิยมเช่นกัน การใช้เทคนิคที่มีการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ซับซ้อน และให้ผลได้อย่างรวดเร็ว เช่น เทคนิค Near-infrared spectroscopy (NIRs) เข้ามาช่วย จะส่งผลให้มีการในการตรวจสอบธาตุอาหารในดินเพื่อการใช้ปุ๋ยอย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยลดต้นทุนการผลิตของการใช้ปุ๋ยได้

เทคนิค NIRs คือการใช้เทคนิคการวัดค่าพลังงานจากการการดูดกลืนแสง ในช่วง NIR ที่ความยาวคลื่น 800 ถึง 2,500 นาโนเมตร พลังงานในช่วงคลื่นนี้มีมากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานการสั่นในระดับต่ำจะไม่เกิดความร้อนและความเสียหายในวัสดุ โดยพลังงานที่ถูกดูดกลืนจะเป็นสมบัติเฉพาะของโมเลกุลนั้น ๆ ซึ่งสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบตัวอย่างที่ถูกวัดได้ ข้อดีของเทคนิคนี้คือ มีความรวดเร็ว ไม่ทำลายตัวอย่างไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในตัวอย่าง และสามารถวัดค่าคุณสมบัติเชิงปริมาณของวัสดุหลายค่าในเวลาเดียวกัน [3]

อินทรีวัตต์มืองค์ประกอบของธาตุในกลุ่มไฮโดรคาร์บอนและไนโตรเจนซึ่งมีความสามารถในการดูดซับแสงในย่าน NIR ได้ดี ปัจจุบันจึงมีการนำ NIRs มาใช้ในการวัดวิเคราะห์ปริมาณอินทรีวัตต์ในดินที่ [4] ในส่วนของฟอสฟอรัสและโพแทสเซียมซึ่งเป็นธาตุอนินทรีย์ซึ่งไม่มีความสัมพันธ์กับพันธะออกซิเจน คาร์บอน หรือไฮโดรเจน ยังไม่สามารถที่จะใช้ในการวัดด้วย NIRs ได้โดยตรง [5] เมื่อพิจารณา

วิธีทั่วไปในการหาปริมาณของธาตุโพแทสเซียม และฟอสฟอรัส พบว่าโพแทสเซียม จะใช้การเผา สารละลายดินแล้ววัดสเปกตรัมจากแสงที่เกิดจากการเผา เรียกว่า Flame spectrometer ซึ่งเป็นไปได้ยากที่จะประยุกต์ใช้ NIRs ในการวัด แต่สำหรับฟอสฟอรัสซึ่งอยู่ในรูปของฟอสเฟต ( $\text{PO}_4^{x-}$ ) จะใช้การพัฒนาดิน และใช้ Spectrophotometer วัดการดูดกลืนในช่วงของ NIR เพื่อการวิเคราะห์ Available Phosphorus (AP) โดยวิธีที่นิยมในปัจจุบัน คือการใช้น้ำยา Bray2 [6] เพื่อสกัดฟอสฟอรัสออกมา แล้วทำการกรองเอาแต่สารละลายฟอสเฟตที่ได้ และพัฒนาดินโดยใช้ Molybdenum blue [7] แล้วนำมาวัดค่าการส่องผ่านแสงด้วย Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นที่ 882 นาโนเมตร ค่าการส่องผ่านแสงที่ได้มีความสัมพันธ์กับ ค่า Phosphorus ในสารละลายซึ่งก็คือ Available Phosphorus .ในการวิเคราะห์

จากที่กล่าวมา ถึงแม้ว่าเทคนิค NIRs จะไม่สามารถใช้ในการวัดวิเคราะห์ Available Phosphorus ได้โดยตรงจากตัวอย่างดินสด แต่จากการสังเกตการวัดค่าฟอสฟอรัสในวิธีมาตรฐานซึ่งทำการสกัด Phosphorus แล้วนำมาทำปฏิกิริยาให้เกิดสี ซึ่งมีช่วงการดูดซับช่วงคลื่นในย่าน Vis-NIR จึงความเป็นไปได้สามารถประยุกต์ใช้เทคนิค Spectroscopy โดยการวัด Vis-NIR spectrum ของดินที่ผสมสารสกัดไปพร้อมการกับพัฒนาดินโดยไม่จำเป็นต้องกรองดินออกจากน้ำยาสกัดดิน ถึงแม้จะมีความแปรปรวนจากปัจจัยทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆในสารละลาย แต่เมื่อประยุกต์ใช้หลักการวิเคราะห์ Multivariate data analysis เช่น Partial Least-Squared Regression (PLSR) ก็มีแนวโน้มในการวัดวิเคราะห์ค่า Available Phosphorus ได้ โดยช่วยลดเวลาและขั้นตอนในการวิเคราะห์เมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐานได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อพัฒนาแนวทางในการวัดวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Available Phosphorus ในดินด้วยเทคนิค Visible และ Near Infrared Spectroscopy โดยมีวัตถุประสงค์เฉพาะคือ

1.2.1 เพื่อพัฒนาวิธีวัดวิเคราะห์ปริมาณ Available Phosphorus ในดินด้วยเทคนิค Visible และ Near Infrared Spectroscopy ร่วมกับการใช้น้ำยาสกัด Bray 2 และ Molybdenum blue

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของวิธีในข้อ 1.2.1 ต่อความสามารถในการทำนาย Available Phosphorus ในดิน

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ใช้ชุดดินชุมพวง และชุดดินโคราช ตรวจวัดฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินเทียบกับวิธีมาตรฐาน Bray 2 ใช้เครื่อง Spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Fisher Scientific, USA) ในการวัดการส่องผ่านของแสงในช่วงสเปกตรัม 400 – 1000 นาโนเมตร

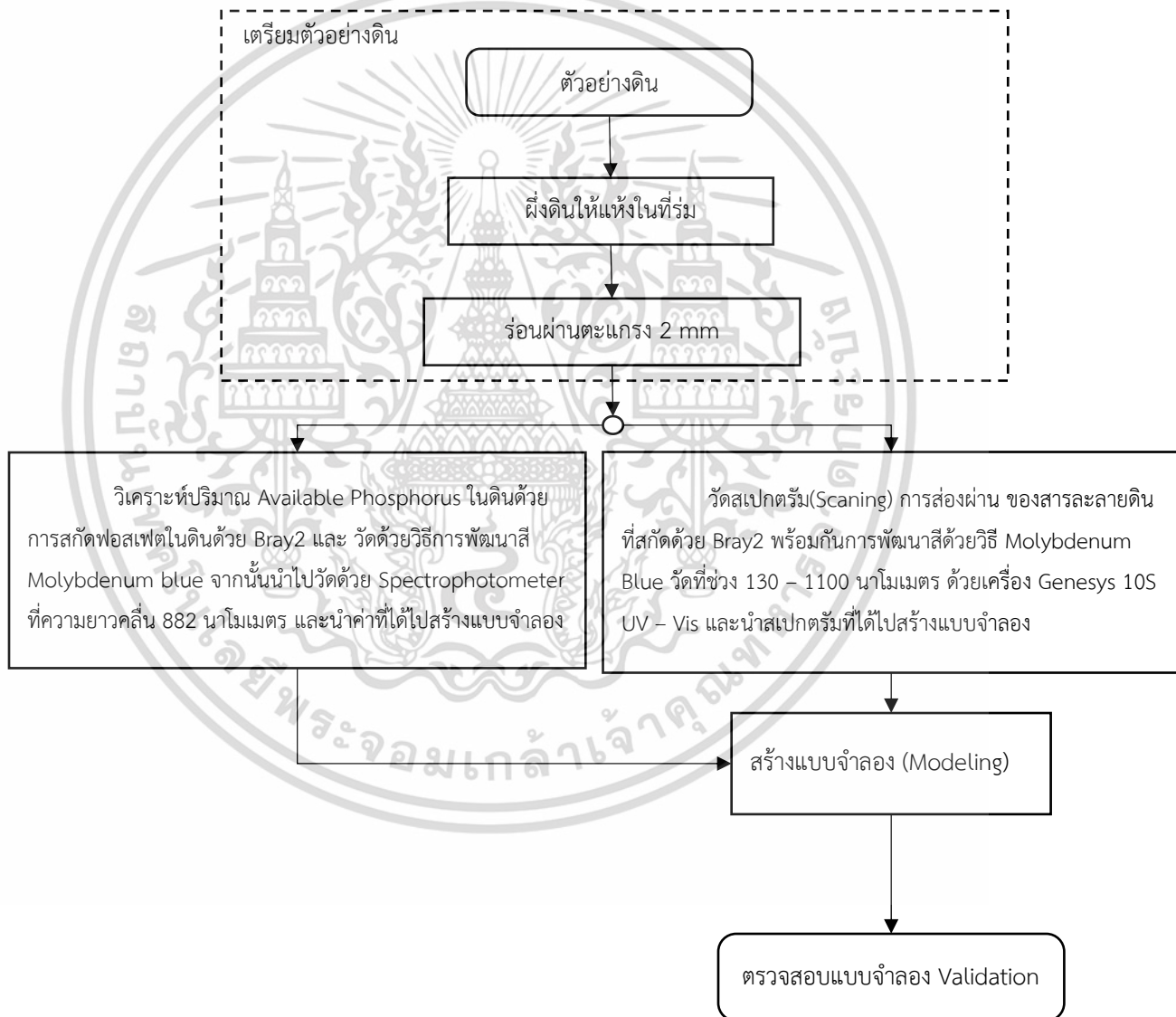
### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้แบบจำลองในการทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน
2. ได้แนวทางในการประยุกต์ใช้ NIRs เพื่อการทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน



## 1.5 แผนการทดลอง

รูปที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการศึกษาโดยย่อ โดยในแต่ละตัวอย่าง ดินจะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกถูกนำไปวัดวิเคราะห์หาปริมาณ Available Phosphorus ด้วยวิธีมาตรฐาน (สกัดด้วยน้ำยา Bray2 และการพัฒนาสีด้วยวิธี Molybdenum Blue) และอีกส่วนหนึ่งจะถูกเตรียมด้วยวิธีในหัวข้อ 3.3 แล้วนำไปสแกน (Scanning) หาสเปกตรัมในช่วง UV/Vis ข้อมูลที่ได้ถูกนำมาพัฒนาแบบจำลอง (Modelling) เพื่อทำนายค่า Available Phosphorus และทำการตรวจสอบแบบจำลอง(Validation) เพื่อหาสมรรถนะในการทำนาย



รูปที่ 1.1 แผนภาพรวมการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับพืช [6]

ธาตุที่พบในพืชมีไม่น้อยกว่า 60 ธาตุ แต่ไม่ได้จำเป็นต่อการดำรงชีพของพืชทั้งหมด โดยหลักการที่ใช้ในการพิจารณาว่าธาตุใดมีความจำเป็นต่อพืช คือ เมื่อขาดธาตุนั้น ๆ จะไม่สามารถดำรงได้อยู่จนครบชีพจักรและเมื่อพิสูจน์ได้ว่า ธาตุนั้น ๆ เป็นองค์ประกอบของสารที่จำเป็นต่อการดำรงชีพของพืช

ธาตุอาหารของพืชที่ยอมรับกันมีอยู่ทั้งหมด 16 ธาตุ และแบ่งได้เป็นสองกลุ่ม

ธาตุอาหารมหัพภาค หรือมหธาตุ (Macronutrients หรือ Major element) หมายถึงธาตุที่พืชต้องการมาก และมีสะสมในเนื้อเยื่อมากกว่า 500 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมพืชแห้ง (500 ppm) ทั้งหมด 9 ธาตุ คือ ไฮโดรเจน คาร์บอน ออกซิเจน แคลเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม ในพืชชั้นสูง ไฮโดรเจน คาร์บอน และออกซิเจน พืชสามารถรับได้จากอากาศโดยตรง คาร์บอนสามารถเข้าสู่พืชได้ทางปากใบ ออกซิเจนสามารถเข้าสู่พืชได้ในรูปของก๊าซได้ทั้งทางปากใบ และผิวของราก ส่วนของไฮโดรเจนพืชได้จากโมเลกุลของน้ำเป็นไฮโดรเจนอะตอม กลุ่มถัดมา ได้แก่ แคลเซียม แมกนีเซียม และกำมะถัน จะไม่มีความขาดแคลนในดินทั่วไป เรียกว่าธาตุอาหารรอง (Secondary nutrient element) แต่มี 3 ธาตุที่พืชต้องการในปริมาณที่มากแต่มีอยู่ในดินไม่เพียงพอ ได้แก่ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม หรือเรียกธาตุกลุ่มนี้ว่า ธาตุอาหารหลัก (Primary nutrient element) หรือ ธาตุปุ๋ย (Fertilizer element) จึงมีความจำเป็นที่จะต้องให้ปุ๋ยที่มีส่วนผสมของทั้งสามธาตุ

ธาตุอาหารจุลภาค หรือจุลธาตุอาหาร หรือธาตุอาหารเสริม (Micronutrients หรือ Trace element หรือ Minor element) หมายถึงธาตุที่พืชต้องการน้อยและสะสมในเนื้อเยื่อของพืชต่ำกว่า 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมพืชแห้ง ได้แก่ เหล็ก แมงกานีส ทองแดง สังกะสี โบรอน โมลิบดีนัม และคลอรีน

## 2.2 สารประกอบฟอสฟอรัสในดิน[6]

ฟอสฟอรัสเป็นธาตุอาหารที่พืชต้องการมากที่สุดเป็นอันดับที่ 8 เรียงจาก ไฮโดรเจน คาร์บอน ออกซิเจน ไนโตรเจน โพแทสเซียม แคลเซียม และแมกนีเซียม ฟอสฟอรัสที่พบในพืชเกือบทั้งหมดได้มาจากดิน การขาดแคลนฟอสฟอรัส จะแสดงอาการผิดปกติดังนี้ คือ พืชมีการเติบโตที่จำกัด ต้นเล็ก เนื้อไม้แข็งและเปราะ ใบเล็กผิดปกติ ออกดอกช้ากว่าปกติ ดอกเล็ก การติดผลต่ำ เป็นต้น ฟอสฟอรัสในดินมีต่ำมาก เมื่อเทียบกับปริมาณไนโตรเจนและโพแทสเซียม โดยเฉลี่ยแล้ว ฟอสฟอรัสทั้งหมดเพียง 0.06 เปอร์เซ็นต์ ไนโตรเจน 0.14 เปอร์เซ็นต์ และโพแทสเซียม 0.83 เปอร์เซ็นต์

ฟอสฟอรัสในดินเกือบทั้งหมด ปรากฏอยู่ในรูปของ ออร์โทฟอสเฟต ( $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  และ  $\text{CaHPO}_4$ ) หรือแปลงมาจากกรดออร์โทฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ฟอสเฟตที่อยู่ในดินจะถูกแบ่งออกเป็นสองชนิดคือ อินทรีย์ฟอสเฟต และอนินทรีย์ฟอสเฟต ที่ใช้ในเกษตรกรรมทั่วไป พบว่ามี อินทรีย์ฟอสเฟตมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ของฟอสเฟตในดิน

### 2.2.1 ฟอสเฟตอินทรีย์

ฟอสเฟตอินทรีย์ พบว่า มี nucleic acid 2 เปอร์เซ็นต์ phospholipid 1 เปอร์เซ็นต์ และ inositol phosphate 35 เปอร์เซ็นต์ ส่วนอีก 68 เปอร์เซ็นต์ ยังไม่สามารถแยกสารประกอบได้ โดยอินทรีย์ฟอสเฟตจะมามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณอินทรีย์วัตถุในดิน

### 2.2.2 ฟอสเฟตอนินทรีย์

อนินทรีย์ฟอสเฟตมีทั้งพวกที่เป็นไอออนในสารละลายดิน และที่เป็นแร่ของแข็ง สารที่เป็นของแข็ง สารประกอบที่เป็นของแข็งมีมากแบ่งได้ 3 พวก คือ

**2.2.2.1 แร่ธาตุ (Mineral Form)** แร่จำพวกนี้เกิดจากแร่ดั้งเดิมที่ผุพังให้ ไอออนฟอสเฟตในสารละลายดิน แล้วทำปฏิกิริยากับแคตไอออน เช่น  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  แล้วเกิดเป็นแร่รูปต่าง ๆ แสดงตัวอย่างดังในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างฟอสเฟตในรูปของแร่

แร่	สูตรเคมี
Carbonate apatite	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$
Oxy apatite	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$
Hydroxy apatite	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$
Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ferric phosphate)
Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ferrous phosphate)
Veriscite	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Barrandite	$(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Wavellite	$\text{Al}_8(\text{HO})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Taranakite	$\text{K}_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Crandallite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Gorceixite	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fluorencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Dicalcium phosphate	$\text{CaHPO}_4, \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Monocalcium phosphate	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Salt of $\text{K NH}_4$ such as	$(\text{K,NH}_4)(\text{Al,Fe})_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Occluded phosphate	$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$ in solid solution with $\text{FeO}(\text{OH})$

### 2.2.2.2 สารประกอบฟอสเฟตที่เกิดจากการใส่ปุ๋ยลงไปในดิน

ฟอสเฟตจะเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ดี เช่น  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  และ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  หากใส่ลงไปในดินดินที่มีแคลเซียม แมกนีเซียมสูง ก็จะทำให้เกิดสารฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ที่ละลายน้ำได้แยกว่าเดิม เช่น Dibasic calcium phosphate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งละลายน้ำได้แยกว่า แล้วเปลี่ยนไปเป็น Octacalcium phosphate,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ที่มีความเสถียรและละลายน้ำได้เล็กน้อย และในที่สุดอาจเปลี่ยนไปเป็น Hydroxy apatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  และ Fluorapatite,  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$  ที่ละลายยากที่สุด

### 2.2.2.3 Adsorbed phosphate

ไอออนฟอสเฟตที่ถูกดูดซับอยู่ตามผิวของ Hydrus oxide ของเหล็ก อะลูมิเนียมและแร่ดินเหนียวซิลิเกต ฟอสเฟตเหล่านี้ถูกตรึง และยากที่จะถูกปลดปล่อยไปในสารละลายดินได้ยาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 รูปแบบของฟอสฟอรัสที่พืชใช้ [6]

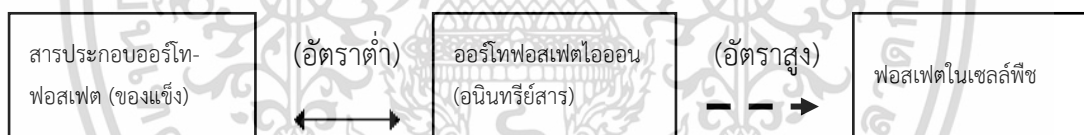
ในปัจจุบันยังไม่ทราบแน่ชัดว่าพืชดูดใช้ฟอสฟอรัสในรูปแบบใด โดยทั่วไปเข้าใจว่าพืชดูดฟอสฟอรัสในรูปไอออนฟอสเฟต ซึ่งส่วนใหญ่เป็น Monobasic orthophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) และ Dibasic orthophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ส่วน Tribasic orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) พืชดูดกินได้ แต่มีอยู่น้อยมาก

### 2.3.1 ความเป็นประโยชน์ของอินทรีย์ฟอสเฟตต่อพืช

ร้อยละ 30 – 60 ของฟอสฟอรัสในพืช เป็นไอออนฟอสเฟต ที่เหลือจะเป็นอินทรีย์ฟอสเฟต สารอินทรีย์ฟอสเฟตจะต้องอาศัยจุลินทรีย์เข้าไปย่อยสลายเปลี่ยนเป็นไอออนเสียก่อน พืชจึงจะสามารถใช้ได้ โดยทั่วไปอินทรีย์ฟอสเฟตที่เป็นประโยชน์ต่อพืชนั้นมีน้อยมาก

### 2.3.2 ความเป็นประโยชน์ของอนินทรีย์ฟอสเฟตต่อพืช

ความเข้มข้นของสารละลายของฟอสเฟตในสารละลายอยู่ในดินที่พืชสามารถเอาไปใช้ได้ทันที โดยทั่วไป มีอยู่น้อยมาก เมื่อวิเคราะห์จากปริมาณที่เข้าไปอยู่ในพืชร่วมกับปริมาณน้ำที่พืชใช้พบว่าปริมาณที่อยู่ในพืช มีมากกว่าที่จะมาจากเพียงส่วนที่เป็นสารละลายในดิน จะต้องมีส่วนที่มาจาก การปลดปล่อยออกมาจากฟอสเฟตจากรูปต่าง ๆ ในดิน เพื่อทดแทนส่วนที่ถูกพืชดูดกินเข้าไป



กระบวนการที่พืชใช้ไอออนฟอสเฟตนั้นเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับกระบวนการปลดปล่อยไอออนฟอสเฟตออกจากของแข็งให้มาอยู่ในสารละลายดิน ดังนั้นอัตราของกระบวนการปลดปล่อยไอออนฟอสเฟตจากของแข็งในดิน จึงเป็นตัวกำหนดปริมาณฟอสเฟตต่อการเจริญเติบโตของพืช

## 2.4 ปัจจัยควบคุมความเป็นประโยชน์ของฟอสเฟตในดิน [6]

ปัจจัยที่มีความสำคัญมี 5 ปัจจัยดังนี้

### 2.4.1 ชนิดของสารฟอสเฟต

จะมีความสามารถในการละลายหรือการปลดปล่อยไอออนต่างกัน แบ่งออกได้เป็น 3 พวก

#### 2.4.1.1 กลุ่มที่เป็นประโยชน์ต่อพืชได้เข้ามา

ได้แก่ พวกแร่ apatite ชนิดต่าง ๆ สารประกอบที่มีอายุมากของเหล็กกับฟอสเฟต แมงกานีสฟอสเฟต และอะลูมิเนียมฟอสเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของโรงเรียนเพื่อการศึกษา มีอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.1.2 กลุ่มที่เป็นประโยชน์ต่อพืชได้ช้า

คือ มีความสามารถในการละลาย ได้แก่ สารประกอบที่เกิดขึ้นใหม่ พวกเหล็ก ฟอสเฟต แมงกานีสฟอสเฟต อะลูมิเนียมฟอสเฟต และ Octa calcium phosphate

### 2.4.1.3 กลุ่มที่พร้อมจะเป็นประโยชน์ต่อพืช

คือสารที่ละลายได้ดี ได้แก่  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  และ  $\text{CaHPO}_4$  เป็นต้น ส่วนพวกอินทรีย์ฟอสเฟตละลายในน้ำแยกตัวให้ออออนฟอสเฟตได้น้อยมาก

## 2.4.2 ปฏิกริยาของฟอสฟอรัสในดิน

การละลายของเหล็กฟอสเฟต และอะลูมิเนียมฟอสเฟต ร่วมกับ Hydrus oxide ของเหล็ก และอะลูมิเนียม เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงตามปฏิกริยาดิน อธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้



เมื่อดินมีความด่างเพิ่มขึ้นหรือ pH เพิ่มขึ้น เหล็ก หรือ อะลูมิเนียมฟอสเฟตสามารถปล่อย ไอออนฟอสเฟตออกมาได้ อะลูมิเนียมจะกลับเป็น อะลูมิเนียมออกไซด์ และเหล็กจะกลายเป็นเหล็กออกไซด์ แต่ในทางกลับกัน ถ้าลด pH ลง หรือการเพิ่มความเป็นกรดขึ้น ถ้ามีไอออนฟอสเฟตมากเกินไปจะเกิดปฏิกริยาผันกลับ คือ เหล็ก และ อะลูมิเนียมออกไซด์ จะจับกับฟอสเฟตเกิดเป็น เหล็ก และอะลูมิเนียมฟอสเฟตและละลายยากขึ้น

การละลายของพวกแคลเซียมฟอสเฟต เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปฏิกริยาดิน



(hydroxy apatite)

กลุ่มของแคลเซียมจะละลายได้ดีขึ้นเมื่อความเป็นกรดเพิ่มขึ้น เนื่องจากไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) สามารถรวมตัวกับไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ จึงสามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อความเป็นกรดเพิ่มขึ้น

## ตารางที่ 2.2 ปริมาณสัดส่วนฟอสเฟต

pH ของสารละลาย	เปอร์เซ็นต์ของทั้งหมดทุกฟอร์ม		
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{-2}$	$(\text{PO}_4^{-3} + \text{H}_3\text{PO}_4)$
5.0	99.3	0.6	0.1
7.2	50.0	50.0	0.0
9.0	1.5	98.4	0.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ [7]

### 2.5.1 ชนิดสารสกัด

เนื่องจากฟอสฟอรัสจะถูกดูดซับไปอยู่ในรูปต่าง ๆ พบว่าสารสกัดที่จะสกัดออกมาได้ โดยใช้สารละลายที่มีประจุลบที่มีความสามารถสูงพอในการแย่งที่ฟอสเฟต ซึ่งได้แก่ ซิลิเกต, โมลิบเดท, ซัลเฟต, ซีเตรท, อะซิเตท, อ็อกซาเลท เป็นต้น แต่ฟอสเฟตที่อยู่ในรูปแบบต่าง ๆ จะต้องใช้สารสกัดที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัว ดังต่อไปนี้

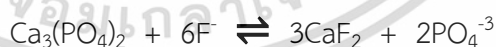
2.5.1.1 สารที่มีฤทธิ์ เป็นกรด สามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมฟอสเฟตในรูปแบบต่าง ๆ ทำให้ปล่อยอนุมูลฟอสเฟตมา ดังสมการ



2.5.1.2 สารที่มีฤทธิ์เป็นด่าง สารประเภทนี้จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบเหล็ก และอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ปลดปล่อยอนุมูลฟอสเฟตออกมา



2.5.1.3 สารที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบแคลเซียมในรูปแบบต่าง ๆ เช่นเดียวกับสารที่มีฤทธิ์เป็นกรด แต่จะสกัดได้ดีน้อยกว่า



2.5.1.4 สารที่ประกอบไปด้วยไฮโดรเจนคาร์บอเนต สารชนิดนี้ไม่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือด่าง แต่ไฮโดรเจนสามารถ ที่จะทำปฏิกิริยากับฟอสเฟตได้เฉพาะกับโมโนแคลเซียมฟอสเฟตเท่านั้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณฟอสเฟตที่สกัดได้

**2.5.2.1 ชนิดของสารสกัด** ขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ในการสกัดว่าจะสกัดฟอสเฟตในรูปใดออกมา ดังนั้นจึงมีการใช้น้ำยาสกัดชนิดเดียว เช่น  $\text{NaHCO}_3$  หรือใช้สารละลายหลายชนิดผสมกัน เช่น  $\text{HCl}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  หรือ  $\text{NH}_4\text{F}$   $\text{HCl}$  หรือเป็นการสกัดด้วยสารหลายชนิด เช่นสกัดด้วย ต่างก่อน แล้วจึงด้วยกรด

**2.5.2.2 ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด** จะมีผลต่อปริมาณฟอสเฟตที่ปล่อยออกมา ทั้งนี้เพราะว่า Ligand Exchange จะเกิดบนโครงสร้างของของเคลย์จะเป็นไปอย่างช้า ๆ

**2.5.2.3 อุณหภูมิ** ความร้อนจะเป็นพลังงานกระตุ้น ให้สารละลายทำปฏิกิริยา ทำให้ปลดปล่อยฟอสเฟตออกมาได้เร็วขึ้น

## 2.5.3 วิธีการตรวจสอบหาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์

การตรวจสอบปริมาณของฟอสเฟตสามารถกระทำได้หลายวิธี คือ หาโดยหลักของการชั่งน้ำหนัก, หาโดยหลักของการไทเทรต, หาโดยหลักการดูดกลืนคลื่นแสง และ หาโดยหลักการของการแผ่รังสี แต่ที่เป็นที่นิยมคือการหาโดยการดูดกลืนคลื่นแสง ที่เรียกว่า Molybdenum blue โดยนำสารละลายที่สกัดได้นำไปพัฒนาสีเพื่อตรวจวัดความเข้มข้น เป็นวิธีที่มีความไวสูง จึงมีความนิยมกับการวัดฟอสฟอรัสที่มีความเข้มข้นระดับต่ำ โดยจะใช้ ammonium molybdate  $((\text{NH}_4)_6\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  และ antimony potassium  $(\text{KSbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$  จะทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน antimony-phospho-molybdate ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ และได้สารละลายที่มีสีฟ้าโดย ascorbic acid ในส่วนผสมของน้ำยาพัฒนาสีทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ



ความเข้มสีที่ได้จะแปรผันตามปริมาณของฟอสฟอรัสที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง จากนั้นอ่านค่าด้วย Spectrophotometer อ่านได้จากเส้นโค้งเทียบค่ามาตรฐาน[2]

## 2.6 การวัดค่าของ Available Phosphorus การสกัดด้วยน้ำยา Bray2 และการพัฒนาสี Molybdenum Blue[2]

น้ำยาสกัด Bray2 เป็นสารละลายที่มีส่วนผสมระหว่าง 0.03 N  $\text{NH}_4\text{F}$  และ 0.1 N HCl มี pH ประมาณ 2.6 ลักษณะเด่นคือสามารถสกัดฟอสเฟตในรูปอนินทรีย์ได้ดีทั้ง Fe-phosphate Al-phosphate และ Ca-phosphate โดย HCl สามารถที่จะละลาย Ca-P และ  $\text{F}^-$  มีฤทธิ์เป็นกรดสามารถ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{Al}^-$  และ  $\text{Fe}^-$  ที่ตกตะกอนกับ P

การพัฒนาสีด้วยวิธี Molybdenum Blue โดยหลักการคือการนำสารสกัดที่ได้ทำปฏิกิริยากับ ammonium molybdate ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน ammonium Phosphomolybdate จากนั้นรีดิวซ์สารประกอบเชิงซ้อนด้วย Ascorbic acid เพื่อให้ได้สารประกอบ Molybdenum blue เป็นสารละลายสีฟ้า โดยสารที่ใช้ คือ Reagent A ที่เกิดจาก Ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 12 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร, Potassium antimony tartrate ( $\text{KSbO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) 0.2908 กรัม ละลายน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และ 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  โดยใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 139 มิลลิลิตร ทำให้เป็นสารละลาย 1 ลิตร จากนั้น เอา Ammonium molybdate และ Potassium Antimony tartrate ผสมลงใน 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 2.5 ลิตร ก่อนจะนำไปใช้ จะต้องนำสารละลาย Reagent A ผสมกับ Ascorbic acid ในอัตราส่วน Reagent A 250 มิลลิลิตร ต่อ Ascorbic acid 1.056 กรัม จะเรียกว่า Reagent B

วิธีทดลองคือ ชั่งดิน ปริมาณ 2.5 กรัม ใส่ในหลอดทดลอง เติมน้ำสกัด 25 มิลลิลิตร (อัตราส่วนดิน 1 กรัม ต่อ Bray2 10 มิลลิลิตร) เขย่า 40 วินาที และกรองผ่านกระดาษกรองหัตถ์ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 นำสารละลายที่กรองได้ ไปทำการหาความเข้มข้นของ Phosphorus ด้วยวิธี molybdenum blue นำ Reagent B 5 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายที่กรองได้ 10 มิลลิลิตร และปรับได้ให้ปริมาตร 25 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที จากนั้นสารละลายจะมีสีน้ำเงิน นำสารละลายที่ได้วัดความเข้มข้นของสีโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐานด้วยเครื่อง Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 882 นาโนเมตร สำหรับการวัดแบบนี้จำเป็นต้องมี Working standard ที่ปริมาณฟอสฟอรัส 0 ,0.2 ,0.4 ,0.6 ,0.8 และ 1.0 ppm โดยผสม std. 5 ppm ปริมาณ 0 , 1 , 2 , 3 , 4 และ 5 มิลลิลิตร ใส่ volumetric flask ขนาด 25 มิลลิลิตร และทำตามขั้นตอนเหมือนกับตัวอย่างที่จะนำมาวัดในข้างต้น จากนั้นอ่านค่าของ working standard

ค่าของ Working standard จะวัดเป็น เปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน ที่ความยาวคลื่น 882 นาโนเมตร และนำมาสร้างสมการความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณของฟอสฟอรัสของ working standard กับ เปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน แล้วจึงนำตัวอย่างมาผ่าน spectrophotometer เทียบกับ working standard แล้วทำการคำนวณดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตัวอย่างการคำนวณ

จากสารละลายที่กรองได้ ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ใส่ volumetric flask ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วพัฒนาสีเทียบกับ working standards ได้ 0.26 ppm หมายความว่า

สารละลาย 1 ล้านมิลลิลิตร มี ฟอสฟอรัส (P) อยู่ 0.26 กรัม

ปริมาตรสุดท้าย 25 มิลลิลิตร มี  $P = \frac{0.26g \times 25ml}{10^6ml}$  กรัม

ดังนั้นสารละลายที่ใช้วิเคราะห์ 10 มิลลิลิตร ก่อนปรับปริมาตรเป็น 25 มิลลิลิตร

จะมี  $P = \frac{0.26g \times 25ml}{10^6ml}$  กรัม

จากสารละลายที่สกัดได้ทั้งหมด 50 มิลลิลิตร มี  $P = \frac{0.26g \times 25ml \times 50ml}{10^6ml \times 10ml}$  กรัม

50 มิลลิลิตรมาจากดิน 2.5 กรัม ดังนั้นดิน 2.5 กรัม จะมี  $P = \frac{0.26g \times 25ml \times 50ml}{10^6ml \times 10ml}$  กรัม

ดังนั้น ดิน 1 ล้านกรัม จะมี  $P = \frac{0.26g \times 25ml \times 50ml \times 10^6g}{10^6ml \times 10ml \times 2.5g}$  กรัม

ดังนั้นตัวอย่างนี้จะฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เท่ากับ 13 ส่วนในล้านส่วน (ppm)

## 2.7 หลักการพื้นฐานของสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ [8]

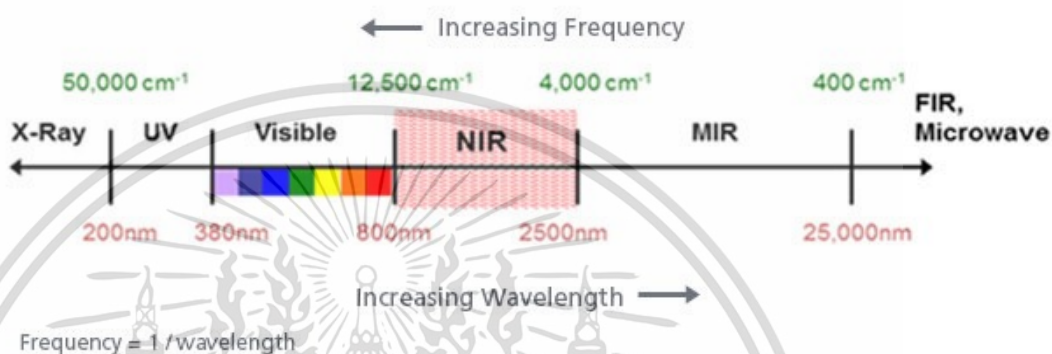
### 2.7.1 ทฤษฎีของสเปกโตรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้

อินฟราเรดย่านใกล้ค้นพบครั้งแรกโดย Sir William Herschel ได้ศึกษาผลกระทบของความร้อนในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ จากการแยกแสงด้วยแท่งปริซึม พบว่า ผลกระทบของความร้อนเกิดขึ้นสูงในแถบแสงอยู่ถัดไปจากแถบสีแดง แต่ไม่สามารถมองเห็นได้ จึงเรียกรังสีที่พบว่าย่านอินฟราเรด (infrared) ซึ่งเป็นการค้นพบสามช่วงของอินฟราเรดที่สำคัญ คือ อินฟราเรดย่านใกล้ (near infrared, NIR), อินฟราเรดย่านกลาง (mid infrared, mid-IR) และอินฟราเรดย่านไกล (far infrared, FIR)

สเปกโตรสโกปี คือ ศาสตร์ที่ว่าด้วยการวัดและวิเคราะห์รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งสารดูดกลืนเข้าไปหรือเปล่งออกมา เมื่อนำมารวมกับอินฟราเรดย่านใกล้ นั่นคือ การวัดและวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างรังสีอินฟราเรดย่านใกล้กับสาร สารที่เกิดอันตรกิริยากับอินฟราเรดย่านใกล้ คือสารที่มีพันธะไฮโดรเจน (X-H) X ได้แก่ C, O, N, S เป็นต้น อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการที่โมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดย่านใกล้เข้าไป ซึ่งมีผลต่อการสั่นของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุล ในระดับการดูดกลืนพลังงานต่าง ๆ จะปรากฏในสเปกตรัม NIR เพื่อนำไปวิเคราะห์ผลต่อไป

### ตารางที่ 2.3 การแบ่งช่วงของรังสีอินฟราเรด

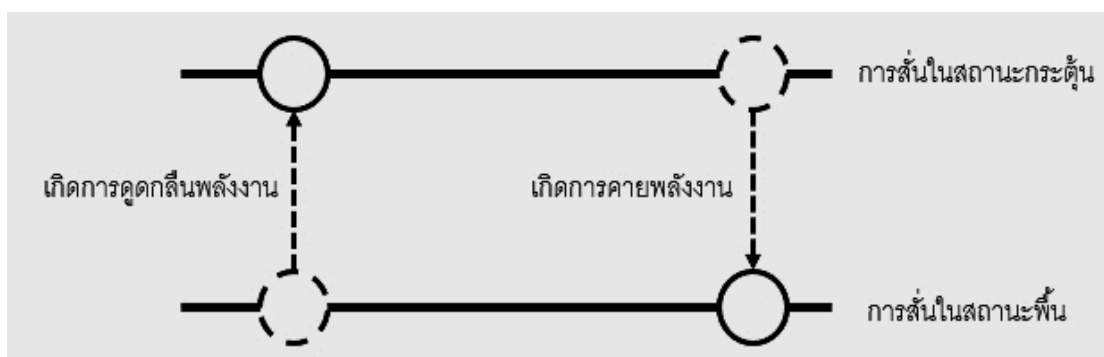
ช่วง	ความยาวคลื่น(nm)	จำนวนคลื่น( $\text{cm}^{-1}$ )	ย่านอันตรกิริยา
อินฟราเรดย่านใกล้ (NIR)	800-2500	12500-4000	โอเวอร์โทน, คอมบินเนชัน
อินฟราเรดย่านกลาง (Mid IR)	2500-25000	4000-400	การสั่นแบบพื้นฐาน
อินฟราเรดย่านไกล (FIR)	25000-100000	400-10	การหมุน



รูปที่ 2.1 ตำแหน่งของรังสีอินฟราเรดย่านใกล้ในแกมมาสเปกตรัม [9]

#### 2.7.2 หลักการของสเปกโตรสโกปีการสั่น [8]

จากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม อธิบายว่าโมเลกุลของสารประกอบขึ้นด้วยอะตอมที่เชื่อมด้วยพันธะเคมี (chemical bonding) พันธะต่าง ๆ ในโมเลกุลจะเกิดการสั่น (vibration) อยู่ตลอดเวลา เรียกว่า การสั่นในสถานะพื้น (vibrational ground state) การสั่นสถานะพื้นจะสั่นด้วยความถี่ที่มีค่าเฉพาะตัว (quantized frequency) หากโมเลกุลใดเกิดอันตรกิริยากับ NIR จะดูดกลืนความถี่ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ค่าเฉพาะ จนทำให้เกิดการสั่นสถานะกระตุ้น (vibrational excited state) แต่โมเลกุลไม่สามารถอยู่ในสถานะกระตุ้นได้ โมเลกุลจึงพยายามที่จะลดระดับพลังงานลงมาโดยการคายพลังงานออกมาเป็นพลังงานความร้อน เพื่อกลับคืนสู่สถานะพื้นดั้งเดิม เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า แทรนซิชัน (transition)

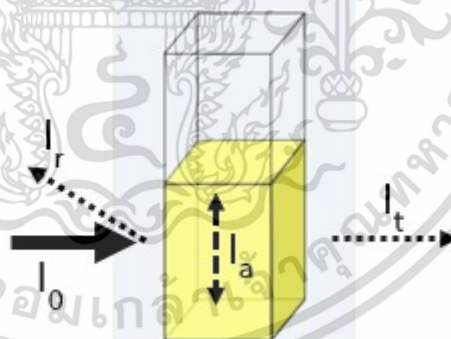


รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานการส่ง

### 2.7.3 การเกิดอันตรกิริยาของรังสีอินฟราเรดย่านใกล้กับสสาร [8]

เมื่อรังสีผ่านเข้าไปในสสาร จะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับอะตอมของโมเลกุลนั้น ๆ รังสีบางส่วนจะถูกดูดกลืน (Absorption) บางส่วนผ่านออกมา (Transmission) และบางส่วนเกิดการสะท้อนกลับ (Reflection) อาจเกิดขึ้นได้อย่างใดอย่างหนึ่งหรือเกิดพร้อม ๆ กันได้

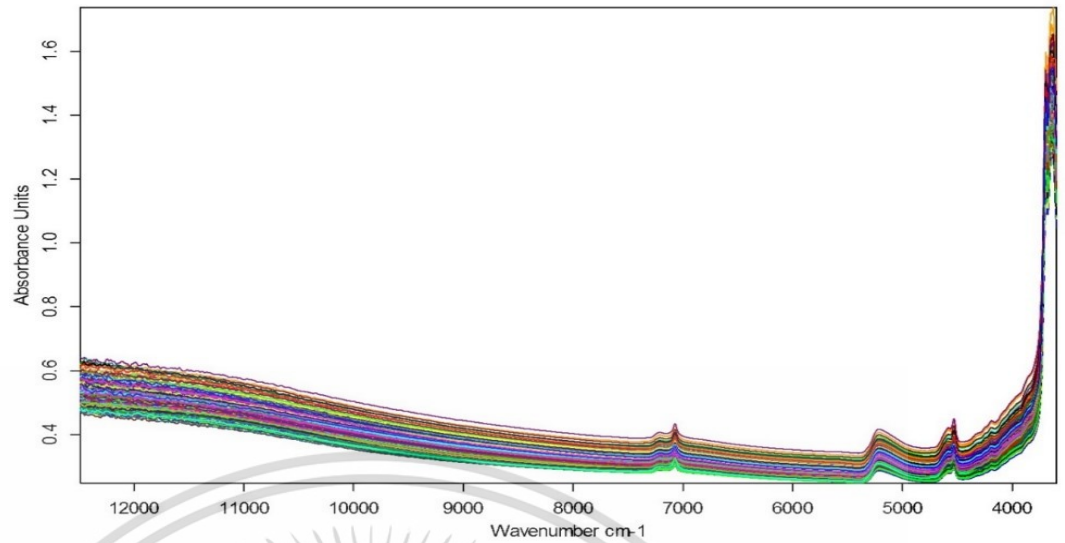
$$I_0 = I_a + I_r \quad (2.1)$$



รูปที่ 2.3 รูปแบบการเกิดอันตรกิริยารังสีอินฟราเรดย่านใกล้กับสสาร

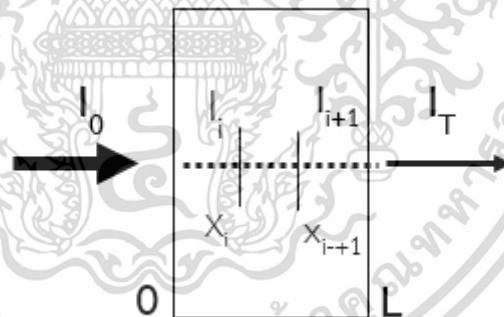
เมื่อเกิดการดูดกลืน ความเข้มของการดูดกลืน NIR จะแสดงในรูปการดูดกลืนแสง (absorbance) และความยาวคลื่น (wavelength) หรือ จำนวนคลื่น (wavenumber) ดังรูปที่ 2.3 ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างของกราฟค่าการดูดกลืน กับ จำนวนคลื่น

แลมเบิร์ต ได้เล่าไว้เมื่อ ปี 1760 ว่า การดูดกลืนแสงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของตัวอย่าง ซึ่งอธิบายได้ดังสมการดังต่อไปนี้[10]



รูปที่ 2.5 แผนภาพของแสงที่ส่องผ่านตัวกลางที่มีความหนา L

จากรูปที่ 2.5 ความเข้มแสงเริ่มต้น  $I_0$  เดินทางผ่านตัวกลางขนาดหนา L ระหว่างแสงเดินทางผ่านตัวกลางแสงจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงสุดท้าย  $I_T$  ลดเป็นสัดส่วนของความหนาของตัวกลาง

เมื่อพิจารณาในตัวกลางของสาร เมื่อแบ่งความหนาออกเป็นชั้นบาง ๆ โดยให้ ความหนาที่  $X_i$  ถึง  $X_{i+1}$  และความเข้มแสง  $I_i$  ลดลงเหลือ  $I_{i+1}$  การดูดกลืนที่ตำแหน่งชั้นนั้น ( $A_i$ ) แสดงได้ดังสมการ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$A_i = -\frac{I_{i+1} - I_i}{I_i} = k'(X_{i+1} - X_i) \quad (2.2)$$

โดยใช้  $k'$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนคลื่นแสง

จากสมการ 2.2 สามารถเขียนเป็นรูปสมการอนุพันธ์ได้ดังนี้

$$A' = -\frac{dI}{I} = k' dX \quad (2.3)$$

การดูดกลืนแสง ( $A$ ) ที่มีความหนา  $L$  สามารถหาได้จากการอินทิเกรตตั้งสมการ 2.4 ตลอดช่วงความหนา 0 ถึง  $L$  และความเข้มแสงจากเริ่มต้น  $I_0$  จนแสงทะลุผ่านออกมาเป็นความเข้มแสง  $I_T$  จะได้ความสัมพันธ์ตั้งสมการที่ 2.5

$$\int_{I_0}^{I_T} -\frac{dI}{I} = \int_0^L k' dX \quad (2.4)$$

$$-(\ln I_T - \ln I_0) = k'(L - 0)$$

$$(\ln I_0 - \ln I_T) = k'(L - 0)$$

$$\ln \frac{I_0}{I_T} = k'L \quad (2.5)$$

เนื่องจากสมการการส่องผ่าน  $T$  (Transmittance) =  $\frac{I_T}{I_0}$

ดังนั้น จัดรูปได้เป็น

$$\ln \frac{I_0}{I_T} = \ln \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

จากสมการที่ 2.6 จะได้ความสัมพันธ์ของการดูดกลืนคลื่นแสง (absorbance) กับ การส่องผ่าน (Transmittance) ตั้งสมการ 2.7

$$\ln \frac{1}{T} = k'L = A' \quad (2.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ในการใช้งานทั่วไปเพื่อให้เกิดความสะดวกในการใช้งาน การดูคลื่นคลื่นแสง จะจัดรูปให้อยู่ในรูปของ logarithm ฐาน 10 ดังนี้

จาก

$$\ln \frac{1}{T} = k'L \quad (2.8)$$

นำ e ยกกำลังตลอดสมการที่ 2.8 จะได้

$$e^{\ln \frac{1}{T}} = e^{k'L}$$

$$\frac{1}{T} = e^{k'L} \quad (2.9)$$

จากสมการที่ 2.9 นำ log คูณตลอดทั้งสมการ จะได้

$$\log \frac{1}{T} = \log e^{k'L}$$

$$\log \frac{1}{T} = k' L \log e \quad (2.10)$$

เมื่อ  $\log(e) \approx 0.434$  นำไปแทนลงในสมการที่ 1.10 จะได้

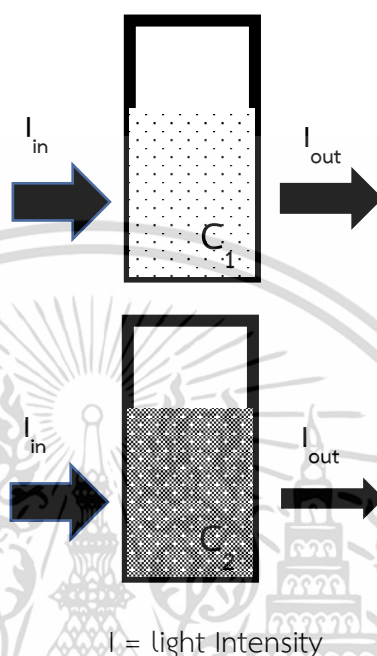
$$\log \frac{1}{T} = 0.434k' L \quad (2.11)$$

จากสมการที่ 2.11 กำหนดให้  $k = k'(0.434)$  จะได้

$$A = \log \frac{1}{T} = k L \quad (2.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ เบียร์ ได้ค้นพบอีกว่า นอกจากความหนาของตัวอย่างที่มีผลต่อการดูดกลืนคลื่นแสงแล้ว ยังมีความเข้มข้นของสารที่มีผลต่อการดูดกลืนคลื่นแสงเช่นกัน เมื่อรวมกับนิยามก่อนหน้าของ แลมเบิร์ต ทำให้การดูดกลืนแสง (A) แปรผันกับความหนาและความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ 2.6 การส่งผ่านของแสงในสารที่มีความเข้มข้นต่างกัน [11]

จากรูปถ้าความเข้มข้น  $C_2$  มากกว่า  $C_1$  ดังนั้นแสงที่ผ่านสารละลาย  $C_2$  ออกมา จะเหลือน้อยกว่าแสงที่ผ่านออกมาจากสารละลาย  $C_1$  เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงกว่า จะมีโมเลกุลที่สามารถดูดกลืนแสงอยู่มากกว่า[7] สามารถอธิบายเป็นสมการได้ดังนี้

$$A = \epsilon LC \quad (2.13)$$

เมื่อ  $\epsilon$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในระดับโมเลกุล

$C$  คือความเข้มข้นของสารละลาย

สรุปได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$A = \log \frac{1}{T} = \epsilon LC \quad (2.14)$$

กฎของเบียร์แลมเบิร์ต ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่าไม่มีการสะท้อน (Reflectance) กลับจากสาร จึงไม่มีการประยุกต์ ใช้หาความสัมพันธ์ ระหว่าง การดูดกลืน (Absorbance) และ การสะท้อน โดยตรง

Kukela – Muak พบว่าวัสดุที่มีความหนาเป็นอนันต์ นั่นคือไม่มีแสงทะลุผ่าน ค่าของการสะท้อน จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับและการกระเจิงแสงของวัสดุนั้น ดังสมการที่ 2.15

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (2.15)$$

เมื่อ  $R_\infty$  = ค่าสะท้อนของตัวกลางที่มีความหนาเป็นอนันต์

$k$  = สัมประสิทธิ์การดูดซับแสง

$s$  = สัมประสิทธิ์การกระเจิงแสง

เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.12 ซึ่งบอกว่าค่า  $k$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนคลื่นแสง (absorbivity,  $\epsilon$ ) กับความเข้มข้นของตัวกลาง (concentration,  $C$ ) จะได้สมการดังนี้

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\epsilon C}{s} \quad (2.16)$$

ต่อมา Norris ทำการทดลองวัดค่า สะท้อน แล้วเปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ไม่มีการดูดกลืน (non absorbing standard) พบว่ามีความสัมพันธ์ที่ดี กับค่าความเข้มข้น (concentration,  $C$ ) ของสารละลายดังสมการที่.2.17

$$\log \frac{R'}{R} = \log \frac{1}{R} + \log R' = \frac{\epsilon C}{s} \quad (2.17)$$

เมื่อ  $R'$  คือ ค่าสะท้อนแสงของวัสดุมาตรฐาน

$R$  คือ ค่าสะท้อนของตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเนื่องด้วยว่าวัสดุมาตรฐานไม่มีการดูดกลืนคลื่นแสง ทำให้ค่าการสะท้อนของแสงของวัสดุมาตรฐาน ( $R'$ ) เข้าใกล้ 1 ทำให้  $\log R'$  มีค่าเข้าใกล้ 0 จะได้ว่า

$$\log \frac{1}{R} = \frac{\epsilon C}{s} \quad (2.18)$$

สรุปได้ว่าการวัดแบบสะท้อนของ NIRs ค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงแสง ( $s$ ) มีอิทธิพลอย่างมากในการวัด ซึ่งเป็นค่าที่มีความซับซ้อน และขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ขนาดของอนุภาค ความชื้น และความชื้นสัมพัทธ์ของอากาศ เป็นต้น ดังนั้นการใช้ NIRs จึงจำเป็นต้อง มีแบบจำลองที่สร้างขึ้นจากการทดลอง (Mpirical model) โดยต้องมีการวางแผนที่ดี เพื่อควบคุมปัจจัยที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงแสง ( $s$ )

#### 2.7.4 หลักการพื้นฐานของเครื่อง NIRs

โดยหลักการแล้ว NIR ไม่สามารถที่จะวิเคราะห์หาค่าได้โดยตรง นั่นคือ เป็นเครื่องที่ต้องอาศัยการวิเคราะห์ที่เป็นตัวอ้างอิง โดยตัวอย่าง จำเป็นต้องถูกนำไปวิเคราะห์ทางเคมี และนำไปสแกนด้วย NIR เมื่อได้ข้อมูลทั้ง 2 ส่วนมาแล้ว จึงใช้โปรแกรมคำนวณทางคณิตศาสตร์ สร้างสมการขึ้นมา จากทั้งค่าทางเคมีและ Spectrum จากนั้นจึงนำสมการที่ได้ ไปทำนายตัวอย่างที่ทราบค่าอีกส่วนหนึ่ง เป็นการยืนยันความถูกต้องของสมการ และเมื่อได้สมการที่ใช้งานได้ ก็เพียงนำสมการนั้นไปทำนายตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า ทดแทนการวิเคราะห์ทางเคมี ที่ต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่นาน และมีค่าใช้จ่ายที่สูงกว่ามาก [8]

##### 2.7.4.1 ส่วนประกอบของเครื่อง NIRs[9]

องค์ประกอบของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ NIRs ประกอบไปด้วย อุปกรณ์ดังต่อไปนี้

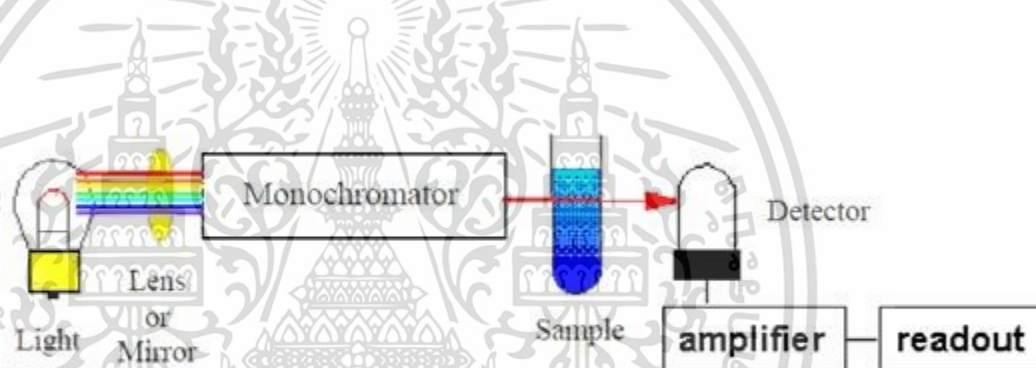
แหล่งกำเนิดรังสีในช่วง NIR นั้นโดยส่วนใหญ่จะใช้หลอดทั้งสแตน เนื่องจากราคาถูกและใช้งานได้ทันที แล้วใช้ตัวฟิลเตอร์ ช่วยกรองแสงในช่วงความถี่ที่ไม่ต้องการออกเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวอย่างร้อน หรือใช้ LED เป็นแหล่งกำเนิดโดยค่าความยาวคลื่นที่ได้จะขึ้นกับสารที่ใช้ทำตัว LED อย่างไรก็ตาม LED ไม่สามารถให้ความยาวคลื่นในช่วง 1700-2500 นาโนเมตรได้ ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมนำไปใช้งาน แต่ก็เหมาะสำหรับเครื่องมือแบบพกพาเพราะต้องการกำลังไฟฟ้าน้อย มีอายุการใช้งานที่ยาวนานและพลังงานของผลลัพท์ที่ได้ก็ไม่เพิ่มสูงขึ้นแม้จะมีการเพิ่มกำลังวัตต์ของแหล่งกำเนิด

โมโนโครมาเตอร์ (Monochromator) ช่วยในการกระจายแสงโดยอาศัยเกรตติ้ง และควบคุมให้อยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการด้วยช่องผ่านแสงเข้า (Entrance Slit) และช่องผ่านแสงออก(Exit Slit)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งที่วางตัวอย่าง จะต้องได้รับการออกแบบให้มีความเหมาะสมกับรูปแบบของการวิเคราะห์และปริมาณของอนุภาคที่ใช้วิเคราะห์ เช่น ถ้วยสำหรับใส่ตัวอย่างจะเหมาะสมสำหรับตัวอย่างที่เป็นตะกอนแห้งหรือในกรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณมาก ถ้วยเหล่านี้จะมีการหมุน เป็นต้น เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่างเหล่านี้จะต้องทำจากวัสดุที่ยอมให้แสงในช่วง NIR สามารถทะลุผ่านได้ เช่น ควอตซ์ หรือแก้ว และมีระยะทางเดินของแสงที่เหมาะสมสำหรับตัวอย่าง

อุปกรณ์สำหรับตรวจวัด (Detector) ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงที่ทะลุผ่านตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการทาง Photoconductive Effect การเลือกเครื่องตรวจวัดนั้นขึ้นกับช่วงความยาวคลื่นและการออกแบบตัวแปรต่าง ๆ ของ Spectrometer ซึ่งซิลิกอนจะเหมาะสมสำหรับแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้และ NIR ช่วงความยาวคลื่นสั้น (400-1100 นาโนเมตร) ในขณะที่ลีดซัลไฟด์หรือเซเลเนียมจะเหมาะสมสำหรับ NIR ในช่วงความยาวคลื่น 1100-2500 นาโนเมตร

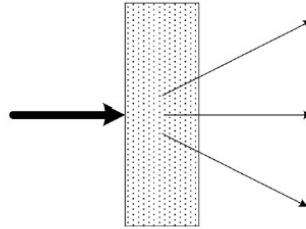


รูปที่ 2.7 องค์ประกอบของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ NIR[12]

#### 2.7.4.2 เทคนิคในการการวัดค่าของแสง [8]

Karl Norris ได้เสนอว่า การวัดสเปกตรัมของ NIR สามารถทำได้ด้วยการวิเคราะห์ข้อมูลของปริมาณของแสงที่สะท้อนแบบแพร่ (Diffuse reflectance) แทนที่จะเป็นการวัดการส่องผ่านในตัวกลางของของแข็งที่จะมีสัญญาณออกมาต่ำในปัจจุบันการวัดแสงที่สะท้อนแบบแพร่มีการประยุกต์ใช้ที่หลากหลาย ดังนี้

การวัดแบบส่องผ่าน จะใช้สำหรับตัวอย่างที่สารละลายบรรจุอยู่ในหลอดทดลอง ที่มีความหนาหรือทางเดินแสง(Optical path หรือ Path length) ตั้งแต่ 1 มิลลิเมตร ถึง 50 มิลลิเมตร แสงจะถูกส่องผ่านตัวอย่างทะลุตัวอย่างและถูกตรวจวัดอีกด้านหนึ่ง



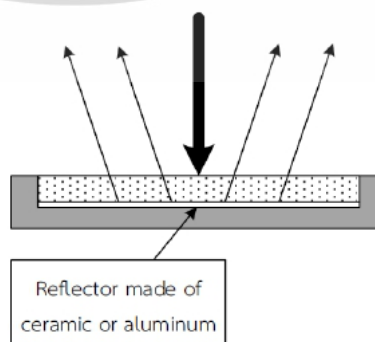
รูปที่ 2.8 หลักการวัดด้วยการส่องผ่าน

การวัดในรูปแบบสะท้อน แหล่งกำเนิดแสงและอุปกรณ์วัดแสงจะติดตั้งเป็นมุมเฉพาะ เช่น 40 องศา เพื่อหลีกเลี่ยงการวัดแบบสเปกคูลาร์



รูปที่ 2.9 หลักการวัดแบบสะท้อน

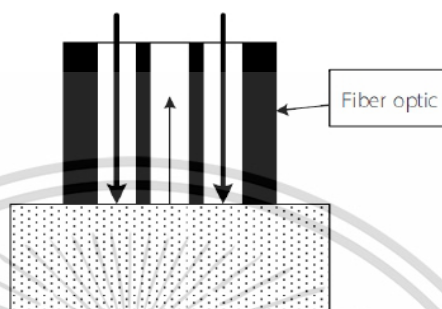
การวัดแบบส่องผ่านสะท้อน (Transflectance) เป็นการวัดแสงที่มีการสะท้อนและส่องผ่านในตัวอย่าง การวัดลักษณะนี้ต่างจากการส่องผ่านคือระยะที่แสงเดินทางผ่านตัวอย่างจะเป็นสองเท่า



รูปที่ 2.10 หลักการวัดด้วยวิธีส่องผ่านสะท้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวัดแบบ Interactance แหล่งกำเนิดแสงและอุปกรณ์วัดจะติดตั้งขนานกันเพื่อไม่ให้แสงแบบสเปกคูลาร์สามารถส่องเข้าอุปกรณ์วัดแสงได้โดยตรง มุมการวัดคือ 90 องศา ซึ่งจะทำให้ได้แสงที่ผ่านตัวอย่างจริง ๆ ส่วนแสงที่ไม่ได้ผ่านเข้าตัวอย่างจะไม่ถูกวัดเลย ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้ไฟเบอร์ออปติก ที่มีส่วนของใยแก้วแหล่งกำเนิดแสงเรียงตัวเป็นวงกลม และใยแก้วอุปกรณ์วัดอยู่ตรงกลางภายในหัวเดียวกัน



รูปที่ 2.101 หลักการวัดด้วยวิธี Interactance

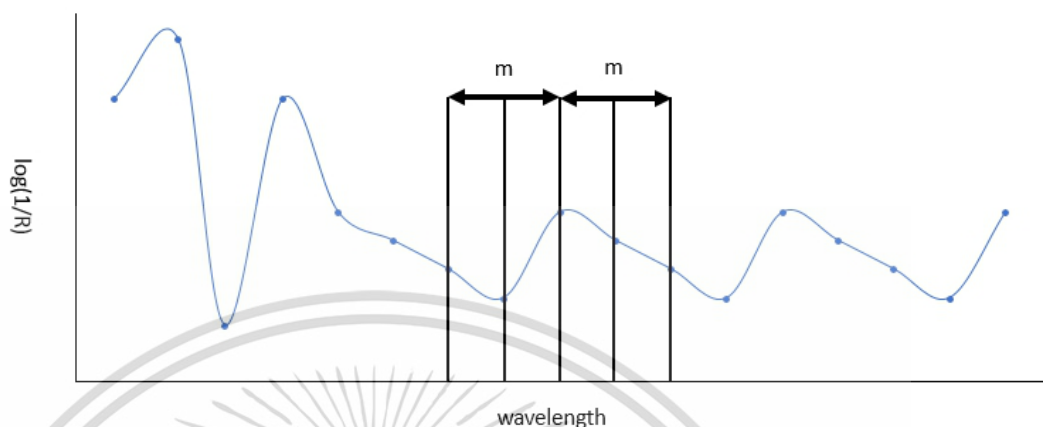
## 2.8 หลักการจัดการข้อมูลสเปกตรัมเบื้องต้น [8]

สเปกตรัมของ NIR เกิดจากการรวมตัวกันของโอเวอร์โทนและคอมบิเนชันของกลุ่มฟังก์ชันต่าง ๆ ทำให้เกิดความซับซ้อนในสเปกตรัม และยังทำให้เกิดความซับซ้อนเพิ่มขึ้นเนื่องจากการกระเจิงของแสงที่ส่งผลต่อการดูดกลืนที่แตกต่างกันตามความยาวคลื่น ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารที่นำมาวัด สัญญาณรบกวนของเครื่องมือ สภาพแวดล้อมและอีกหลายความแปรปรวน ทำให้การระบุความยาวคลื่นที่ดูดกลืนเป็นไปได้ยาก ดังนั้นการดึงข้อมูลที่มีความซับซ้อนจำเป็นต้องใช้เทคนิคทางสถิติแบบตัวแปรพหุ (multivariate statistical technique) หรือที่เรียกว่า chemometrics เป็นการอาศัยหลักการทางสถิติในการวิเคราะห์ เป็นการวิเคราะห์การถดถอยรวมกับการปรับสเปกตรัมก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ วิธีการปรับสเปกตรัมก่อนวิเคราะห์มีหลายแบบต่างกันตามจุดมุ่งหมายที่ต้องการ

### 2.8.1 การปรับเทียบแบบการเฉลี่ยเคลื่อนที่ (Running mean smooth or N-Point smooth)

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการปรับให้สเปกตรัมมีความเรียบขึ้น โดยหลักการคือ การแทนที่ค่าเริ่มต้นในแต่ละจุดหรือในแต่ละความยาวคลื่นด้วยค่าเฉลี่ยของ  $\log(1/R)$  จำนวนจุดที่มาเฉลี่ย คือ  $n = 2m + 1$  โดย  $m$  คือจำนวนจุดของทั้งสองด้านของจุดศูนย์กลาง สมมติเลือก  $m = 2$  จะได้  $n = 5$  จุด การเฉลี่ยโดยการนำค่า  $\log(1/R)$  ของทั้ง 5 จุดมารวมกันแล้วมาหาค่าเฉลี่ยจากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่คำนวณได้มาสร้างสเปกตรัมใหม่ ตรงกับความยาวคลื่นที่ 3 หรือความยาวคลื่นศูนย์กลางของช่วง

จากนั้นเลื่อนไป หนึ่งจุดแล้วทำซ้ำจนครบตลอดช่วง เมื่อทำเสร็จข้อมูลตอนต้นจะหายไป  $m$  ข้อมูล และข้อมูลช่วงท้าย จะหายไป  $m$  ข้อมูลเช่นกัน

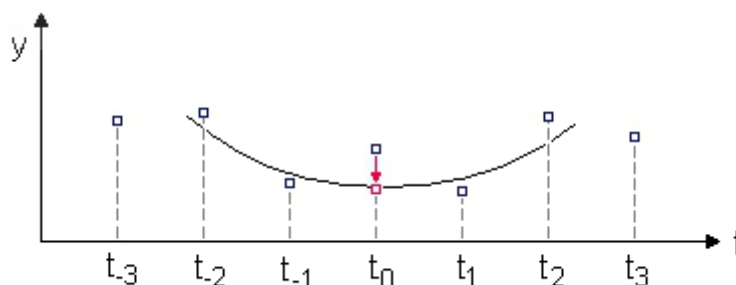


รูปที่ 2.112 จำนวนจุดทั้งสองด้าน ( $m=2$ ,  $n=5$ ) ของการเฉลี่ย

### 2.8.2 การปรับเรียบแบบซาวิตซ์กีโกเลย์ (Savitzky Golay smooth)

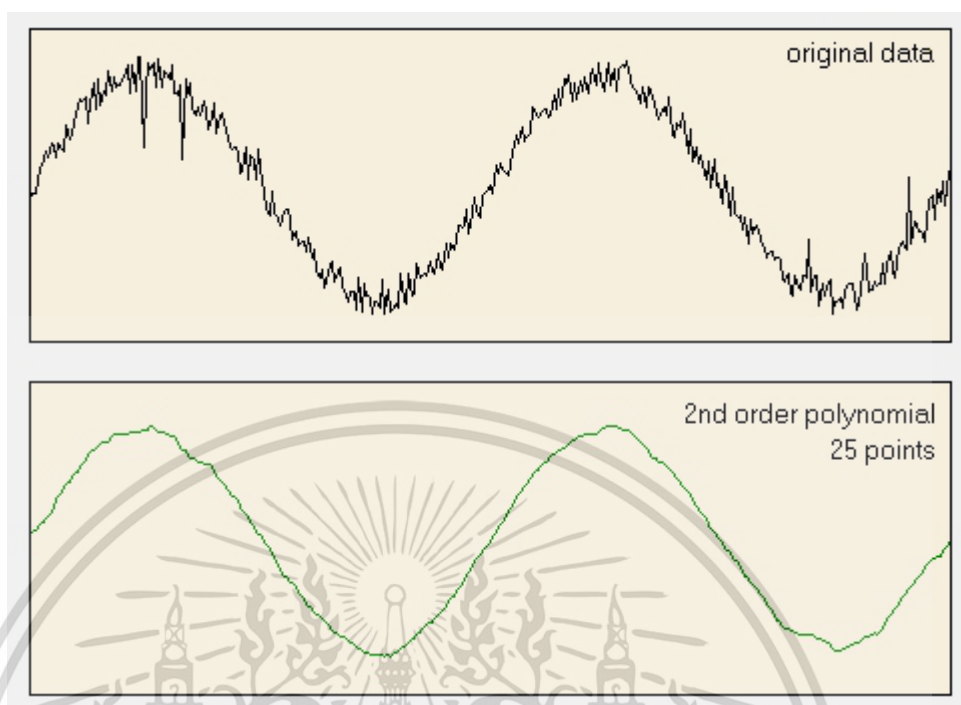
วิธีนี้เป็นที่นิยมสูงสุดในการทำให้สัญญาณสเปกตรัมเรียบซึ่งจะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อ ข้อมูลมีสัญญาณรบกวนมาก, ต้องการให้สัญญาณเรียบขณะที่ต้องการให้คงรูปร่างของสเปกตรัมเหมือนสเปกตรัมเริ่มต้น และเมื่อสเปกตรัมมียอดแหลมจำนวนมาก

เริ่มต้นด้วยการกำหนดข้อมูลในช่วงคลื่นเหมือนกันกับวิธีการเฉลี่ยเคลื่อนที่ ( $n=2m+1$ ) จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมในช่วงที่กำหนดมาหาสมการโพลีโนเมียลโดยวิธี ลีสสแควร์ (Least square) เพื่อให้ได้สมการที่เป็นค่าต่อเนื่องและเป็นตัวแทนของข้อมูลดังกล่าว สมการที่ได้จะนำมาคำนวณสเปกตรัมใหม่ที่แต่ละจุดจนถึงจุดสุดท้าย ข้อมูลที่ได้จะมีข้อมูลส่วนหัวและส่วนท้ายหายไปอย่างละ  $m$  จุด



รูปที่ 2.13 แสดงส่วนของสมการโพลีโนเมียล [14]

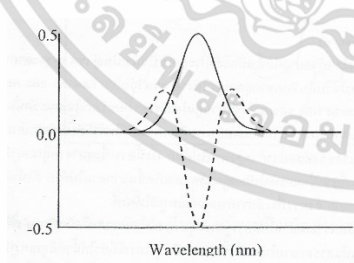
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



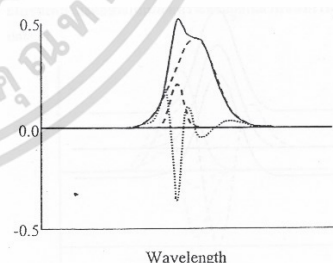
รูปที่ 2.124 ผลของการเปรียบเทียบแบบซาวีสกีโกเลย์ [14]

### 2.8.3 การแปลงค่าด้วยอนุพันธ์ (Derivative) [8]

เป็นวิธีที่ใช้แก้ปัญหาในการเกิดการทับซ้อนกันของจุดยอดในสเปกตรัมและการเลื่อนขึ้นลงของสเปกตรัมในแบบ ไลน์ออฟเซตและเบสไลน์ชิพต์เชิงเส้น การคำนวณค่าอนุพันธ์อันดับสอง (Second derivative) จะทำให้เกิดการแยกของจุดยอดที่ซ้อนกัน

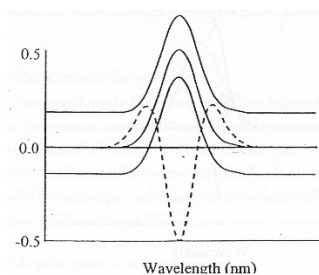


(a) อนุพันธ์อันดับสองของสเปกตรัม

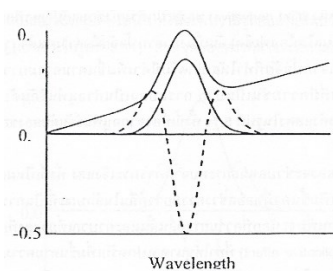


(b) อันดับสองแยกจุดยอดของสเปกตรัม

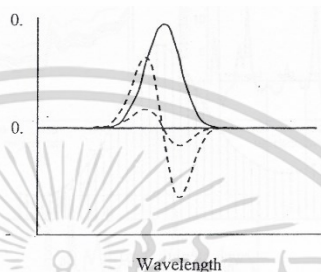
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(c)แก้ไขกระบวนการเพิ่มคงที่  
(baseline offset)



(d)อนุพันธ์อันดับสองแก้ไขค่าที่  
เปลี่ยนแปลง ตามความยาวคลื่น

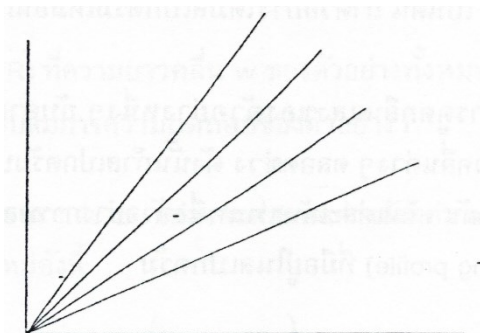


(e)อนุพันธ์อันดับหนึ่งทำให้ค่าความชันตรงกับจุดยอดของสเปกตรัมเดิม  
รูปที่ 2.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงอนุพันธ์(เส้นประ)

#### 2.8.4 การปรับแก้การกระเจิงแบบผลคูณ (Multiplication scatter correction, MSC)

[8]

เป็นเทคนิคทางคณิตศาสตร์ เพื่อลดผลที่เกิดจากการกระเจิงแสง (Scattered light) ต่อสเปกตรัม NIR ที่ได้จากการวัดแบบการสะท้อนแพร่ (Diffuse reflectance) และแบบส่องผ่าน (Transmittance) โดยทั่วไปการกระเจิงแสงจะทำให้ความชันโดยรวมของสเปกตรัมเปลี่ยนไป ซึ่งเปรียบเทียบเสมือนว่าสเปกตรัมถูกทำให้หมุนรอบจุดที่มีความยาวคลื่นต่ำสุดของสเปกตรัม (Multiplicative effect) ถ้าสมมติให้สเปกตรัมเป็นเส้นตรง สเปกตรัมก็จะถูกทำให้มีความชันแตกต่างไปจากเดิมเหมือนกับเส้นตรงถูกหมุน



รูปที่ 2.136 กราฟที่มีความชันเปลี่ยนแปลงไปเปรียบเสมือนเส้นตรงหมุนรอบจุดที่ต่ำสุด

วิธีการของ MSC ก็คือการหมุนสเปกตรัมของแต่ละตัวอย่างให้มาตรงกับสเปกตรัมเฉลี่ย ขั้นตอนการหมุนดังกล่าวทำได้โดยการหาค่าคงที่ค่าหนึ่งมาลบออกจากสเปกตรัมเพื่อลดผลจากการเลื่อนตัวของสเปกตรัมและต้องหาค่าคงที่อีกค่าหนึ่งมาหารค่าการดุดกคลื่นแสงของจุดคลื่นแสงของทุกๆจุด(ความยาวคลื่น) ของตัวอย่างเพื่อปรับความชันของสเปกตรัมที่เปลี่ยนไป หรือก็คือการปรับค่าการดุดกคลื่นแสงให้เพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นสัดส่วนเพื่อให้มีค่าตรงกับสเปกตรัมเฉลี่ย วิธีการให้ได้มาซึ่งค่าคงที่ดังกล่าวคือ วิวิวิเคราะห์ความถดถอย(Regression) เพื่อหาสมการเส้นตรงของแต่ละตัวอย่าง

$$x_{iw} = a_i + b_i \bar{x}_w \quad (2.19)$$

$$w = 1, \dots, p$$

โดยที่

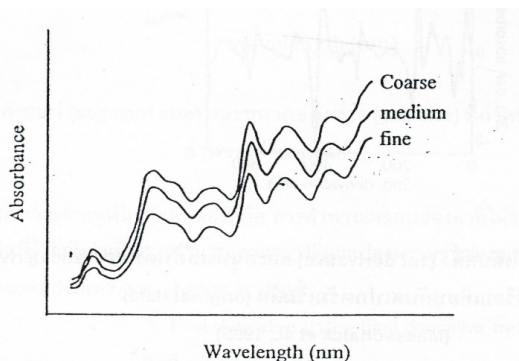
$x_{iw}$  = ค่า  $\log(1/R)$  ของตัวอย่าง  $i$  ที่ความยาวคลื่น  $w$  ของตัวอย่างที่มี  $p$  ความยาวคลื่น

$\bar{x}_w$  = ค่าเฉลี่ย  $\log(1/R)$  ที่มีความยาวคลื่น  $w$  ของตัวอย่างทั้งหมด  $a_i$  และ  $b_i$  ค่าคงที่สำหรับสมการความถดถอยของตัวอย่าง  $i$

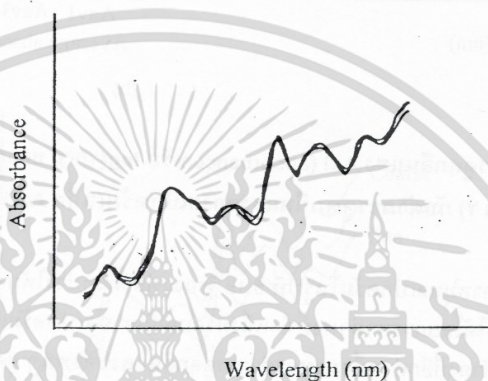
ในแต่ละตัวอย่างก็จะได้ค่า  $a_i$  และ  $b_i$  อย่างละค่าแตกต่างกัน ค่า  $a_i$  และ  $b_i$  นี้จะนำมาใช้คำนวณ(หรือหมุนสเปกตรัม) ค่าสเปกตรัมใหม่ ดังนี้

$$x_{i, MSC} = \frac{(x_{iw} - a_i)}{b_i}, \quad w=1, \dots, p \quad (2.20)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.147 ตัวอย่างสเปกตรัมของแป้งที่มีอนุภาคต่างกันแต่มีค่าทางเคมีเท่ากัน



รูปที่ 2.158 สเปกตรัมของแป้งหลังจากการปรับแก้ด้วย MSC

2.8.4 วิธีการปรับความแปรปรวนให้เป็นมาตรฐานและการปรับแนวโน้ม (Standard Normal variate (SNV) และ Detrending) [8]

เป็นวิธีการกำจัดอิทธิพลของการกระเจิงแสงออกจากสเปกตรัมอีกวิธีหนึ่ง คือ การปรับความแปรปรวนให้เป็นมาตรฐาน (Standard Normal Variate, SNV) เป็นวิธีที่มักจะใช้คู่กับการปรับแนวโน้มของเส้นสเปกตรัม (Detrending) คือ การลดความโน้มเอียงเส้นสเปกตรัม ทั้งนี้เพื่อปรับแก้ผลที่เกิดจากการกระเจิงแสงที่มักจะมีผลเป็นแบบผลคูณต่อค่าการดูดกลืนแสง โดยผลจากการปรับแก้จะคล้ายคลึงกับวิธีปรับแก้แบบ MSC ส่วนวิธีการปรับแนวโน้มนั้นจะใช้ต่อจากวิธี SNV เพื่อปรับแก้เพิ่มเติมโดยเป็นวิธีที่ลดความแปรปรวนที่ทำให้เกิดการเคลื่อนตัวในแนวตั้งของเส้นสเปกตรัม (Baseline shift) แต่โดยทั่วไปการปรับแก้ด้วยวิธี SNV อย่างเดียวก็เพียงพอ วิธีการปรับแนวโน้มจะใช้ต่อจากวิธี SNV เสมอจะไม่ถูกนำมาใช้เพียงลำพังวิธีเดียว

กระบวนการปรับแก้แบบ SNV จะแตกต่างจากวิธี MSC โดยไม่จำเป็นต้องใช้สเปกตรัมอ้างอิงเหมือนในวิธี MSC ที่ต้องใช้สเปกตรัมเฉลี่ยเป็นค่าอ้างอิง ในวิธี SNV สเปกตรัมแต่ละเส้นจะถูกปรับแก้โดยการปรับค่าการดูดกลืนให้เป็นมาตรฐานเดียวกัน (Normalization) คล้ายกับการคำนวณมาตรฐานหรือค่า Z ในทางสถิติ โดยการปรับแก้ให้ค่าเฉลี่ยของสเปกตรัมมีค่าเป็นศูนย์ด้วย

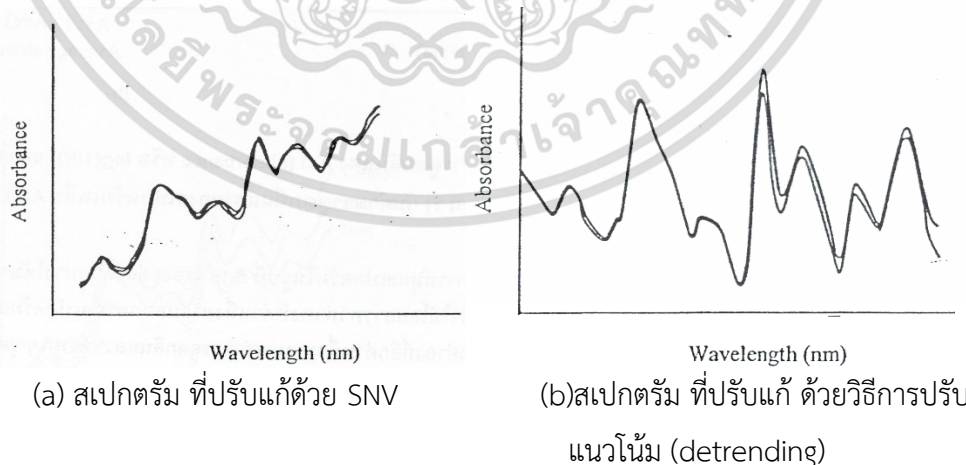
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การนำค่าเฉลี่ยของสเปกตรัม(ค่าการดูดกลืนแสง) ของตัวอย่างนั้น ๆ มาลบออกจากค่าสเปกตรัมที่แต่ละความยาวคลื่นตลอดช่วง และปรับแก้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานให้เท่ากับหนึ่งโดยนำค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่คำนวณจากการดูดกลืนแสงของสเปกตรัม ตลอดช่วงมาหารค่าสเปกตรัมหรือค่าดูดกลืนแสงที่แต่ละความยาวคลื่น ดังสมการ

$$A_{i(SNV)} = \frac{(A_i - \bar{a}_i)}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (A_{i,j} - \bar{a}_i)^2}{(p-1)}}} \quad (2.21)$$

โดยที่  $A_{ij}$  คือ ค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น  $j$  (ความยาวคลื่นมีทั้งหมด  $p$  ความยาวคลื่น) ของตัวอย่าง  $i$  และ  $\bar{a}_i$  คือ ค่าเฉลี่ยของค่าดูดกลืนตลอดช่วงสเปกตรัมของตัวอย่าง  $i$

ขั้นตอนต่อมาคือการปรับแก้แนวโน้มของสเปกตรัมซึ่งจะใช้ข้อมูลของสเปกตรัมนั้น ๆ โดยอิสระจากสเปกตรัมอื่น วิธีการปรับแก้เริ่มจากการคำนวณสร้างสมการแนวโน้มในรูปแบบโพลีโนเมียลอันดับสาม(Quadratic polynomial) ด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยสี่สแควร์ (Linear least square regression) หรือหาสมการที่เป็นตัวแทนเส้นสเปกตรัมได้ดีที่สุด หลังจากนั้นนำค่าของสมการโพลีโนเมียลที่ได้ในแต่ละความยาวคลื่นไปลบออกจากค่าการดูดกลืนแสงที่ปรับแก้ด้วยวิธี SNV แล้วที่ความยาวคลื่นนั้น ๆ ก็จะได้สเปกตรัมที่ปรับแก้ ซึ่งชัดเจนและปรับแก้ผลที่เกิดจากขนาดอนุภาคและความแน่นของตัวอย่างที่เกิดจากการบรรจุที่แตกต่างกัน ผลที่ได้รับจากการปรับแนวโน้มที่ชัดเจนอย่างหนึ่งคือจะช่วยให้ยอดของสเปกตรัมมีความเด่นชัดขึ้น



รูปที่ 2.169 สเปกตรัม ที่ปรับแก้ (a) ด้วย SNV (b) ด้วยวิธีการปรับแนวโน้ม (detrending)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8.5 การปรับค่ามาตรฐาน (Normalization) [8]

การปรับแต่งโดยวิธีการปรับเป็นค่ามาตรฐาน (normalization) นี้โดยทั่วไปเป็นการปรับแก้กลุ่มของสเปกตรัมเพื่อให้ได้สเปกตรัมมีจุดที่สำคัญเด่นชัด และเป็นการกำจัดความแปรปรวนอันเนื่องมาจากปัจจัยต่าง ๆ ที่ไม่ต้องการออกไป ซึ่งจะช่วยให้สามารถศึกษาทำความเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างสเปกตรัมกับค่าทางเคมีที่วิเคราะห์ได้ดีขึ้น หรือเป็นการลดความซับซ้อนของข้อมูลช่วยให้นำข้อมูลสเปกตรัมไปทำสมการปรับเทียบ(Calibration equation) ได้ง่ายขึ้น

## 2.9 การวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ [8]

การสร้างสมการในการทำนายจะต้องใช้กลุ่มตัวอย่างที่ทราบองค์ประกอบของตัวอย่างและข้อมูลสเปกตรัม การดำเนินการสร้างสมการจะประกอบด้วยขั้นตอน 2 ขั้นตอนหลักคือ

### 2.9.1 ขั้นตอนการทำแคลิเบรชัน

ขั้นตอนของการทำแคลิเบรชัน เมื่อได้ทำการเก็บรวบรวมข้อมูลมาแล้วแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนดังนี้คือ 1)กำหนดตัวแปรอิสระ(Independent variables) และตัวแปรตาม(Dependent variable) 2)การสร้างสมการแคลิเบรชันและ 3) เทคนิคอื่น ๆ ในการแปลงข้อมูลสเปกตรัมก่อนการทำแคลิเบรชัน ซึ่งแต่ละขั้นตอนมีรายละเอียดดังนี้

#### 2.9.1.1 กำหนดตัวแปรอิสระ(Independent Variables) และตัวแปรตาม(Dependent Variable)

ตัวแปรอิสระ คือ ค่าที่อ่านได้จากสเปกตรัม NIR(NIR data) ซึ่งค่าที่นำมาอาจจะเป็นค่าที่อ่านมาจากความยาวคลื่นใด ๆ (Fixed wavelength) หรือบางความยาวคลื่น (Selected wavelength) หรือมาจากทุก ๆ ค่าของความยาวคลื่นที่ทำการศึกษา (Full spectrum) การนำค่าที่อ่านได้จากสเปกตรัมที่กล่าวมาอาจมีการนำเทคนิคทางคณิตศาสตร์ เช่น อนุพันธ์ มาใช้ในการแปลงข้อมูลก่อนเพื่อทำให้ข้อมูลของตัวแปรอิสระมีความสัมพันธ์กับตัวแปรตามมากขึ้น

ตัวแปรตาม(Dependent Variable) คือ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน (reference data)

#### 2.9.1.2 การสร้างสมการแคลิเบรชัน

สิ่งที่สำคัญคือการหาตัวแปรอิสระ (ตัวแปร,  $X_i$ ) ที่จะมีความสัมพันธ์กับค่าตัวแปรตาม โดยการคัดเลือก สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีหลัก คือ วิธีการเลือกความยาวคลื่น (Wavelength selection methods) และ วิธีใช้สเปกตรัมทั้งหมด (Full-spectrum methods) วิธีการเลือกความยาวคลื่น (Wavelength selection methods) ที่ใช้ในการคัดเลือกตัวแปรอิสระเฉพาะความยาวคลื่น (Wavelength) มีหลายเทคนิค 1)เลือกจากความรู้ความชำนาญหรือเอกสารอ้างอิง 2)อาจจะใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ประการใดในการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ผ่านการอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร กรุณาแจ้งเจ้าของเอกสารทราบเพื่อจะได้ดำเนินการแก้ไขหรือลบเอกสารนี้ออกจากระบบเอกสารนี้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคทางสถิติในการคัดเลือกความยาวคลื่น เช่น การสร้างกราฟคอเรลโลแกรม (Correlogram) หรือการถดถอยพหุคูณ (Multiple regression)

สร้างกราฟคอเรลโลแกรม (Correlogram) ระหว่างแกน  $x$  คือความยาวคลื่น (Wavelength) กับ แกน  $Y$  คือ ค่าสหพันธ์ (Correlation) อย่างง่ายของความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลเชิงแสง (optical data) ณ ความยาวคลื่นนั้นกับค่าองค์ประกอบที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน

เมื่อทำการคัดเลือกตัวแปรอิสระ ขั้นตอนต่อไป คือการสร้างการแคลิเบรชันซึ่งอาศัยหลักและวิธีการทางสถิติมาช่วยในการสร้างสมการ เช่น การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย (Simple linear regression) และการถดถอยเชิงเส้นพหุคูณ (Multiple linear regressions) เป็นต้น

#### (1)การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย (Simple linear regression)

เป็นการทำแคลิเบรชันอย่างง่าย (Simple calibration) เพราะประกอบไปด้วยตัวแปรอิสระ ( $x$ ) เพียง 1 ตัว เช่น ค่า  $\log(1/R)$  กับตัวแปรตามเพียง 1 ตัว ( $Y$ ) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร สามารถเขียนได้ดังนี้

$$Y = a + bX \quad (2.22)$$

เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่ ณ จุดตัดแกน  $Y$  เมื่อ  $X$  มีค่าเท่ากับ 0

$b$  คือ ค่าความชันของกราฟ

สมการการถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย อาจเกิดความคลาดเคลื่อนที่ไม่สามารถให้ค่าสังเกตทุกค่าอยู่บนเส้นตรงที่สร้างขึ้นมาจากการถดถอย (Regression) ได้เรียกว่าเกิดค่าตกค้าง (Residual) ในการสร้างสมการจะพยายามให้เกิดค่าตกค้างน้อยที่สุดในทุก ๆ ค่าสังเกต (Observation) โดยดูจากค่าผลรวมกำลังสองที่น้อยที่สุดของความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น (Minimizing the sum of square error, SSE) เรียกว่าค่าความแปรปรวนที่เกิดจากการประมาณค่า  $Y$  ภายใต้  $X$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการ ดังนี้

$$SSE = \sum_{i=1}^m (Y_i - a - bX_i)^2 \quad (2.23)$$

สมการที่สร้างขึ้นจะนำมาใช้ในการทำนายต่อไปในอนาคตได้ดีหรือไม่นั้น จะต้องคำนึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานค่าตกค้าง (Residual standard deviation) หรือเรียกว่าค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่ม (Standard error calibration : SEC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (Y_i - a - bX_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{SSE}{n-2}} \quad (2.24)$$

การหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระกับตัวแปรตามเรียกว่าการหาค่าสัมประสิทธิ์สหพันธ์(Correlation coefficient ) ซึ่งคำนวณได้จาก

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{n}}{\sqrt{[\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}][\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{n}]}} \quad (2.25)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ของ r มีค่าใกล้ค่า 1 มาก เมื่อค่า r เข้าใกล้ค่า 0 แสดงว่าตัวแปรทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์กันในเชิงเส้นตรง ค่า r ที่คำนวณเป็นค่าบวก แสดงว่าตัวแปรทั้งสองมีความสัมพันธ์กันในทางเดียวกัน ในทางตรงกันข้ามแต่หาก ค่า r เป็นลบ แสดงว่าตัวแปรทั้งสองมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงไปในทางตรงกันข้าม

## (2) การถดถอยเชิงเส้นพหุคูณ (Multiple linear regression)

มีชื่อเรียกอีกอย่างว่า ลีสสแควร์ผกผัน (Inverse least squares) เป็นวิธีการที่ใช้ในการสร้างสมการแคลิเบรชันโดยที่สมการที่สร้างขึ้นมาจะประกอบไปด้วยตัวแปรอิสระ ( $X_s$  ได้แก่  $X_1, X_2, \dots, X_p$ ) มากกว่า 1 ตัว และ ตัวแปรตาม ( $Y$ ) ซึ่งเป็นค่าตัวแปรที่ได้รับมาจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน (Reference methods) 1 ตัว มีความซับซ้อนในการแสดงรูปแบบความสัมพันธ์และการสร้างสมการกว่าเทคนิคการถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย แสดงความสัมพันธ์สามารถเขียนได้ดังนี้ คือ

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p \quad (2.26)$$

การพิจารณาว่าตัวแปรอิสระ ที่มีผลต่อค่าตัวแปรตามอาจจะใช้วิธีการสร้างกราฟคอเรลโลแกรม หรือใช้วิธีการคำนวณทางสถิติของ การถดถอยเชิงพหุคูณ ได้แก่ ก) การถดถอยที่เป็นไปได้ทั้งหมด(All possible regression) ข) กระบวนการกำจัดตัวแปรแบบถอยกลับ (forward selection procedure) หรือ ง) กระบวนการถดถอยทีละขั้น(stepwise regression procedure)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาค่า SSE หาได้จาก

$$SEE = \sum_{i=1}^n (Y_i - a - bX_i)^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - a - b_{1i}X_{1i} + b_{2i}X_{2i} \dots + b_{pi}X_{pi})^2 \quad (2.27)$$

$$\text{และ} \quad SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - a - bX_i)^2}{n-p-1}} = \sqrt{\frac{SSE}{n-p-1}} \quad (2.28)$$

โดย  $n$  คือ จำนวนตัวอย่าง

$l$  คือ ตัวอย่างที่  $i$

$p$  คือ จำนวนตัวแปรอิสระที่มีอยู่ในสมการแคลิเบรชัน

กลุ่มตัวแปรอิสระ ( $X_i$ ) ที่นำมาสร้างสมการแคลิเบรชัน เพื่อใช้ทำนายตัวแปรตาม ( $Y$ ) มีความเหมาะสมหรือไม่

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination;  $r^2$ ) คำนวณได้จากความแปรปรวนที่ว่า: การกระจายของข้อมูล  $Y$  (Total variance) ที่เก็บข้อมูลมาจะเท่ากับการกระจายของค่า  $Y$  (Unexplained variance) ซึ่งสามารถเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

$$\text{Total Variance} = \text{Explained Variance} + \text{Unexplained Variance}$$

$$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (2.29)$$

ดังนั้นสมการ 2.30 ค่าที่ได้จากการคำนวณหาอัตราส่วนของค่าแปรปรวน (variance) ทั้งสองค่าดังกล่าวเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ  $r^2$  โดยสมการคำนวณได้จาก สมการ

$$(r^2) = \frac{\text{Explained Variance}}{\text{Total variance}}$$

$$(r^2) = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{\sum (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (2.30)$$

ค่า  $r^2$  จะมีค่าตั้งแต่ 0-1 มีค่าใกล้หรือเท่ากับ 1 นั้นแสดงว่าสมการแคลิเบรชันที่สร้างขึ้นมา

นั้นมีความน่าเชื่อถือมากในการทำนายถึงค่าตัวแปรตาม ( $Y$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 2.4 การแปลความหมายค่า $R^2$ [16]

$R^2$	ความหมาย
<0.25	ไม่สามารถใช้ใน NIR calibration
0.26 – 0.49	เป็นความสัมพันธ์ที่ไม่ดีควรหาเหตุผล
0.50 – 0.64	ดีสำหรับการคัดเลือกแบ่งกลุ่มอย่างหยาบ
0.65 – 0.81	ดีสำหรับการคัดเลือกแบ่งกลุ่มประมาณค่าอย่างหยาบ
0.82 – 0.90	ใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย
0.92–0.96	ใช้ในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการประกันคุณภาพ
>0.98	ดีเยี่ยม ใช้ได้กับการประยุกต์ใช้

วิธีการวิเคราะห์โดยใช้สเปกตรัมทั้งหมด (Full spectrum analysis methods) การใช้วิธีการคัดเลือกหาความยาวคลื่นที่เหมาะสม (selective wavelength) จากความยาวคลื่นทั้งหมดที่มีในสเปกตรัมมาสร้างสมการแคลิเบรชัน ไม่ใช่เรื่องง่ายและอาจเกิดข้อผิดพลาดได้ หนึ่งในแกไขปัญหา โดยปัญหาที่มีอยู่คือการที่มีตัวแปรอิสระมากเกินไป การใช้วิธีทางสถิติในการจัดกลุ่มแยกประเภทตัวแปรที่มีความเกี่ยวข้องกันและทำการสร้างตัวแปรใหม่ที่เกิดมาจากตัวแปรเดิมจะช่วยทำให้แกไขปัญหาดังกล่าวได้ (reducing the amount of spectra data by constructing a small number of factors) วิธีการทางสถิติที่นิยมใช้ได้แก่ การถดถอยโดยใช้องค์ประกอบหลัก (Principal Components Regression; PCR) และการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial Least Square Regression; PLS) เป็นต้น

### 1. การถดถอยโดยใช้องค์ประกอบหลัก (Principal Components Regression; PCR)

การทำPCRจะเริ่มมาจากการทำการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (Principal Components analysis; PCA) กับข้อมูลที่เป็นตัวแปรอิสระ ( $X_i$ ) ที่ได้มาจากข้อมูลของสเปกตรัมเพื่อลดจำนวนตัวแปรเดิมลงโดยการสร้างองค์ประกอบหรือตัวแปรใหม่(new factors) ก่อนแล้วจึงนำค่าของตัวแปรใหม่ที่สร้างขึ้นมาหาความสัมพันธ์กับตัวแปรตาม( $Y$ ) ที่หาได้จากวิธีมาตรฐาน เพื่อสร้างสมการแคลิเบรชันโดยใช้หลักการของการวิเคราะห์การถดถอยพหุคูณ(multiple regression analysis)

## 2. การถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน(Partial Least-Squared Regression ; PLSR)

PLSR เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หลายตัวแปร(multivariate analysis) โดย PLSถือว่าเป็นเทคนิคในการลดจำนวนตัวแปรเทคนิคหนึ่งเช่นเดียวกับวิธี PCR โดยวิธี PLSR จะแตกต่างกับPCR ตรงที่ในช่วงจัดกลุ่มลดจำนวนตัวแปรโดยการสร้างตัวแปรใหม่นั้นจะมีการนำข้อมูลตัวแปรตาม(Y) เข้ามาร่วมในการสร้างตัวแปรใหม่ที่เรียกว่าค่าคะแนนปัจจัยด้วย (factor loading) PLSR เป็นกระบวนการขั้นตอนเดียวไม่จำเป็นต้องมีการแยกไปทำขั้นตอนRegression อีกเนื่องจากค่าคะแนนปัจจัยที่สร้างขึ้นใหม่จะมีความสัมพันธ์กับตัวแปรตามอยู่แล้ว ในขณะที่วิธีการ PCR ค่าคะแนนปัจจัย ที่สร้างขึ้นใหม่จะมีความเกี่ยวข้องกับข้อมูลตัวแปรเดิมในสเปกตรัมเท่านั้นจำเป็นต้องนำค่าคะแนนปัจจัยที่ได้ไปหาความสัมพันธ์กับตัวแปรตาม (Y) โดยการสร้างสมการถดถอยอีกครั้ง ก่อนนำไปใช้ในการทำนายค่าตัวแปรตามต่อไป

ในการประยุกต์ใช้เทคนิค PLSR เพื่อการสร้างการแคลิเบรชันนั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การสร้างสมการถดถอยแบบ PLS 1 และ PLS2 โดย PLS1 คือ การสร้างสมการสำหรับทำนายค่าตัวแปรตาม เพียง 1 ตัว โดยใช้สมการ 1 สมการ ในขณะที่วิธีการถดถอยแบบ PLS คือ การสร้างสมการสำหรับทำนายค่าตัวแปรตามหลายตัวโดยใช้สมการเดียวกัน โดยทั่วไปแล้วสมการที่สร้างด้วยวิธีการถดถอยแบบ PLS1 จะให้ค่าความถูกต้องของการทำนายที่ดีกว่า

### 2.9.2 ขั้นตอนการทำแวลิดชัน

หลังจากได้สมการแคลิเบรชันที่เหมาะสม จะต้องมีการตรวจสอบว่าสมการที่สร้างขึ้นโดยข้อมูล สามารถที่จะทำนายข้อมูลชุดอื่นได้หรือไม่ โดยตัวอย่างที่จะนำมาทำนายจะต้องนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน เป็นค่าที่วัดได้จริง (actual value, X) และสแกนค่าสเปกตรัม NIR นำค่าที่ได้จากสเปกตรัมแทนค่าลงในสมการแคลิเบรชันเพื่อทำนายค่าที่ต้องการทราบ จากนั้นนำค่าจริงที่วัดได้เปรียบเทียบกับค่าทำนาย (predicted value, Y)

ค่าสถิติที่ใช้ในการตรวจสอบว่าสมการแคลิเบรชันมีความถูกต้องมากน้อยเพียงใด คือ SEP (สมการ 2.24) Bias และ RPD รวมทั้งค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ( $r^2$ , สมการ 2.30)

### ความผิดพลาด (Bias) [16]

เมื่อทำนายค่าตัวแปรที่ต้องการของข้อมูลในชุดตัวอย่างทดสอบแบบจำลอง (Validation set) ค่า Bias หมายถึงความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิง และค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และเป็นการวัดความแม่นยำโดยรวมของแบบจำลอง (Calibration เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Model) ในโลกความเป็นจริงของทางการค้าและอุตสาหกรรม Bias เป็นหนึ่งสิ่งที่สำคัญมาก ในทางสถิติ Bias สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อค่าสถิติสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์และ SEP ที่แสดงว่าแบบจำลองนั้นดีเยี่ยม

$$\text{Bias} = \frac{\sum X - \sum Y}{N} \quad (2.31)$$

### อัตราส่วนระหว่าง SEP กับ SD (RPD)[16]

ค่า SEP ควรต่ำกว่า SD มากๆ ซึ่งอัตราส่วนควรเท่ากับ 5 หรือมากกว่า บางกรณีตัวอย่างมีความสม่ำเสมอมาก ค่า SD จึงไม่สูง ซึ่ง RPD อาจจะไม่สูง ดังนั้น RPD เท่ากับ 2.5-3.0 ก็อาจแสดงถึงการวิเคราะห์ที่แม่นยำ ถ้า SD มีค่าเพียง 0.4-0.5

$$\text{RPD} = \frac{SD}{SEP} \quad (2.28)$$

### ตารางที่ 2.5 การอธิบายความหมายของค่า RPD

RPD	ความหมาย	การประยุกต์ใช้
0.0 – 2.3	ไม่ดีเลย	ไม่แนะนำ
2.4 – 3.0	ไม่ดี	ใช้แบ่งกลุ่มแบบหยาบ
3.1 – 4.9	พอใช้	ใช้แบ่งกลุ่มได้
5.0 – 6.4	ดี	ใช้ควบคุมคุณภาพได้
6.5 – 8.0	ดีมาก	ใช้ควบคุมกระบวนการได้
8.1+	ดีเยี่ยม	ใช้ได้ทุกการประยุกต์ใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในอดีตได้มีการนำ NIRs มาใช้ในการวิเคราะห์ค่าทางเคมีต่าง ๆ ของดินมากมาย แต่ในการวิเคราะห์ธาตุอาหารหลักในดินมีเพียง ไนโตรเจนในดินซึ่งเป็นที่ยอมรับว่า NIRs สามารถที่จะวิเคราะห์ค่าของไนโตรเจนได้โดยตรง โดยในงานของ Yong He et al. [5] ได้นำ NIRs ในการวิเคราะห์ ไนโตรเจน และอินทรีย์วัตถุในดิน ในดินร่วนที่ Hangzhou จังหวัด Zhejiang ประเทศจีน ดินทั้งหมดถูกทำให้แห้งด้วยอากาศ และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร และนำไปทำการวัดด้วย Spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 – 2500 นาโนเมตร ผลที่ได้คือ สัมประสิทธิ์การทำนาย ( $R^2$ ) สูงถึง 0.92 และ 0.93 ตามลำดับ และมีความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการทำนาย (SEP) เท่ากับ 3.28 และ 0.06 ตามลำดับ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า เทคนิค NIRs สามารถทำนาย ไนโตรเจนและ อินทรีย์วัตถุในดินได้ดีเนื่องจาก NIR อินทรีย์วัตถุที่ประกอบไปด้วย ธาตุในกลุ่ม ไฮโดรคาร์บอน และไนโตรเจนนั้นเป็นส่วนหนึ่งของอินทรีย์วัตถุ

ในส่วนของ ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม นั้น มีความพยายามที่จะใช้ NIRs ในการทำนาย ค่าเช่นกัน โดยในงานของ Haiyan song et al.[4] ได้นำเทคนิค NIRs มาใช้ในการทำนาย ฟอสฟอรัส โพแทสเซียม ไนโตรเจน และอินทรีย์วัตถุในดิน โดยผ่านกระบวนการจัดการดินก่อนการวัดการ ดูดกลืนคลื่นที่ช่วง 400 – 2400 นาโนเมตร  $R^2$  ที่ได้คือ 0.48, 0.68, 0.92 และ 0.93 ตามลำดับ พบว่า ไนโตรเจนและอินทรีย์วัตถุในดินให้ผลการทำนายโดยใช้ NIRs ได้ดีสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yong He et al. แต่ไม่ประสบผลสำเร็จในการทำนายค่าของ ฟอสฟอรัสและโพแทสเซียม เนื่องจากไม่สามารถใช้กับดินโดยตรงได้ ซึ่งฟอสฟอรัสและโพแทสเซียมไม่มีความสัมพันธ์กับพันธะ คาร์บอน, ไนโตรเจน, ออกซิเจน หรือไนโตรเจน ทำให้ NIRs ไม่สามารถที่จะเห็นความแตกต่างของค่าดังกล่าวได้ นอกจากนี้ยังมีความพยายามที่จะวัดค่าของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน โดยไม่วัดจากดินโดยตรง José Francirlei de Oliveiraa et al. [17] ได้ประยุกต์การวัดฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์โดยใช้ VIS-NIR Spectrometry วัดจากสารสกัดฟอสฟอรัส คือ Mehlich-1 [18] โดยใช้ดินที่ผ่านกระบวนการทำแห้งด้วยอากาศ และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร และผ่านการสกัดด้วยวิธี Mehlich-1 จากนั้นนำน้ำยาสกัดที่ได้ วัดการดูดกลืนคลื่นที่ 400 – 2400 นาโนเมตร จากนั้นนำมาสร้างแบบจำลองในการทำนายด้วยวิธี PLSR และใช้วิธีการตรวจสอบแบบ Test set  $R^2$  ที่ได้มีค่าอยู่ที่ 0.10 – 0.18 ซึ่งไม่สามารถที่จะทำนายได้ เนื่องจากสเปกตรัมไม่มีความสัมพันธ์กับฟอสฟอรัสโดยตรง ซึ่งมีอิทธิพลที่รุนแรงจากแร่

แต่ในการวัดค่าของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินนั้น หลังจากสกัดด้วยกรด

จะต้องผ่านการพัฒนาสี ที่เรียกว่า Molybdenum blue ที่พัฒนาโดย W. I. M. HOLMAN [17] ซึ่งเป็นการวัดด้วยคลื่นช่วง 800 – 900 นาโนเมตร ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะเป็นเทคนิคเพิ่มเติมที่ใช้ร่วมกับ เทคนิค NIRs เพื่อวิเคราะห์ ที่จะช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ลงได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.11 แนวคิดในการวัดวิเคราะห์ Available Phosphorus ในดินด้วยเทคนิค

### Vis NIR Spectroscopy

จากที่กล่าวมาทั้งหมด จะพบว่าการฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดินไม่สามารถที่จะวิเคราะห์หาค่าได้ด้วย การวัดสเปกตรัมในช่วง NIR ได้จากดินโดยตรง แต่จากการพิจารณากระบวนการวิเคราะห์มาตรฐาน เป็นการวัดค่าการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่นเดียวที่ 882 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงของ NIR โดยวัดจากสารละลายที่สกัดฟอสเฟตออกจากดินในเวลาที่จำกัดที่สัมพันธ์กับฟอสฟอรัสที่พืชใช้จริงๆ แล้วทำการกรองเพื่อไม่ให้เกิดการสกัดฟอสเฟตเพิ่มและได้สารละลายฟอสเฟตที่ไม่มีสิ่งเจือปน แล้วจึงนำไปพัฒนาสี ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เวลานานในการดำเนินการ

งานวิจัยนี้เสนอแนวทางที่จะลดขั้นตอนในการที่จะผสมสารสกัดและสารพัฒนาสีไปพร้อมกัน รวมถึงไม่ทำการกรองกำจัดสิ่งเจือปนออก ซึ่งจะมีความแปรปรวนสูงหารวัดค่าการดูดกลืนแสงมาตรฐาน แต่ในกระบวนการวิเคราะห์ด้วย PLSR เป็นการวิเคราะห์ทั้งสเปกตรัม ก็จะสามารถเห็นและลดความแปรปรวนของสารละลายซึ่งเกิดจากปัจจัยอื่น และวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่สนใจได้อย่างไรก็ตาม การผสมดินพร้อมกันน้ำยาสกัดต้องคำนึงถึงเวลาในการวัดว่าที่เวลาใดฟอสฟอรัสที่ได้จะสัมพันธ์กับฟอสฟอรัสที่วิธีมาตรฐานวัดได้ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาเรื่องเวลาในการวัดด้วย เนื่องจากการทดลองนี้ เป็นการผสมดินและน้ำยาสกัดเข้าด้วยกัน โดยมีผลทำให้สีของการพัฒนาสี ไม่คงที่ จึงมีความจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสมในการวัด ที่เวลา 5, 10, 15, 20, 25, และ 30 นาที เนื่องจากในวิธีปกติ จะใช้เวลาสกัดเพียง 40 วินาที แต่ในการทำการทดลองนี้ จะมีการแช่ดินไว้ในสารสกัดและวัดพร้อมกันไป ทำให้ฟอสฟอรัสที่ออกมาจากดินมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา จึงจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสม ซึ่งคาดว่าจะเร็วกว่า 30 นาที อ้างอิงจากวิธีมาตรฐานที่ใช้เวลาในการทิ้งสารให้เกิดสี ที่ 30 นาที อ้างอิงจากวิธีมาตรฐานในหัวข้อที่ 2.6 เราก็จะสามารถเห็นแนวโน้มสำหรับเวลาที่เหมาะสมในการวัดด้วย Vis – NIR Spectroscopy ได้

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้เป็นการทดลองเพื่อหาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน ร่วมกับวิธีมาตรฐาน คือการใช้สารสกัด Bray2 และการวิเคราะห์ค่าด้วย Molybdenum blue โดยเป็นการลดกระบวนการทำการทดลอง โดยผสมดินรวมกันกับน้ำยาทั้งสองชนิดร่วมกับดิน รายละเอียดในการทดลองในขั้นตอนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

#### 3.1 ตัวอย่างในการทดลอง

ตัวอย่างที่ใช้เป็นดินที่มีความแตกต่างกัน 99 ตัวอย่าง เป็นดินจากสองชุดดินคือ ชุดดินโคราช 33 ตัวอย่าง และชุดดินชุมพวง 66 ตัวอย่าง โดยตัวอย่างดินถูกทำให้แห้งในที่ร่มและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร มีลักษณะลักษณะเป็นผง ดังในรูปที่ 3.1

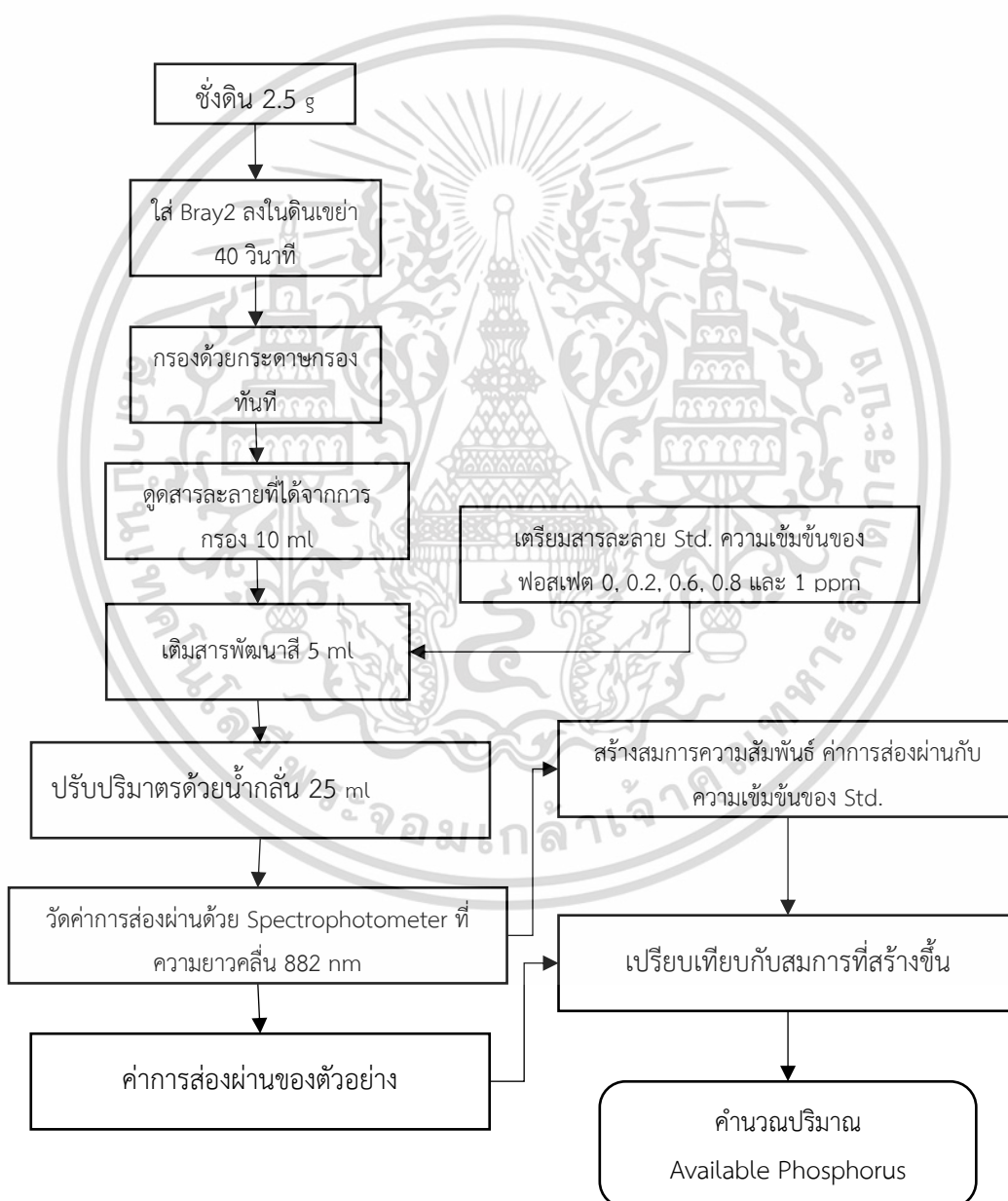


รูปที่ 3.1 ตัวอย่างดินที่ใช้ในการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 การวัด Available Phosphorous ด้วยวิธีมาตรฐาน Bray2

ค่า Available Phosphorous ในตัวอย่างดินถูกวัดวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน (Bray2) ที่ห้องปฏิบัติการหลักสูตรปริญญาโท สาขาเทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยใช้การสกัดด้วยน้ำยาสกัด Bray2 และการพัฒนาสีด้วย Molybdenum Blue ดังที่กล่าวมาในหัวข้อ 2.6 สามารถสรุปเป็นแผนผังขั้นตอนการวัดได้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนการทดลองการหาค่า Available Phosphorus ค่าอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างดินที่เวลาการสกัดที่ต่างกัน

จากวิธีการวัดในแบบปกติ ใช้การวัดค่าการส่องผ่านของตัวอย่างที่ความยาวคลื่นเดียว แต่ในการทดลองนี้จะมีผลจากปัจจัยรบกวนที่เกิดขึ้นในตัวอย่งจากสารแขวนลอยต่างๆ ทำให้จำเป็นต้องมีการวัดของสเปกตรัม เพื่อจัดการกับปัจจัยรบกวนดังกล่าว โดยใช้เครื่อง GENESYS 10S UV-Vis Spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, USA) โดยตั้งค่าเครื่องให้วัดการส่องผ่าน (Transmittance) โหมดสแกนในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 1100 นาโนเมตร

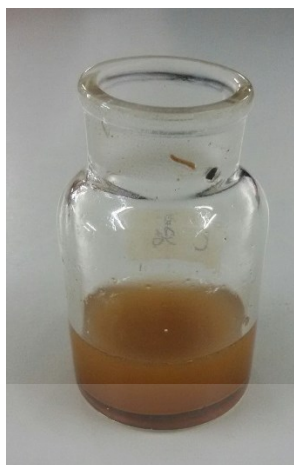


รูปที่ 3.3 เครื่อง Genesis 10S UV-VIS

โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งดินปริมาณ 1 กรัม
2. เติมน้ำสกัด Bray2 ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
3. เติมน้ำพัฒนาสี ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทันที
4. เขย่าเป็นเวลา 40 วินาที ลักษณะสารละลายเป็นดังรูปที่ 3.4
5. ใช้ Auto pipet ดูดใส่ Cuvette ขนาด พื้นที่หน้าตัด 10x10 มิลลิเมตร ปริมาตร 3 มิลลิลิตร
6. วัดด้วยเครื่อง GENESYS 10S UV-Vis Spectrophotometer สแกนในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 1100 นาโนเมตร วัดค่าในโหมด Scanning ความละเอียดในการวัดของความยาวคลื่นอยู่ที่ทุก 1 นาโนเมตร ทุก 5 นาที จนครบ 30 นาที จะได้สเปกตรัมทั้งหมด 7 สเปกตรัม ต่อ 1 ตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างสารละลายที่ผสมแล้ว

### 3.4 การพัฒนาแบบจำลอง

การสร้างแบบจำลอง Visible and Near-infrared spectroscopy สำหรับการทำนายค่าปริมาณของ Available Phosphorus และมีการจัดการสเปกตรัม 3 ลักษณะ คือ Raw Spectrum, SNV และ De-trending ใช้ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 400 – 1000 นาโนเมตร พิสูจน์แบบจำลองโดยใช้วิธี Test set คัดเลือกโดยการสุ่ม ชุดตัว Validation 29 ตัวอย่าง และชุดตัวอย่าง Calibration 70 ตัวอย่าง

สร้างแบบจำลองด้วยวิธี PLSR (Partial Least Squares Regression) ด้วยโปรแกรม Unscramble V10.3 (CAMO Software, Norway) โดยสเปกตรัมทุกสเปกตรัมจะผ่านการ Smoothing แบบ Savitzky Golay และมีการจัดการกับสเปกตรัมเบื้องต้นด้วยวิธีการ, Standart Normal Variate (SNV) เพื่อปรับแก้ผลที่เกิดจากการกระเจิง และ De-trending เพื่อลดความโน้มเอียงของสเปกตรัม โดยกำหนดตามเวลาที่ใช้ในการสแกน คือ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที จะได้แบบจำลองทั้งหมดมี 18 แบบจำลอง

ประสิทธิภาพการทำงานของแต่ละแบบจำลองถูกกำหนด โดยค่าสัมประสิทธิ์การทำนาย (Coefficient of Determination;  $R^2$ ) ,ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการประมาณค่า (Root Mean Squares Error of Estimation; RMSEE) ,ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการทำนาย (Root Mean Squared Error of Prediction; RMSEP) ,อัตราส่วนระหว่างค่าความผิดพลาดมาตรฐานของการทำนายและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Ratio of Standard Error of Validation to Standard Deviation; RPD) และ ค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (bias)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 ค่า Available phosphorus ของตัวอย่างดินที่ทดสอบ

จากการวิเคราะห์ค่า Available phosphorus ด้วยวิธีมาตรฐาน โดยใช้ไนยาสกัด Bray 2 และพัฒนาสีด้วย Molybdenum Blue ของตัวอย่างดินที่ศึกษาจำนวน 99 ตัวอย่าง มีค่า Available phosphorus อยู่ในช่วง 2.7 ถึง 32.19 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มีค่าเฉลี่ย (Mean) และความเบี่ยงเบนมาตรฐานอยู่ (Standard Deviation) เท่ากับ 7.79 และ 10.72 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1)

#### ตารางที่ 4.1 ค่าทางสถิติของตัวอย่าง

Soil Chemical Constituent	N	Range	Mean	S.D.
Available Phosphorus (mg/kg)	99	2.70- 32.19	10.72	7.79

#### 4.2 สเปกตรัมของตัวอย่างตัวอย่างดินที่ทดสอบ

สเปกตรัมของค่าการดูดกลืนของแสงของสารแขวนลอยตัวอย่างดินในช่วงความยาวคลื่น 400 – 1000 นาโนเมตร แบ่งออกเป็น 7 ช่วงเวลา (หลังจากผสมไนยาสกัด Bray 2 และ Molybdenum Blue แล้วเขย่าเป็นเวลา 40 วินาที และวางลงในช่องตัวอย่างของ Spectrophotometer) คือ ที่เวลาเริ่มต้น, 5 นาที, 10 นาที, 15 นาที, 20 นาที, 25 นาที, และ 30 นาที เนื่องจากสเปกตรัมที่สแกนได้มีสัญญาณรบกวนจึงทำการ Smoothing ด้วยวิธี Savitzky Golay (7 จุด, Polynomial order 2) ก่อนนำไปวิเคราะห์ กราฟของสเปกตรัมทั้ง 7 ช่วงเวลา แสดงในรูปที่ ก.1 - ก.9

พบว่าในช่วงเริ่มต้น เส้นสเปกตรัมที่ได้มีการส่องผ่านต่ำและค่อยๆสูงขึ้นและมีรายละเอียดมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น (รูปที่ ก.1 ถึง ก.6) ทั้งนี้เนื่องจากตัวอย่างเป็นสารแขวนลอย เมื่อเริ่มต้นมีความขุ่นสูง ทำให้แสงส่องผ่านได้น้อย และเมื่อเวลานานขึ้น ตะกอนก็จะค่อยๆตกลงที่ก้นของ Cuvette สารละลายมีลักษณะใสขึ้น สเปกตรัมของการส่องผ่านก็จะสูงขึ้น นอกจากนี้ Phosphorus จะถูกสกัดออกมาและทำปฏิกิริยามากขึ้น ก็จะพบการดูดกลืนแสงของพันธะต่าง ๆ มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเปกตรัมที่เวลา 20 นาที(รูปก.7) จะเริ่มพบการดูดกลืนแสงในบริเวณความยาวคลื่น 880 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับวิธีอ้างอิงที่ใช้ช่วงคลื่นนี้ในการตรวจวัด antimony phosphor molybdate ดังแสดงในรูปที่ 4.5 สารละลายจะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน

หลังจาก 20 นาที(รูปที่ก.8 - ก.9) จะพบเกิดการดูดกลืนแสงในช่วง 880 นาโนเมตร ได้เด่นชัดขึ้น สารละลายจะมีสีเข้มขึ้น และค่าการส่องผ่านของสารก็จะค่อยๆ ลด

จะพบได้ว่า สเปกตรัมที่ได้แต่ละเส้นมีความสูงหรือ baseline ที่แตกต่างกัน จึงจำเป็นต้องมีการจัดการสเปกตรัม (pretreatment) เพื่อลดปัญหาดังกล่าว ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้วิธี SNV เพื่อลดอิทธิพลจากการขยับของ baseline (รูปที่ก.10 - ก.16) และการสะท้อนแบบแปรที่อาจเกิดจากอนุภาคแขวนลอยในสารละลาย นอกจากนี้ยังมีการเพิ่มวิธี detrend (polynomial degree 2) แสดงในรูปที่ก.17 - ก.23 เพื่อปรับแก้ความโค้งของ baseline

#### 4.3 แบบจำลองในการทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์

แบบจำลองสร้างขึ้นจากสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 400-1000 นาโนเมตร ใช้ซอฟต์แวร์ The Unscrambler V10.3 (CAMO Software, Norway) ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PLSR มีการทดสอบแบบจำลองแบบ Test set แบ่งเป็นชุดด้วยวิธีการสุ่ม โดยให้ Calibration set 70 ตัวอย่าง และ Validation set 29 ตัวอย่าง แสดงค่าสถิติ ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าสถิติของปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ของชุดตัวอย่างในแบบจำลอง

Callibration set					Vallidation set				
N	Max	Min	Average	SD	N	Max	Min	Average	SD
70.00	32.19	2.70	12.36	7.54	29.00	30.87	4.06	14.45	8.31

แบบจำลองจะแบ่งออกเป็น 3 แบบ แสดงดังตารางที่ 4.3 คือ

- แบบจำลองจาก Raw Spectrum
- แบบจำลองจากสเปกตรัมที่ผ่านกระบวนการ SNV
- แบบจำลองจากสเปกตรัมที่ผ่านกระบวนการ SNV และ De-trending

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ผลการสร้างแบบจำลอง

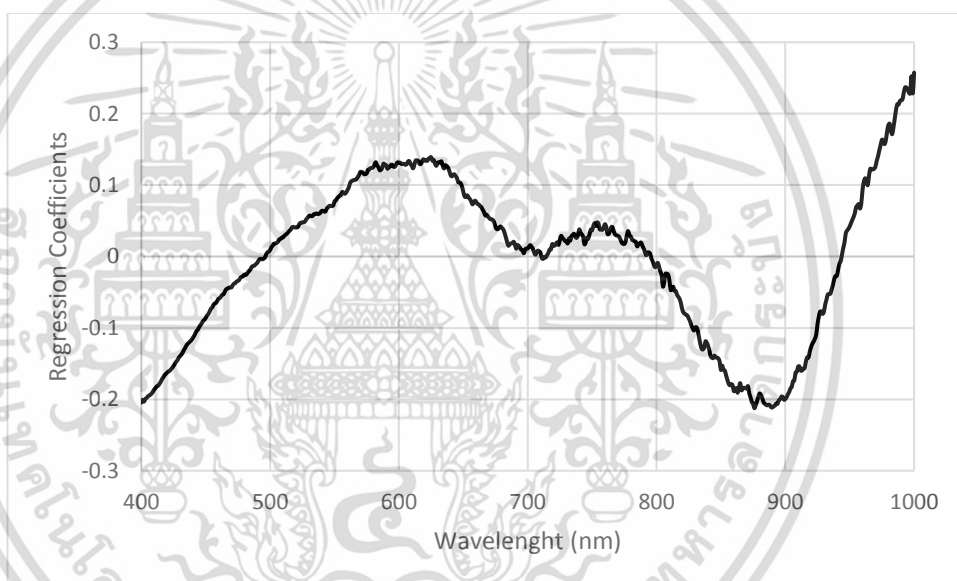
Pretreatment	Dataset	PC	Calibration		Prediction		RPD	Bias
			R <sup>2</sup>	RMSEC	R <sup>2</sup>	RMSEP		
Raw	0 min	3	0.57	4.88	0.43	6.42	1.30	-1.42
	5 min	4	0.67	4.31	0.63	5.12	1.61	-0.70
	10 min	4	0.71	4.05	0.61	5.25	1.59	-1.16
	15 min	4	0.83	3.12	0.7	4.63	1.77	-0.18
	20 min	5	0.84	3.04	0.69	4.67	1.81	1.20
	25 min	4	0.74	4.08	0.81	3.17	2.73	-1.07
	30 min	6	0.84	2.99	0.67	4.87	1.81	1.85
SNV	0 min	1	0.46	5.49	0.46	0.22	1.33	-1.12
	5 min	6	0.79	3.41	0.55	5.64	1.45	0.31
	10 min	6	0.82	3.17	0.7	4.58	1.78	-0.03
	15 min	5	0.85	2.88	0.74	4.29	1.91	0.27
	20 min	4	0.84	3.03	0.73	4.35	2.00	1.48
	25 min	3	0.71	4.3	0.80	3.22	2.65	-0.93
	30 min	5	0.82	3.17	0.73	4.36	2.07	1.85
SNV + Detrend	0 min	1	0.35	6.03	0.37	6.74	1.22	-0.93
	5 min	2	0.48	5.36	0.49	5.99	1.37	-0.41
	10 min	5	0.81	3.24	0.68	4.77	1.71	0.11
	15 min	5	0.88	2.61	0.76	4.10	1.99	0.07
	20 min	3	0.76	3.69	0.64	5.07	1.66	1.16
	25 min	2	0.69	4.41	0.72	3.82	2.31	-1.47
	30 min	7	0.92	2.12	0.73	4.40	1.97	1.48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3.1 แบบจำลอง Raw Spectrum

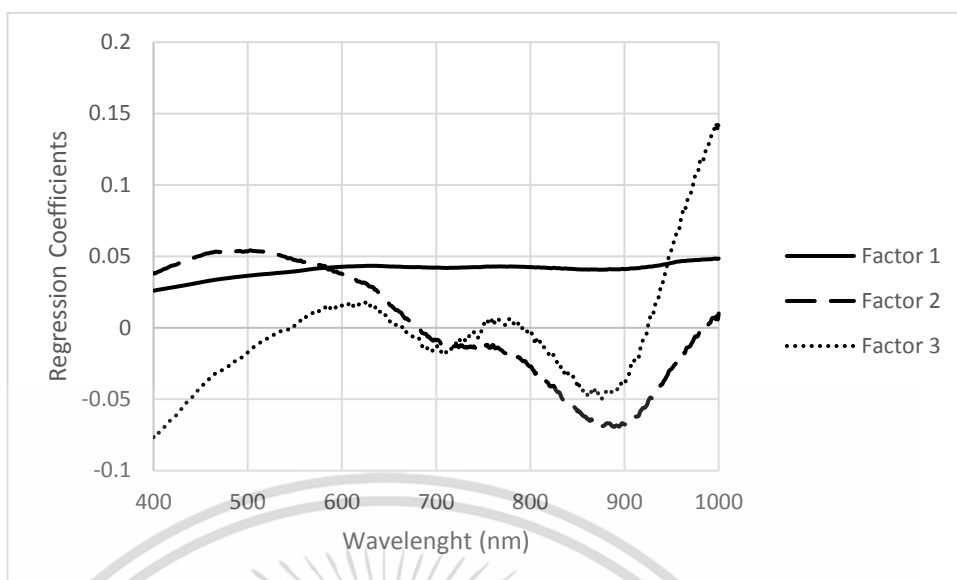
ที่เวลาเริ่มต้น 5 นาที และ 10 นาที ได้ค่า  $R^2$  ในการทำนายเท่ากับ 0.43, 0.63 และ 0.61 ซึ่งเมื่อดูจากกราฟ Regression Coefficient (รูปที่ข.1 - ข.6) จะพบว่าที่ เริ่มต้นอิทธิพลของการพัฒนาสี Molybdenum blue จะยังไม่แสดงผล

หลังจาก 10 นาที ให้ผลการทำนายที่ดีขึ้น โดยที่ 15 นาที, 20 นาที, และ 25 นาที (รูปที่ข.7 - ข.14) ได้ค่า  $R^2$  ของการทำนายเท่ากับ 0.70, 0.69 และ 0.81 ตามลำดับ ซึ่งกราฟของ Regression Coefficients ที่ 15 นาที แสดงดังรูปที่ 4.1 และ X-loading plot ในรูปที่ 4.2 จะเห็นว่า ความยาวคลื่นที่มีผลต่อแบบ จะอยู่ที่ 880 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่ ที่วัดด้วยวิธีมาตรฐาน และในเวลากการวัดที่ 20 และ 25 นาที ก็แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของความยาวคลื่นช่วงนี้เช่นกัน แสดงในภาคผนวก รูปที่ ก.7 และ ก.8



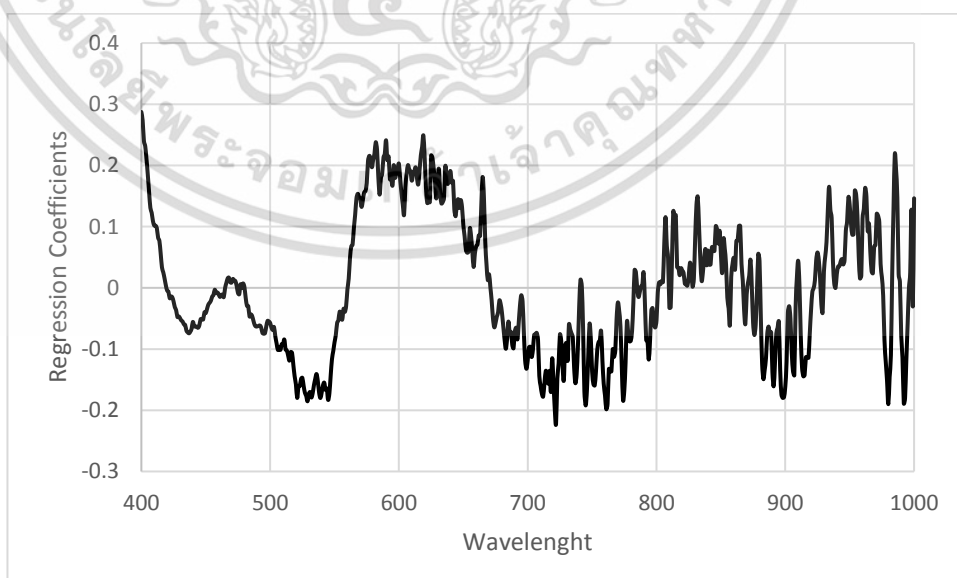
รูปที่ 4.1 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum

ที่เวลาผ่านไป 15 นาที



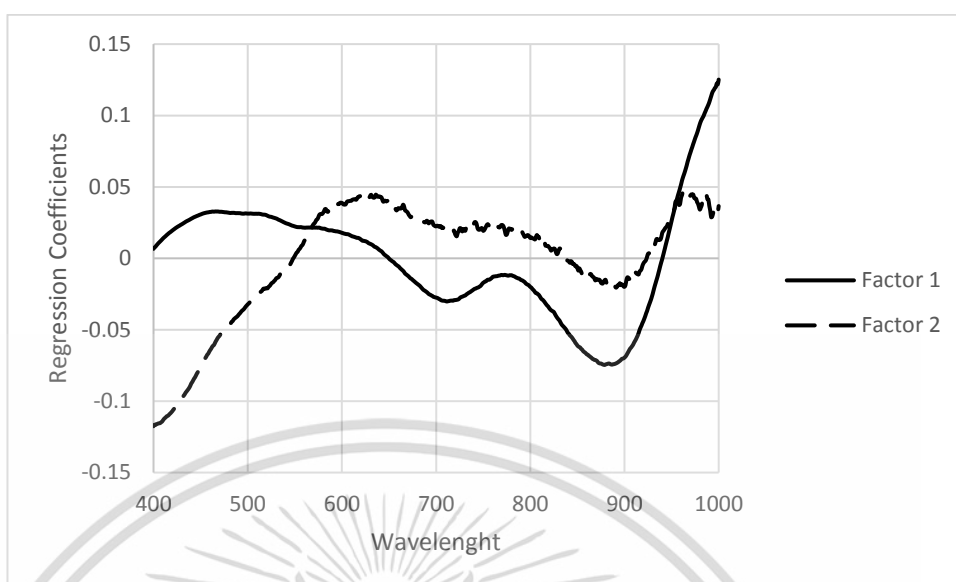
รูปที่ 4.2 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

แต่ที่เวลา 30 นาที ผลการทดลองกลับได้ค่า  $R^2$  ที่ต่ำลง เนื่องจากสารละลายที่ผสมจะมีสีเข้มขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากปฏิกิริยาการสกีดติน จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ และสารพัฒนาสีก็จะทำให้สารละลายมีสีเข้มเกินไป และค่าผิดเพี้ยนไป ทำให้ความสัมพันธ์ของการดูดกลืน ในช่วง 880 นาโนเมตรกับค่า Available Phosphorus ลดลง และยังดึงตัวแปรที่ไม่มีความสัมพันธ์ ข้ามาร่วมในการสร้างแบบจำลองดูได้จาก รูปที่ 4.3 และ 4.4 เช่นที่ 762 นาโนเมตร ที่เป็นความสัมพันธ์ของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นส่วนประกอบของอินทรีย์วัตถุ หรือ ฟันชะของน้ำ ในความยาวคลื่นที่ 970 นาโนเมตร



รูปที่ 4.3 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

#### 4.3.2 แบบจำลองผ่านการจัดการด้วย SNV

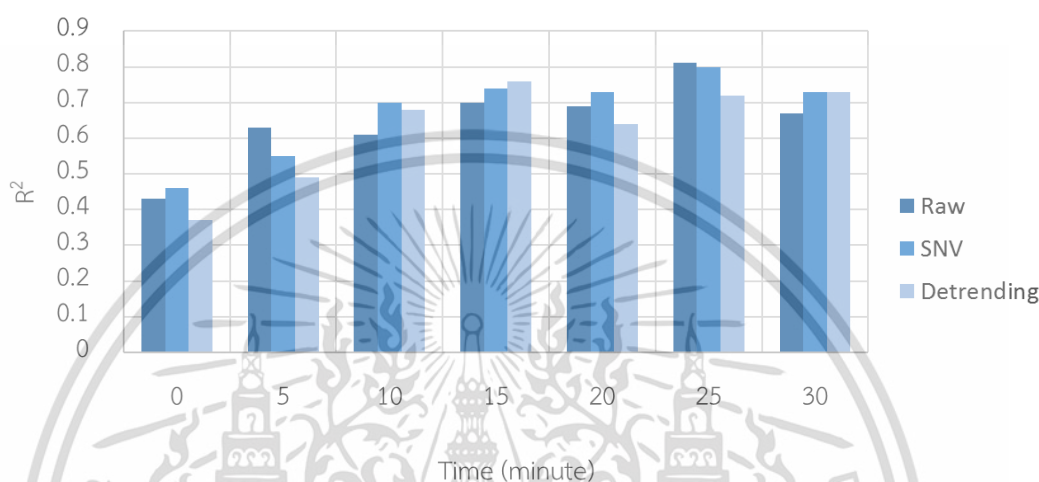
เพื่อลดช่วยลดการวัดผลกระทบของเส้นทางผ่านเชิงแสง ที่แตกต่างกัน ในกรณีของการวัดแบบส่องผ่าน จากตารางที่ 4.2 การทำ SNV ทำให้  $R^2$  เพิ่มขึ้นในช่วงเวลา ตั้งแต่ 10, 15, 20, และ 30 นาที ได้  $R^2$  ของชุด Validation อยู่ที่ 0.70, 0.74, 0.73, 0.80, 0.73 ตามลำดับ ซึ่งการตีความ ได้ว่าดีสำหรับการคัดเลือก และประเมินค่าแบบหยาบ ๆ แต่ค่าของ Relative Percentage Difference (RPD) อยู่ในชั้นที่ไม่ดี และไม่แนะนำ ยกเว้น ที่ 25 นาที มีค่า RPD อยู่ที่ ที่อยู่ในชั้นที่สามารถใช้คัดเลือกแบ่งกลุ่มแบบหยาบๆได้

#### 4.3.3 แบบจำลองผ่านการจัดการด้วย SNV + Detrending

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.2 พบว่า การทำ De-trending ไม่สามารถช่วยให้  $R^2$  ในชุด Validation เพิ่มขึ้นได้มาก โดยรวม แต่ก็ยังให้ผลทำนายพอใช้ เริ่มต้นที่ 10 นาที คือที่  $R^2$  เท่ากับ 0.68 และมีแนวโน้มมากขึ้นตามเวลาที่นานขึ้น แต่การแปลผลโดยรวมคือ อยู่ในช่วง ที่สำหรับการประเมินค่าแบบหยาบๆ แต่ในส่วนของ RPD อยู่ในช่วงของค่าที่ไม่ดี

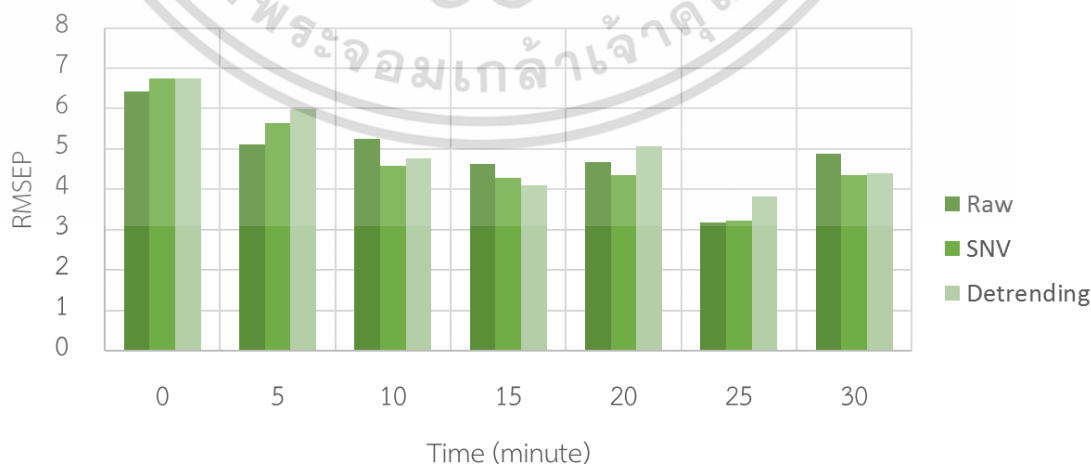
#### 4.4 เปรียบเทียบสมรรถนะ

รูปที่ 4.5 แสดงผลของการสร้างแบบจำลองดังนี้ พบว่า การจัดการสเปกตรัมแบบ SNV แนวโน้มทำให้  $R^2$  เพิ่มขึ้น ส่วน Detrending ส่งผลกับค่า  $R^2$  ไม่สม่ำเสมอ และที่ 15 นาทีเป็นต้นไป จะเริ่มที่จะสามารถทำนายได้ดี ที่ 0.70 ขึ้นไป จนสามารถทำนายได้ดีที่สุด ที่ 25 นาที คือ 0.80



รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบ  $R^2$  กับกระบวนการจัดการสเปกตรัม

รูปที่ 4.6 จะแสดงเปรียบเทียบระหว่าง RMSEP พบว่า ที่ 25 นาที และที่การจัดการสเปกตรัมแบบ SNV มีแนวโน้มที่จะทำให้ความคลาดเคลื่อนลดลง ลงลงมาต่ำสุดอยู่ที่ 25 นาที อยู่ที่ 3.22 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แต่ที่ 30 นาทีมีความคลาดเคลื่อนมากขึ้นเนื่องจากผลของดินที่อยู่ในน้ำยาสกัดทำให้ฟอสเฟตออกมามากจนไม่เกิดความสัมพันธ์กับค่าของ Available Phosphorus



รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบ RMSEP กับกระบวนการจัดการสเปกตรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัย

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาแบบจำลองทำนายปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในดิน ด้วยเทคนิค Vis-Near infrared spectroscopy ใช้ตัวอย่างดิน 99 ตัวอย่าง จากชุดดินชุมพวง 66 ตัวอย่าง และชุดดินโคราช 33 ตัวอย่าง โดยใช้น้ำยา Bray2 และ Molybdenum blue ในการสกัดฟอสฟอรัสออกจากตัวอย่างดิน และพัฒนาสีของสารละลายให้อยู่ในช่วง Visible และ Near Infrared จากนั้นนำไปวัดสเปกตรัมในช่วง 400 – 1000 นาโนเมตร ที่ระยะเวลาที่ต่างกันในช่วง 0 – 30 นาที หลังการผสมสารละลาย แล้วพัฒนาแบบจำลองด้วยวิธี Partial Least-Squared Regression พร้อมทั้งทดสอบแบบจำลองที่พัฒนาขึ้น

พบว่า แบบจำลองที่มีการปรับแก้ค่าสเปกตรัมด้วยวิธี SNV ที่ระยะเวลา 15 นาทีเป็นต้นไป หลังผสมสารสกัดและพัฒนาสีสามารถทำนายค่า Available phosphorus ได้ โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.74, 0.73, 0.80 และ 0.73 สำหรับแบบจำลองที่ระยะเวลา 15, 20, 25 และ 30 นาที ตามลำดับ และมีค่า RMSEP เท่ากับ 4.92, 4.35, 3.22 และ 4.36 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ที่ลำดับเวลาเดียวกัน ส่วนที่ระยะเวลาก่อนหน้ามีสมรรถนะในการทำนายที่ต่ำ เนื่องจากความขุ่นของสารละลาย

เทคนิคที่พัฒนาขึ้นช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ค่า Available phosphorus ลงได้เมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน ที่ต้องมีการกรองตัวอย่างดิน รวมถึงต้องใช้เวลาในการพัฒนาสี 30 นาที

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้นซึ่งได้แนวทางในการลดกระบวนการและเวลาในการวัด Available phosphorus อย่างไรก็ตามความหลากหลายและจำนวนของตัวอย่าง มีความสำคัญในกระบวนการพัฒนาแบบจำลอง ควรมีการเพิ่มการทดสอบในดินที่หลากหลายชนิดเพื่อเพิ่มความแม่นยำของแบบจำลองสำหรับทำนาย Available phosphorus ในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ยงยุทธ โอสดสภา, ศุภมาศ พนิชศักดิ์พัฒนา อรรถศิษฐ์ วงศ์มณีโรจน์ ชัยสิทธิ์ ทองจุ. ปฐพีวิทยาเบื้องต้น. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2541.
- [2] พัชรี้ ธีรจินดาขจร. คู่มือการวิเคราะห์ดินทางเคมี. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2552
- [3] รศ.ดร.อนุพันธ์ เทิดวงศ์วรกุล. เทคนิคทางวิศวกรรมแบบไม่ทำลายสำหรับผลผลิตเกษตร. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 2558.
- [4] He, Y., Song, H. Y., Pereira, A. G., & Gómez, A. H. (2005). Measurement and analysis of soil nitrogen and organic matter content using near-infrared spectroscopy techniques. Journal of Zhejiang University. Science. B, 6(11), 1081.
- [5] Song, H., & He, A. Y. (2006, January). A new approach to detect soil nutrient content based on NIR Spectroscopy technique. In Engineering in Medicine and Biology Society, 2005. IEEE-EMBS 2005. 27th Annual International Conference of the (pp. 3149-3152). IEEE.
- [6] คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. ปฐพีวิทยาเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2544.
- [7] สุพจน์ โตตระกูล. ปฐพีเคมีวิเคราะห์. กรุงเทพฯ: โอเดียนสโตร์, 2526
- [8] วิชัย หฤทัยธนาสันต์. เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คณะอุตสาหกรรมเกษตร สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลผลิตทางการเกษตร และอุตสาหกรรมเกษตร
- [9] Richard Mills. NIR for routine analysis of food and agricultural products [Internet]. 2017. [cited 2018 May 15]. Available from: <https://www.fossanalytics.com/en/news-articles/technologies/nir>.
- [10] ผดุงสิทธิ์ อาศัยพานิช. การพัฒนาแบบจำลองทำนายปริมาณเนื้อเยื่อแห้งในน้ำยางสดด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีโดยไม่มีอิทธิพลจากอุณหภูมิ. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมเกษตร สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์,สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2557.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [11] เสาวภาคย์ อีราทรกรม, ภิญโญ พานิชพันธ์, พิณฑิพ รื่นวงษา, มนัสวี โพธิ์ทอง, พิทักษ์พงษ์ คมพุดชา. สถาบันนวัตกรรมและกระบวนกรเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. สีและแสงการวัดการดูดกลืน. [ออนไลน์]. [เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 พฤษภาคม 2561]. เข้าได้จาก: [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page2\\_2.html](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page2_2.html).
- [12] Kongkrich R. เครื่อง NIR คืออะไร?. 2013. [ออนไลน์]. [เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 พฤษภาคม 2561]. เข้าได้จาก: <http://near-infrared.blogspot.com/2013/12/nir.html>.
- [13] My Bonny Baby & Kid. NIR Spectrometer เครื่องมือวิเคราะห์สารอินทรีย์. 2008. [ออนไลน์]. [เข้าถึงเมื่อวันที่ 15 พฤษภาคม 2561]. เข้าได้จาก : <http://nirapplication.blogspot.com/2008/03/nir-spectrometer.html>.
- [14] the Epina e-Book Team. Savitzky-Golay Filter. 2012. [Internet]. [cited 2018 May 15]. Available from: [http://www.statistics4u.com/fundstat\\_eng/cc\\_filter\\_savgolay.html](http://www.statistics4u.com/fundstat_eng/cc_filter_savgolay.html).
- [15] Oliveira, J. F. D., Brossard, M., Corazza, E. J., Marchão, R. L., Vendrame, P. R. S., Brito, O. R., & Guimarães, M. D. F. (2015). VIS-NIR spectrometry, soil phosphate extraction methods and interactions of soil attributes. *Química Nova*, 38(3), 342-350.
- [16] P. Williams. Near-infrared Technology-Getting the Best Out of Light. PDK Grain, Nanaimo, British Columbia, and Winnipeg, Manitoba, Canada., 2007.
- [17] Mehlich, A. (1953). Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH<sub>4</sub>. North Carolina Soil Test Division (Mimeo 1953), 23-89.
- [18] Holman, W. I. M. (1943). A new technique for the determination of phosphorus by the molybdenum blue method. *Biochemical Journal*, 37(2), 256.

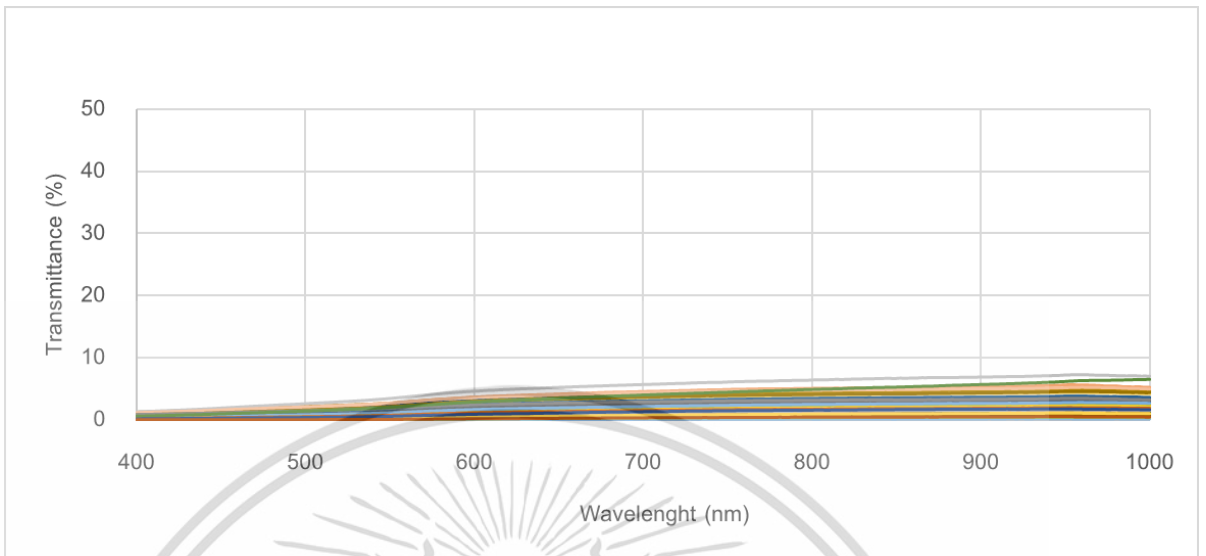
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



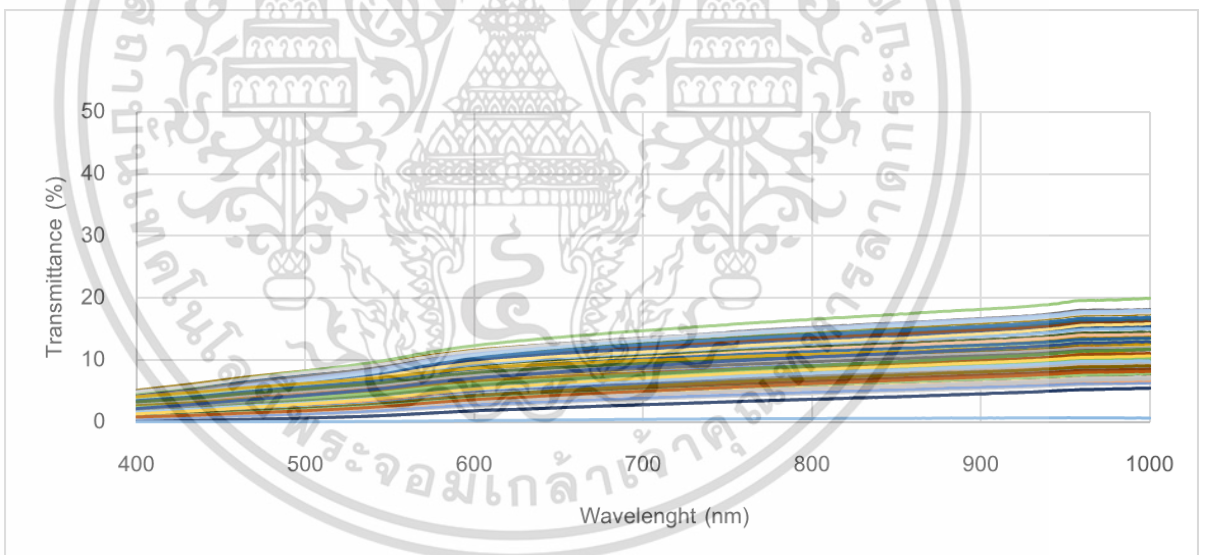
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

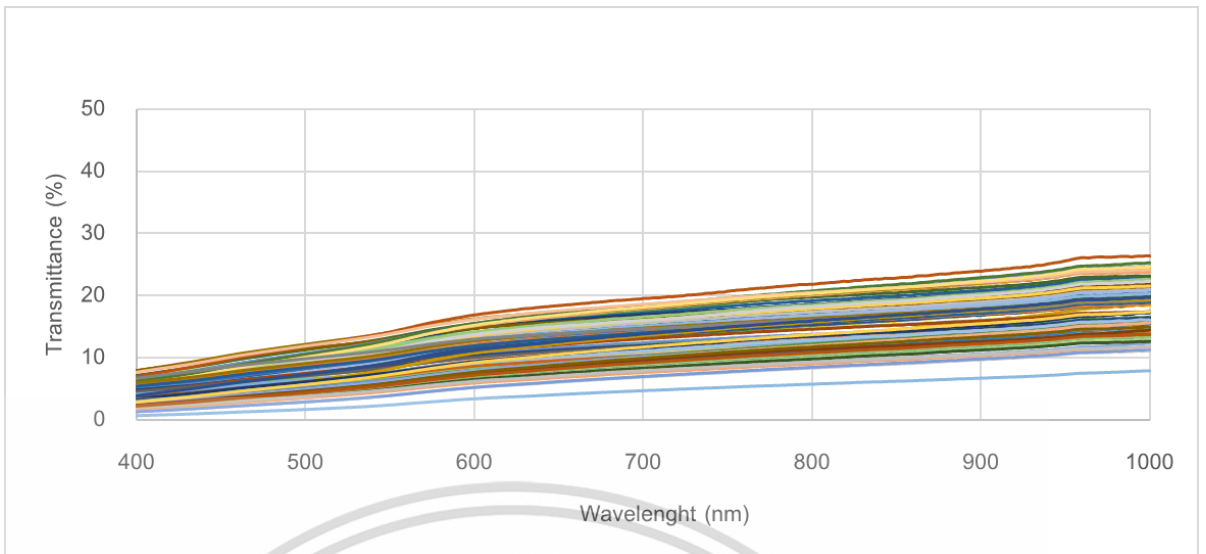


รูปที่ ก.1 Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น

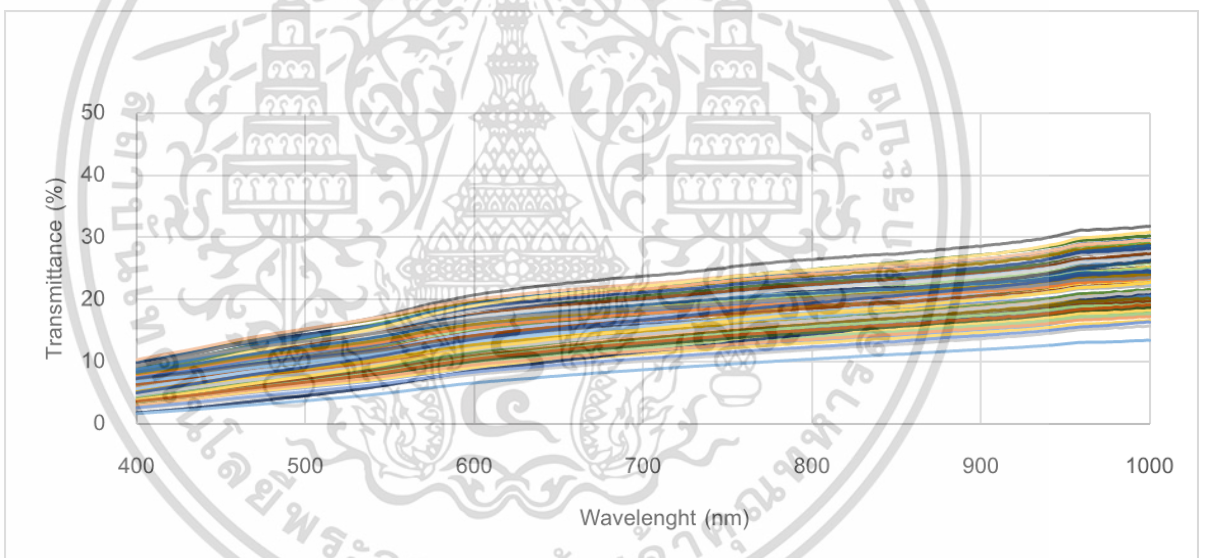


รูปที่ ก.2 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

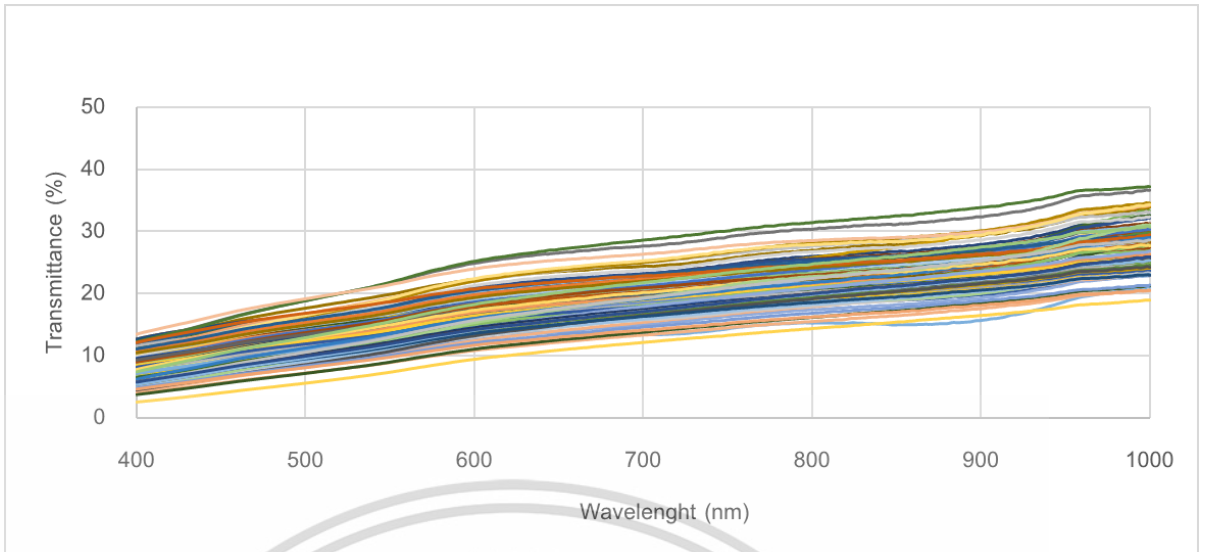


รูปที่ ก.3 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

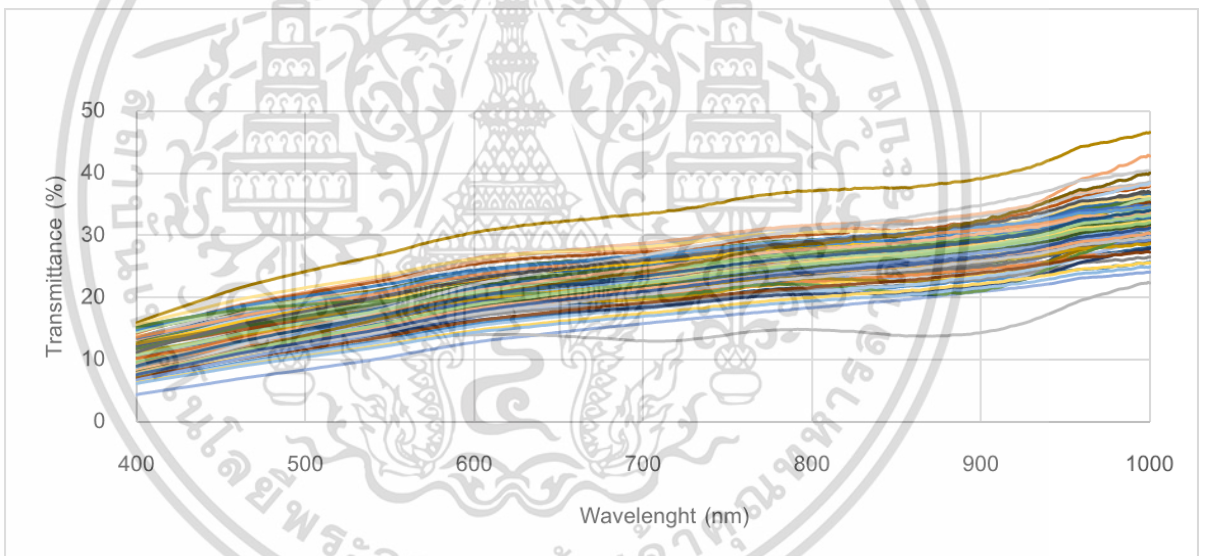


รูปที่ ก.4 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

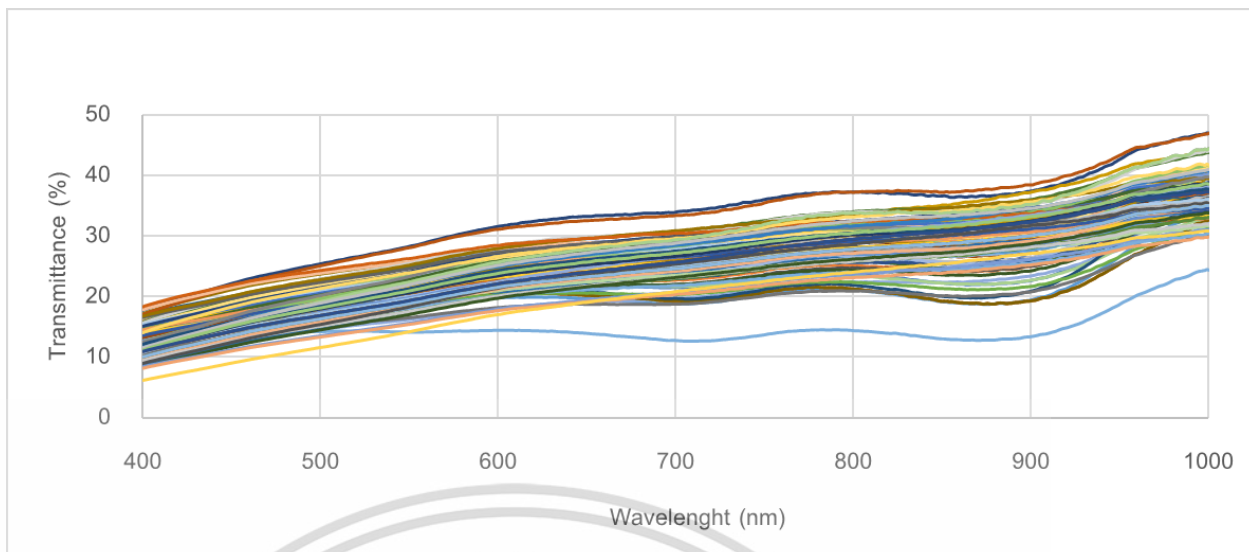


รูปที่ ก.5 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที



รูปที่ ก.6 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

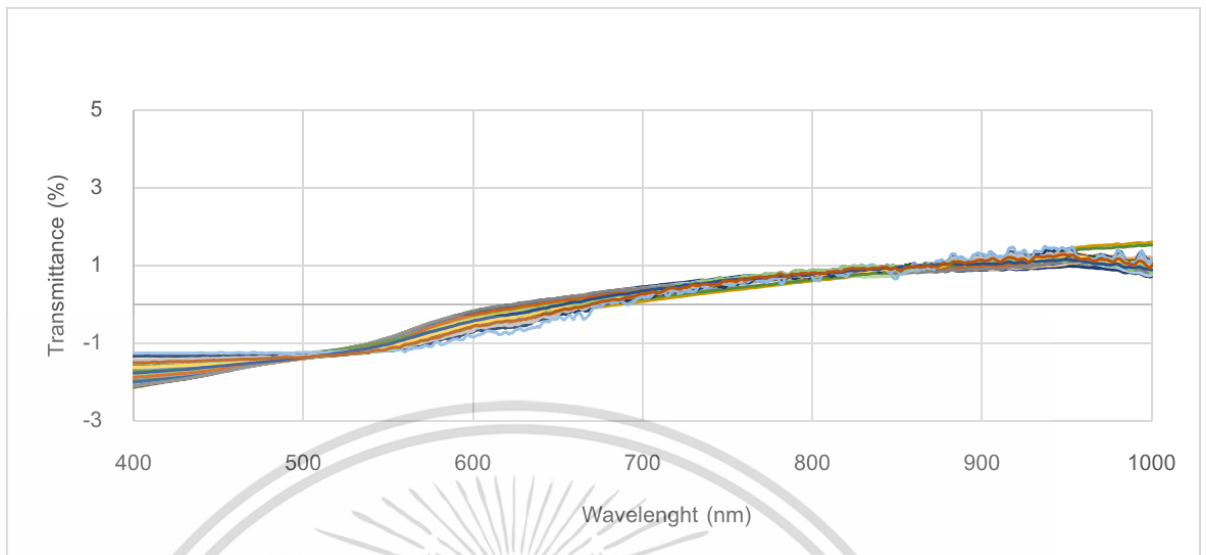
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



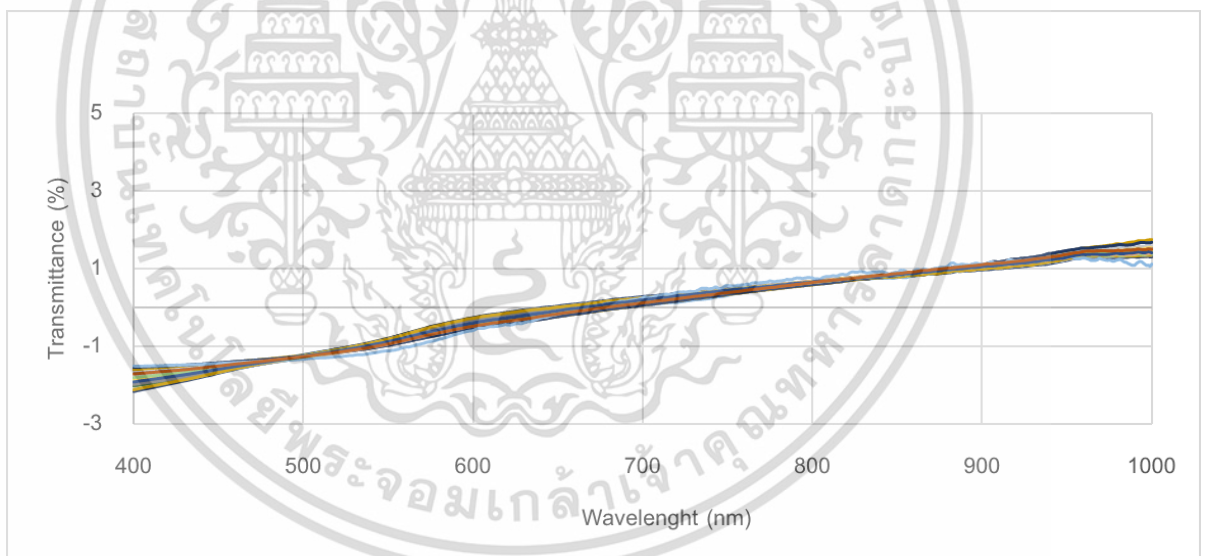
รูปที่ ก.7 Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

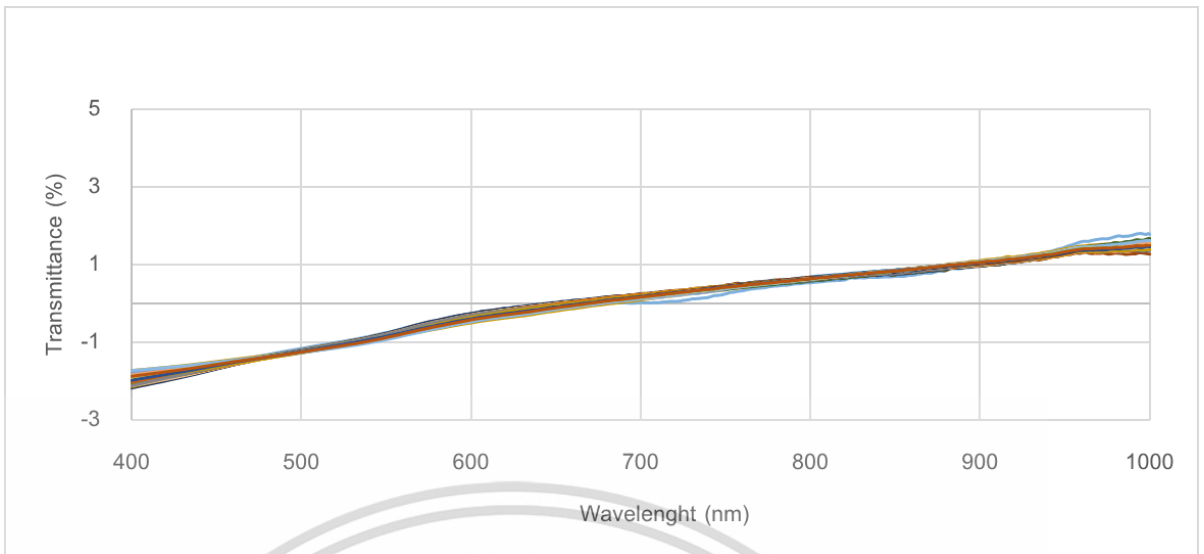


รูปที่ ก.8 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น

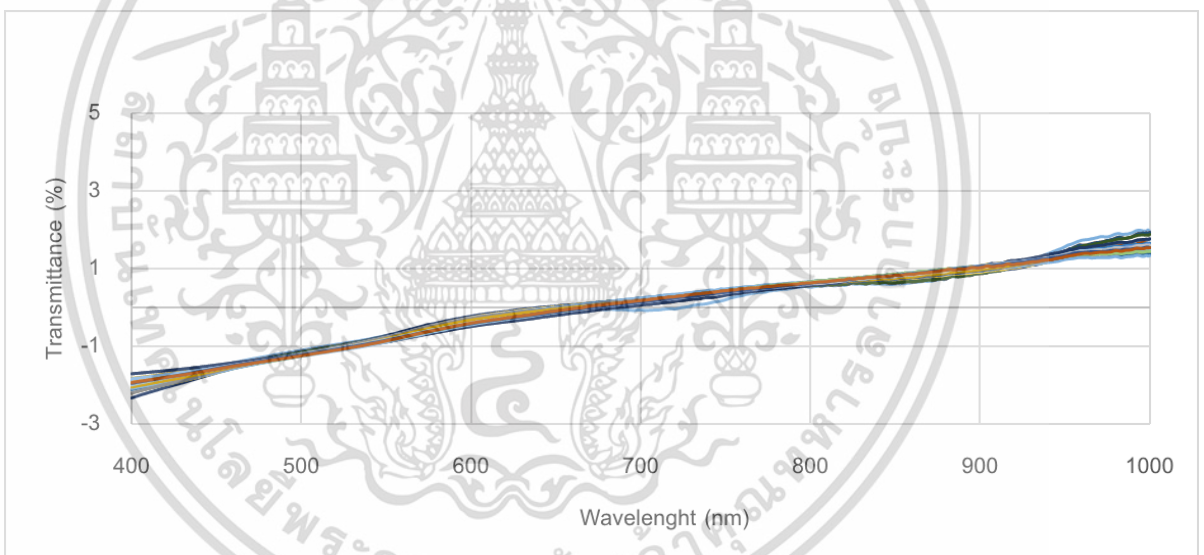


รูปที่ ก.9 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

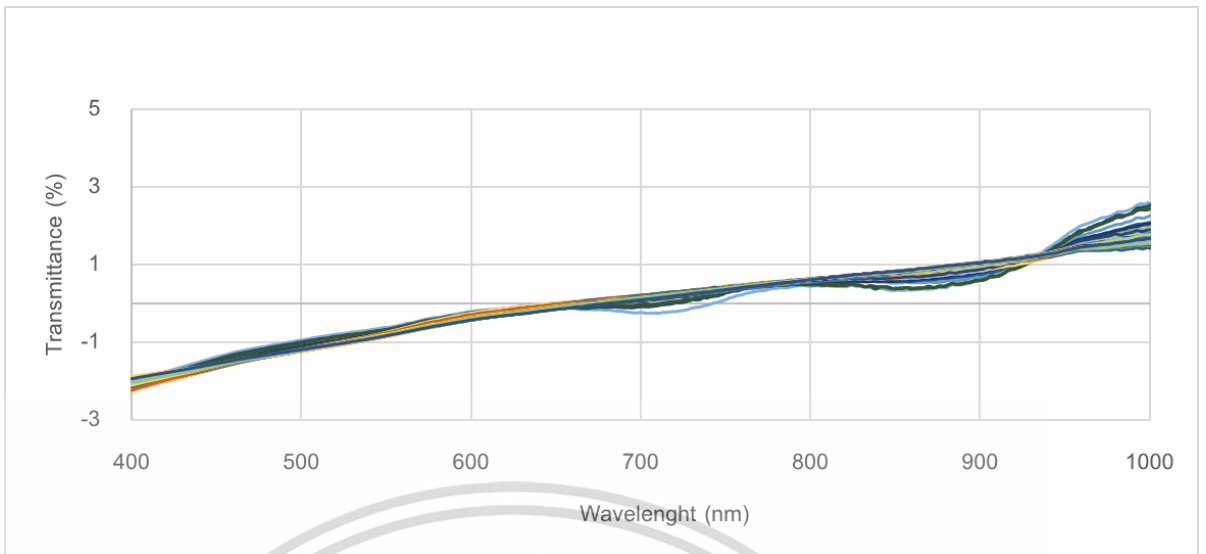


รูปที่ ก.10 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

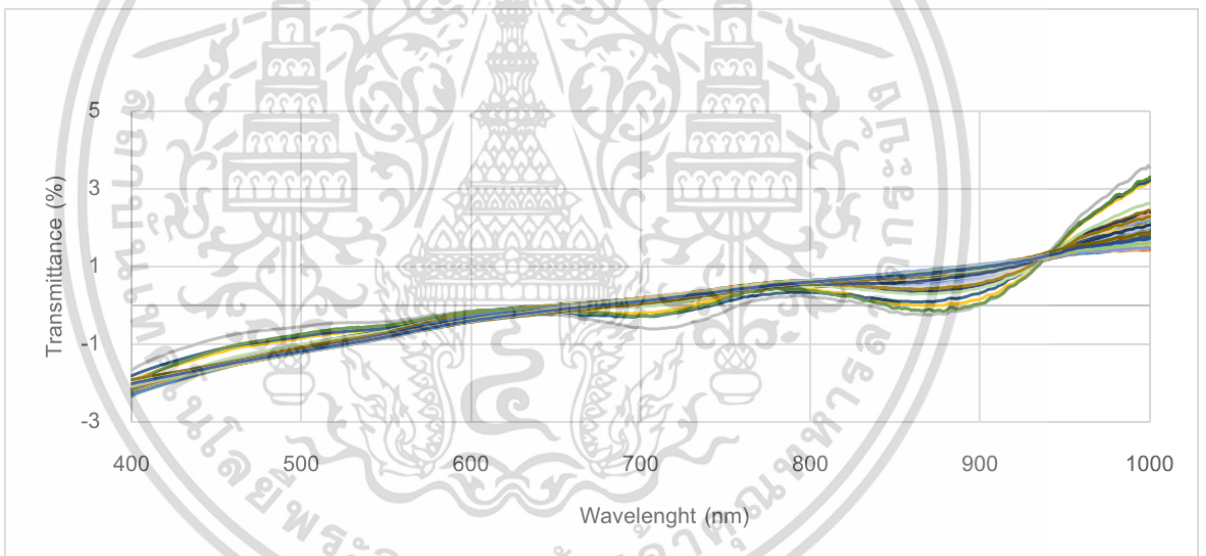


รูปที่ ก.11 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

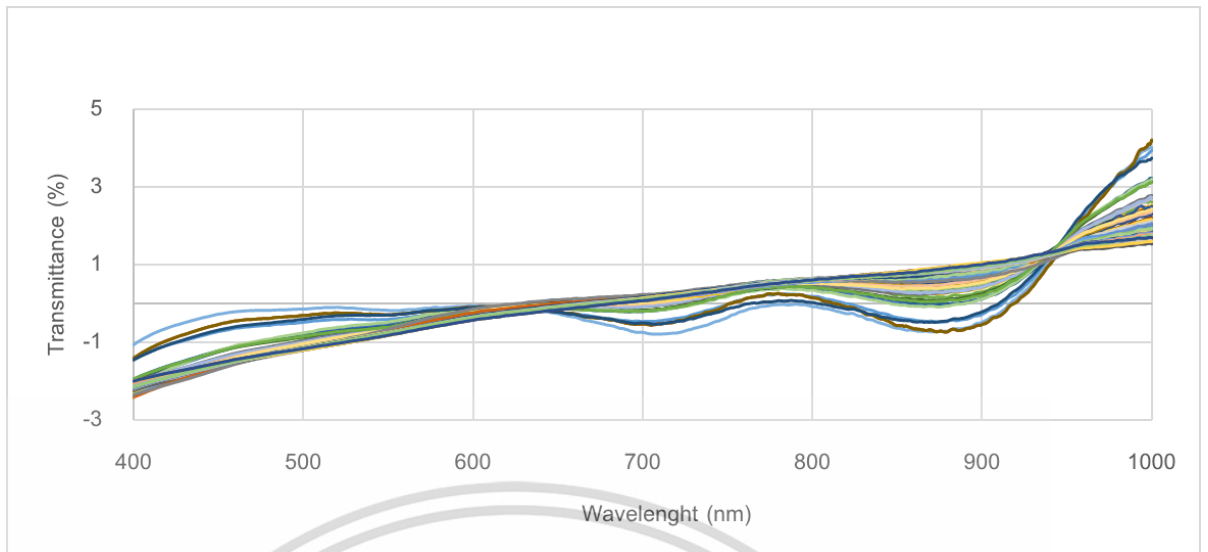


รูปที่ ก.12 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที



รูปที่ ก.13 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

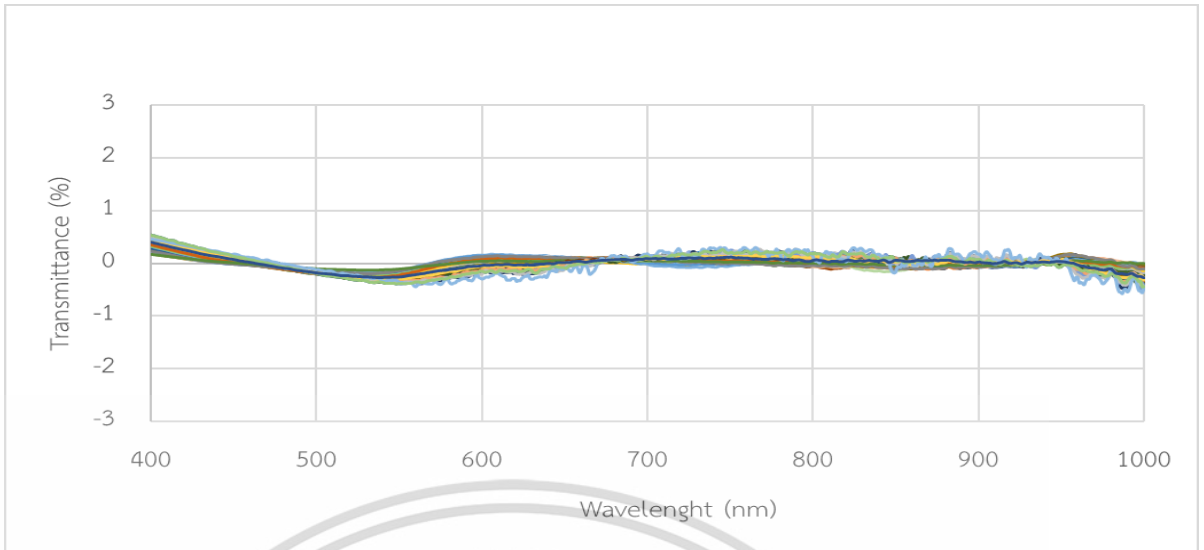
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



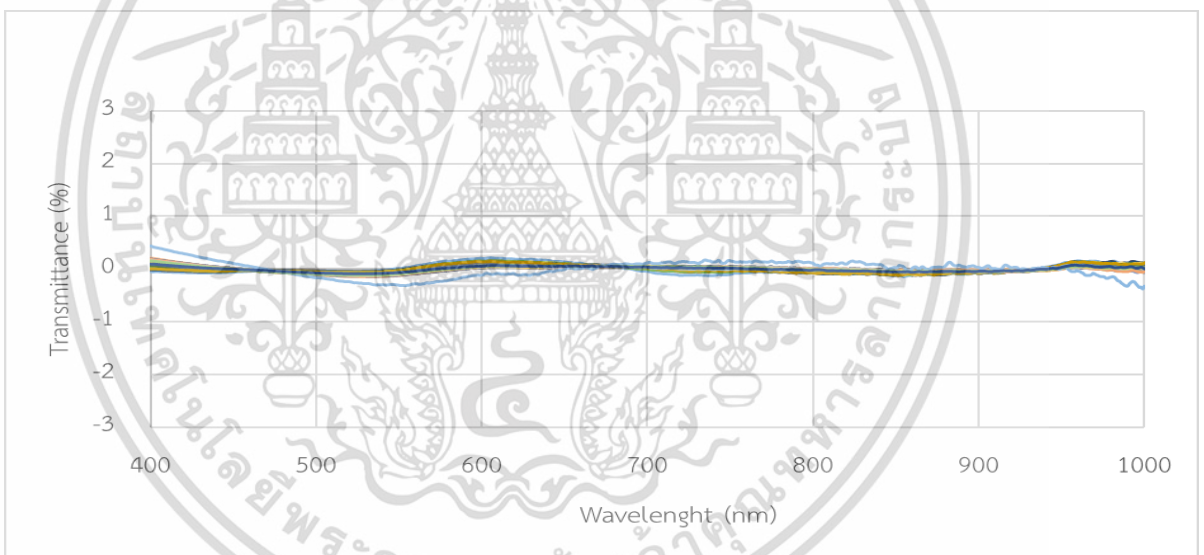
รูปที่ ก.14 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

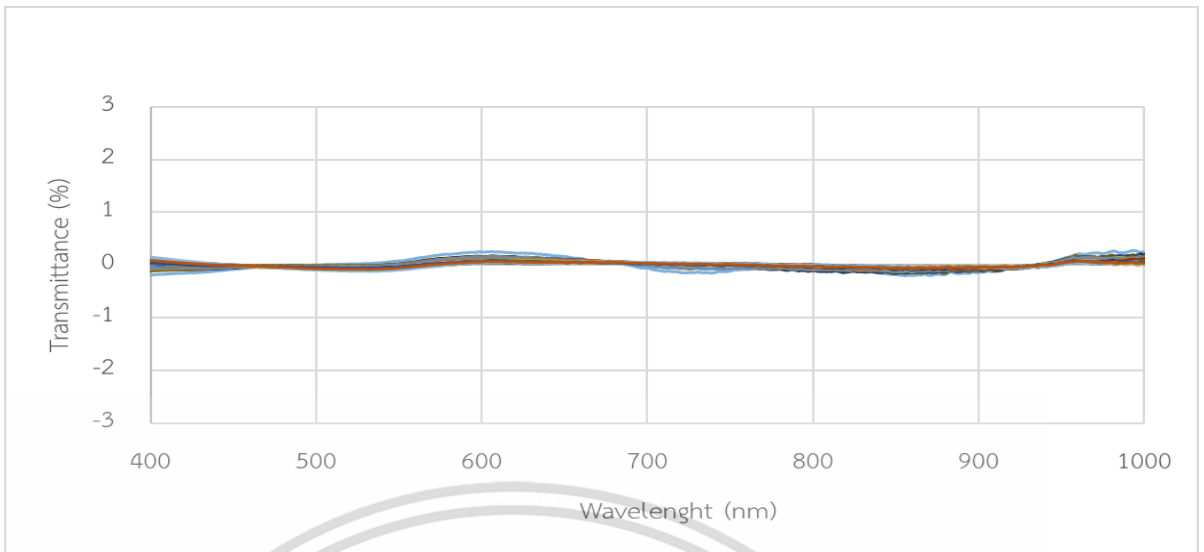


รูปที่ ก.15 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น

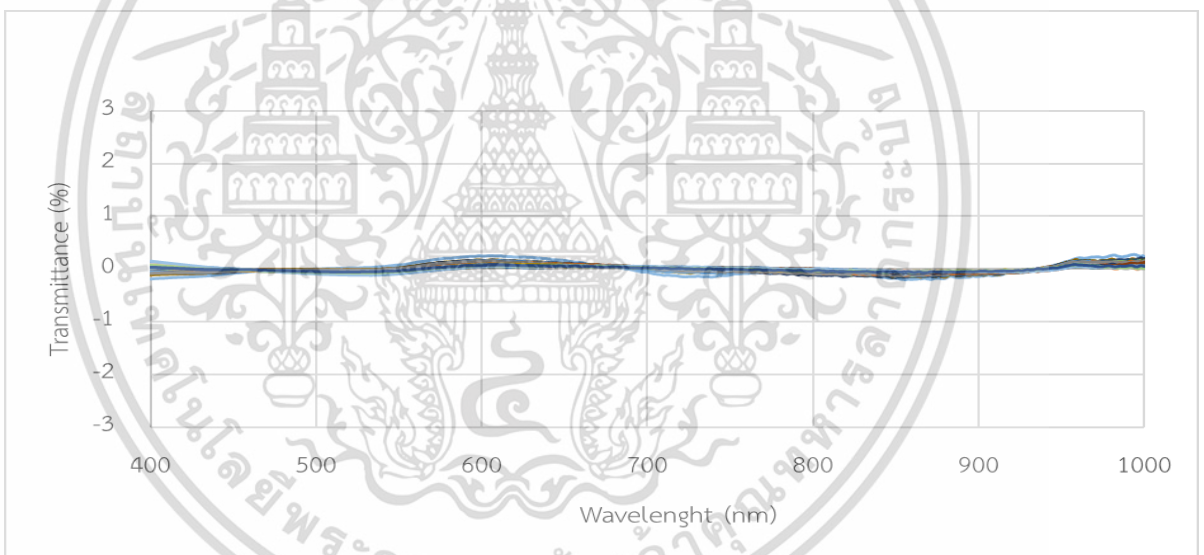


รูปที่ ก.16 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

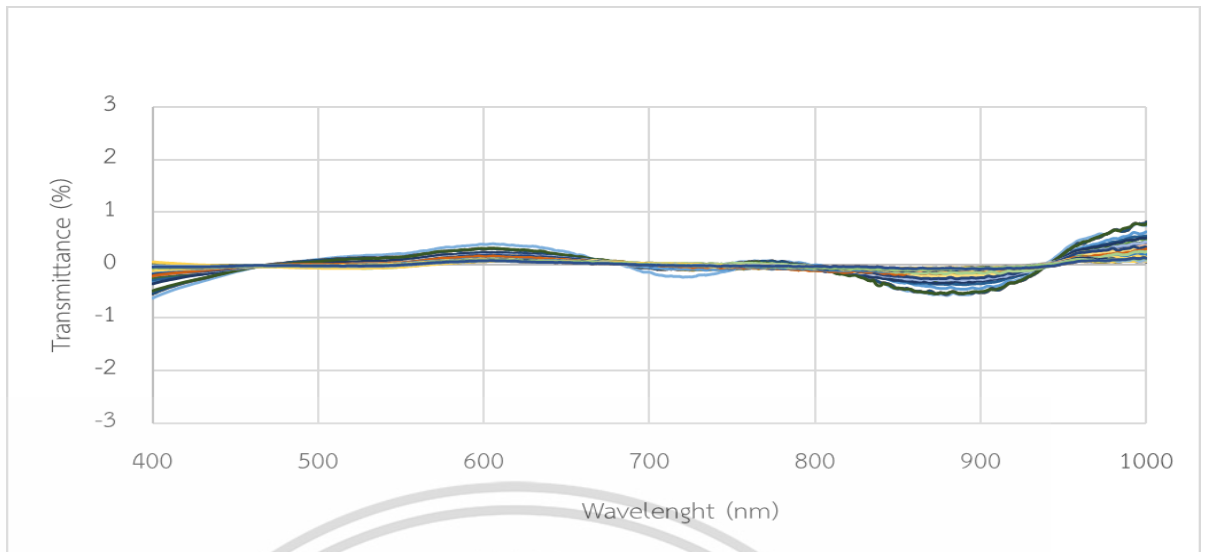


รูปที่ ก.17 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

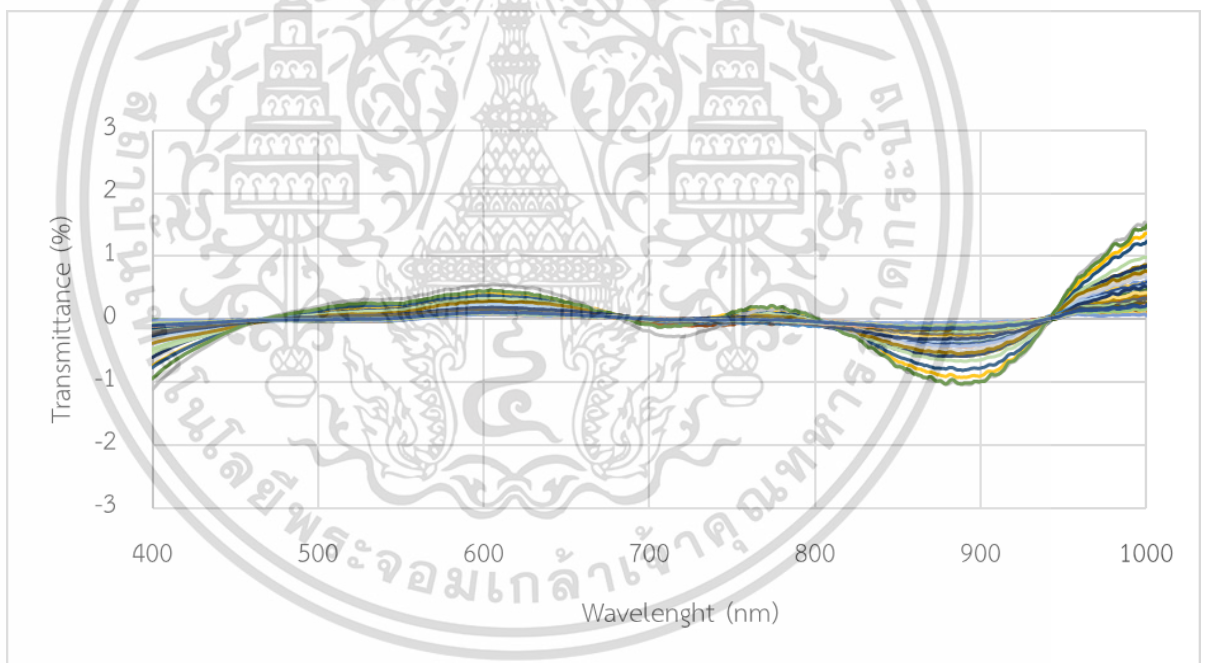


รูปที่ ก.18 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

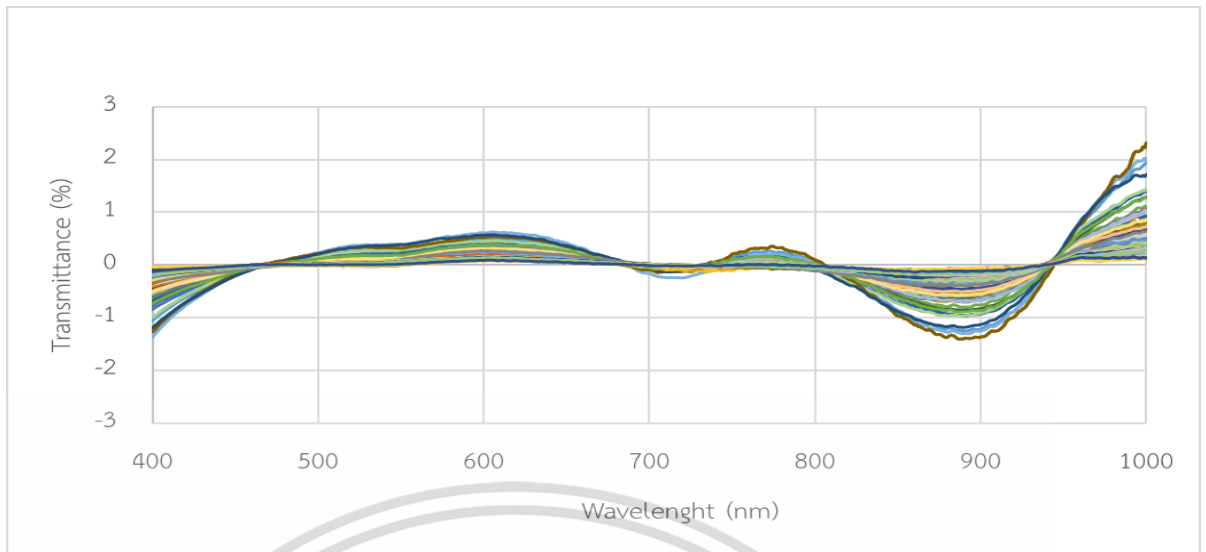


รูปที่ ก.19 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที



รูปที่ ก.20 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



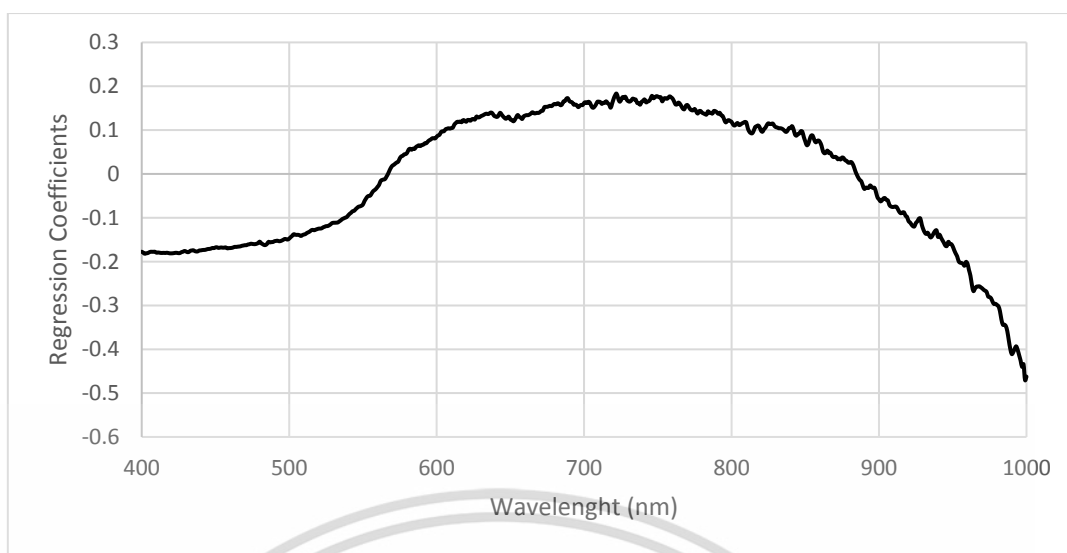
รูปที่ ก.21 Spectrum ที่ผ่านการจัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที



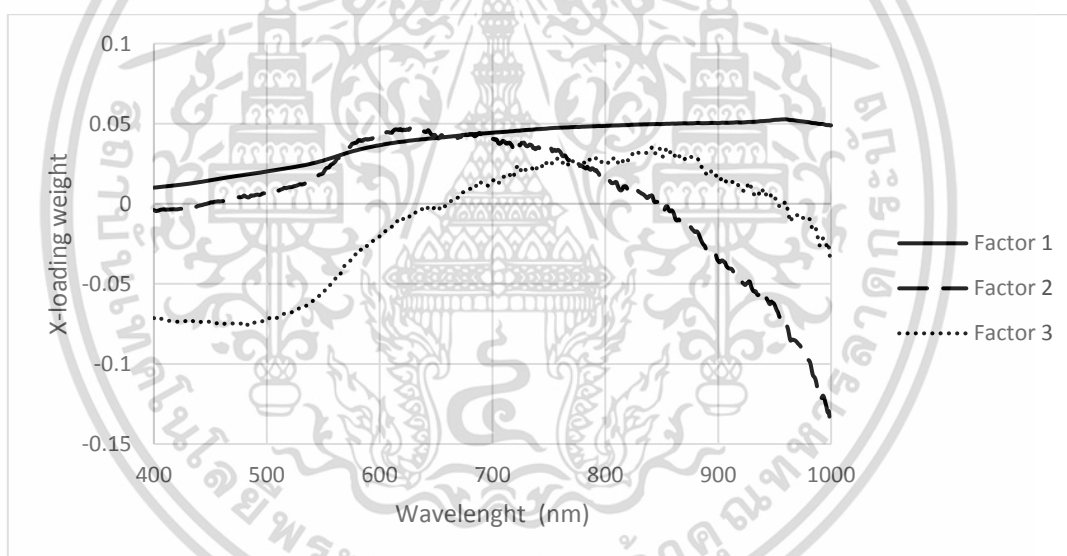
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

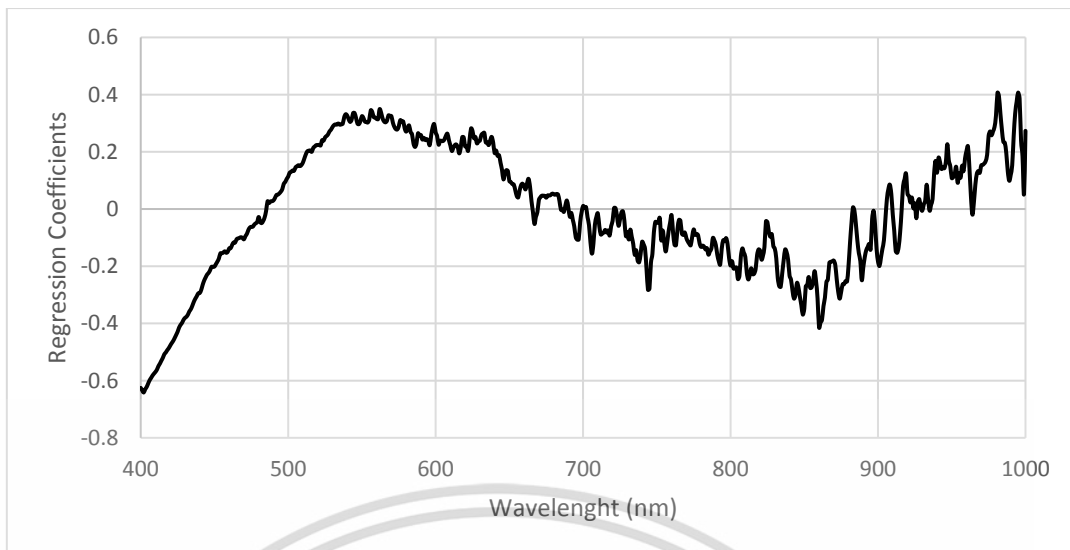


รูปที่ ข.1 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น

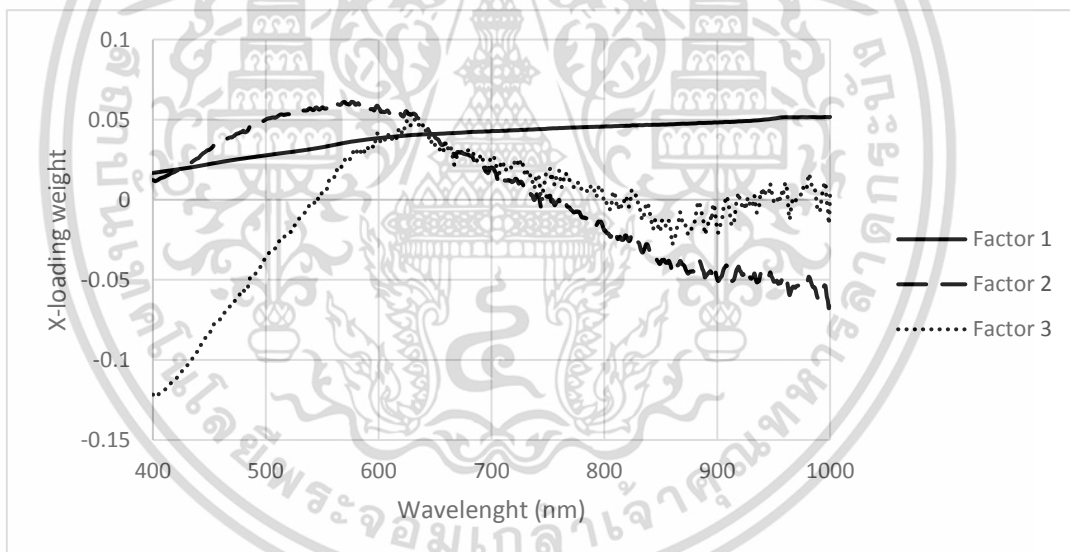


รูปที่ ข.2 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

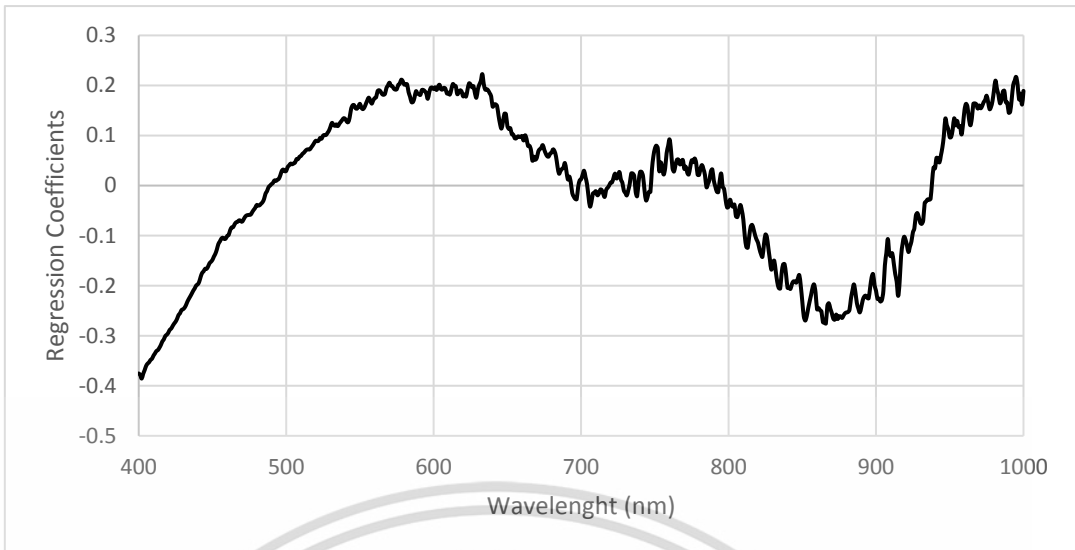


รูปที่ ข.3 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

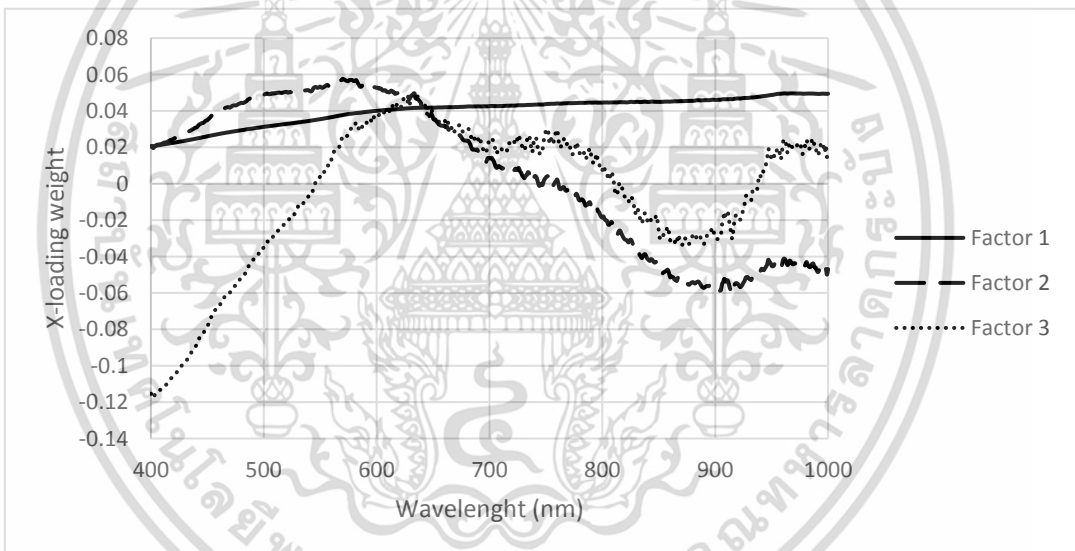


รูปที่ ข.4 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

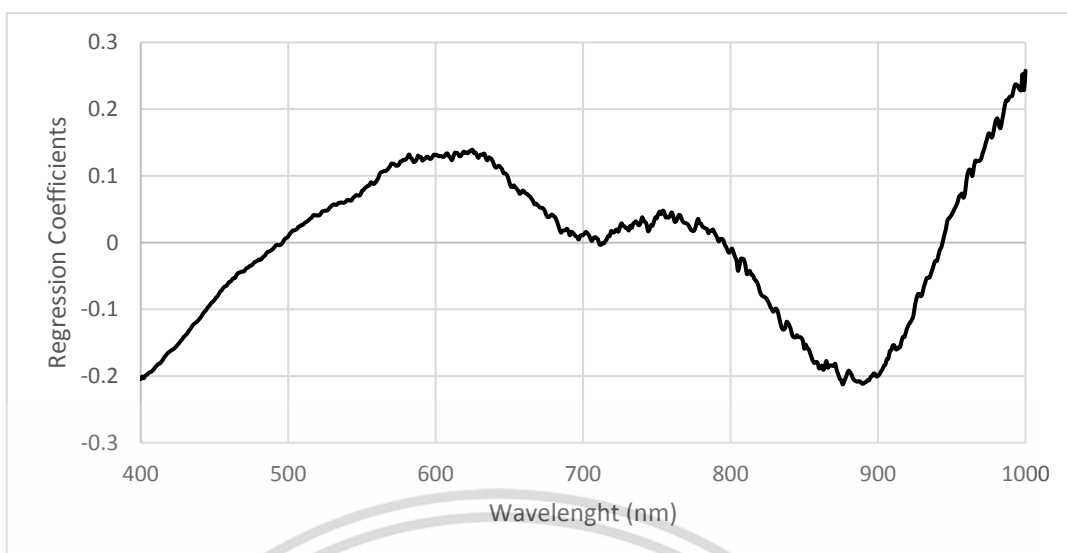


รูปที่ ข.5 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

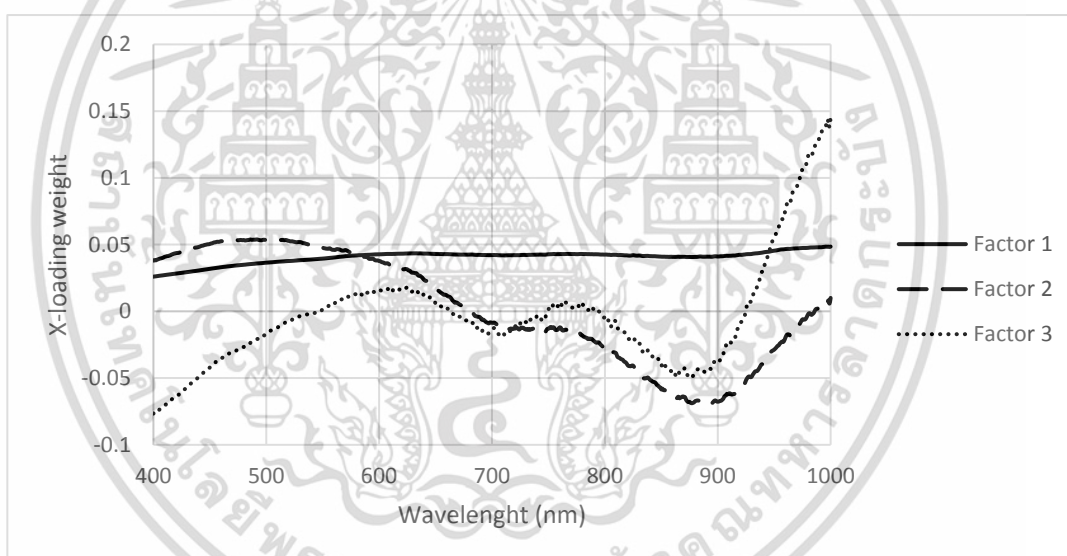


รูปที่ ข.6 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

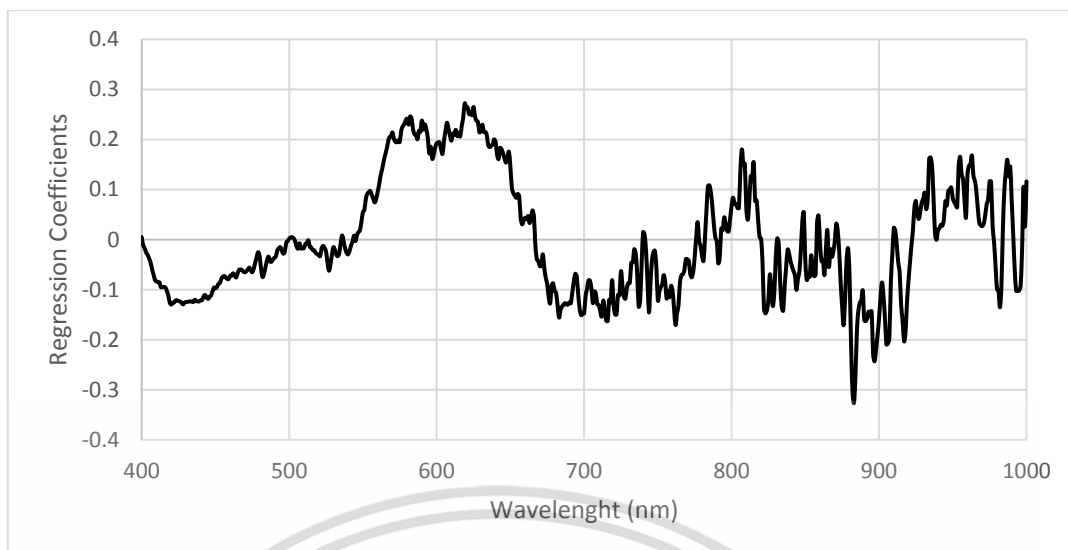


รูปที่ ข.7 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

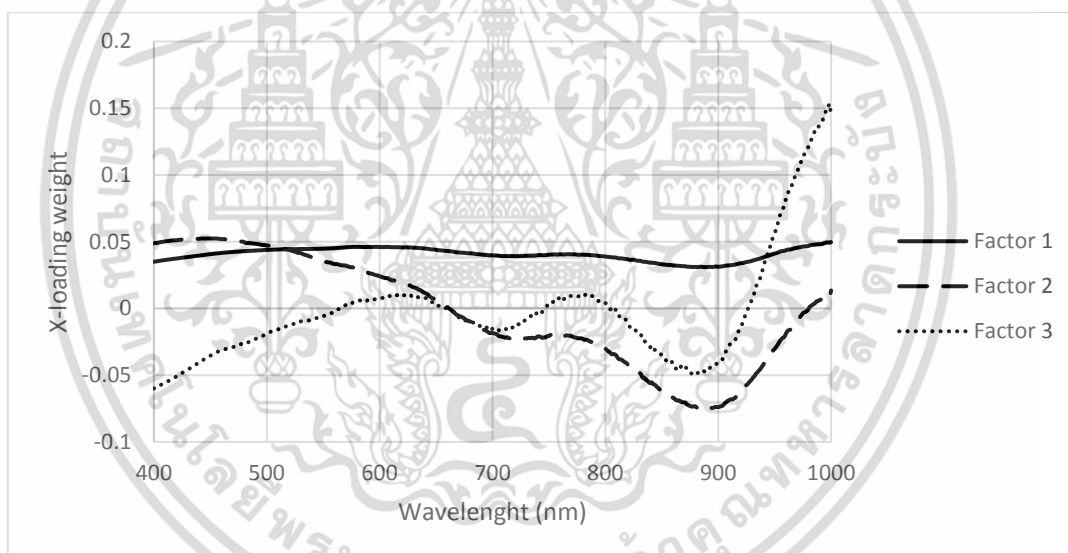


รูปที่ ข.8 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

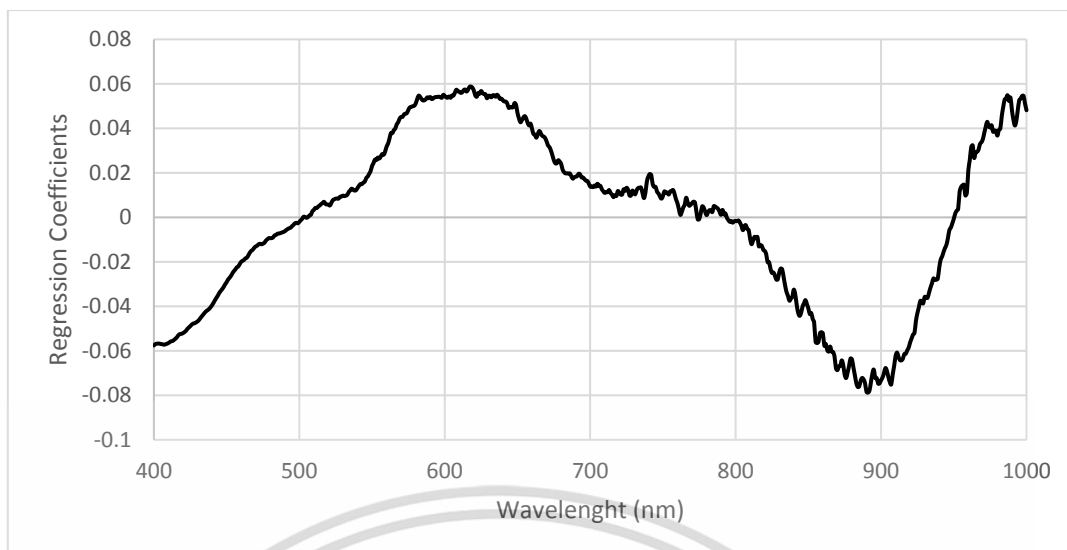


รูปที่ ข.9 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

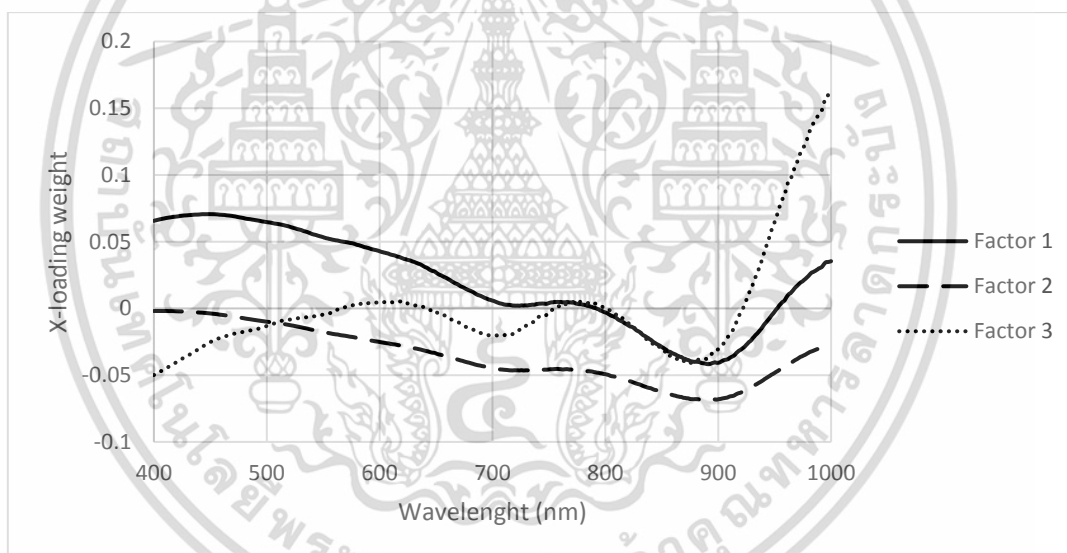


รูปที่ ข.10 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

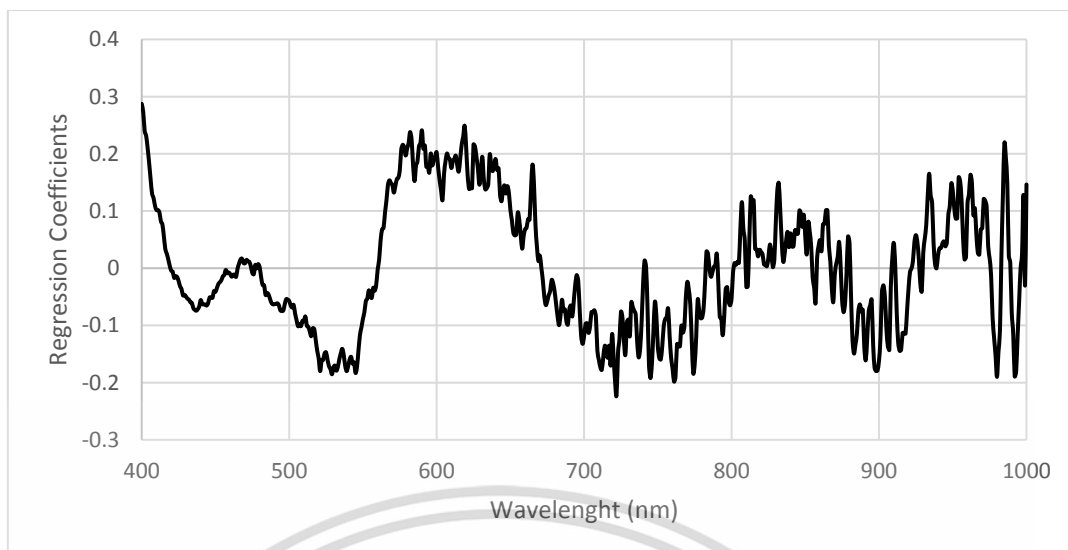


รูปที่ ข.11 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

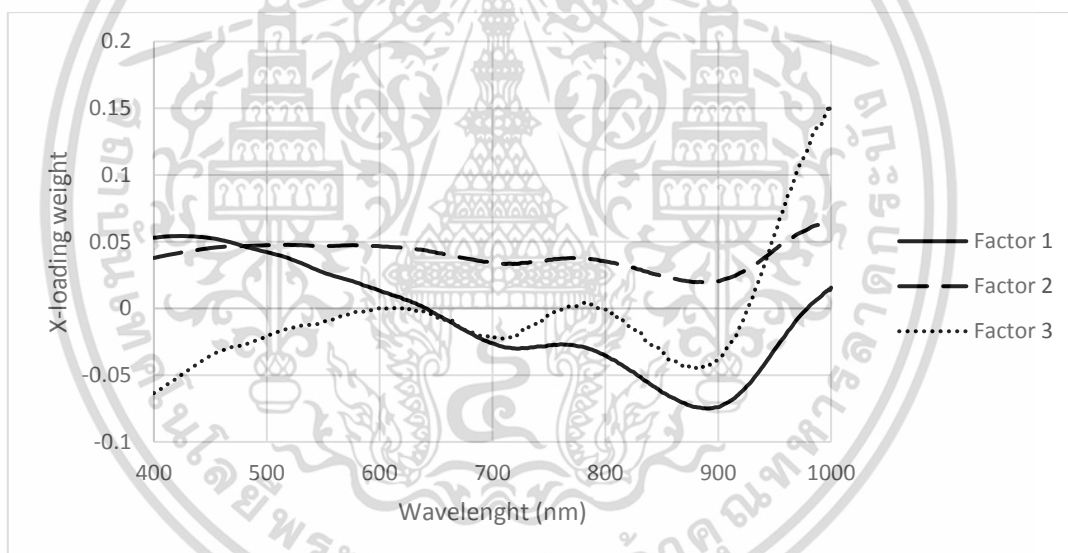


รูปที่ ข.12 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

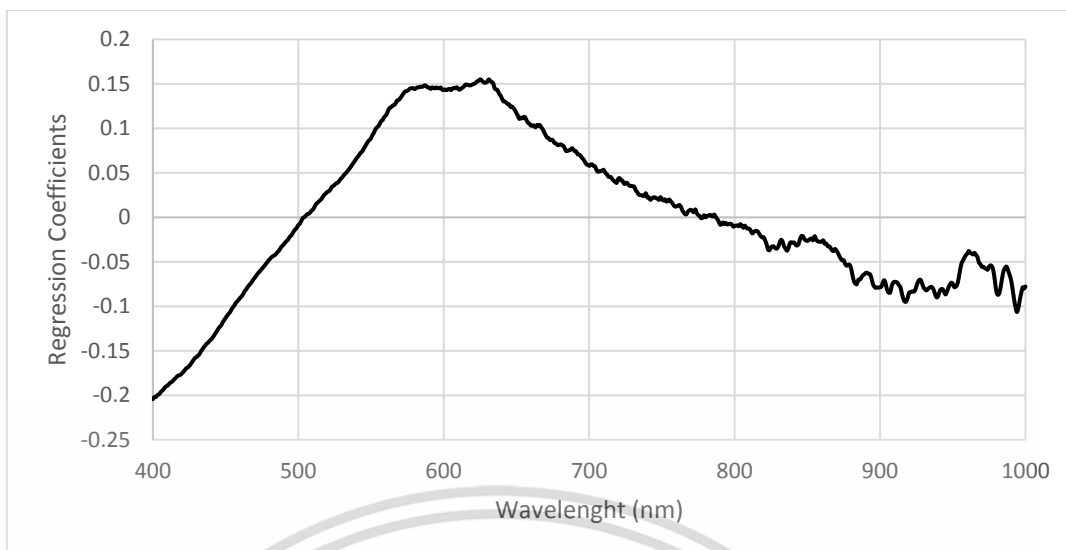


รูปที่ ข.13 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

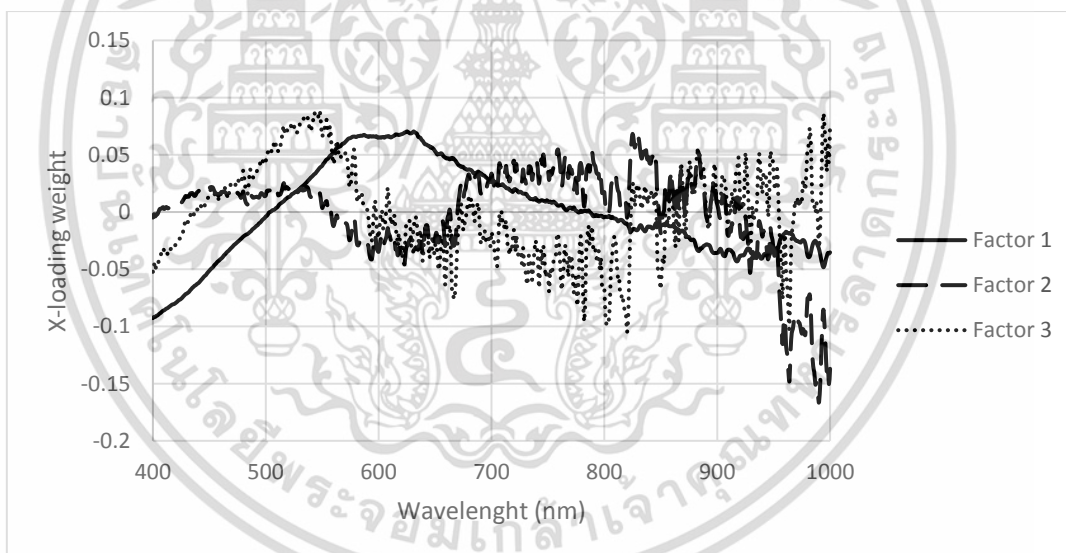


รูปที่ ข.14 X-loading plot แบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

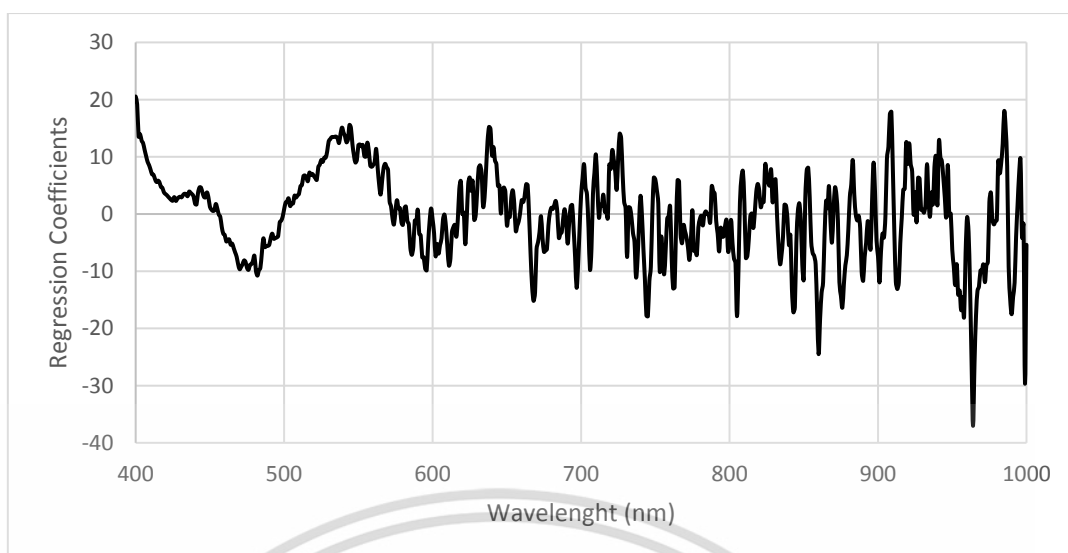


รูปที่ ข.15 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น

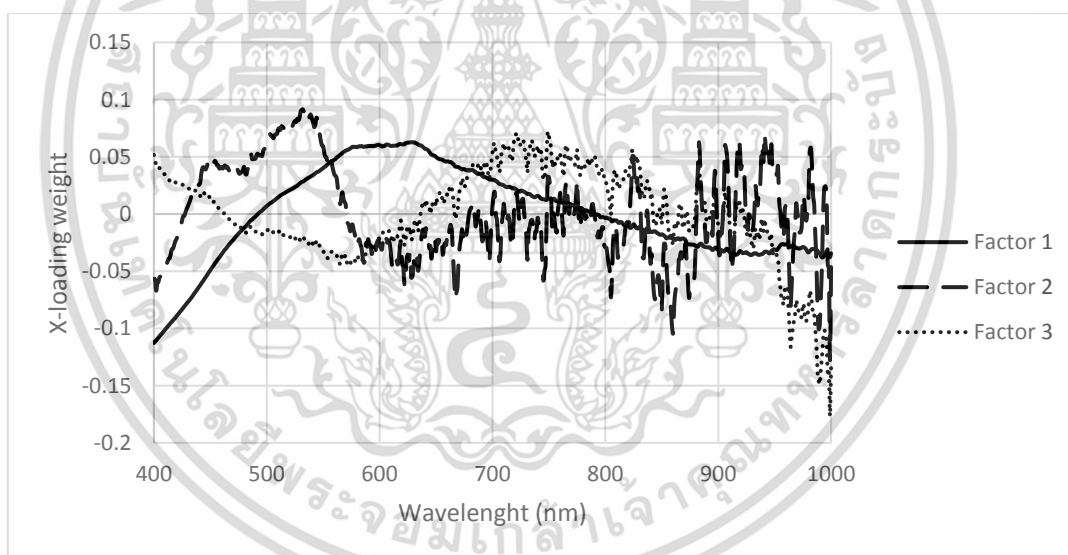


รูปที่ ข.16 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

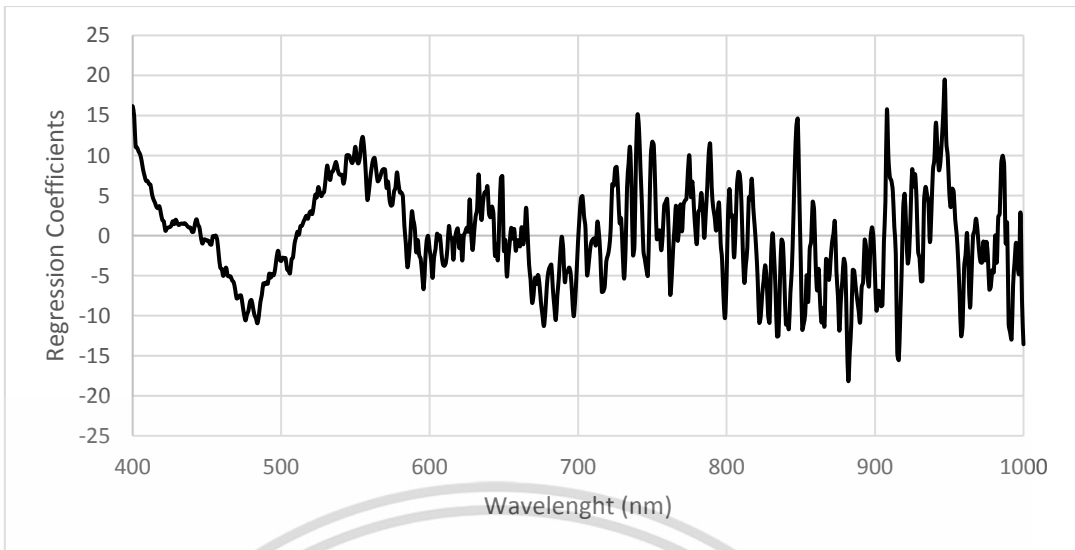


รูปที่ ข.17 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

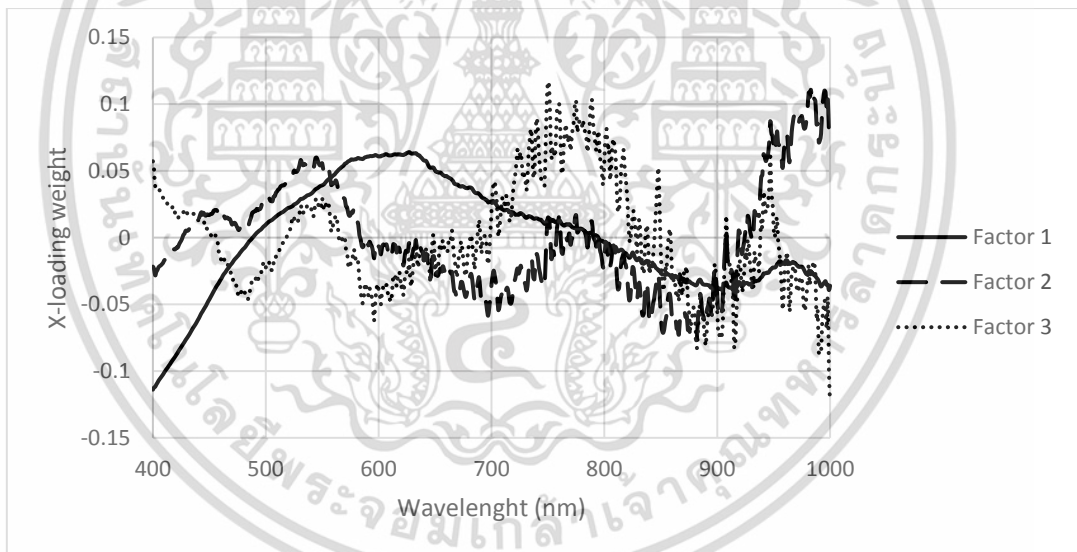


รูปที่ ข.18 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

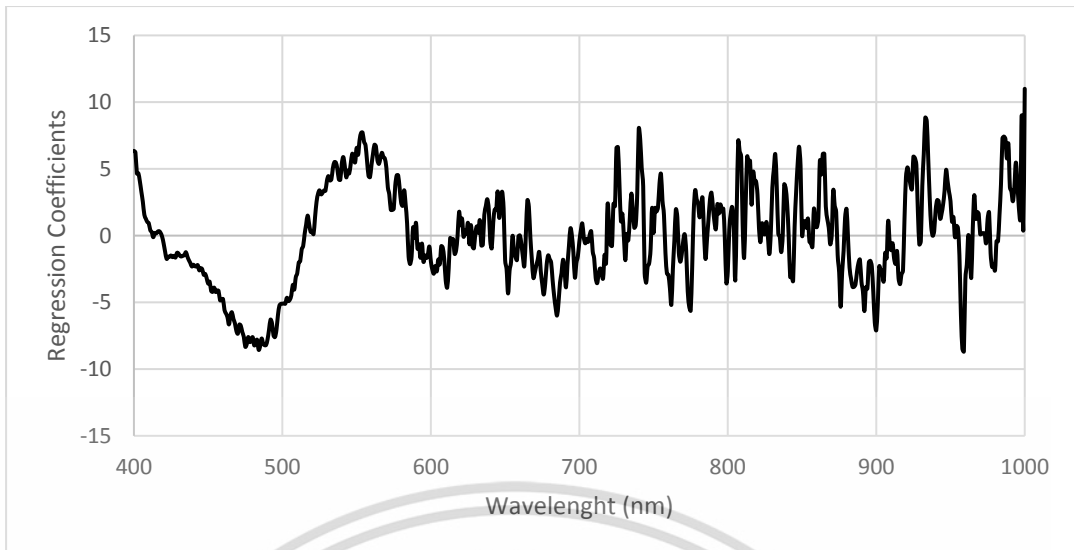


รูปที่ ข.19 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

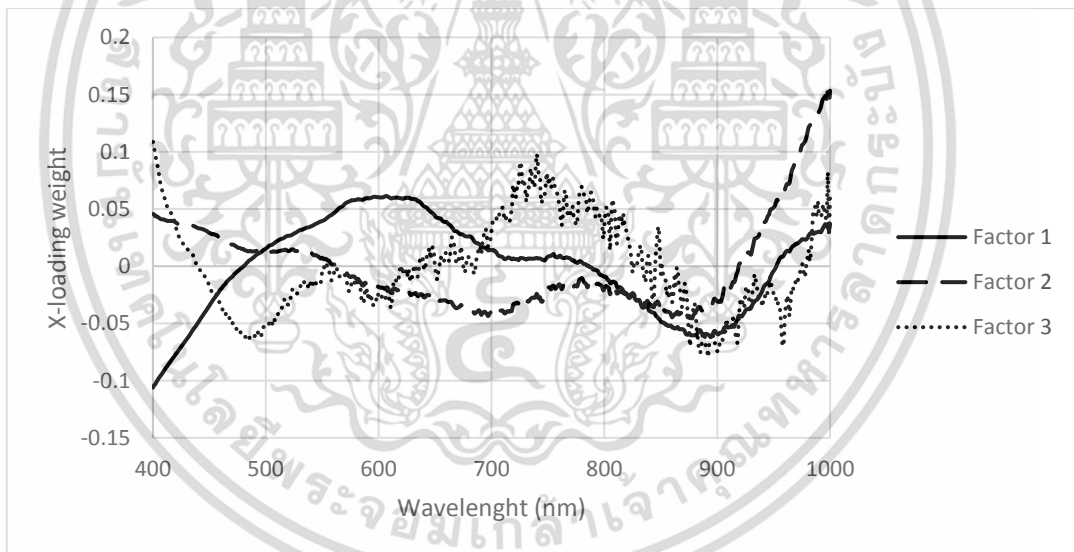


รูปที่ ข.20 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

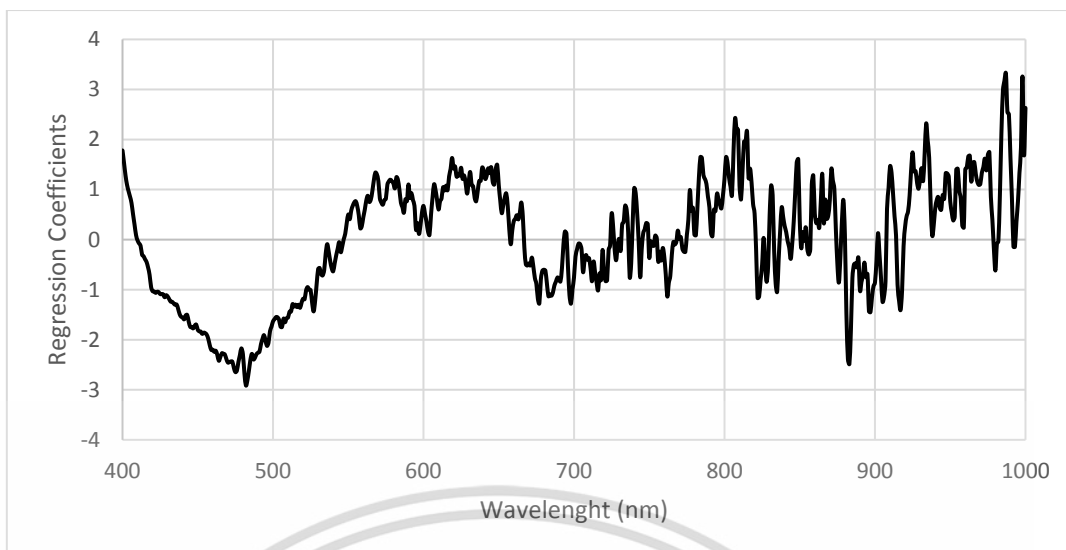


รูปที่ ข.21 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

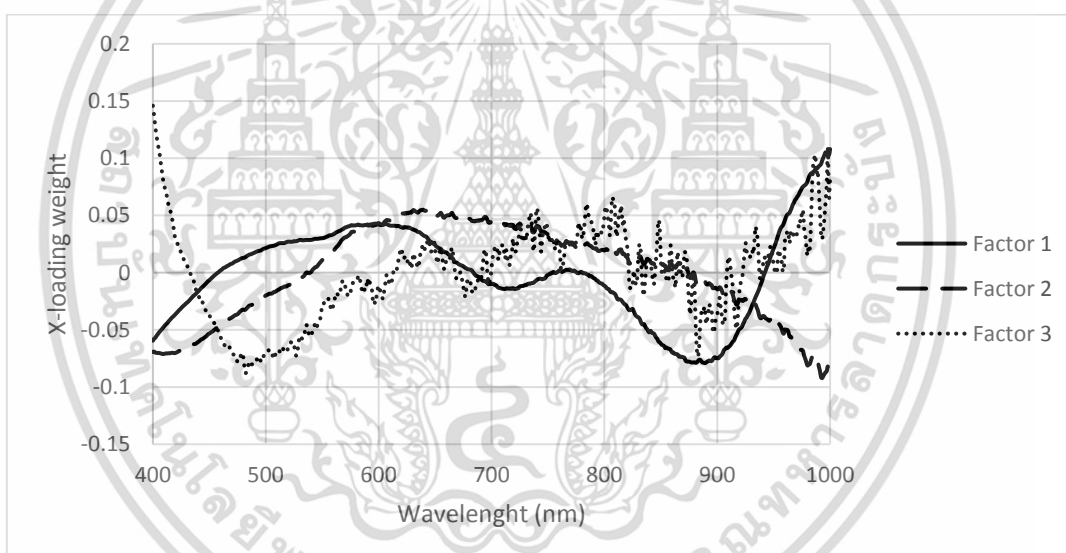


รูปที่ ข.22 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

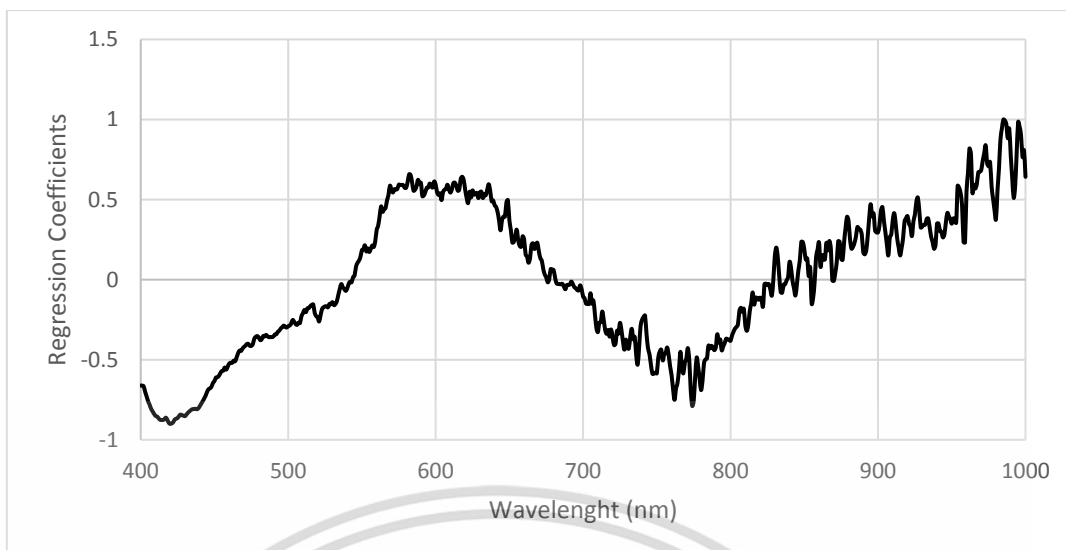


รูปที่ ข.23 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

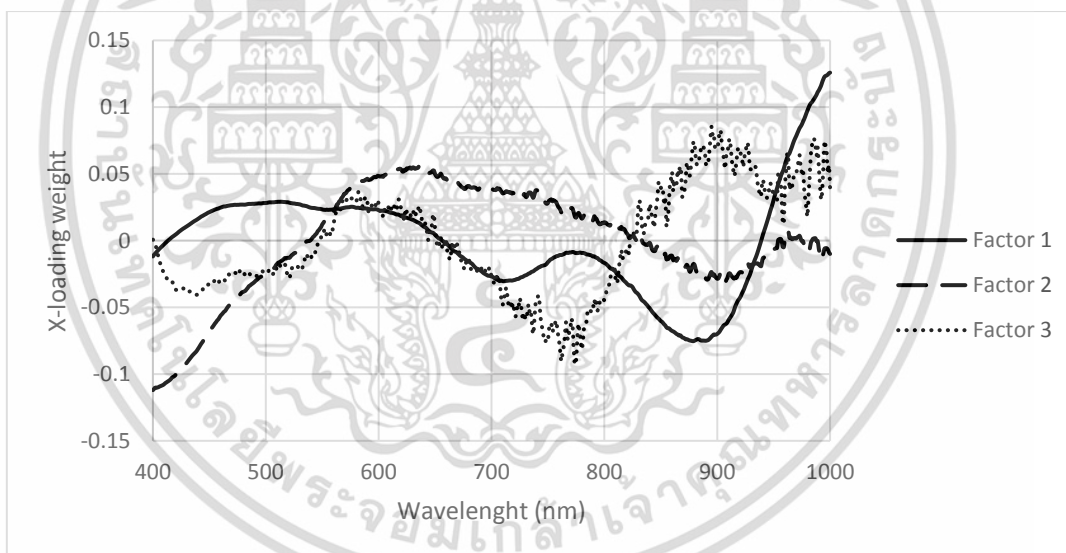


รูปที่ ข.24 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

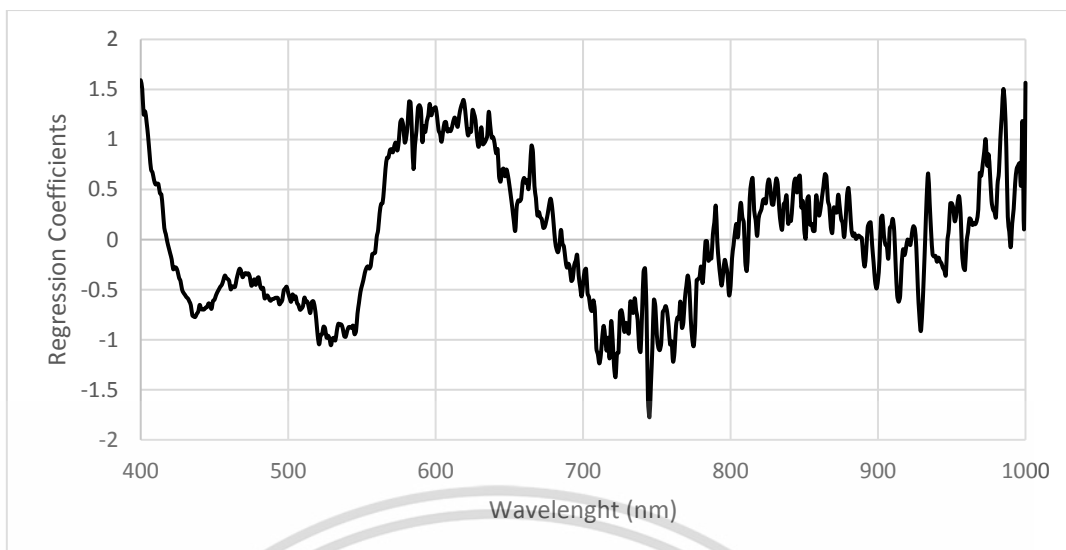


รูปที่ ข.25 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

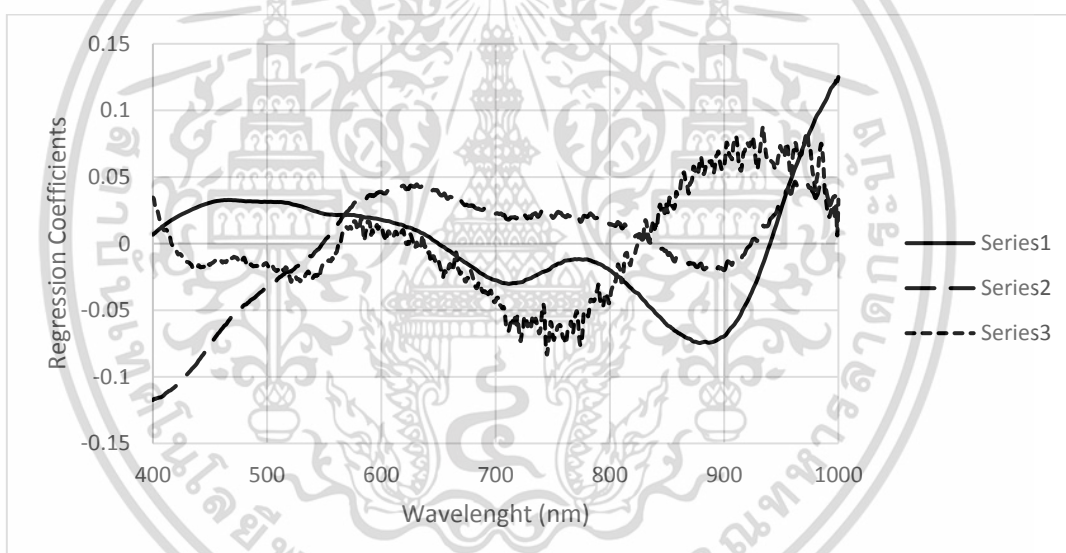


รูปที่ ข.26 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

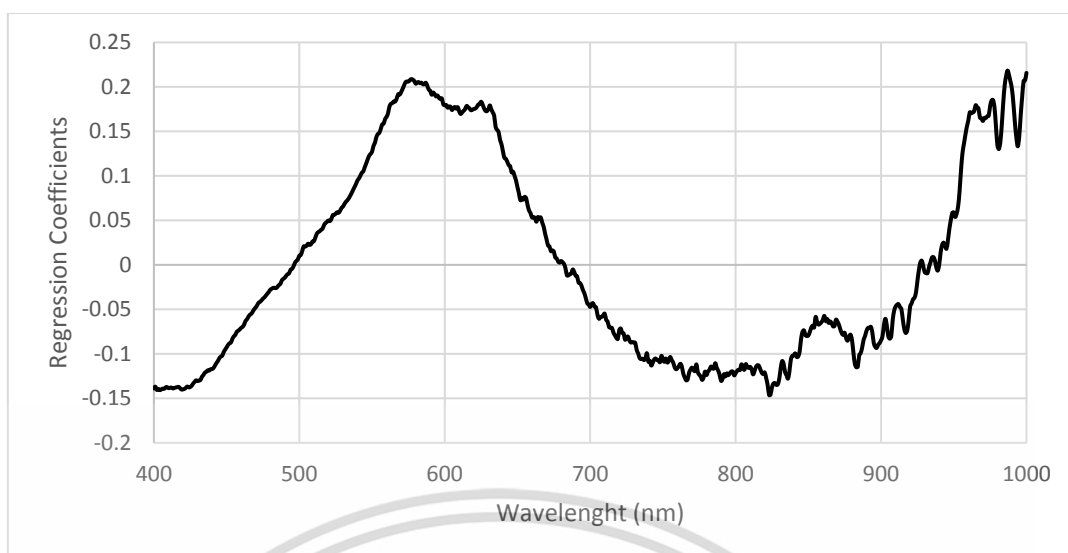


รูปที่ ข.27 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

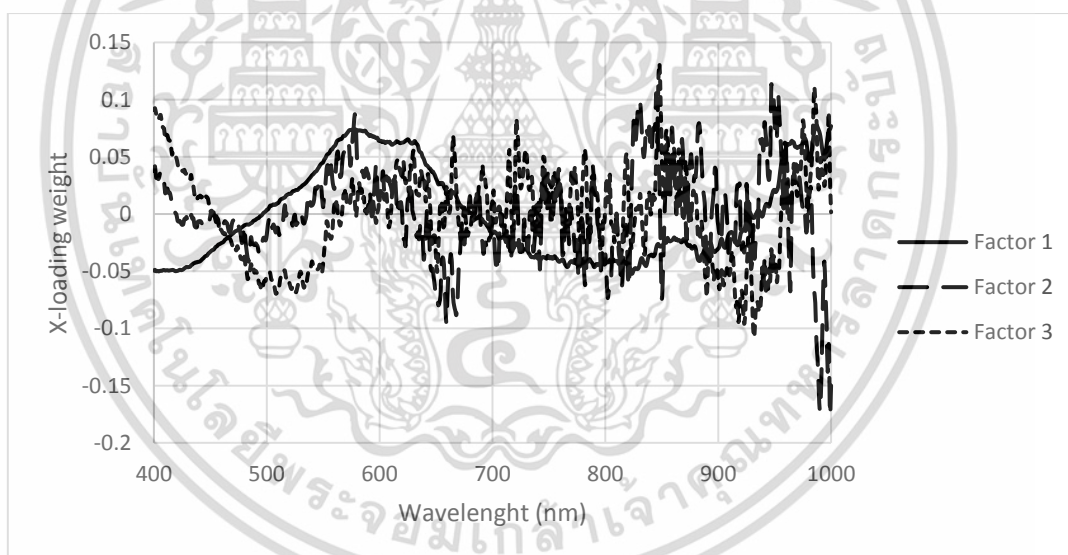


รูปที่ ข.28 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

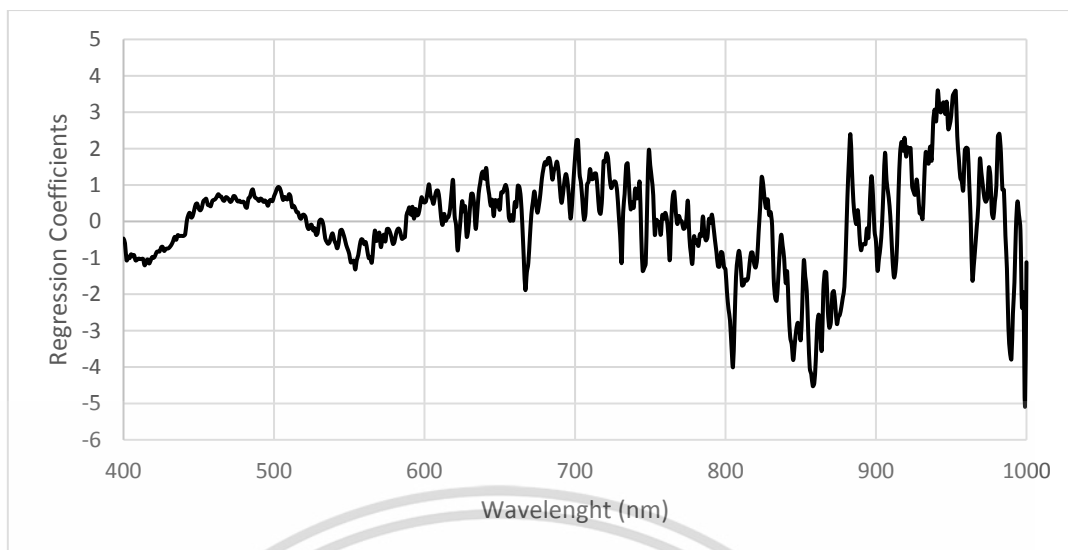


รูปที่ ข.29 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น

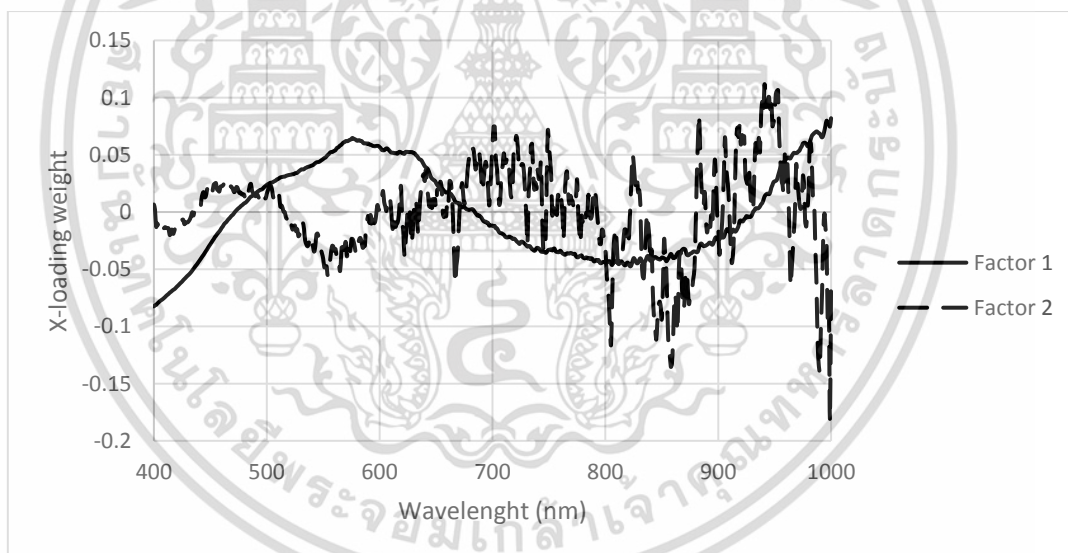


รูปที่ ข.30 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

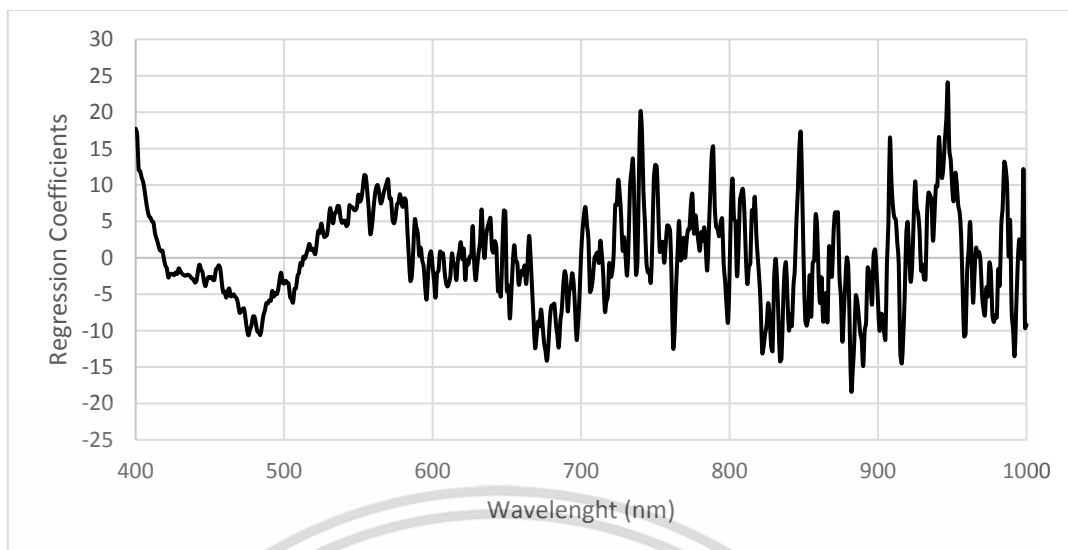


รูปที่ ข.31 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

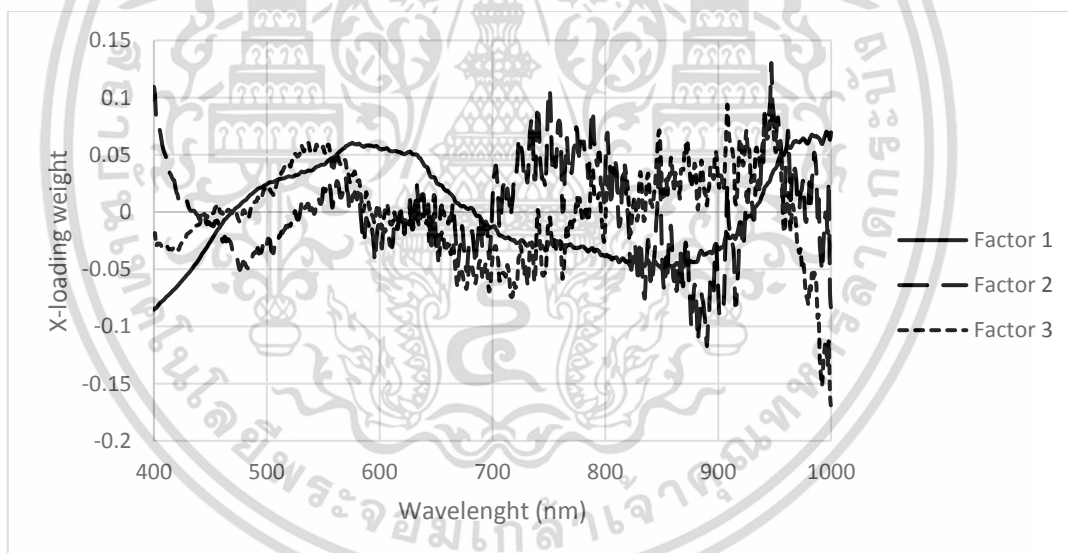


รูปที่ ข.32 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

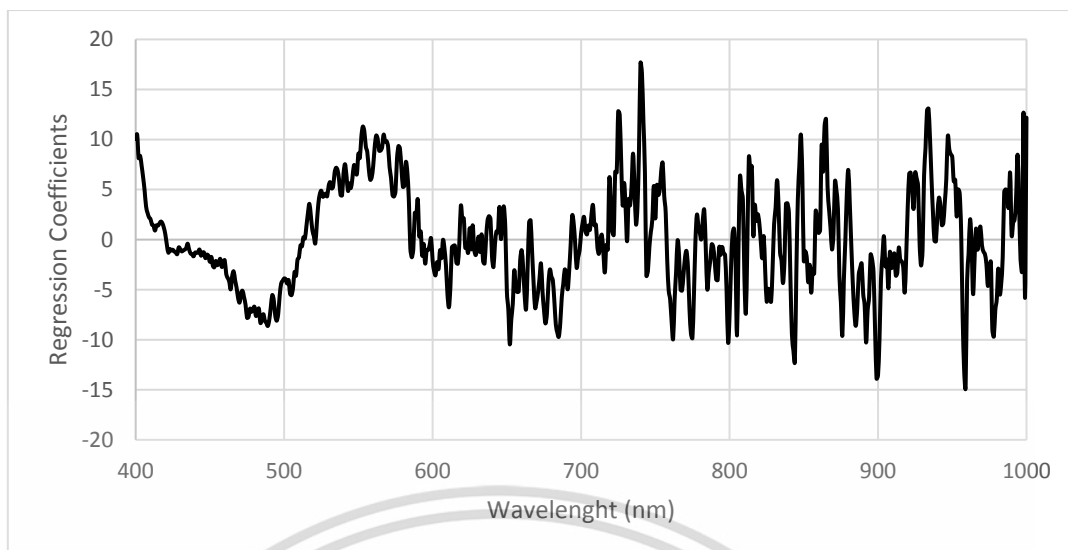


รูปที่ ข.33 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

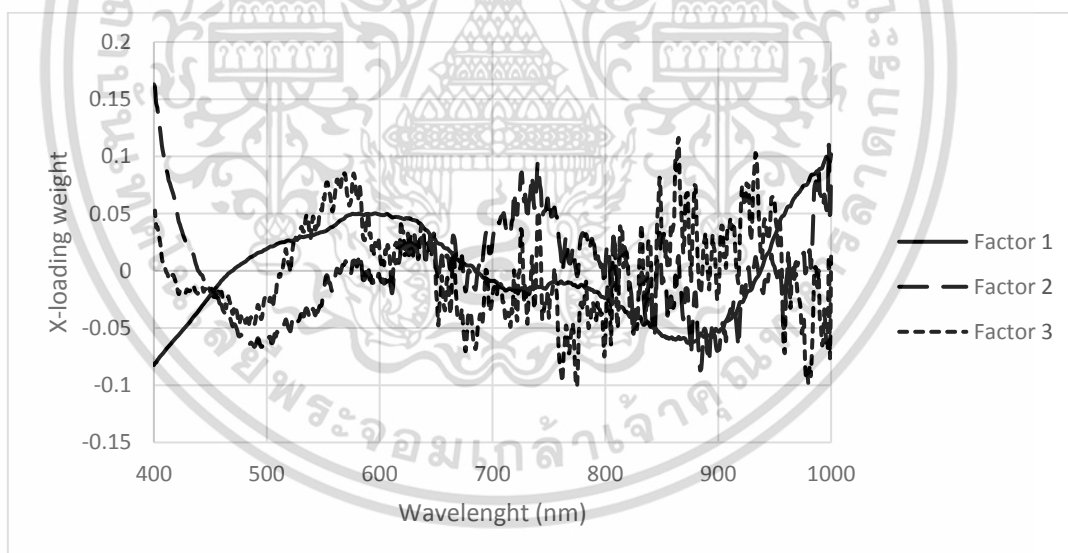


รูปที่ ข.34 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

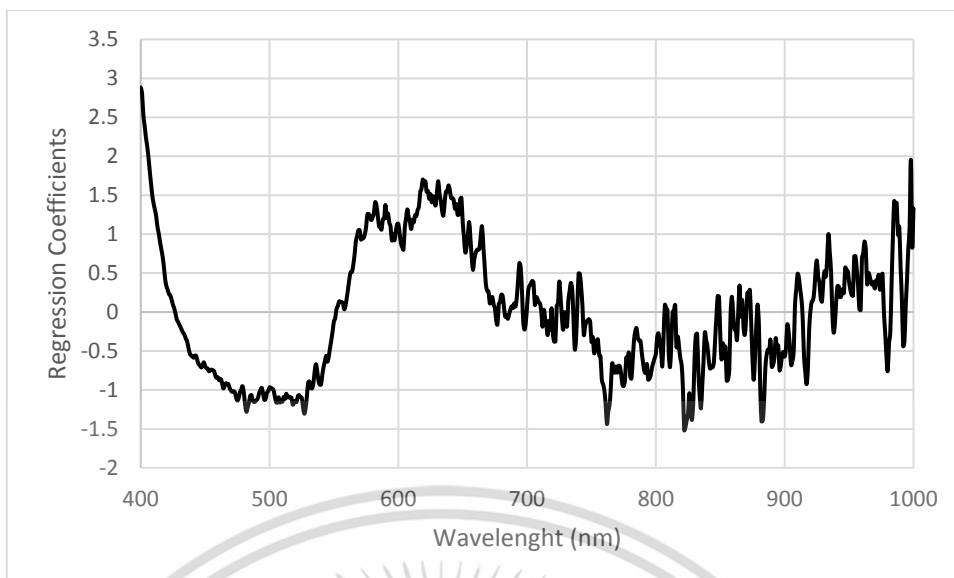


รูปที่ ข.35 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

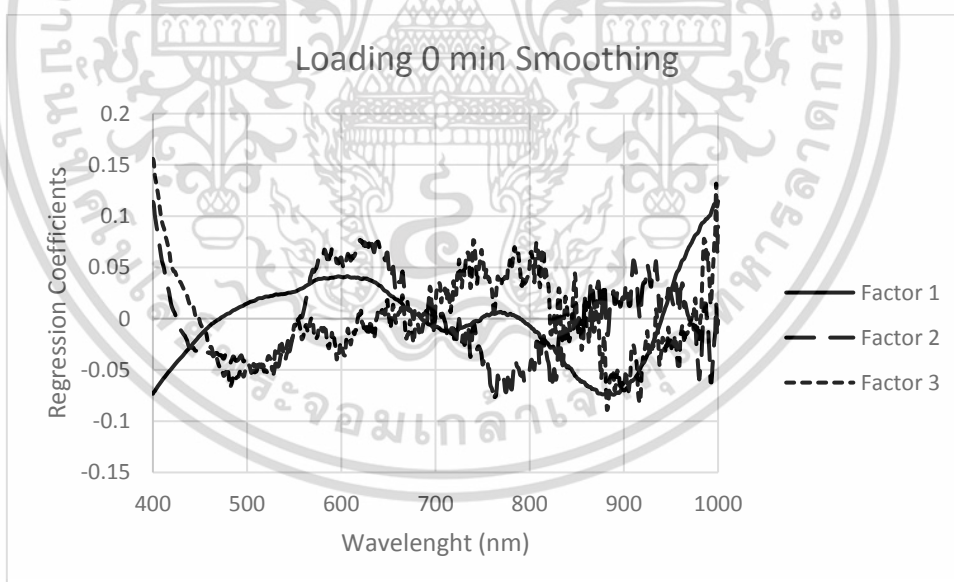


รูปที่ ข.36 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

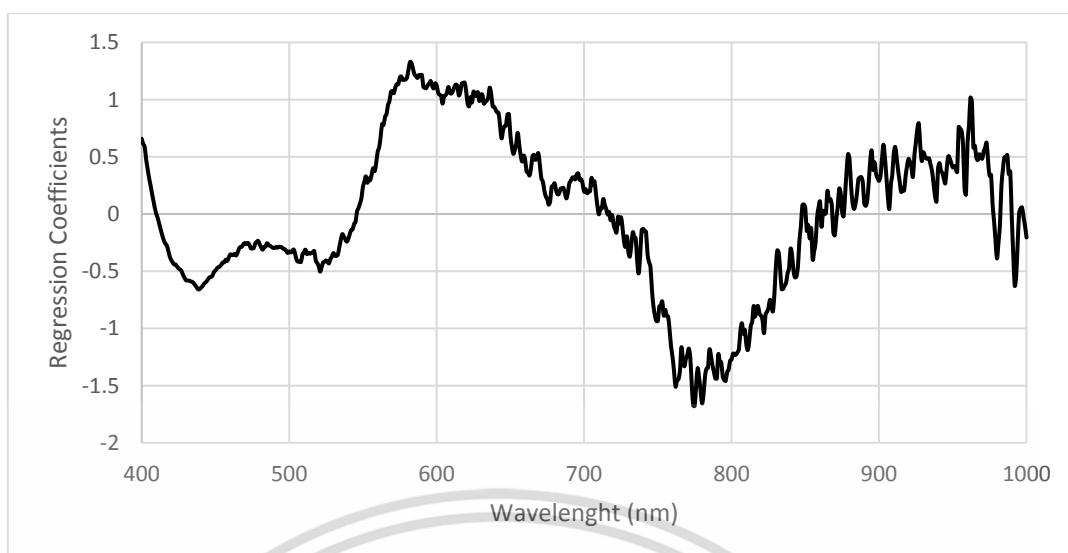


รูปที่ ข.37 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

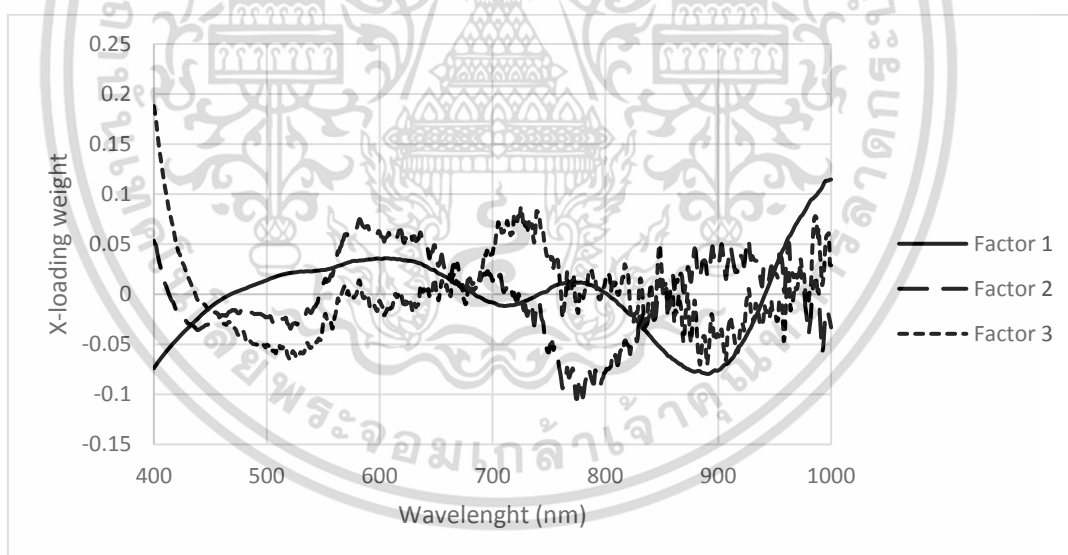


รูปที่ ข.38 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

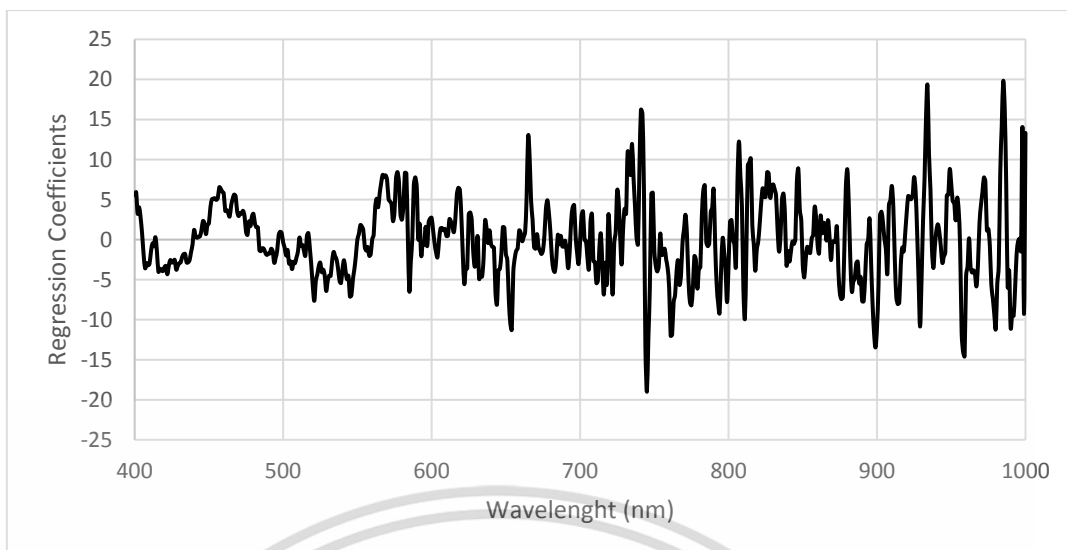


รูปที่ ข.39 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

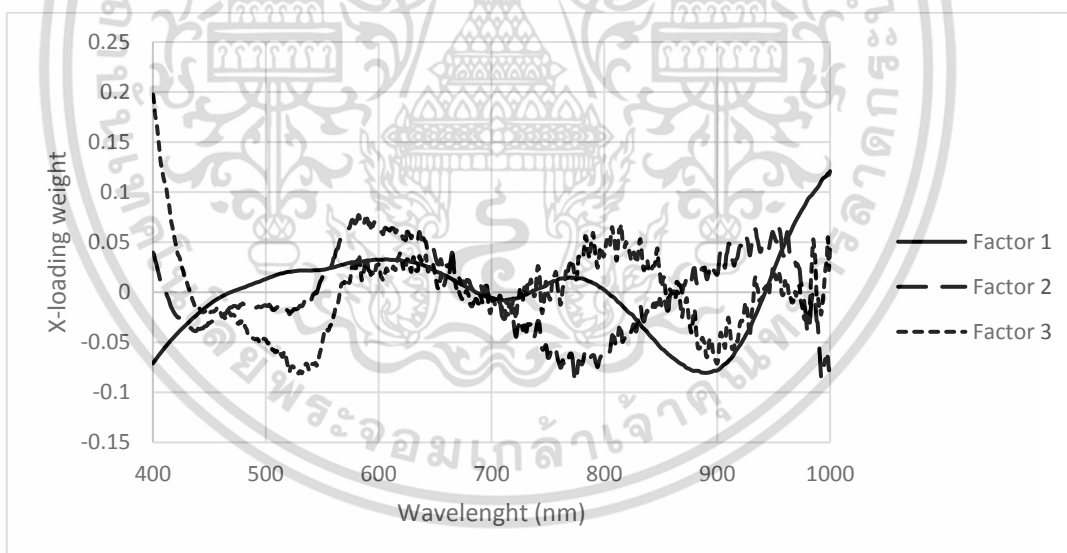


รูปที่ ข.40 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.41 Regression Coefficients plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

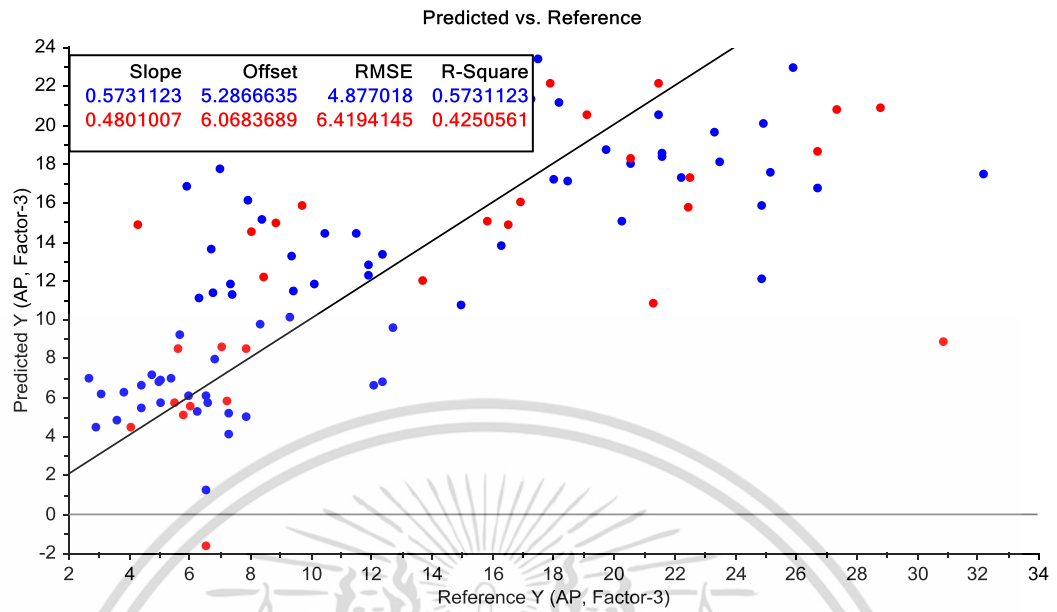


รูปที่ ข.42 X-loading plot แบบจำลอง Spectrum จัดการด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

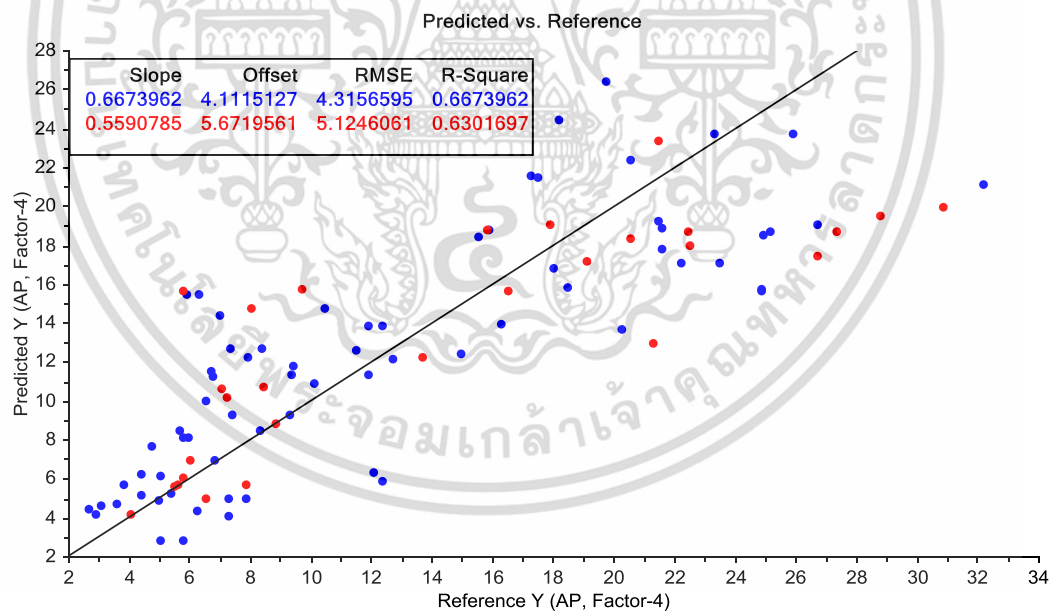
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

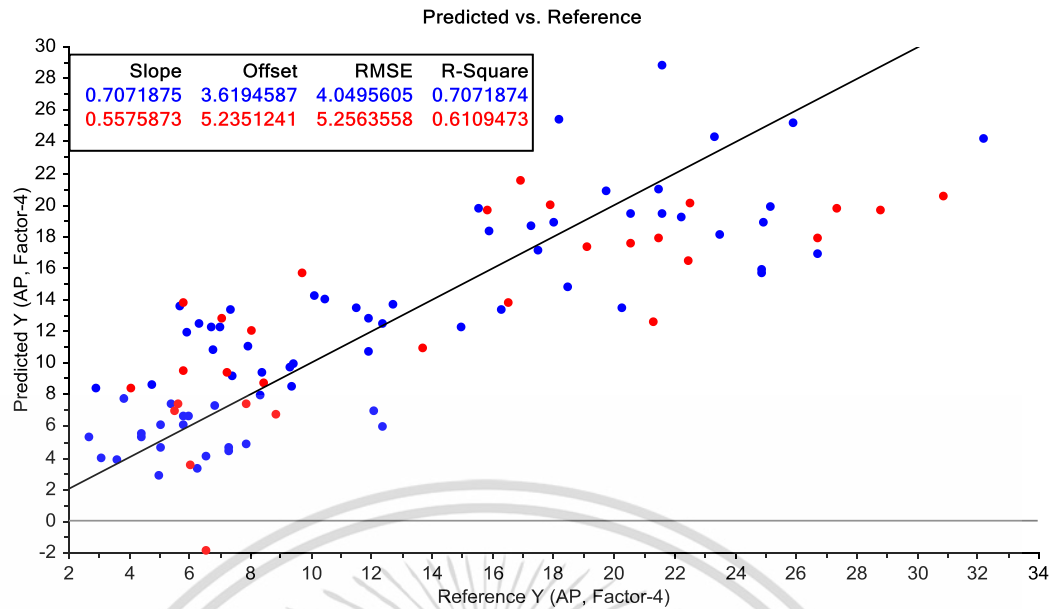


รูปที่ ค.1 Scatter plot ของแบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาเริ่มต้น

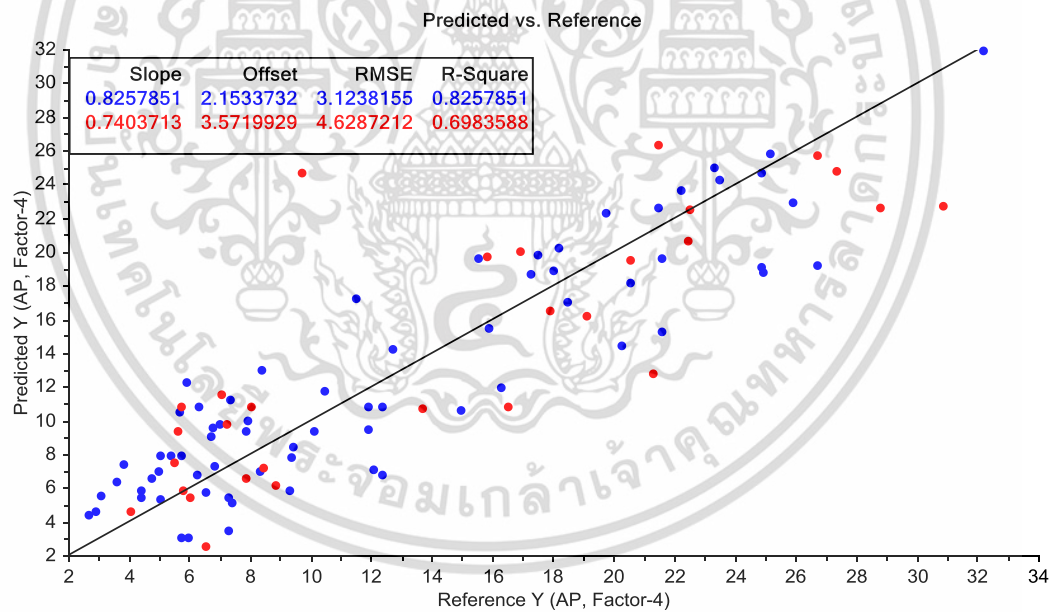


รูปที่ ค.2 Scatter plot ของแบบจำลอง Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

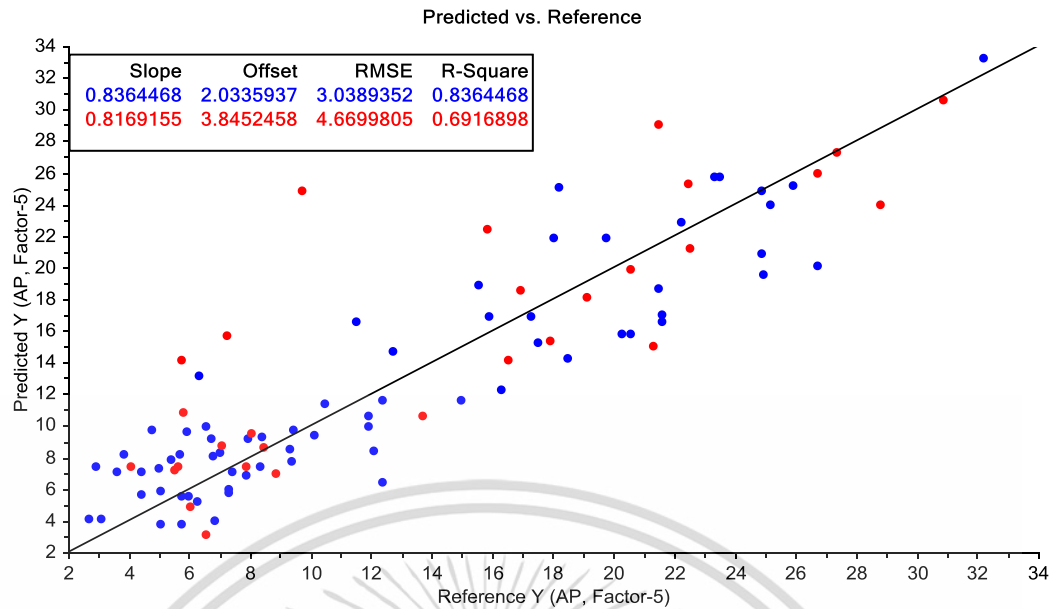


รูปที่ ค.3 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

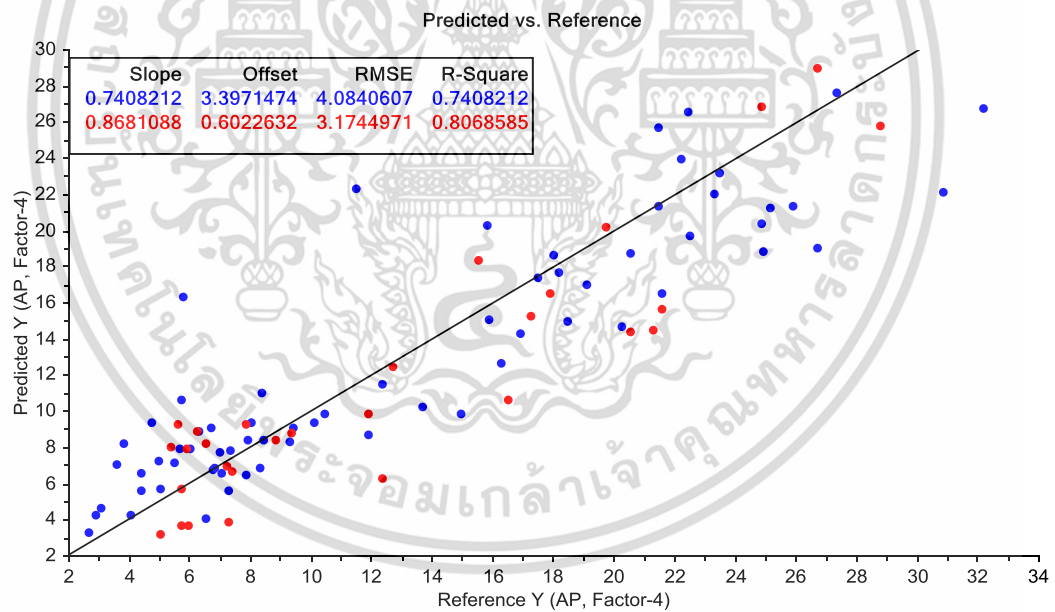


รูปที่ ค.4 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

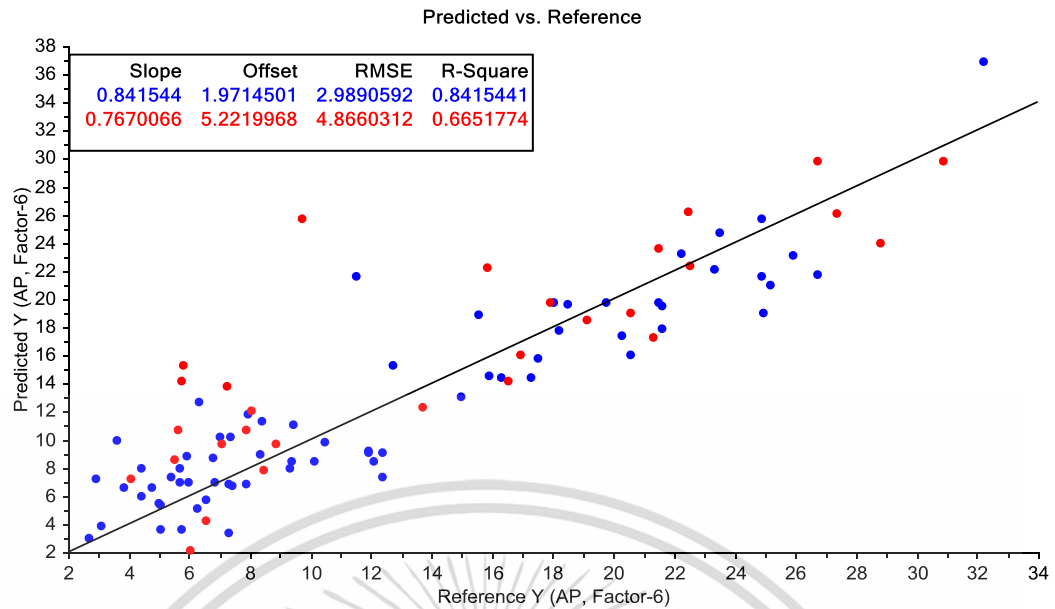


รูปที่ ค.5 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

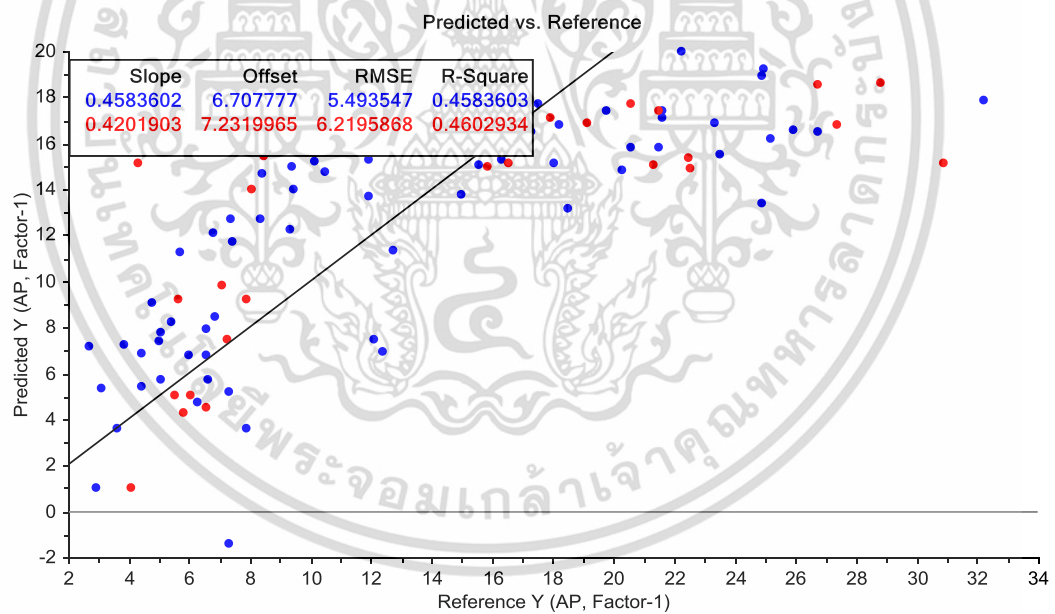


รูปที่ ค.6 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

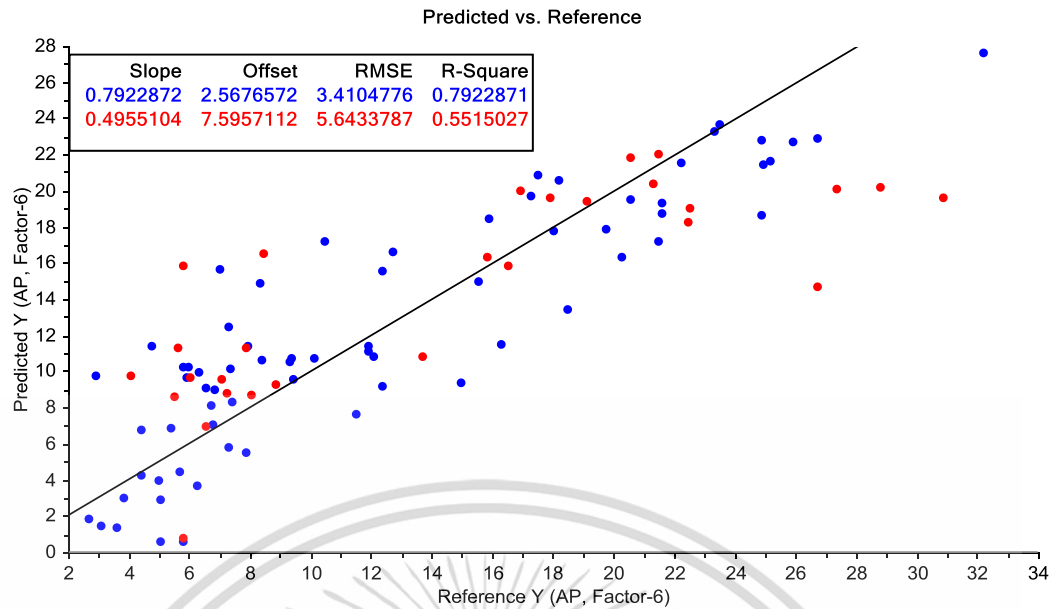


รูปที่ ค.7 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Raw Spectrum ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

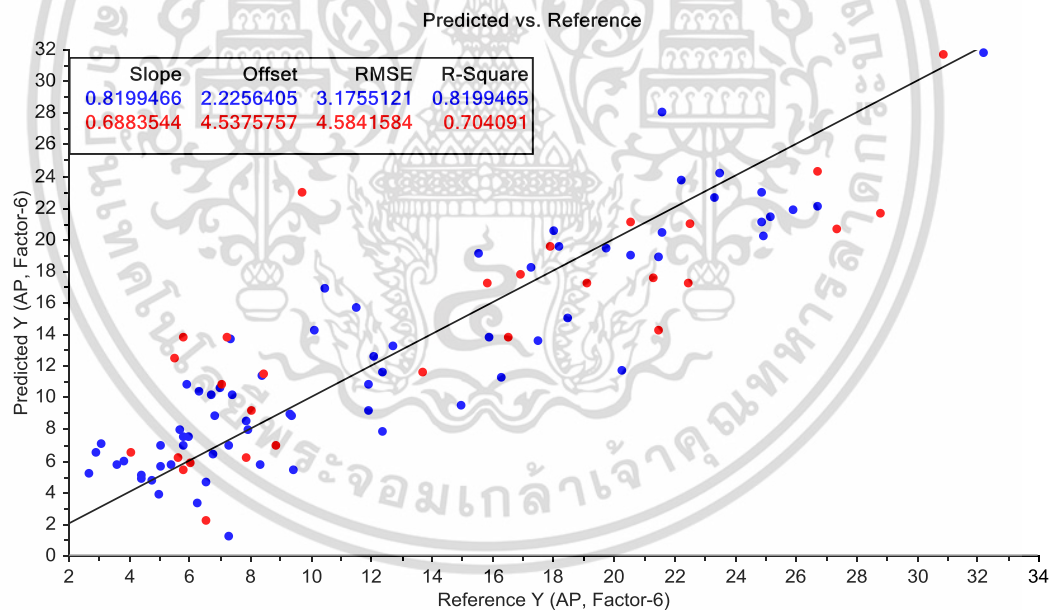


รูปที่ ค.8 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

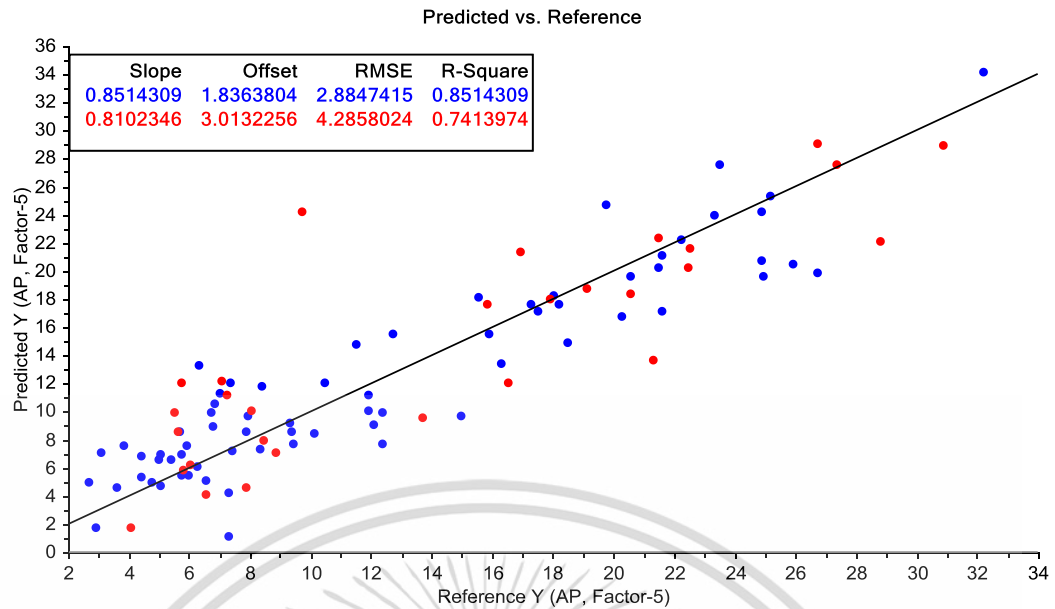


รูปที่ ค.9 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

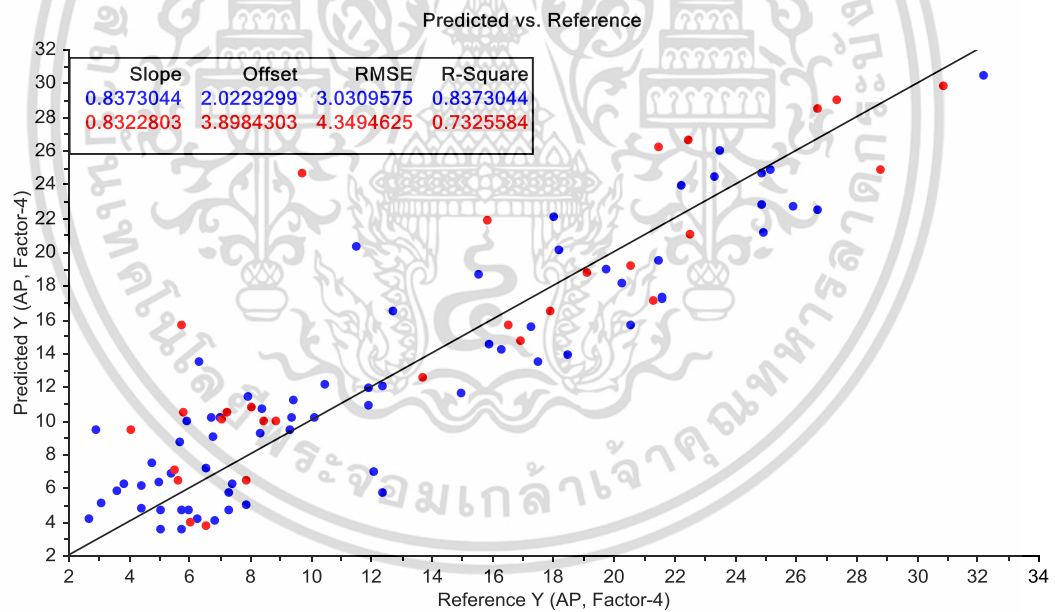


รูปที่ ค.10 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

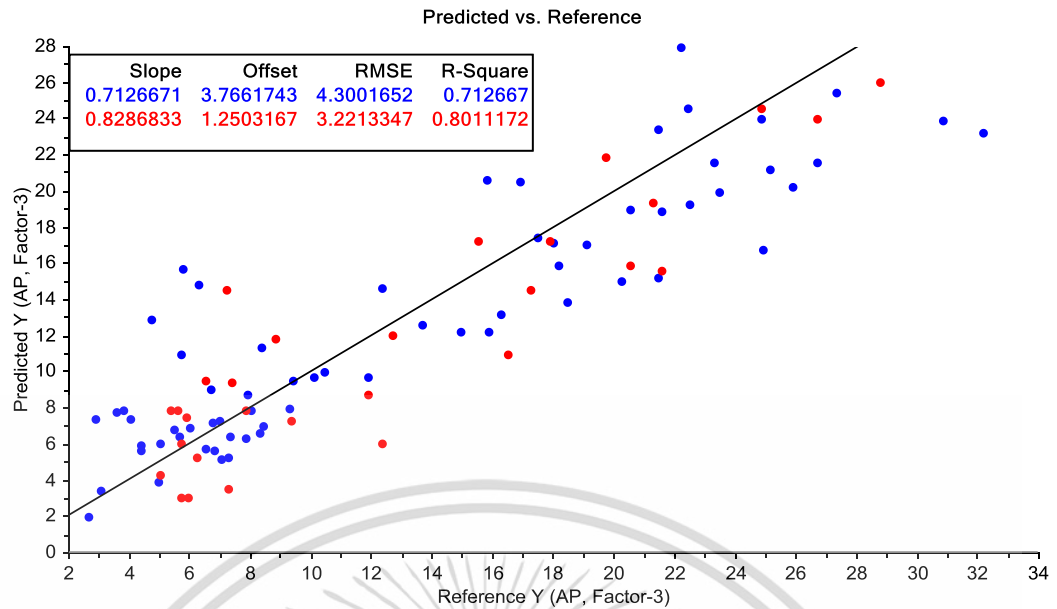


รูปที่ ค.11 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

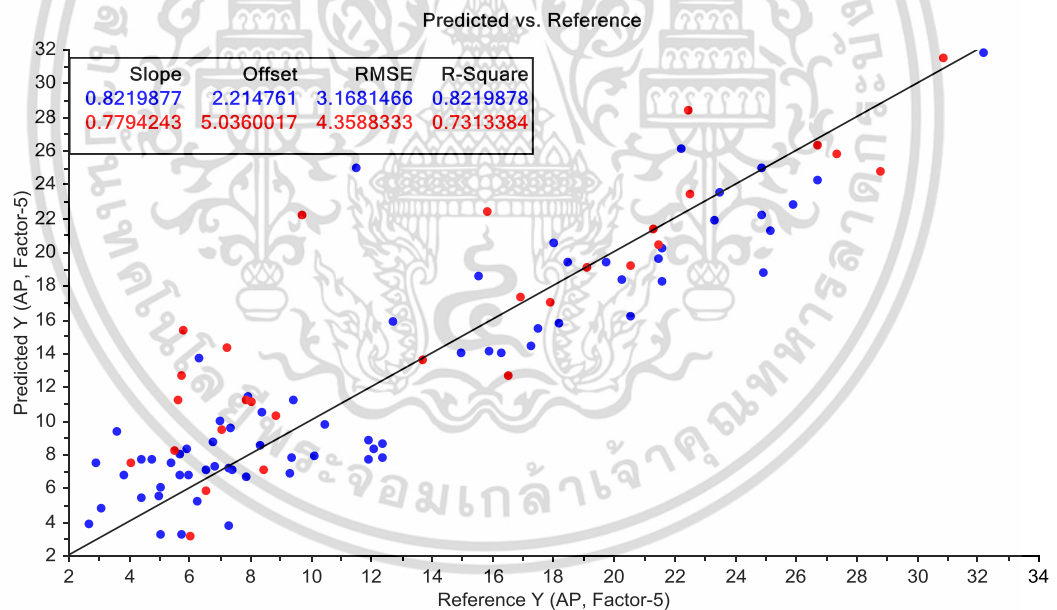


รูปที่ ค.12 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

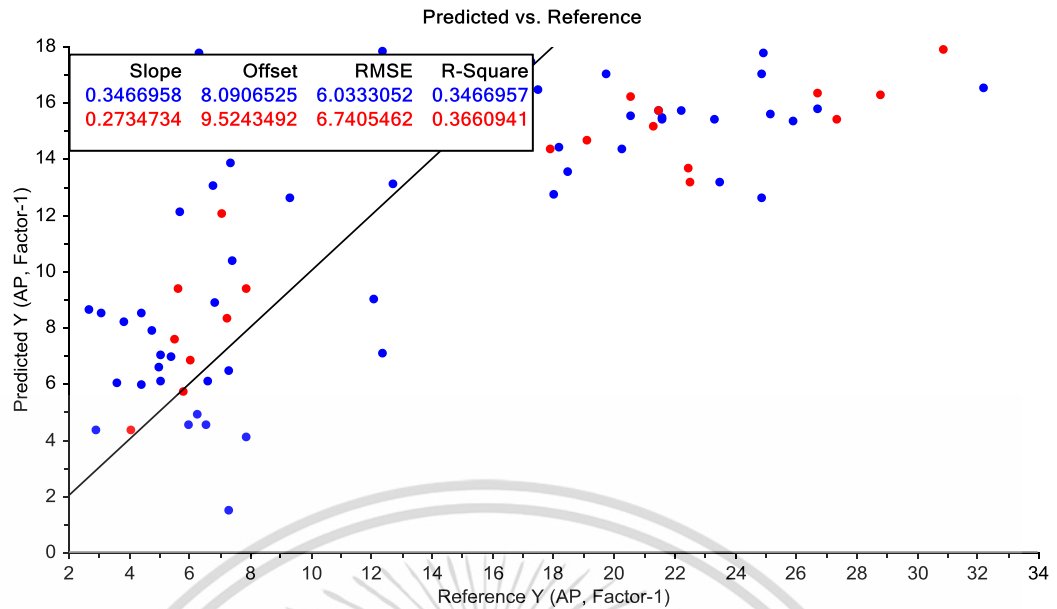


รูปที่ ค.13 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

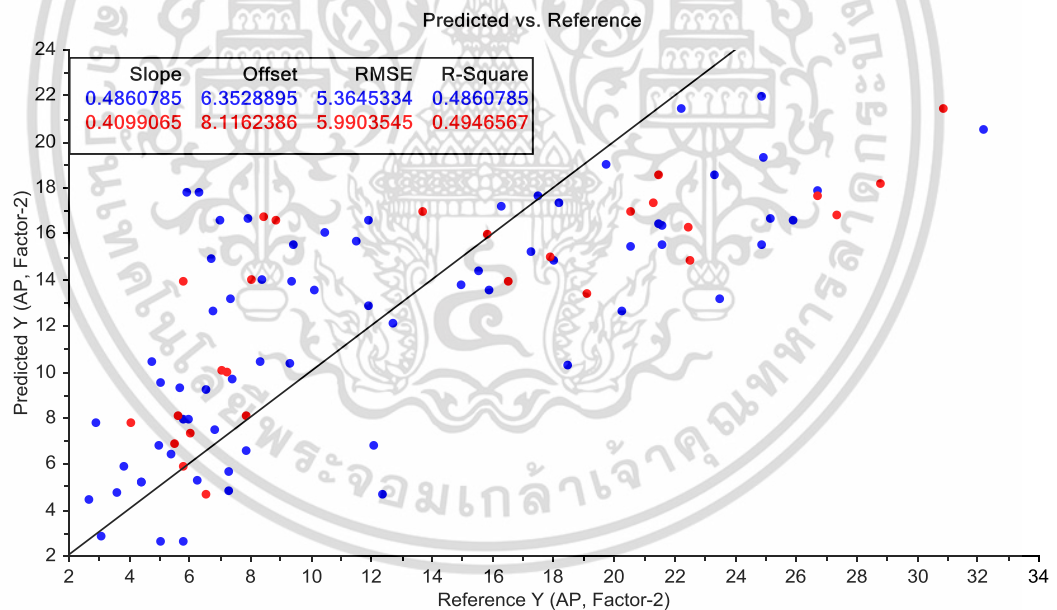


รูปที่ ค.14 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

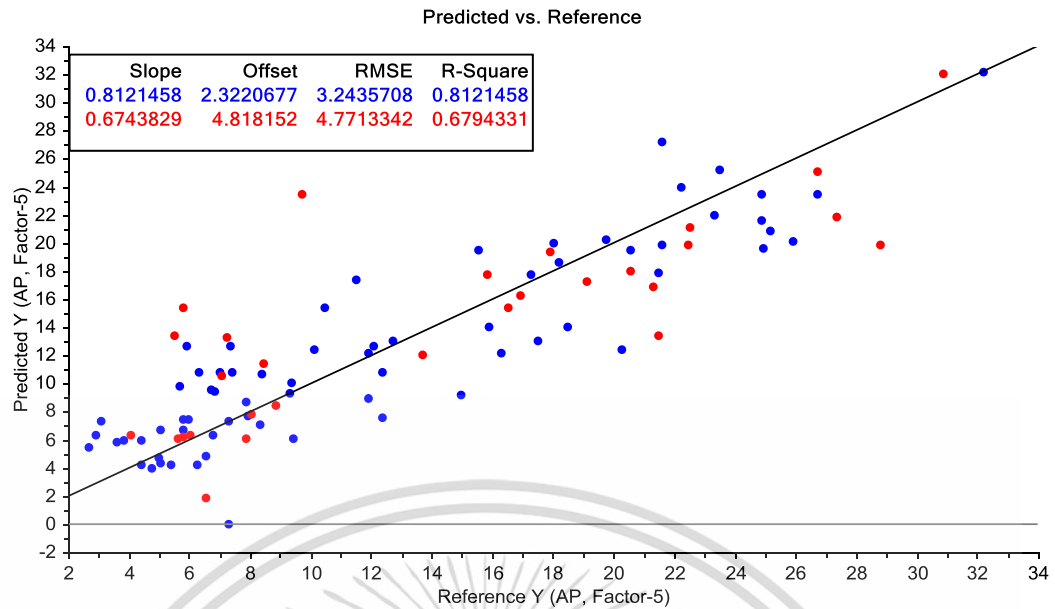


รูปที่ ค.15 Scatter plot ของแบบจำลองที่ผ่านการ Smooth+SNV+Detrend ที่เวลาเริ่มต้น

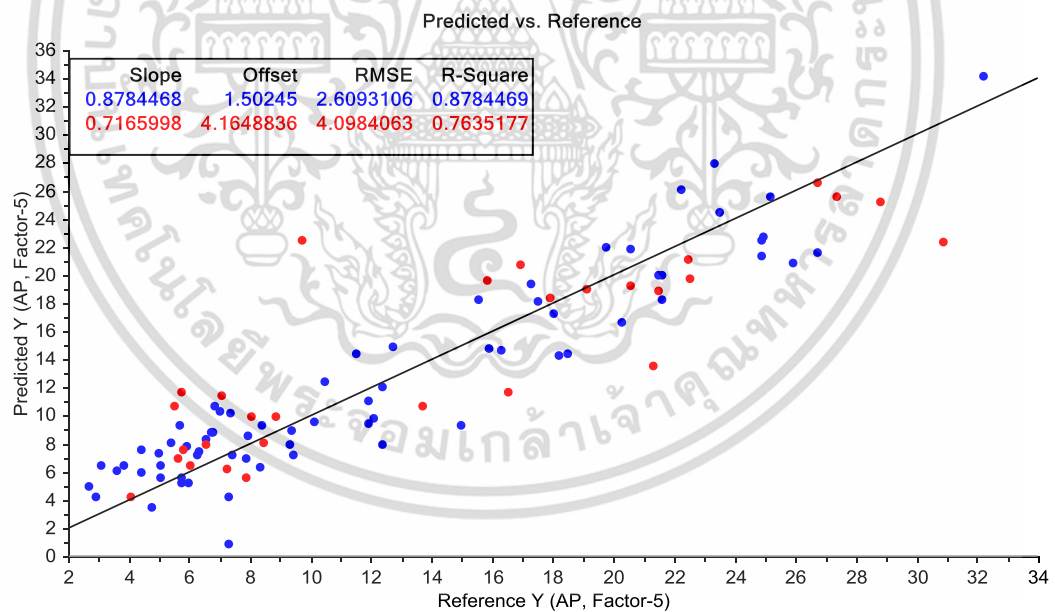


รูปที่ ค.16 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

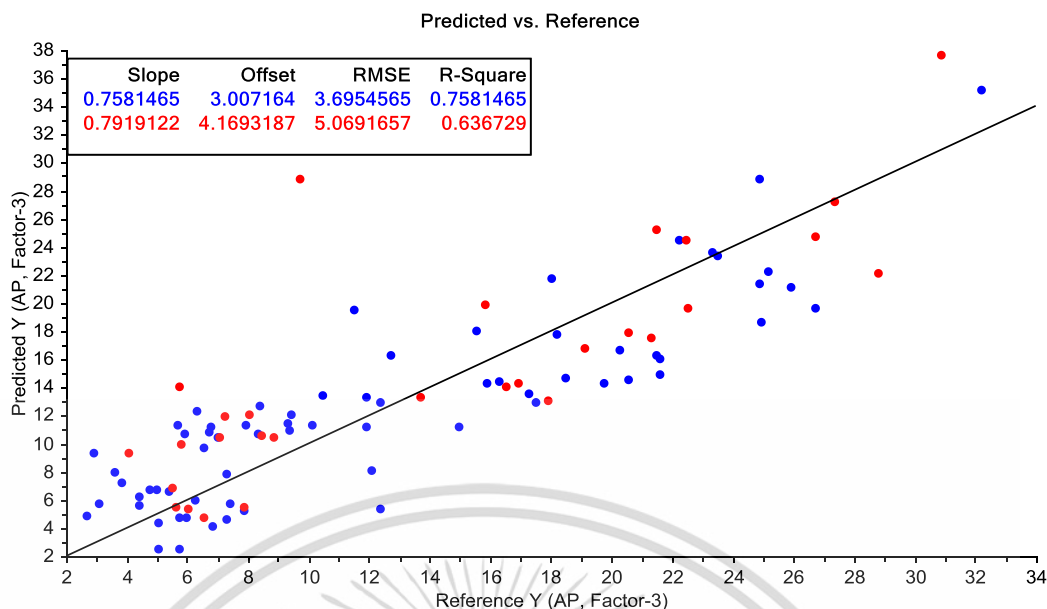


รูปที่ ค.17 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend  
ที่เวลาผ่านไป 10 นาที

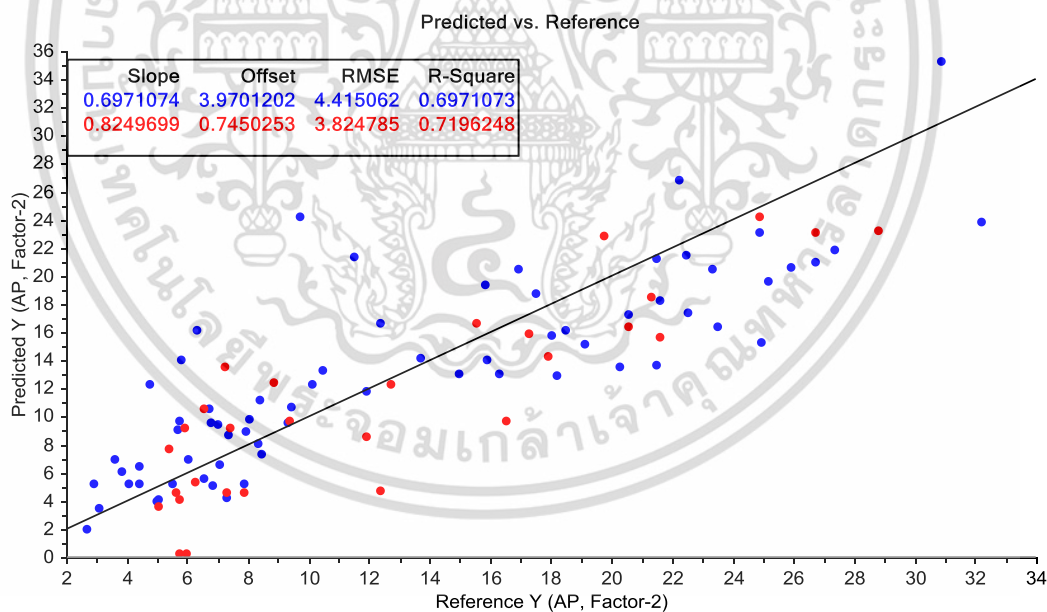


รูปที่ ค.18 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend  
ที่เวลาผ่านไป 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

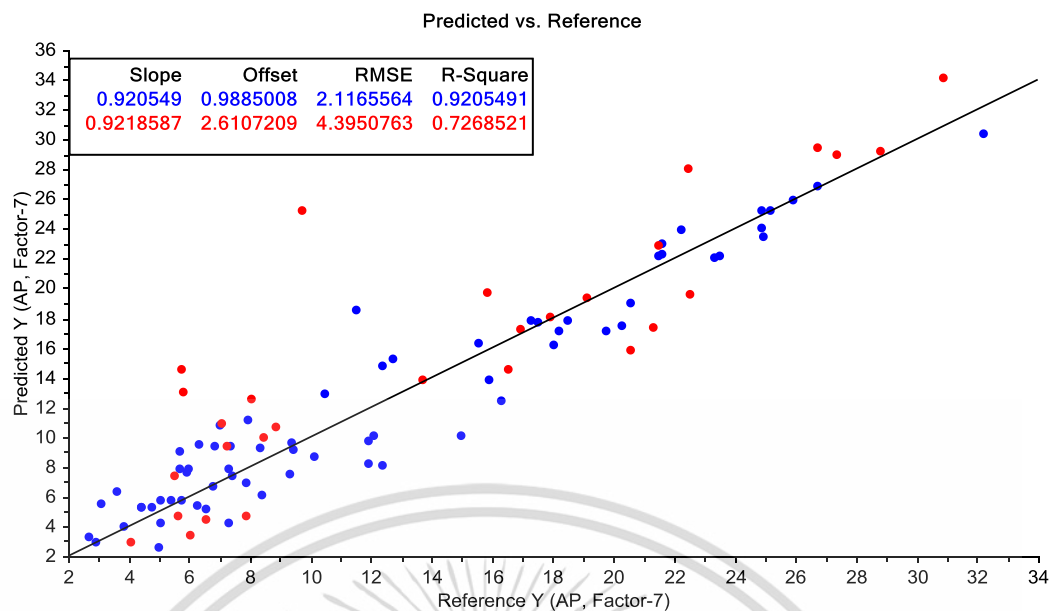


รูปที่ ค.19 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend  
ที่เวลาผ่านไป 20 นาที



รูปที่ ค.20 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend  
ที่เวลาผ่านไป 25 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค.21 Scatter plot ของแบบจำลองที่จัดการ Spectrum ด้วย SNV+Detrend ที่เวลาผ่านไป 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# TSAE 2017

การประชุมวิชาการ  
สมาคมวิศวกรรมเกษตรแห่งประเทศไทย  
ระดับชาติ ครั้งที่ 18 และระดับนานาชาติ ครั้งที่ 10  
ประจำปี 2560  
The 18<sup>th</sup> TSAE National Conference and  
The 10<sup>th</sup> TSAE International Conference  
(TSAE 2017)

ณ ฮัมแพค เมืองทองธานี  
กรุงเทพมหานคร  
7-9 กันยายน 2560  
จัดโดย สมาคมวิศวกรรมเกษตรแห่งประเทศไทย  
ร่วมกับ กรมส่งเสริมการเกษตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



TPT006	อิทธิพลของพารามิเตอร์ในการดำเนินการของเครื่องอบแห้งกระแสนที่มีต่อ การลดความชื้น การ สิ้นเปลืองพลังงานและคุณภาพข้าวหนึ่ง.....	309
TPT007	การจำลองการอบแห้งข้าวเปลือกหนึ่งในเครื่องอบแห้งแบบกระแสนด้วยวิธี พลศาสตร์ของไหลเชิง คำนวณร่วมกับวิธีเอลิเมนต์ไม่ต่อเนื่อง.....	317
TPT008	การศึกษาหัววัดเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งในยางก้อนถ้วยโดยค่าทางไฟฟ้า.....	323
TPT010	การพัฒนาเครื่องวัดปริมาณของแข็งที่ละลายได้และปริมาณกรดของเนื้อสับปะรดด้วยเทคนิค เชิงแสง.....	326
TPT011	การประยุกต์ใช้โปรแกรมเมเบิลโลจิกคอนโทรลเลอร์ (PLC) สำหรับ เครื่องตรวจสอบความผิดปกติ ของนม ยู.เอช.ที.บรรจุกล่อง.....	331
TSW001	การศึกษาความเหมาะสมของการขยายเขตการส่งน้ำ : กรณีศึกษาโครงการสูบน้ำด้วยไฟฟ้า บ้านแจมบอง อำเภอเวียงแก่น จังหวัดเชียงราย.....	336
TSW002	ทดสอบและพัฒนาระบบให้น้ำแบบหยดสำหรับไร้อ้อยนอกเขตชลประทานในภาคตะวันออกเฉียง เหนือ.....	340
TSW003	การศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณภาพน้ำของแม่น้ำท่าจีนตอนล่างในฤดูแล้งเพื่อการเกษตร.....	346
TSW004	การประเมินผลเครื่องเติมอากาศใต้ผิวน้ำแบบเวนจอร์สำหรับบำบัดน้ำเสีย.....	350
TSW007	การวัดและวิเคราะห์ปริมาณธาตุอาหารในดินโดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	356
TSW008	การปรับปรุง DEM ตามลำดับศักยภาพทางน้ำเพื่อประเมินน้ำท่าด้วยแบบจำลอง SWAT ในพื้นที่ ลุ่มน้ำสะแกกรัง.....	362



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



TSW007

### การวัดและวิเคราะห์ปริมาณธาตุอาหารในดินโดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ธราธิป นวมายกุล<sup>1\*</sup>, สุกัญญา แยมประชา<sup>2</sup> และ วสุ อุดมเพทายกุล<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, เขตลาดกระบัง, กรุงเทพฯ

<sup>2</sup>หลักสูตรปริญญา คณะเทคโนโลยีการเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, เขตลาดกระบัง, กรุงเทพฯ

ผู้เขียนติดต่อ: ธราธิป นวมายกุล E-mail: tharathip31506@hotmail.com

#### บทคัดย่อ

ในการให้ปุ๋ยอย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องทราบปริมาณธาตุอาหารที่มีอยู่ในดิน แต่วิธีการตรวจสอบมีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและกระบวนการทางเคมีหลายขั้นตอน อีกทั้งมีค่าใช้จ่ายที่สูง โดยแต่ละธาตุที่ต้องการทดสอบก็จะมีวิธีการที่แตกต่างกันออกไป ทำให้เกษตรกรไม่นิยมที่จะตรวจสอบธาตุอาหารในดิน จึงควรมีการพัฒนาวิธีการที่เพิ่มความสะดวกในการวัดธาตุอาหารในดินขึ้น โดยเทคนิค Near-infrared spectroscopy เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถใช้ในการตรวจสอบธาตุอาหารของดินได้หลายอย่างได้ในเวลาเดียวกันอย่างรวดเร็ว

งานวิจัยนี้ใช้ FT-NIR Spectrometer ในการวัดสเปกตรัมการดูดซับคลื่นแสงในช่วงเลขคลื่น 12,500 ถึง 4,000  $\text{cm}^{-1}$  (ความยาวคลื่น 800 ถึง 2,500 nm) ของตัวอย่างดินร่วนปนทราย (ชุดดินชุมพวง) จำนวน 72 ตัวอย่าง และสร้างแบบจำลองด้วยเทคนิค Partial Least Squares Regression (PLSR) เพื่อทำนายปริมาณ Total Nitrogen, Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium โดยทำการเปรียบเทียบค่าทำนายกับค่าที่วัดได้จากวิธีมาตรฐานโดยการตรวจสอบแบบ Cross-Validation พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ในการทำนาย ( $R^2$ ) ของแบบจำลอง Total Nitrogen, Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium เท่ากับ 0.735, 0.425, และ 0.714 ตามลำดับ โดยมีค่าเฉลี่ยกำลังสองของความคลาดเคลื่อน (RMSECV) 0.00462%, 1.32 mg/kg และ 5.64 mg/kg ตามลำดับ แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นมีแนวโน้มที่ดีในการทำนายค่า Total Nitrogen และ Exchangeable Potassium โดยต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมโดยการใช้ตัวอย่างที่มากขึ้น รวมถึงใช้ชนิดดินที่มีความหลากหลายมากขึ้น

คำสำคัญ: ธาตุอาหารในดิน, เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

### Measurement and Analysis of Soil Nutrient Content using Near-infrared Spectroscopy Technique

Tharathip Nuamyakul<sup>1\*</sup>, Sukunya Yampracha<sup>2</sup> and Vasu Udompetaikul<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Agricultural Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.

<sup>2</sup>Program in Soil Science, Faculty of Agricultural Technology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.

Corresponding author: Tharathip Nuamyakul. E-mail: tharathip31506@hotmail.com

#### Abstract

In the effective fertilizing of agricultural fields, farmers must know the initial amount of nutrient in the soil before topping additional fertilizer to meet the plant requirements. However, soil test procedures are time-consuming and costly with tedious sample preparation and intensive chemical processes. All of this makes unattractive for farmers to monitor the soil nutrients. To achieve an efficient fertilization, a simple but effective measurement method is needed. Near-infrared spectroscopy is one technique that can be used to determine of soil nutrients rapidly. Also, multiple soil chemical components can be detected at the same time with this approach.

In this research, an FT-NIR Spectrometer was used to measure the absorption spectra (12,500 to 4,000  $\text{cm}^{-1}$  wave number or 800 to 2,500 nm wavelength) of 72 sandy loam samples (Chum Phuang series). Partial Least Squares Regression (PLSR) models were developed to predict Total Nitrogen, Available Phosphorus and Exchangeable Potassium in the soil samples. Cross-Validation comparison of the predicted and the actual (using standard methods) values was performed. Coefficients of prediction ( $R^2$ ) in Total Nitrogen, Available Phosphorus and Exchangeable Potassium models were 0.735, 0.425, and 0.714 respectively. Root Mean Square Errors of Cross Validation (RMSECV) were 0.00462%, 1.32mg/kg, and 5.64mg/kg for the respective parameters. It is evident that Total Nitrogen and Available Phosphorus can be

356

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



predicted using the developed models. However, more studies are needed to improve the predictability, e.g., more samples and more soil types to be included.

**Keywords:** Soil nutrient content, Near-infrared spectroscopy.

## 1. บทนำ

ปุ๋ยเป็นส่วนหนึ่งของต้นทุนในการผลิตพืชเศรษฐกิจ ในภาพรวมของประเทศไทย เกษตรกรมีต้นทุนค่าใช้จ่ายด้านปุ๋ยประมาณ 1,000 – 1,500 บาทต่อไร่ (ประทีป, 2552) โดยปุ๋ยเป็นเคมีภัณฑ์ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศกว่าร้อยละ 95 ของปริมาณปุ๋ยที่ใช้ทั้งประเทศ (นรินทร์, 2559) การให้ปุ๋ยในปริมาณที่เหมาะสมจะสามารถลดต้นทุนการผลิตของเกษตรกรได้ โดยต้องมีการเก็บตัวอย่างดินเพื่อวิเคราะห์ธาตุอาหารที่มีอยู่ในดินแล้วคำนวณหาปริมาณปุ๋ยที่ต้องใช้ในการเพาะปลูก อย่างไรก็ตามธาตุอาหารแต่ละชนิดมีการระบายปุ๋ยแตกต่างกันและวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน อีกทั้งการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ยังมีความยุ่งยากและใช้เวลายาวนาน (ทัศนีย์ และคณะ, 2542) ทำให้เกษตรกรไม่นิยมที่จะตรวจสอบธาตุอาหารในดิน การใช้เทคนิคที่มีการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ซับซ้อน และให้ผลได้อย่างรวดเร็ว เช่น Near-infrared spectroscopy (NIRS) เข้ามาช่วย จะส่งผลให้มีการในการตรวจสอบธาตุอาหารในดินเพื่อการใช้ปุ๋ยอย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยลดต้นทุนการผลิตของเกษตรกร

เทคนิค NIRS คือการใช้เทคนิคการวัดค่าพลังงานจากการดูดกลืนแสง ในช่วง NIR ที่ความยาวคลื่น 800 ถึง 2,500 nm พลังงานในช่วงคลื่นนี้มีมากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานการสั่นในระดับต่ำจะไม่เกิดความร้อนและความเสียหายในวัสดุ โดยพลังงานที่ถูกดูดกลืนจะเป็นสมบัติเฉพาะของโมเลกุลนั้นๆ ข้อดีของเทคนิคนี้คือ มีความรวดเร็ว ไม่ทำลายตัวอย่าง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในตัวอย่าง และสามารถวัดค่าคุณสมบัติเชิงปริมาณของวัสดุหลายชนิดในเวลาเดียวกัน (อนุพันธ์, 2558)

โดยธาตุอาหารหลักในดินนั้น จะมีอยู่ด้วยกัน 3 ธาตุหลัก นั่นก็คือ Nitrogen (N) Phosphorus (P) และ Potassium (K) โดยความสำคัญของ Nitrogen จะมีบทบาทในการเจริญของพืชอย่างเห็นได้ชัด และจะไปช่วยในกระบวนการสร้างโปรตีนได้อย่างเพียงพอ ในส่วนของ Phosphorus นั้น มีหน้าที่ควบคุมความเป็นกรดเป็นด่าง และใช้ในกระบวนการสร้างสารต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพลังงานในพืช สุดท้ายก็คือ Potassium มีความสำคัญในกระบวนการสร้างลำเลียงน้ำตาล และแป้ง รวมถึงการสังเคราะห์แสงและกระบวนการหายใจส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพของผลผลิต (ยงยุทธ และคณะ, 2541) เช่นตัวอย่างในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวัดธาตุอาหารในดินโดยใช้เทคนิค NIRS ของ Haiyan song et. al (2005) พบว่ามีกรด Nitrogen และ Organic matter ได้เป็นอย่างดีในส่วนของ Phosphorus และ Potassium การนำมาวัดด้วยเทคนิค NIR ยังไม่ใช่วิธีที่ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เทคนิค NIRS เพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุอาหารหลักในดิน โดยมีการอภิปรายถึงแนวทางในการพัฒนาเทคนิคการวัดที่มีความแม่นยำสูงขึ้นต่อไป

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ

### 2.1 การวัดค่าการดูดกลืนแสงของดิน

ในงานวิจัยนี้ ใช้ FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, German) ในการวัดสเปกตรัมการดูดซับคลื่นแสงในช่วงเลซคลื่น 12,500 ถึง 4,000  $\text{cm}^{-1}$  (ความยาวคลื่น 800 ถึง 2,500 nm) ของตัวอย่างดินร่วนปน จำนวน 72 ตัวอย่าง เป็นชุดดินชุมพวง โดยตัวอย่างที่นำมาทดสอบผ่านผึ่งดินให้แห้งในที่ร่ม (air dried) แล้วร่อนดินผ่านตะแกรงขนาด 2 mm ทำการทดสอบโดยใส่ตัวอย่างดินในถ้วยใส่ตัวอย่างที่พื้นรับแสงด้านข้างทำจากควอตซ์ (Quartz) แล้วทำการวัดสเปกตรัมแสงโดยเครื่อง Spectrometer ที่ความละเอียดของช่วงคลื่น 16  $\text{cm}^{-1}$  โดยแต่ละตัวอย่างทำการวัด 3 ซ้ำ แล้วใช้วิธีการสร้างแบบจำลองด้วยโปรแกรม OPUS V7.0 โดยใช้เทคนิค Partial Least Squares Regression (PLSR) เพื่อทำนายปริมาณ Total Nitrogen, Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium แล้วทำการเปรียบเทียบค่าทำนายกับค่าที่วัดได้จากวิธีมาตรฐานโดยการตรวจสอบแบบ Cross-Validation

### 2.2 การวัดค่าธาตุอาหารในดินโดยวิธีมาตรฐาน

ก่อนทำการหาธาตุอาหารในดิน ก็จะต้องมีการเตรียมดินโดยนำตัวอย่างที่นำมาทดสอบผ่านผึ่งดินให้แห้งในที่ร่ม (air dried) แล้วร่อนดินผ่านตะแกรงขนาด 2 mm ซึ่งตัวอย่างดิน 2 g ( $\pm 0.01$ ) ในการทดสอบ ธาตุอาหารในดินที่ต้องการทราบคือ Total Nitrogen, Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium โดยกระบวนการทางเคมีต่อไปนี้

- Total Nitrogen (N) โดยวิเคราะห์ผ่านการหาค่า อินทรีย์วัตถุในดิน โดย ค่า Total nitrogen จะมีค่าอยู่ที่ 5% ของ อินทรีย์วัตถุในดิน (Brady, 1990 อ้างถึงใน พัทธี, 2552) โดยใช้วิธี Walkley & Black (Conklin, 2005; Jacobsen and Lobber, 1998 อ้างถึงใน พัทธี, 2552)

- Available Phosphorus (P) ใช้วิธีการวิเคราะห์ โดยสกัดด้วยน้ำยา Bray II ที่เป็นสารละลาย ส่วนผสมของ 0.03 N NH<sub>4</sub>F และ 0.1 N HCl มีค่า pH 2.6 (Jones, 2001 อ้างถึงใน พัทธี, 2552) และตรวจวัด ด้วยวิธีการ molybdenum blue ตามวิธีที่พัฒนาโดย Murphy & Riley (Foth and Ellis, 1997; Henry and Boyd, 1997; Pierzynski et al., 2005; Schroth et al., 2003 อ้างถึงใน พัทธี, 2552) ที่สามารถตรวจสอบด้วย spectrometer

- Exchangeable Potassium (K) จะใช้สารละลาย ammonium acetate ที่เป็นกลาง (1 N NH<sub>4</sub> OAc pH 7) เป็นน้ำยาสกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(Troeh and Thompson, 2005 อ้างถึงใน พืช, 2553) สามารถตรวจวัดได้โดย flame spectrometer

**3. ผลและวิจารณ์**

จากการตรวจวัดตัวอย่างดินที่ใช้ศึกษาจำนวน 72 ตัวอย่างในห้องปฏิบัติการ Total Nitrogen Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium มีค่าเฉลี่ยและช่วงของข้อมูลแสดงดัง Table 1

เมื่อนำตัวอย่างดินมาสแกนจะได้สเปกตรัมดังในรูปที่ 1 โดยพบว่า มีช่วงของการดูดซับแสงของตัวอย่างดินที่เห็นได้ชัดอยู่ 3 ตำแหน่ง คือ ที่ประมาณเลขคลื่น 7006  $\text{cm}^{-1}$  (1427nm) 5184  $\text{cm}^{-1}$  (1929nm) และ 4536  $\text{cm}^{-1}$  (2204nm) ซึ่งจะเป็นช่วงที่ดูดกลืนของพันธะ N-H (first overtone), C=O (second overtone) และ C-H+C=O ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของอินทรีย์วัตถุในดินทั้งสิ้น เมื่อนำสเปกตรัมที่ได้มาสร้างสมการทำนาย โดยใช้เฉพาะช่วงเลขคลื่น 10,000 - 4,400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมีสัญญาณรบกวนต่ำ ผลของการทำนายของธาตุอาหารทั้งสามค่า แสดงดัง Table 2

Table 1 Statistics of soil chemical constituents.

Soil Chemical Constituent	N	Range	Mean	S.D.
Total Nitrogen (%)	72	0.035- 0.083	0.059	0.010
Available Phosphorus (mg/kg)	72	5.08- 59.77	16.46	8.95
Exchangeable Potassium (mg/kg)	72	2.67-49.05	18.91	10.13

Table 2 Calibration and Validation Statistics of Total Nitrogen, Available Phosphorus and Exchangeable Potassium.

Soil Chemical Constituent	PC	R <sup>2</sup> Calibration	RMSEE	R <sup>2</sup> Validation	RMSECV	RPD	Bias
Total N (%)	6	0.792	0.00417	0.735	0.00463	1.94	-0.000003
Available P (mg/kg)	6	0.732	3.84	0.425	1.32	1.32	-0.050000
Exchangeable K (mg/kg)	5	0.825	4.47	0.714	5.64	1.87	0.033900

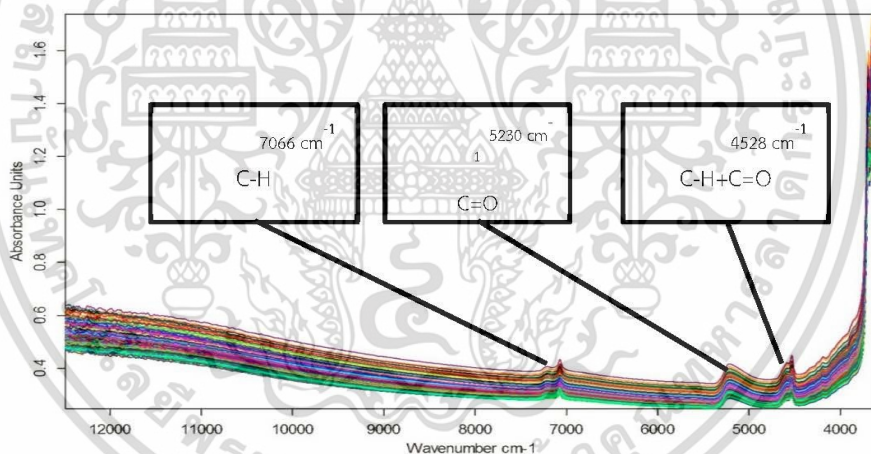


Fig 1 Raw NIR Spectra of Soil Sample.

ในการทำนายค่า Total Nitrogen ใช้สเปกตรัมที่ผ่านการ Prereatment ด้วยวิธีการ Min-Max nomoalization โดยรูปที่ 4 และ 5 แสดง Loading vectors 3 ตัวแรก และ Regression coefficient ตามลำดับ ที่ใช้ในการสร้างสมการทำนาย พบว่า มีช่วงเลขคลื่นที่มีผลต่อการทำนายค่าอยู่ด้วยกัน 3 จุดหลักๆ คือ ที่เลขคลื่น 7066  $\text{cm}^{-1}$  (1414nm) ,5245  $\text{cm}^{-1}$  (1900nm) และ 4535  $\text{cm}^{-1}$  (2204nm) ซึ่งเกิดจากการดูดซับแสงในย่าน NIR ของพันธะ C-

H, O-H+C=O และ C-H+C=O ตามลำดับ ของอินทรีย์วัตถุในดิน จากที่กล่าวมาว่าการวัดค่า Nitrogen ในดินที่ได้เป็นการวัดโดยอ้อมจากสัดส่วนของอินทรีย์วัตถุที่วิเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ โดยได้ค่า R<sup>2</sup> ของการ calibration และ validation เท่ากับ 0.792 และ 0.735 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

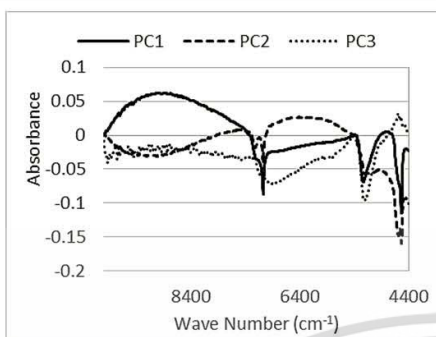


Fig. 2 Loading Vectors (first 3 PCs) for Total N model.

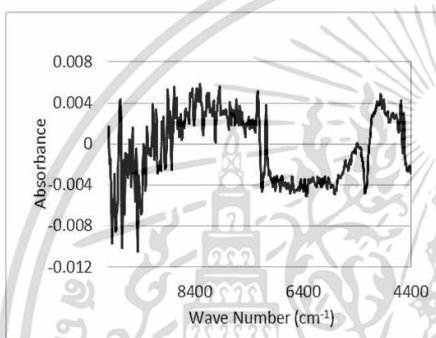


Fig. 3 Regression coefficient for Total N model.

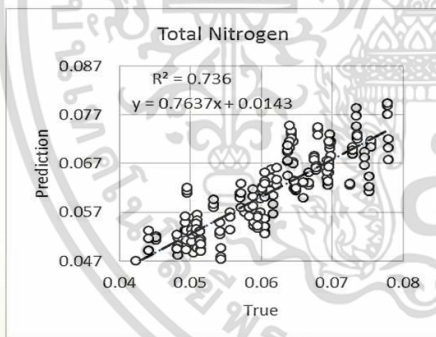


Fig. 4 Scatter plot between actual values and predicted values of Total N (%).

ในการสร้างสมการทำนาย Available phosphorus ใช้สเปกตรัมที่ผ่าน Pretreatment ด้วยวิธี First derivative และตามด้วย Multiplicative scatter correction (MSC) โดยเมื่อพิจารณา Loading vectors 3 ตัวแรก และ Regression (Fig. 5 และ 6) เลขคลื่นหลักที่มีอิทธิพลต่อการสร้างสมการทำนายได้แก่ 6996  $\text{cm}^{-1}$  (1429nm), 5353  $\text{cm}^{-1}$  (1860nm) และ 4536  $\text{cm}^{-1}$  (2204 nm) ซึ่งเป็นช่วงคลื่นที่เกี่ยวข้องกับอินทรีย์วัตถุในดิน อย่างไรก็ตามค่าอิทธิ

วัตถุดังกล่าวไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า Phosphorus ในดิน จึงให้ผลในการทำนายที่ไม่ดี (Fig. 7) โดยได้ค่า  $R^2$  ของการ calibration และ validation เท่ากับ 0.732 และ 0.425 ตามลำดับ

สุดท้าย ในส่วนของการวัดค่าของ Exchangeable Potassium ซึ่งมีความสามารถในการทำนายที่ดี (Table 2 และ Fig. 10) โดยค่า  $R^2$  ของการ calibration และ validation เท่ากับ 0.825 และ 0.714 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการทำนายปริมาณ Potassium ยังมีความคลาดเคลื่อนที่สูง (RMSCV เท่ากับ 5.64 mg/kg) สมการทำนายใช้ First derivative เป็น Pretreatment โดยเมื่อพิจารณา Loading vectors และ Regression coefficient (Fig. 8 และ 9) พบว่าเลขคลื่นที่มีผลต่อการสร้างสมการทำนายคล้ายคลึงกับของ Phosphorus เนื่องจากพันธะ Potassium ไม่สามารถที่จะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง NIR จึงเป็นการทำนายโดยอ้อม แต่ที่ได้  $R^2$  ที่ดีอาจเนื่องมาจาก Potassium สามารถจับตัวกับน้ำได้ดี ซึ่งอาจจะเป็นอิทธิพลจากน้ำ ในช่วงเลขคลื่นที่ 4545 ซึ่งเป็นช่วงของ Combination ของน้ำ

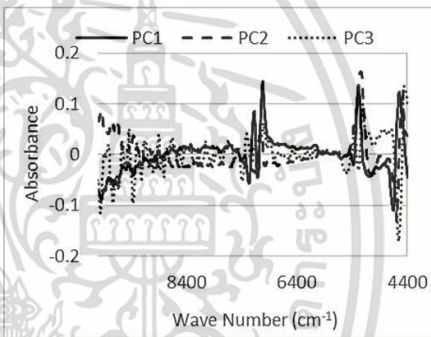


Fig. 5 Loading Vectors (first 3 PCs) for Available P model.

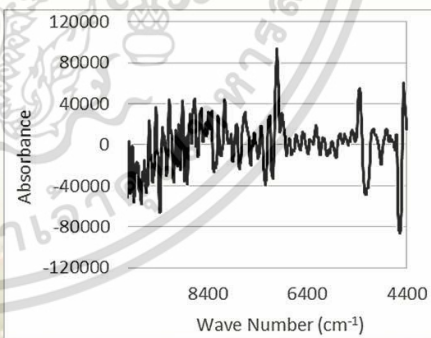


Fig. 6 Regression coefficient for Available P model.

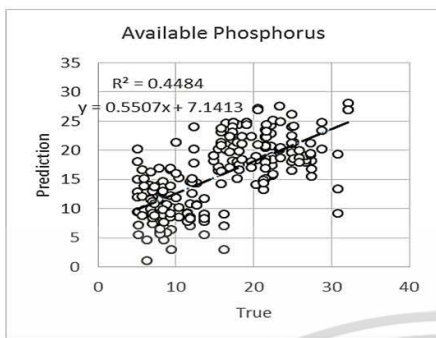


Fig. 7 Scatter plot between actual values and predicted values of Available P (mg/kg).

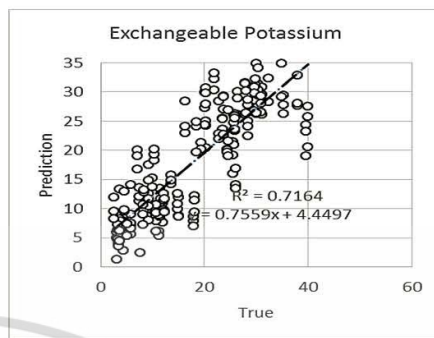


Fig. 10 Scatter plot between actual values and predicted values of Exchangeable K.

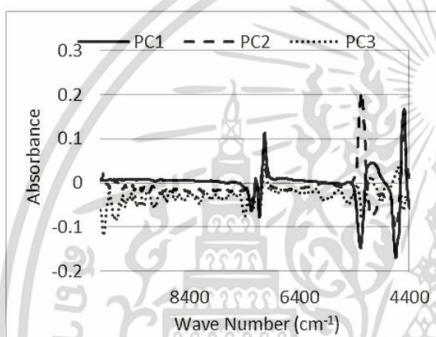


Fig. 8 Loading Vectors (first 3 PCs) for Exchangeable K model.

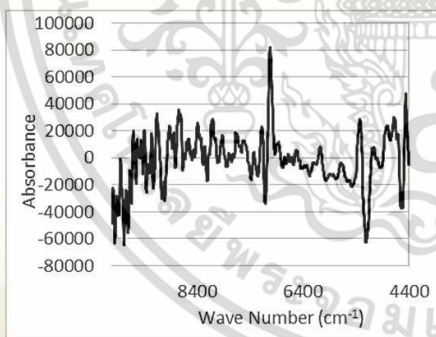


Fig. 9 Regression coefficient for Exchangeable K model.

เมื่อพิจารณาค่า RPD (Table 2) ของสมการทำนายธาตุอาหารทั้ง 3 ชนิด พบว่ายังมีค่าที่ต่ำ แสดงถึงช่วงของค่าปริมาณธาตุอาหารที่ใช้ยังไม่กว้างเพียงพอ และค่าความผิดพลาดยังสูงอยู่ ในการเพิ่มความสามารถในการทำนายของแบบจำลอง สามารถทำได้โดยใช้ช่วงของข้อมูลที่กว้างขึ้นและใช้ตัวอย่างดินที่มีความหลากหลายขึ้นจากหลายแหล่ง รวมถึงครอบคลุมชนิดของดินให้มากขึ้น

4. สรุป

จากการศึกษาการวัดปริมาณธาตุอาหารหลักในดินทราย ชุดดินชุมพวง ด้วยเทคนิค NIRS พบว่าช่วงคลื่นเด่นเป็นช่วงคลื่นที่สัมพันธ์กับอิทธิพลในดิน แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้ทำนายปริมาณ Total Nitrogen ในตัวอย่างดิน โดยมีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.735 ส่วนการทำนาย Available Phosphorus และ Exchangeable Potassium ซึ่งไม่สัมพันธ์กับอินทรีย์วัตถุ ได้สมการทำนายที่มีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.425 และ 0.714 ตามลำดับ จำเป็นจะต้องมีการพัฒนาเทคนิคในการวัดที่เหมาะสมต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่หลักสูตรปริญญาโทที่ให้การสนับสนุนตัวอย่างดิน และศูนย์วิจัยเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีสำหรับผลผลิตทางการเกษตรและอาหาร ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้การสนับสนุนทางด้านเครื่องมือ

6. เอกสารอ้างอิง

Haiyan song, Yong He., Annia. 2005 A New Approach to Detect Soil Nutrient Content Base on NIR Spectroscopy Technique. Engineering in Medicine and Biology 27th Annual Conference. 3149-3152.  
นรินทร์ ต้นไพบูลย์. 2559 อุตสาหกรรมปุ๋ยเคมี. แหล่งข้อมูล: [https://www.krungsri.com/bank/getmedia/4a3dcb66293b4a2d-86cd0-2af470295266/IO\\_Fertilizer\\_2016\\_TH.aspx](https://www.krungsri.com/bank/getmedia/4a3dcb66293b4a2d-86cd0-2af470295266/IO_Fertilizer_2016_TH.aspx). เข้าถึงเมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



- ประทีป วีระพัฒนนิรันดร์. 2552. การใช้ปุ๋ยสั่งตัดเพื่อลดต้นทุนการผลิตข้าว. แหล่งข้อมูล: [http://www.ssnm.info/know/520-415\\_know](http://www.ssnm.info/know/520-415_know). เข้าถึงเมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม 2560
- พัชรี ชิงจินดาขจร. 2552. คู่มือการวิเคราะห์ดินทางเคมี. ขอนแก่น: มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- อนุพันธ์ เทิดวงศ์วรกุล. 2558. เทคนิคทางวิศวกรรมแบบไม่ทำลายสำหรับผลผลิตทางการเกษตร. กรุงเทพมหานคร: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - นามสกุล นายธราธิป นวมยากุล

วัน เดือน ปีเกิด 12 พฤศจิกายน 2537

ที่อยู่ปัจจุบัน 51 หมู่บ้านราชนิสิริ ซอยลาดปลาเค้า43 แขวงจระเข้บัว เขตลาดพร้าว  
10230

ประวัติการศึกษา ปริญญาตรี (2556-2560) วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเกษตร  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร  
ลาดกระบัง

E-mail 60601141@kmitl.ac.th



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้