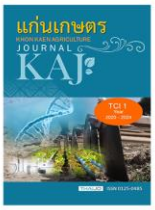
วารสารแก่นเกษตร
THAIJO

Content List Available at ThaiJo

Khon Kaen Agriculture Journal

Journal Home Page : https://li01.tci-thaijo.org/index.php/agkasetkaj



สหสัมพันธ์ของปริมาณโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ในดินที่วิเคราะห์แบบรวดเร็วด้วยอิเล็กโทรดแบบเจาะจงไอออนกับที่สกัดด้วยน้ำยาสกัดโพแทสเซียม

Correlation of soil available potassium rapidly analyzed by ion selective electrode and extracted by soil potassium extractants

ไวชญานีก์ มนัสธรรมกุล[1], ณัฐพล จิตมาตย์[1]*, เสาวนุช ถาวรพฤกษ์[1] และ สุรเชษฎ์ อร่ามรักษ์[1]

Waichayanee Manatthammakul[1], Natthapol Chittamart[1]*, Saowanuch Tawornpruek[1] and Surachet Aramrak[1]

[1] *ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900*
[1] *Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, 50 Ngamwongwan Road, Lat Yao, Chatuchak, Bangkok, 10900*

บทคัดย่อ: การวัดปริมาณโพแทสเซียม (K) แบบรวดเร็วและแม่นยำเป็นประโยชน์ต่อการจัดการธาตุ K เฉพาะพื้นที่ อิเล็กโทรดแบบเจาะจงโพแทสเซียม (K-ISE) มีศักยภาพสำหรับวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินภาคสนามแบบรวดเร็ว แต่ยังขาดการปรับค่าความถูกต้องแม่นยำผ่านการหาสหสัมพันธ์กับปริมาณที่สกัดได้โดยใช้น้ำยาสกัดโพแทสเซียมในดิน การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อวิเคราะห์สหสัมพันธ์ของปริมาณ K โดยวิธี K-ISE กับปริมาณ K ที่วัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer (K-AAS) ในน้ำยาสกัดทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ NH_4OAc, $BaCl_2$, $CaCl_2$, Kelowna, Mehlich III และ distilled water และวิเคราะห์สหสัมพันธ์ของปริมาณ K โดยวิธี K-ISE กับ soluble K, exchangeable K, non-exchangeable K และ Total K โดยใช้ตัวอย่างดินในพื้นที่การเกษตร 70 ตัวอย่าง จำแนกออกเป็นกลุ่มตามเนื้อดินเป็นกลุ่มเนื้อดินเหนียว (Clayey texture) กลุ่มเนื้อดินร่วน (Loamy texture) และกลุ่มเนื้อดินทราย (Sandy texture) ผลการศึกษา พบว่า ปริมาณ K ในดินส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่แลกเปลี่ยนไม่ได้มากกว่ารูปที่แลกเปลี่ยนได้และรูปที่ละลายได้ ปริมาณ K ระหว่างวิธี K-ISE และ K-AAS มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญยิ่งทางสถิติ จากผลการวิเคราะห์การยอมรับระหว่างวิธีการด้วย Bland-Altman Plot ยืนยันได้ว่าวิธีการวิเคราะห์ปริมาณ K โดย K-ISE สอดคล้องกับวิธี K-AAS ในระดับที่ยอมรับได้ การสกัดดินด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ปริมาณ K ด้วยวิธี K-ISE มีความจำเพาะมากกับโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ในดิน ซึ่งบ่งชี้ถึงความเป็นประโยชน์ของ K ในดิน ดังนั้น ปริมาณ K ซึ่งวิเคราะห์โดยวิธี K-ISE จึงมีแนวโน้มสามารถใช้เป็นดัชนีบ่งชี้ความเป็นประโยชน์ของโพแทสเซียมสำหรับการให้คำแนะนำปุ๋ยโพแทสเซียมตามค่าวิเคราะห์ดินได้

คำสำคัญ: อิเล็กโทรดแบบเจาะจงไอออน; โพแทสเซียม; น้ำยาสกัดดิน; การวิเคราะห์ดิน; สหสัมพันธ์

ABSTRACT: Precise and rapid tests of potassium (K) in the soil are helpful for precision site-specific K management. Potassium ion-selective electrode (K-ISE) has the potential for rapid K analysis in the field. Still, it needs calibration by correlating with those extracted with soil K extractants. This study aimed to investigate the correlation between K content measured by K-ISE and those extracted with six soil K extractants including NH_4OAc, $BaCl_2$, $CaCl_2$, H_2O, Kelowna, and Mehlich III) and then measured by atomic absorption spectrophotometer (K-AAS), and between K content measured by K-ISE and forms of soil K (soluble K, exchangeable K, non-exchangeable K, and total K). Seventy agricultural soil samples divided into clayey, loamy, and sandy texture groups were used. Results revealed that K content in most soils was mainly in non-exchangeable form rather than in exchangeable and soluble forms. Potassium contents derived from K-ISE highly significantly had a linear correlation with those from K-AAS. The

* Corresponding author: fagrnpc@ku.ac.th

Received: date; February 2, 2023 Accepted: date; May 22, 2023 Published: date;

agreement analysis by the Bland-Altman plot confirmed that the K-ISE method was at an acceptable level of agreement with the K-AAS method. Extracting the soil with Kelowna extractant and determining by K-ISE was more specific to exchangeable K which indicated the availability of soil K. Therefore, K content analyzed by K-ISE can tentatively be used as available K index for K fertilizer recommendation basing on soil test.
Keywords: ion-selective probe; potassium; soil extractants; soil analysis; correlation

บทนำ

โพแทสเซียมในดินเป็นธาตุอาหารหลักที่อยู่ทั้งในรูปเกลืออินทรีย์และอนินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ และเป็นธาตุอาหารพืชหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญต่อการเจริญเติบโตและการสร้างคุณภาพของผลผลิตพืช การวิเคราะห์ความเป็นประโยชน์ของธาตุโพแทสเซียมในดินมีหลากหลายวิธีวิเคราะห์ขึ้นกับน้ำยาสกัดที่ใช้ และเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุอาหารพืช ปัจจุบันวิธีการมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินนิยมใช้น้ำยาสกัด 1M NH_4OAc (Ammonium acetate) และวิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) (Schollenberger and Simon, 1945) ซึ่งเป็นวิธีที่น่าเชื่อถือ และผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีดังกล่าวสามารถใช้สำหรับให้คำแนะนำปุ๋ยโพแทสเซียมสำหรับพืช อย่างไรก็ตาม กระบวนการวิเคราะห์โดยวิธีดังกล่าวต้องใช้ระยะเวลาในการเตรียมตัวอย่างและวิเคราะห์ค่อนข้างนาน การวิจัยเพื่อศึกษาวิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมที่รวดเร็ว ถูกต้องและแม่นยำในระดับไร่นา จึงเป็นกุญแจสำคัญที่ช่วยในการตัดสินใจเกี่ยวกับการจัดการธาตุโพแทสเซียม สำหรับพืชได้อย่างมีประสิทธิภาพ สะดวกและรวดเร็ว ปัจจุบันมีการประยุกต์เครื่องมือชนิดหนึ่ง ที่เรียกว่า “Ion Selective Electrode” (ISE) หรืออิเล็กโทรดแบบเจาะจงไอออน โดยอาศัยหลักการเยื่อเลือกผ่านไอออน และมีความสามารถวัดไอออนที่จำเพาะที่อยู่ในรูปสารละลายได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Cie**ś**la et al., 2007; Dimeski et al., 2010; Frant and Ross, 1970) ถูกต้องแม่นยำ สะดวกรวดเร็ว ทนทานต่อการใช้งาน และสามารถพกพาออกนอกสถานที่ได้ โดยการเปรียบเทียบกับน้ำยาสกัดดินสำหรับวิเคราะห์ธาตุโพแทสเซียมหลายชนิด เช่น การใช้วิธีวิเคราะห์ด้วย ISE กับน้ำยาสกัด 0.02 M calcium lactate (Cie**ś**la et al., 2007) การใช้วิธีวิเคราะห์ด้วย ISE กับน้ำยาสกัด $NaBPh_4$ (Sodium Tetraphenylborate) (Brouder et al., 2003) และการใช้วิธีวิเคราะห์ด้วย ISE กับน้ำยาสกัดแบเรียมคลอไรด์ (Wang and Scott, 2001) ซึ่งมีสหสัมพันธ์สูงกับวิธีวิเคราะห์ด้วยน้ำยาสกัดดินมาตรฐานและวัดด้วยเครื่อง AAS แต่การใช้ ISE ในการวิเคราะห์ดินในประเทศไทยยังมีข้อจำกัดเนื่องจากยังไม่มีการปรับค่าให้สอดคล้องกับวิธีการมาตรฐาน และประสิทธิภาพของเครื่องมือเมื่อใช้ร่วมกับน้ำยาสกัดดินชนิดต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในดินด้วย ISE ในสารละลายดินที่สกัดดินด้วยน้ำยาสกัด Kelowna ซึ่งเป็นน้ำยาสกัดที่เตรียมง่าย ใช้เวลาสกัดสั้น และมีความเจาะจงกับโพแทสเซียมเมื่อใช้ร่วมกับวิธี ISE (Kim et al., 2007) อย่างไรก็ตามน้ำยาสกัดดังกล่าวยังไม่ได้มีการนำมาใช้สกัดโพแทสเซียมในดินอย่างแพร่หลาย ดังนั้น วิธีวิเคราะห์ด้วย ISE มีศักยภาพสูงในการนำมาประยุกต์เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับธาตุอาหารพืชโดยเฉพาะโพแทสเซียมในดิน โดยเฉพาะในพื้นที่การเกษตรของประเทศไทยที่เข้าถึงห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดินได้ยาก ดังนั้นการศึกษานี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสหสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโพแทสเซียมจากวิธี ISE สกัดด้วยน้ำยาสกัด Kelowna กับปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดด้วยน้ำยาสกัดโพแทสเซียมในดิน ได้แก่ NH_4OAc, $BaCl_2$, $CaCl_2$, Kelowna, Mehlich III และ distilled water และทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AAS รวมถึงการปรับค่า (calibration) ผ่านการหาสหสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโพแทสเซียมจากวิธี ISE กับรูปของโพแทสเซียมในดินที่ใช้ทางการเกษตร ผลจากการศึกษาน่าจะช่วยทำให้สามารถประยุกต์เครื่องมือ ISE สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในดินได้ถูกต้องและแม่นยำใกล้เคียงกับปริมาณโพแทสเซียมรูปที่เป็นประโยชน์ที่วิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐานในห้องปฏิบัติการ ซึ่งจะเกิดประโยชน์ต่อการประเมินระดับความเป็นประโยชน์ของโพแทสเซียมในดินเพื่อจัดทำคำแนะนำปุ๋ยโพแทสเซียมในระดับไร่นาได้อย่างรวดเร็ว ถูกต้อง และแม่นยำต่อไป

วิธีการศึกษา

การเก็บและเตรียมตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา

ตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษาเก็บจากพื้นที่การเกษตร ที่ความลึก 0-30 เซนติเมตร จำนวน 70 ตัวอย่าง จากพื้นที่ปลูกมันสำปะหลังในจังหวัดนครราชสีมาจำนวน 37 ตัวอย่าง พื้นที่ปลูกอ้อยในจังหวัดสระแก้ว จำนวน 28 ตัวอย่าง ดินเนื้อปูนที่ใช้ปลูกข้าวโพดและถั่วเขียวใน

จังหวัดลพบุรี จำนวน 5 ตัวอย่าง แบ่งกลุ่มตัวอย่างออกตามชนิดของเนื้อดิน ได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มดินเหนียว (Clayey group) มีปริมาณดินเหนียวอยู่ในพิสัย 409-852 g/kg และกลุ่มดินร่วน (Loamy group) มีอนุภาคทรายแป้งและอนุภาคดินเหนียวอยู่ในพิสัย 9.0-429 และ 2.71-407 g/kg ตามลำดับ และกลุ่มดินทราย (Sandy group) ซึ่งมีอนุภาคทรายอยู่ในพิสัย 832-901 g/kg จากนั้นนำตัวอย่างดินที่ผึ่งแห้งในร่มและบดให้ได้ขนาด 2 มิลลิเมตร วิเคราะห์สมบัติดินพื้นฐานและโพแทสเซียมในรูปต่าง ๆ **(Table 1)** ดินที่ทำการศึกษามีพีเอชดินเป็นกรดรุนแรงมากถึงเป็นด่างจัด (pH 4.0-8.0) เมื่อพิจารณาค่าพีเอชเฉลี่ยรายกลุ่มเนื้อดินพบว่า มีค่าเท่ากับ 5.1 5.9 และ 6.5 สำหรับกลุ่มดินทราย ดินร่วน และดินเหนียว ตามลำดับ ดินมีปริมาณอินทรียวัตถุ (OM) ในพิสัยต่ำมากถึงสูง (2.4-105 g/kg) มีค่าความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออน (CEC) ในพิสัยต่ำมากในดินทรายและสูงมากในกลุ่มดินร่วนและดินเหนียว (0.95-61 $cmol_c$/kg) มีปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายน้ำ (Soluble K) อยู่ในพิสัย 0.67-68 mg/kg โพแทสเซียมรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (Exch. K) อยู่ในพิสัย 12-247 mg/kg โพแทสเซียมรูปที่ไม่แลกเปลี่ยน (Non-exch. K) อยู่ในพิสัย 6-849 mg/kg และโพแทสเซียมทั้งหมดในพิสัย 0.08-11 g/kg **(Table 1)** ตัวอย่างดินที่ศึกษามีระดับของโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์แจกกระจายตั้งแต่ต่ำมากถึงสูงมากซึ่งเหมาะสมสำหรับการทดสอบการวัดด้วย K-ISE ให้ครอบคลุมระดับโพแทสเซียมที่มีอยู่ในดินทั่วไป

Table 1 Some physico-chemical properties of selected soils with different textures

Properties	Sandy texture soils (n=5)			Loamy texture soils (n=34)			Clayey texture soils (n=31)		
	Range	[a/]μ (SD)	[b/]Med	Range	μ (SD)	Med	Range	μ (SD)	Med
[1/]Sand (g/kg)	832-901	872 (20)	878	2.25-32	196 (131)	603	84-148	204 (98)	132
[1/]Silt (g/kg)	229-821	20 (8)	21	9.0-429	507 (95)	158	139-399	216 (31)	225
[1/]Clay (g/kg)	45-387	109 (24)	97	2.71-407	285 (57)	166	409-852	579 (100)	582
[2/]$pH_{1:1}$	4.7-5.6	5.1 (0.34)	5.2	4.6-7.7	5.9 (0.9)	5.7	4.0-8.0	6.5 (1.0)	7.0
[3/]OM (g/kg)	2.7-7.2	4.6 (1.85)	4.1	2.4-42	17 (5.2)	10.7	5.1-105	30.7 (9.5)	17.6
[4/]CEC	1.5-2.6	2 (0.54)	1.87	0.95-37	13 (5)	1.5	2.21-61	32 (10)	34
[5/]Sol. K (mg/kg)	5-35	16 (11)	15	2.4-68	20 (27)	10.0	0.67-33	13 (12)	9.8
[6/]Exch. K (mg/kg)	12-53	35 (18)	34.33	13-244	89 (42)	47.4	14-247	117 (84)	168
[7/]Non-exch. K (mg/kg)	18-62	41 (19)	49.84	16-676	218 (69)	92	6-849	249 (224)	470
[8/]Total K (g/kg)	0.18-0.72	0.37 (0.23)	0.23	0.22-10	3.5 (1.1)	2.8	0.08-11	2.9 (2.9)	7.1

Remark [1/] particle size distribution (g/kg) by pipette method (Gee and Bauder, 1986), [2/] soil pH by pH meter in 1:1 soil:water ratio, [3/] Organic matter by K_2CrO_7 oxidation (Walkley and Black, 1934), [4/]Cation exchange capacity by ammonium acetate method (Chapman, 1965; Sumner and Miller, 1996), [5/] Soluble K by distilled water extraction and AAS (Helmek et al., 1996), [6/] Exchangeable K by ammonium acetate method (Thomas, 1982) [7/]Non-exchangeable K by nitric extraction and [8/]Total K by digestion (Johnson and Ulrich, 1959), [a/] μ = mean, [b/] Med = median, and SD = standard deviation.

น้ำยาสกัดและวิธีการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดินที่ใช้ศึกษา

ทำการเตรียมน้ำยาสกัดโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ในดิน ได้แก่ น้ำยาสกัด 1 M NH_4OAc, 0.1 M $BaCl_2$, 0.01 M $CaCl_2$, Kelowna, Mehlich III และน้ำกลั่น (distilled water) แล้วสกัดดินด้วยน้ำยาสกัดตามสัดส่วนและเวลาในการสกัดดังแสดงไว้ใน Table 2 สารสกัดดินที่ได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ส่วนการวิเคราะห์ที่ใช้ K-ISE ใช้กับน้ำยาสกัด Kelowna เพียงอย่างเดียวเนื่องจากน้ำยาสกัดนี้ใช้ระยะเวลาที่ใช้สกัดค่อนข้างรวดเร็วกว่าวิธีอื่น และมีความเข้มข้นของแอมโมเนียมไอออนต่ำกว่าน้ำยาสกัด 1M NH_4OAc ซึ่งรบกวนความไวต่อการวัดโพแทสเซียมไอออนเพราะมีขนาดไอออนและประจุไฟฟ้าใกล้เคียงกัน (Linan and Miao, 2013) จึงเลือกใช้น้ำยาสกัดนี้สำหรับการวิเคราะห์ด้วย K-ISE

Table 2 Soil extractants and condition used for soil potassium extraction

Extractants	Chemicals	Soil:Extractant	Extraction duration	Instrument	References
Ammonium acetate	1 M NH_4OAc	1 : 10	30 min	AAS	(Warncke and Brown, 1998)
Barium chloride	0.1 M $BaCl_2$	1 : 10	30 min	AAS	(Simard and Zizka, 1994)
Kelowna	0.25 M CH_3COOH and 0.015 M NH_4F	1 : 10	5 min	ISE and AAS	(Kim *et al.*, 2007)
Calcium Chloride	0.01 M $CaCl_2$	1 : 10	30 min	AAS	(Salomon, 1998)
Mehlich III	0.2 M CH_3COOH, 0.25 M NH_4NO_3, 0.015 M NH_4F, 0.013 M HNO_3 and 0.001 M EDTA	1:10	5 min	AAS	(Mehlich, 1984)
Distilled water	Distilled water	1 : 10	30 min	AAS	(Helmke and Sparks, 1996; Mehlich, 1984)

การปรับเทียบค่าการวัดปริมาณโพแทสเซียมของ K-ISE กับสารละลายมาตรฐาน

การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในสารละลายดินที่สกัดด้วยน้ำยาสกัดใน **Table 2** ด้วยอิเล็กโทรดแบบเจาะจงต่อโพแทสเซียมไอออน (Potassium Ion Selective Electrode: K-ISE ของ HANNA รุ่น HI4114 Potassium Combination) ซึ่งมีช่วงความเข้มของการวัด 1.0 M ถึง $1*10^{-6}$ M หรือเท่ากับ 39,100 ถึง 0.039 mg L^{-1} เหมาะสมกับการวัดสารละลายที่มีพีเอชตั้งแต่ 1.5 ถึง 12 ต่อเข้ากับเครื่องอ่านค่าของ HANNA รุ่น HI98191 pH/OSP/ISE ก่อนการทำการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในสารละลายดิน ทำการปรับเทียบค่าการวัดด้วยปริมาณสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.0, 0.1, 1, 10, 20, 30, 40, 50 และ 100 mg L^{-1} โดยบันทึกค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (E) และนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (E) ในหน่วยมิลลิโวลต์ (mV) **(Figure 1a** และ **Figure 1b)** ตามความสัมพันธ์สมการของเนินสท์ (Nernst's equation) (Zdrachek and Bakker, 2020) ดังนี้

$$E_{meas} = const + \frac{0.0591}{z} LogA_{unk} \qquad \text{สมการที่ 1 (Eq. 1)}$$

เมื่อ E_{meas} คือ ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง (reference electrode) const = ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ซึ่งเกิดที่ขั้วหรือขั้วอ้างอิง (constant potential)

0.0591 คือ ค่าคงที่ที่ได้จากค่าคงที่ของแก๊สที่อุณหภูมิ 298 เคลวินต่อค่าคงที่ของฟาราเดย์

z คือ จำนวนประจุของไอออนที่ต้องการวัด

$Log(A_{unk})$ = -Log(1/A) คือ ค่าลอกาลิทึมของความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวัด

ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ (E_{meas}) ที่อ่านได้จาก K-ISE ซึ่งต้องมีค่า R^2 ของความสัมพันธ์เชิงเส้นเข้าใกล้ 1.0 กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน ซึ่งถือว่ามีความเชื่อถือได้ในการวิเคราะห์ปริมาณหาโพแทสเซียมจากวิธี ISE หลังจากที่ทำการปรับเทียบการวัดกับสารละลายมาตรฐานแล้ว จึงจะทำการวิเคราะห์ตัวอย่างสารละลายดินที่สกัดด้วยน้ำยาสกัดดิน Kelowna **(Table 2)** โดยใช้อัตราสกัดดินต่อน้ำยาสกัดเท่ากับ 1:10 และเขย่าเป็นระยะเวลา 5 นาที แล้วกรองสารสกัดดินด้วยกระดาษกรองจนได้สารละลายใส แล้ววิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมด้วย K-ISE ซึ่งค่าที่วิเคราะห์ได้มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นสูงกับความเข้มข้นจากสารละลายมาตรฐาน **(Figure 2c)** ซึ่งขั้นตอนนี้จะนำไปใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์ K ด้วย K-ISE เพื่อศึกษาความสัมพันธ์กับปริมาณโพแทสเซียมรูปต่าง ๆ และกับปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัดดินต่าง ๆ ต่อไป

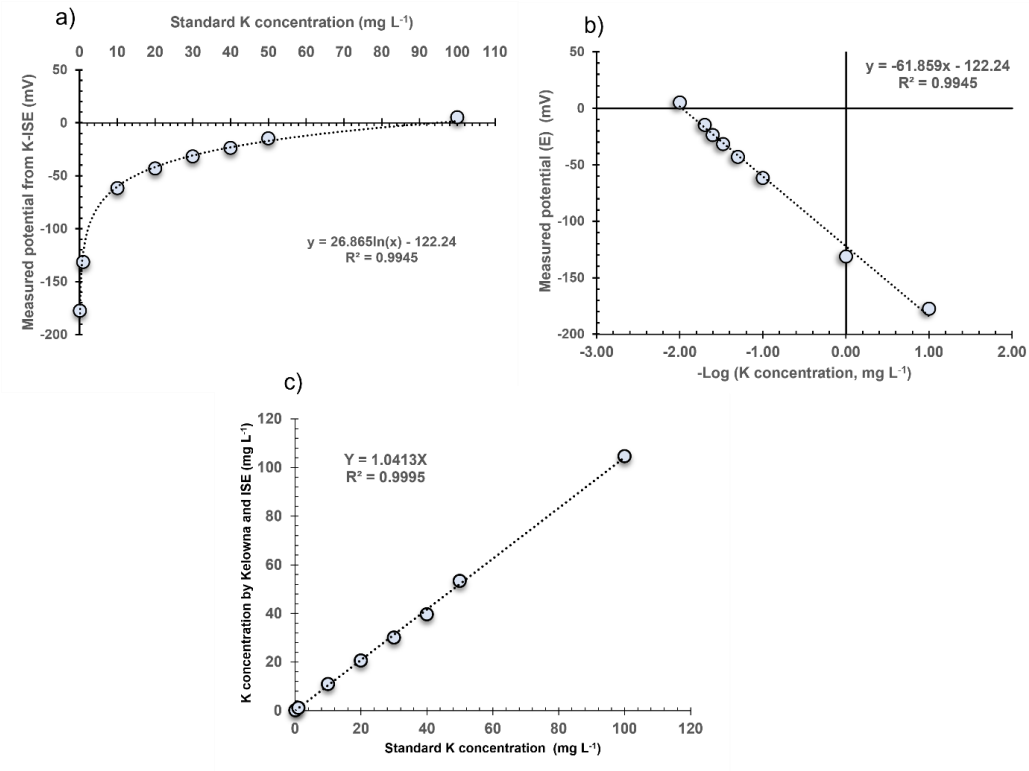


Figure 1 a) Relationship between measured potential and standard K concentration, b) relationship between measured potential and -Log (K), c) linear relationship between K concentration determined by ISE and K concentration in standard K solution by Nernst's equation in Eq.1.

การวิเคราะห์ข้อมูล

วิเคราะห์ข้อมูลโดยการวิเคราะห์สหสัมพันธ์ด้วย Pearson's correlation ที่ความเชื่อมั่น 95% ของความเข้มข้นของโพแทสเซียมที่สกัดได้ในดินโดยวิธีการสกัดด้วยน้ำยาสกัดชนิดต่าง ๆ และวิธีเคราะห์มาตรฐานด้วยเครื่อง AAS และ ISE และวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น (linear regression analysis) ระหว่างวิธีการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมมาตรฐาน กับวิธีวิเคราะห์ด้วย K-ISE และวิเคราะห์การยอมรับได้ (Agreement of analysis) ของวิธี K-ISE เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน AAS โดย Bland-Altman Plot โดยการสร้างกราฟระหว่างส่วนต่างของปริมาณโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ได้โดยวิธี AAS (A) กับวิธี K-ISE (B) (แกน Y= A-B) และค่าเฉลี่ยของปริมาณ K ที่วิเคราะห์ได้โดยวิธี AAS กับวิธี K-ISE (แกน X = (A+B)/2) (Giavarina, 2015)

ผลการศึกษา

ความสัมพันธ์ของปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวัดปริมาณด้วยวิธี K-ISE กับปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดได้ด้วยน้ำยากัดชนิดต่าง ๆ และวัดปริมาณด้วยเครื่อง AAS

ผลการวิเคราะห์สหสัมพันธ์ของข้อมูลในกลุ่มเนื้อดินเหนียว (Clayey texture group) **(Figure 2)** พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมแลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัด Kelowna วิเคราะห์โดยวิธี K-ISE (Exchangeable K by Kelowna-ISE) มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญกับปริมาณโพแทสเซียมแลกเปลี่ยนได้ที่สกัดด้วย NH_4OAc **(Figure 2a),** $BaCl_2$ **(Figure 2b),** $CaCl_2$ **(Figure 2c)** และ Mehlich III **(Figure 2d)** และวิเคราะห์ปริมาณ K ด้วยเครื่อง AAS มีค่าสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์เชิงกำหนด (R^2) เท่ากับ 0.91**, 0.83**, 0.80** และ 0.75** ตามลำดับ ส่วนผลวิเคราะห์สหสัมพันธ์ของข้อมูลในกลุ่มเนื้อดินร่วน (Loamy texture group) **(Figure 3)** พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดได้มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างมีนัยสำคัญยิ่งกับน้ำยาสกัด NH_4OAc **(Figure 3a),** $BaCl_2$ **(Figure 3b),** $CaCl_2$ **(Figure 3c)** และ Mehlich III **(Figure 3d)** โดยมีค่าสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์เชิงกำหนด (R^2) เท่ากับ 0.95**, 0.91**, 0.89** และ 0.93** ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์สหสัมพันธ์ของข้อมูลในกลุ่มเนื้อดินทราย (Sandy texture group) **(Figure 4)** พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดได้โดย Kelowna และ K-ISE มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างมีนัยสำคัญยิ่งกับกับน้ำยาสกัด NH_4OAc **(Figure 4a)**, $BaCl_2$ **(Figure 4b)** และ $CaCl_2$ **(Figure 4c)** ยกเว้น Mehlich III **(Figure 4d)** ที่ไม่พบสหสัมพันธ์ โดยมีค่าสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์เชิงกำหนด (R^2) เท่ากับ 0.84*, 0.98**, 0.95** และ 0.51 ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า การสกัดโพแทสเซียมโดยน้ำยาสกัด Kelowna ซึ่งมีส่วนผสมของกรด CH_3COOH และ NH_4F สามารถสกัดโพแทสเซียมชี้ให้เห็นว่ามีความสัมพันธ์สูงกับน้ำยาสกัดโพแทสเซียมที่ใช้กันแพร่หลายโดยเฉพาะ 1 M NH_4OAc ซึ่งเป็นน้ำยาสกัดมาตรฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการและใช้เป็นวิธีการประเมินปริมาณโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ในดินและให้คำแนะนำการใช้ปุ๋ยสำหรับพืช โดยพบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดได้โดยน้ำยาสกัด Kelowna และ K-ISE ของทั้ง 3 กลุ่มดิน มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างมีนัยสำคัญยิ่งกับน้ำยาสกัด NH_4OAc และ K-AAS โดยมีค่าสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์เชิงกำหนดสูง (R^2) เท่ากับ 0.87** **(Figure 5c)**

นอกจากนี้น้ำยาสกัดดิน Kelowna เป็นน้ำยาสกัดที่ใช้ได้กับวิธีวิเคราะห์ ISE (Kim et al., 2007) การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในดินด้วยวิธี ISE จะถูกรบกวนโดย Na^+ และ NH_4^+ไอออนที่มีอยู่ในดิน ซึ่งมีผลต่อความถูกต้องของการวัดปริมาณ K ในสารละลายดิน ซึ่งหากใช้สารละลาย NH_4OAc ที่ความเข้มข้นสูง NH_4 ไอออนในน้ำยาสกัดรบกวนการเลือกผ่านไอออน ทำให้การวัดปริมาณ K เกิดความคลาดเคลื่อนได้ เนื่องจาก NH_4^+ กับ K^+ มีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน ทำให้การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในดินจึงถูกรบกวนได้ง่าย การใช้น้ำยาสกัดที่สามารถสกัด K^+ เช่น Kelowna น้ำยาสกัดนี้มีความเหมาะสมกับทุกกลุ่มเนื้อดินที่ทำการศึกษาและสามารถเปรียบเทียบกับปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดได้จากน้ำยาสกัดชนิดอื่น ๆ ได้ดี อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยวิธี ISE และสกัดด้วยน้ำยาสกัด Kelowna มีค่าต่ำกว่าปริมาณที่วัดได้ด้วยน้ำยาสกัดชนิดอื่น สอดคล้องกับการศึกษาของ Kim et al. (2007) ซึ่งรายงานว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ด้วย ISE ต่ำกว่าวิธีมาตรฐานร้อยละ 50 เนื่องจากประสิทธิภาพการสกัดของน้ำยาสกัด Kelowna ที่ต่ำกว่าน้ำยาสกัดดินมาตรฐานชนิดอื่น ๆ โดยเฉพาะกลุ่มดินที่มีความเข้มข้นของโพแทสเซียมสูงเกินสารมาตรฐานที่ใช้ในการปรับเทียบค่า ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเลือกผ่านของเยื่อเลือกผ่านลดต่ำลง เช่น ในกลุ่มในกลุ่มดินเหนียว **(Figure 2)** และกลุ่มดินร่วน **(Figure 3)** ทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่าวิธีมาตรฐาน ในกรณีนี้จำเป็นต้องมีการเจือจางสารสกัดดินให้มีปริมาณโพแทสเซียมอยู่ในระดับที่ไม่เกินความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เครื่องมือสามารถวิเคราะห์ได้

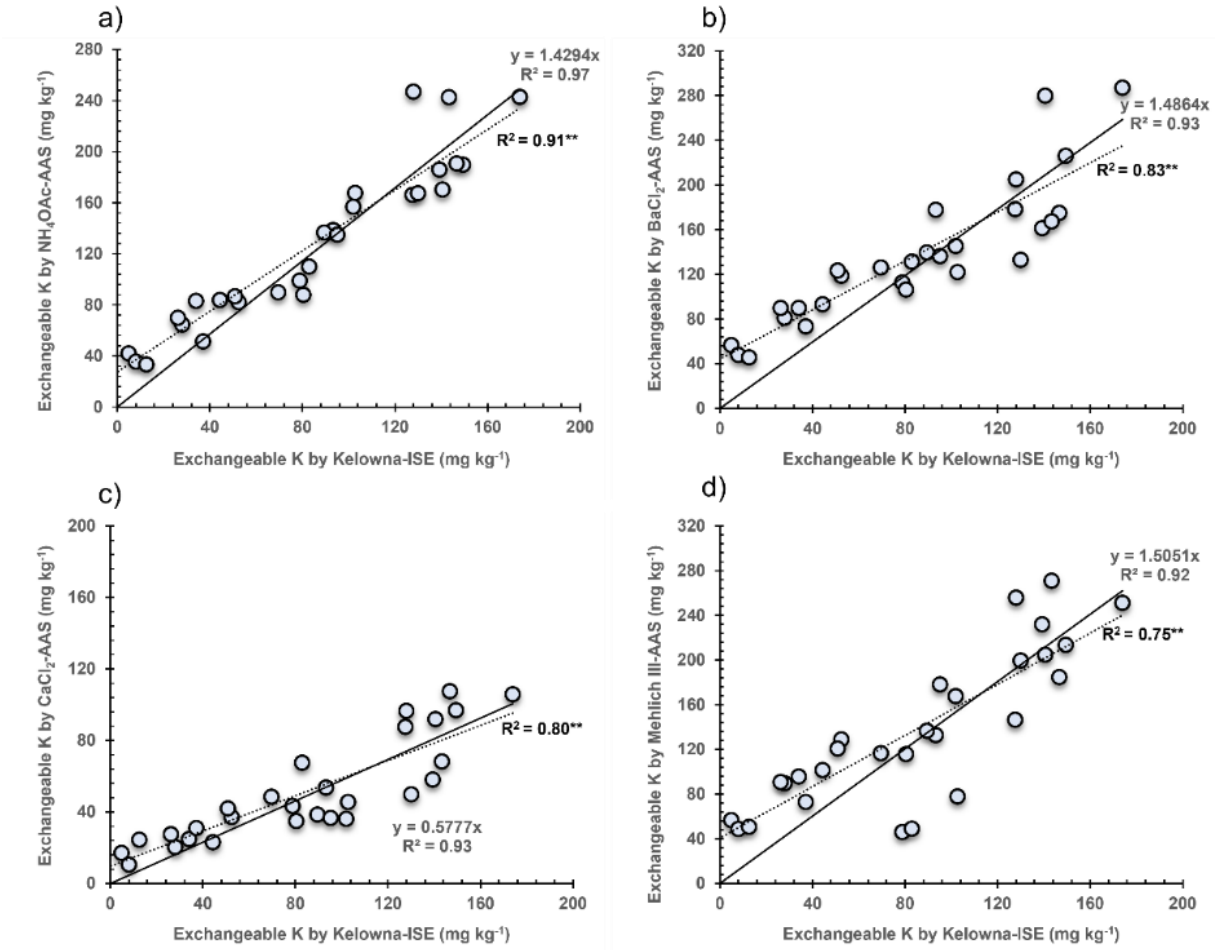


Figure 2 Relationship between extractable K by Kelowna and K-ISE and a) exchangeable K by NH_4OAc and AAS b) exchangeable K by $BaCl_2$ and AAS c) exchangeable K by $CaCl_2$ and AAS d) exchangeable K by Mehlich III and AAS in clayey texture group. Dash lines refer to linear regression of X and Y axis, solid lines refer to 1:1 line originates from zero.

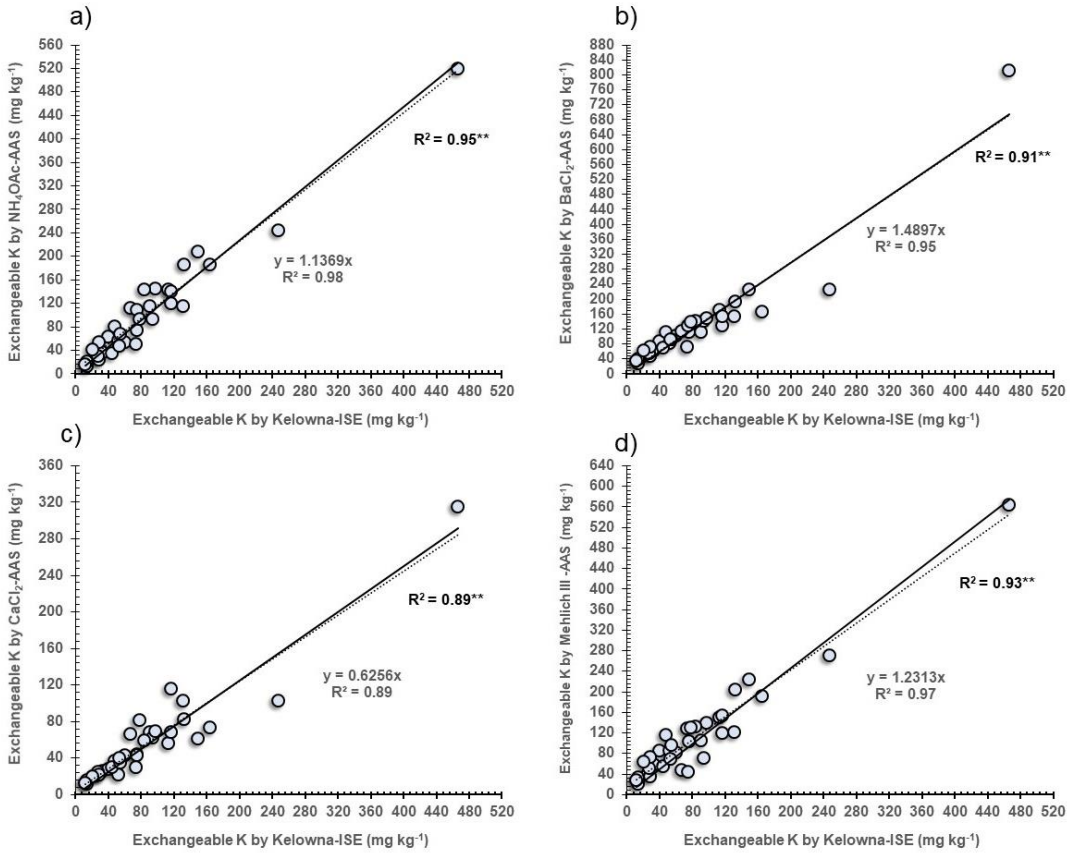


Figure 3 Relationship between extractable K by Kelowna and K-ISE and a) exchangeable K by NH_4OAc and AAS b) exchangeable K by $BaCl_2$ and AAS c) exchangeable K by $CaCl_2$ and AAS d) exchangeable K by Mehlich III and AAS in loamy texture group. Dash lines refer to linear regression of X and Y axis, solid lines refer to 1:1 line originates from zero.

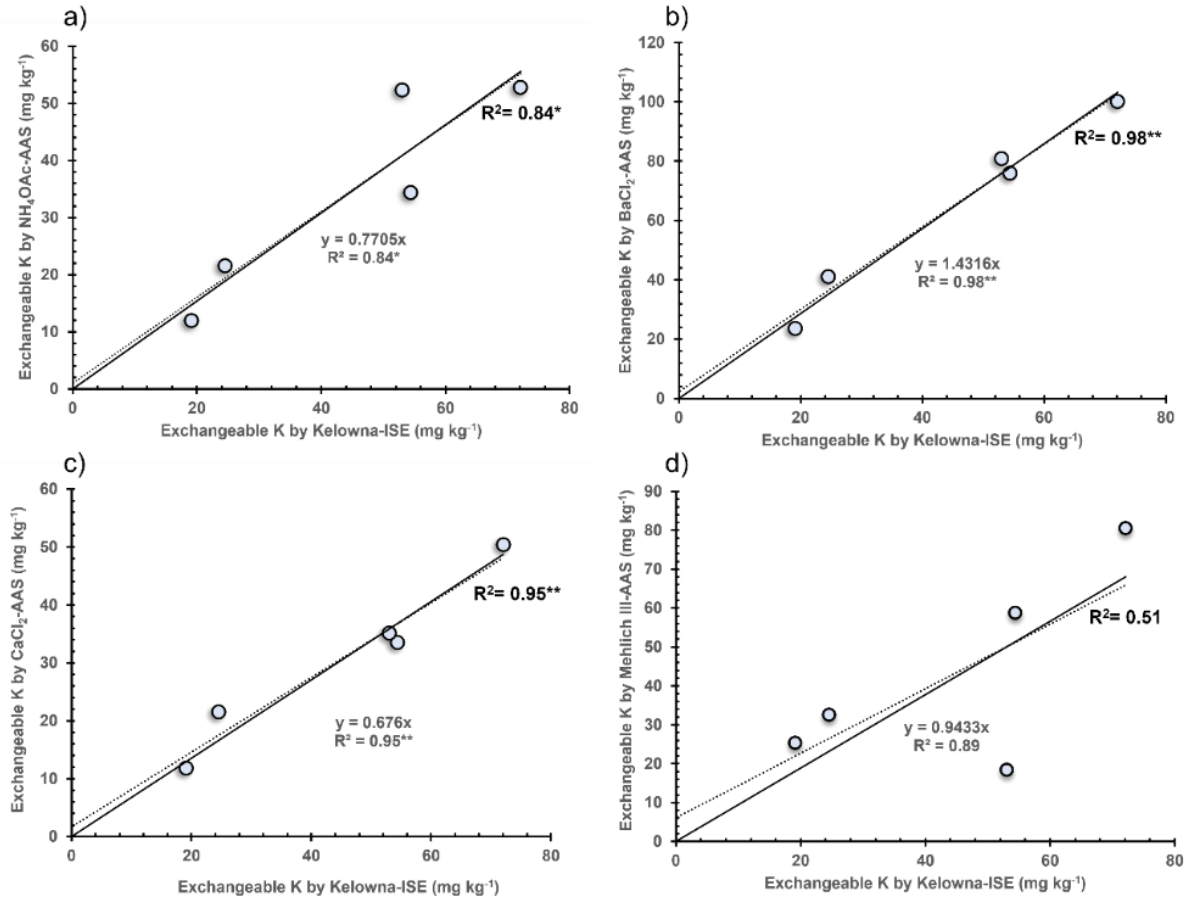


Figure 4 Relationship between extractable K by Kelowna and K-ISE and a) exchangeable K by NH_4OAc and AAS b) exchangeable K by$BaCl_2$ and AAS c) exchangeable K by $CaCl_2$ and AAS d) exchangeable K by Mehlich III and AAS in sandy texture group. Dash lines refer to linear regression of X and Y axis, solid lines refer to 1:1 line originates from zero.

สหสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปริมาณโพแทสเซียมแลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัดมาตรฐาน 1 M NH_4OAc และวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมด้วยเครื่อง AAS (NH_4OAc-ASS) กับปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ด้วย K-ISE (Kelowna-ISE)

สหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัดดินด้วยน้ำยาสกัด Kelowna ที่วิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง AAS (Exch. K by Kelowna and ASS) กับที่วิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง K-ISE **(Figure 5a)** พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ที่วัดด้วยเครื่องทั้งสองชนิดมีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญยิ่งทางสถิติ โดยมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงกำหนด (R^2) เท่ากับ 0.98** ในทุกกลุ่มเนื้อดินที่ทำการศึกษา และผลการวิเคราะห์ด้วย Bland-Altman Plot โดยกำหนดความคลาดเลื่อนเท่ากับ ±1.96 SD ระหว่างการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้โดย K-ISE กับ ASS พบว่า วิธีการวิเคราะห์ Exch. K ที่ใช้น้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ด้วย K-ISE มีส่วนต่างค่าวิเคราะห์ Exch. K กับวิธีวิเคราะห์ Exch. K ด้วยเครื่อง ASS **(Figure 5b)** ส่วนใหญ่อยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ เช่นเดียวกับปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ด้วยน้ำยาสกัดดิน Kelowna และวิเคราะห์ด้วย K-ISE (Exch. K by Kelowna and ISE) มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (R^2 = 0.87**) กับปริมาณ Exch. K ที่สกัดด้วยน้ำยาสกัดดินมาตรฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ คือ 1 M NH_4OAc pH 7.0 และวิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง AAS (Exch. K by NH_4OAc and ASS) **(Figure 5c)** และมีส่วนต่างของผลการวิเคราะห์ปริมาณ Exch. K ระหว่างวิธีการวิเคราะห์มาตรฐานจาก Bland-Altman Plot **(Figure**

5d) อยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ในทุกกลุ่มเนื้อดินที่ทำการศึกษา จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า น้ำยาสกัดดินที่ใช้สำหรับวิธี K-ISE สามารถใช้ได้กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AAS และสามารถใช้เปรียบเทียบผลวิเคราะห์ที่ได้จากวิธี K-ISE กับวิธีวิเคราะห์ดินที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ คือ วิธีสกัดโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ด้วยน้ำยาสกัดดิน 1 M NH_4OAc pH 7.0 และวิเคราะห์ปริมาณ K ด้วยเครื่อง AAS การที่น้ำยาสกัดดินทั้ง 2 ชนิดสามารถสกัดโพแทสเซียมในรูปที่แลกเปลี่ยนได้เหมือนกัน เนื่องจากน้ำยาสกัดทั้งสองชนิดมี NH_4^+ ที่ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนกับ K^+ ที่ถูกดูดยึดไว้ในส่วนที่แลกเปลี่ยนได้ของดิน อย่างไรก็ตามองค์ประกอบทางเคมีของสารสกัดดินทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกัน โดยน้ำยาสกัดดิน Kelowna มีสภาวะที่เป็นกรด ส่วนน้ำยาสกัดดิน 1 M NH_4OAc pH 7.0 มีสภาวะเป็นกลาง ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพการสกัดของน้ำยาสกัดได้แตกต่างกัน

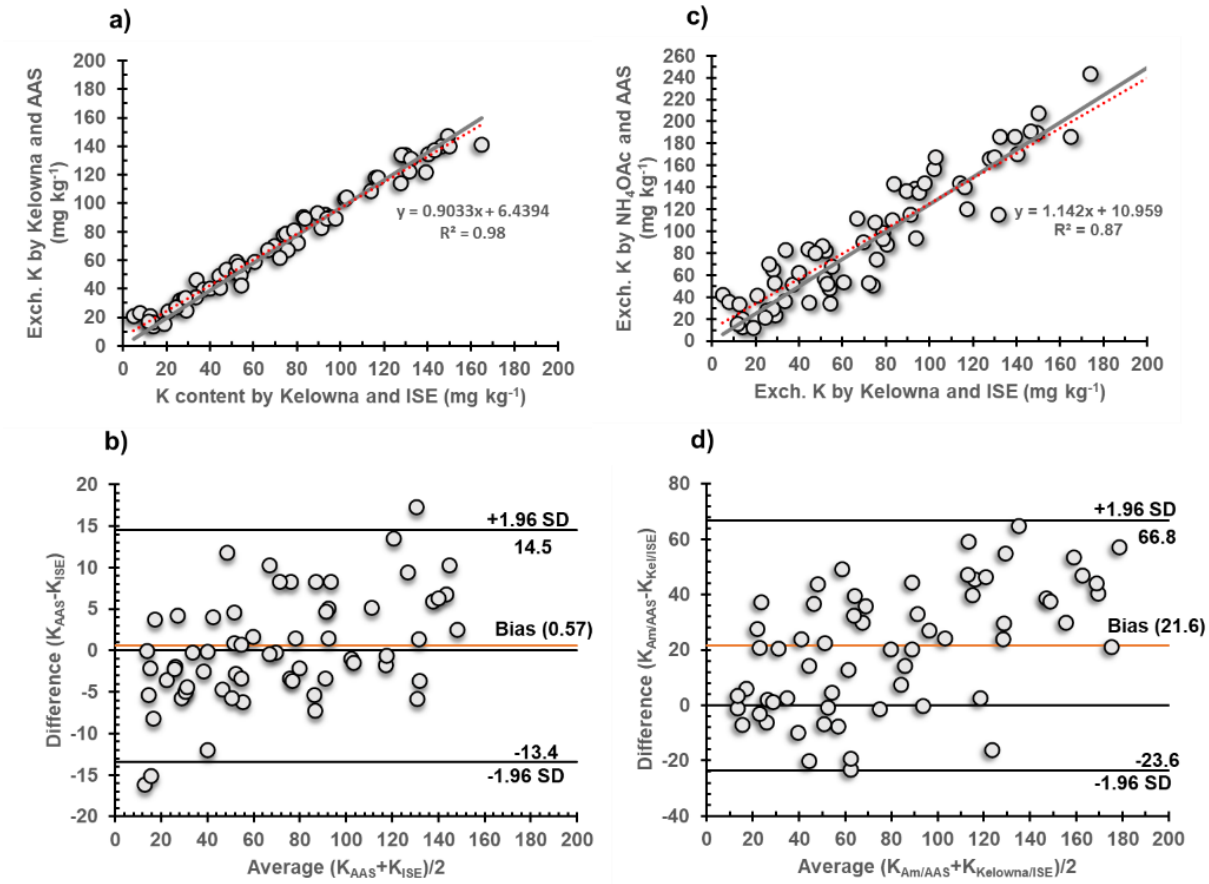


Figure 6 a) Linear regression between exchangeable K measured by AAS (y axis) and measured by K-ISE (x axis) in Kelowna extract, b) Bland-Altman Plot for agreement analysis of K content by AAS (K_{AAS}) and K content by K-ISE (K_{ISE}) in Kelowna extract, c) linear regression between exchangeable K measured by AAS (y axis) in NH_4OAc and exchangeable K measured by K-ISE (x axis) in Kelowna extract, d) Bland-Altman Plot for agreement analysis of exchangeable K measured by AAS in NH_4OAc extract ($K_{Am/AAS}$) and exchangeable K measured by K-ISE in Kelowna extract ($K_{Kelowna/ISE}$).

สหสัมพันธ์ปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ที่สกัดด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ด้วย K-ISE กับโพแทสเซียมในรูปต่าง ๆ

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ที่วิเคราะห์ด้วย K-ISE ในน้ำยาสกัด Kelowna กับปริมาณโพแทสเซียมที่ละลายได้ (Soluble K) **(Figure 6a)** โพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ (Exchangeable K) **(Figure 6b)** โพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนไม่ได้ (Non-exchangeable K) **(Figure 6c)** และโพแทสเซียมทั้งหมด (Total K) **(Figure 6d)** พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดด้วยน้ำยาสกัด Kelowna ซึ่งมีส่วนผสมของ 0.25 M CH_3COOH และ 0.015 M NH_4F มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นกับโพแทสเซียมรูปที่ละลายน้ำได้ (Soluble K)

ค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อพิจารณาเฉพาะกลุ่มเนื้อดิน พบว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ด้วย ISE มีสหสัมพันธ์สูงในกลุ่มเนื้อดินเหนียว (R^2 = 0.82) และกลุ่มเนื้อดินทราย (R^2 = 0.77) และมีสหสัมพันธ์ต่ำในกลุ่มเนื้อดินร่วน (R^2= 0.37) **(Figure 6a)** แต่มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติกับโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ (Exchangeable K) **(Figure 6b)** (R^2 = 0.90) และยังมีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับโพแทสเซียมรูปที่ละลายน้ำ+รูปที่แลกเปลี่ยนได้ (Sol. K+Exch. K) (R^2= 0.93) **(Figure 6c)** แต่มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงค่อนข้างต่ำกับรูปที่แลกเปลี่ยนไม่ได้ (non-exchangeable K) โดยมีค่า R^2= 0.55 ในกลุ่มเนื้อดินเหนียว R^2 = 0.42 ในกลุ่มเนื้อดินร่วน และ R^2= 0.82 ในกลุ่มเนื้อดินทราย **(Figure 6d)** ทั้งนี้ มีสหสัมพันธ์เชิงเส้นตรงไม่ชัดเจนกับโพแทสเซียมรูปทั้งหมด (Total K) โดยมีค่า R^2= 0.06 ในกลุ่มเนื้อดินเหนียว R^2 = 0.09 ในกลุ่มเนื้อดินร่วน และ R^2= 0.67 ในกลุ่มเนื้อดินทราย **(Figure 6e)** ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า น้ำยาสกัด Kelowna ซึ่งมีสหสัมพันธ์กับน้ำยาสกัดมาตรฐาน 1 M NH_4OAc pH 7.0 มีความจำเพาะต่อโพแทสเซียมไอออนรูปที่แลกเปลี่ยนได้รวมถึงรูปที่ละลายน้ำได้ ชี้ให้เห็นว่า ปริมาณโพแทสเซียมที่สกัดด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ด้วย ISE อยู่ในรูปที่เป็นประโยชน์และสามารถใช้วิธีการวัดด้วยอิเล็กโทรดเจาะจงไอออน เป็นวิธีการประเมินความเป็นประโยชน์ของโพแทสเซียมในดินได้ เพราะสามารถเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน (1M NH_4OAc pH 7.0 และ AAS) ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดินทั่วไป ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำคำแนะนำการใช้ปุ๋ยได้อย่างรวดเร็วและทันต่อสถานภาพของธาตุอาหารที่อยู่ในดินในช่วงเวลาของการเพาะปลูกได้

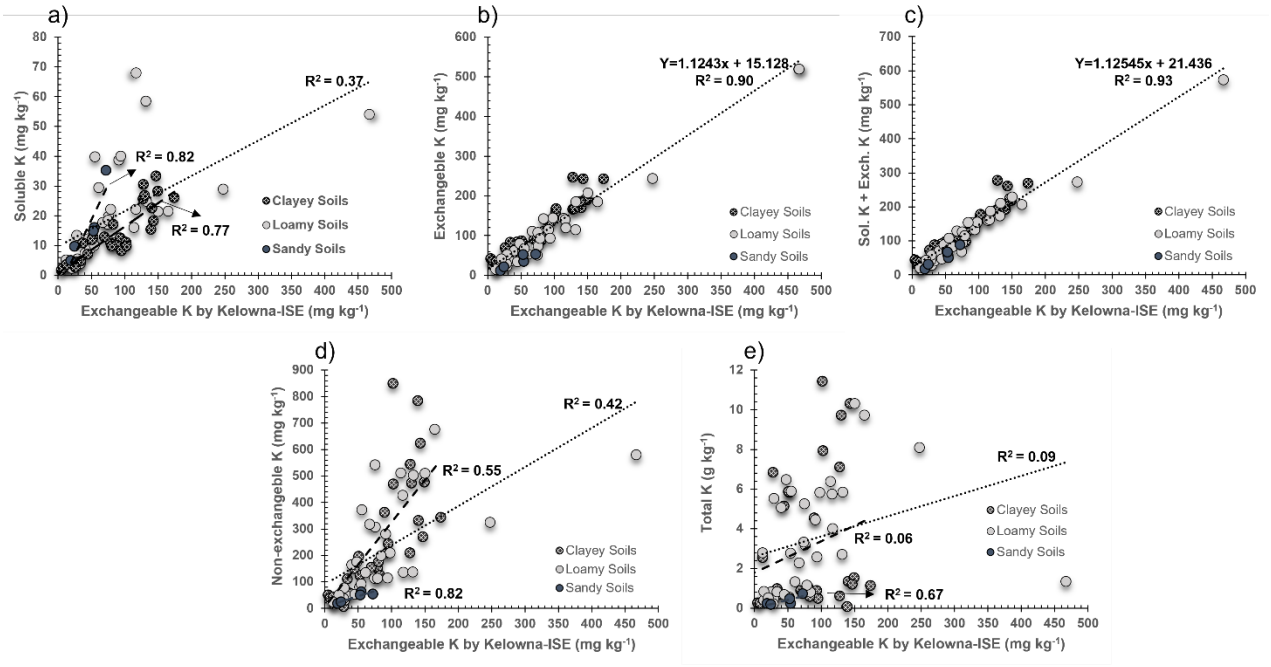


Figure 6 Linear relationship between K content extracted by Kelowna extractant and measured by K-ISE with a) soluble K b) exchangeable K c) non-exchangeable K and d) total K contents.

สรุป

การวิเคราะห์โพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์แบบรวดเร็วด้วยอิเล็กโทรดแบบเจาะจงไอออนและสหสัมพันธ์กับสารละลายสกัดโพแทสเซียมในดินทางการเกษตร แสดงให้เห็นว่า การสกัดโพแทสเซียมด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมด้วย K-ISE มีสหสัมพันธ์สูงกับน้ำยาสกัดดินมาตรฐานที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์โพแทสเซียมในดิน และมีความจำเพาะต่อโพแทสเซียมในรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable K) รวมกับรูปที่ละลายน้ำได้ (soluble K) ซึ่งนับว่าเป็นรูปของโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ต่อพืช นอกจากนี้วิธีวิเคราะห์โพแทสเซียมด้วยน้ำยาสกัด Kelowna และวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมด้วย K-ISE ให้ผลวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ความคลาด

เคลื่อนที่ยอมรับได้เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการคือ ใช้น้ำยาสกัด 1 M NH_4OAc pH 7.0 และวิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง AAS เครื่องมือ ISE จึงมีแนวโน้มที่จะนำมาใช้เป็นเครื่องมือตรวจวิเคราะห์โพแทสเซียมในทุกกลุ่มเนื้อดินที่ทำการศึกษา จากผลการศึกษาความสัมพันธ์สามารถเปลี่ยนค่าปริมาณโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ด้วย K-ISE (x) เป็นค่าโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ที่วิเคราะห์ด้วย 1 M NH_4OAc (K-AAS) (y) ได้จากสมการ y=1.412x + 11 เพื่อปรับค่าความถูกต้องของผลวิเคราะห์สำหรับการกำหนดคำแนะนำปุ๋ยได้อย่างแม่นยำจากการวิเคราะห์ด้วย ISE อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องศึกษาความสัมพันธ์ของปริมาณโพแทสเซียมที่วัดได้ด้วยเครื่อง K-ISE กับการตอบสนอง การเติบโตและผลผลิตของพืช เพื่อพัฒนาคำแนะนำการใช้ปุ๋ยสำหรับพืชแต่ละชนิดต่อไป

คำขอบคุณ

โครงการวิจัยได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยส่วนหนึ่งจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ปีงบประมาณ พ.ศ. 2562 ภายใต้โครงการ การพัฒนาสมการคำแนะนำปุ๋ยและน้ำยาสกัดสำหรับธาตุไนโตรเจนและโพแทสเซียมตามการตอบสนองด้านผลผลิตและคุณภาพน้ำอ้อยสำหรับอ้อยข้ามแล้งในจังหวัดสระแก้ว ในชุดโครงการ การบูรณาการเทคโนโลยีการจัดการดินเพื่อเพิ่มผลผลิตและคุณภาพอ้อยข้ามแล้งในจังหวัดสระแก้ว

เอกสารอ้างอิง

Brouder, S.M., M. Thom, V.I. Adamchuck, and M.T. Morgan. 2003. Potential Uses of Ion-Selective Potassium Electrodes in Soil Fertility Management. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 34: 19–20.

Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity, P. 891–901. In C.A. Black, ed. Method of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy No. 9. American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Cieślа, J., M. Ryzak, A. Bieganowski, P. Tkaczyk, and R.T. Walczak. 2007. Use of ion-selective electrodes for determination of content of potassium in Egner-Rhiem soil extracts. Research in Agricultural Engineering. 53: 1.

Dimeski, G., T. Badrick, and A. S. John. 2010. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences A review. Clinica Chimica Acta. 411(5–6): 309–317.

Frant, M.S., and J.W. Ross. 1970. Potassium ion specific electrode with high selectivity for potassium over sodium. Science. 167(3920): 987–988.

Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. P. 383-409. In A. Klute. (ed). Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods. American Society of Agronomy. Inc, Wisconsin USA.

Giavarina, D. 2015. Understanding Bland Altman analysis. Biochem Med (Zagreb). 25(2): 141–151.

Johnson, C.M., and A. Ulrich. 1959. Analytical methods for use in plant analysis, pp. 26–78. Bulletin of the California Agricultural Experiment Station No. 766. Berkeley, California, USA.

Kim, H.J., J.W. Hummel, K.A. Sudduth, and P.P. Motavalli. 2007. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. Soil Science Society of America Journal. 71: 1867-1877.

Linan, Z., and Z. Miao. 2013. Screening of pretreatment parameters for novel solid-state ISE-based soil extractable potassium detection, pp. 947-953. In IEEE 11th International Conference on Electronic Measurement & Instruments, Harbin, China.

Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 15: 1409–1416.

Salomon, E. 1998: Extraction of soil potassium with 0.01M calcium chloride compared to official Swedish methods. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 29: 2841–2854.

Schollenberger, C., and R. Simon. 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil—ammonium acetate method. Soil Science. 59(1): 13-24.

Simard, R.R., and J. Zizka. 1994. Evaluating plant available potassium with strontium citrate. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 25: 1779–1789.

Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, and R.H. Loeppert. 1996. Methods of Soil Analysis Part 3-Chemical Methods. Soil Science Society and America Book Series 5.3., Madison, WI.

Sumner, M.E., and W.P. Miller. 1996. Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. In: Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke and R.H. Loeppert. 1996. Methods of Soil Analysis Part 3-Chemical Methods. Soil Science Society and America Book Series 5.3., Madison, WI.

Thomas, G. W. 1982. Exchangeable Cations. P 159-165. *In* Page A. L, R. H. Miller and D. R. Keeney, eds. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties. 2nd. Agronomy, No. 9, Part 2, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wl.

Walkley, A., and I.A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sience. 37(1): 29-38.

Wang, J.J., and A.D. Scott. 2001. Determination of exchangeable potassium in soil using ion-selective electrodes in soil suspensions. European Journal of Soil Science. 52: 143-150.

Warncke, D., and J.R. Brown. 1998. Potassium and Other Basic Cations. P. 31-33 .*In* Brown, J.R., ed. Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region, NCR Publication No. 221, Missouri Agricultural Experiment Station, Columbia.

Zdrachek, E., and E. Bakker. 2020. Potentiometric Sensor Array with Multi-Nernstian Slope. Analytical Chemistry. 92: (4): 2926–2930.