

พื้นฐานเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ศาสตราจารย์ ดร. ปานมนัส ศิริสมบุรณ์

ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

panmanas.si@kmitl.ac.th

www.nirsresearch.com

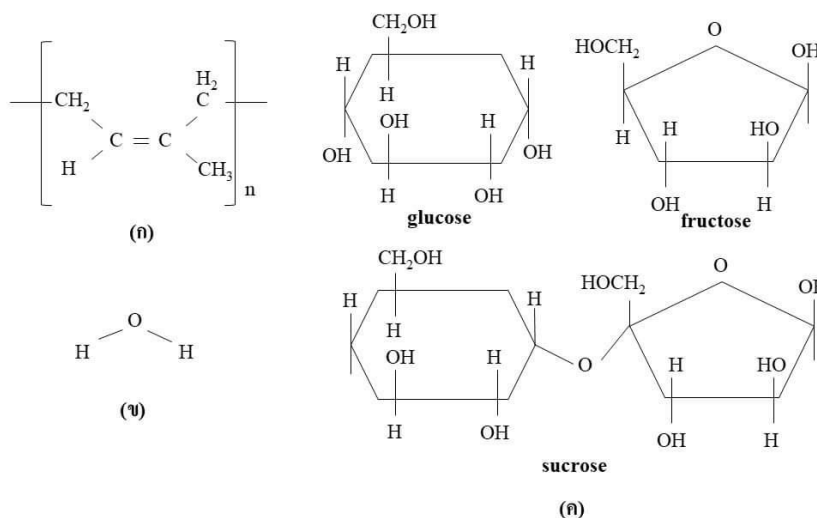
085-133-3257

6 มิถุนายน 2564

คลื่นเนียร์อินฟราเรด (near infrared, NIR) ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Frederick William Herschel ซึ่งเป็นนักดนตรีและนักดาราศาสตร์ ในต้นศตวรรษที่ 1800 (Herschel, 1800 อ้างจาก Manley, 2014) แต่ช่วงคลื่น NIR เป็นช่วงคลื่นที่ความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 800-2500 nm ซึ่งต่อมาจากช่วงคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (visible, VIS) (400-800 nm) ถัดจากช่วงคลื่น NIR เป็นช่วงคลื่น MIR (mid IR) ซึ่งอยู่ระหว่าง 2500-25000 nm ส่วน FIR (far IR) อยู่ระหว่าง 25000- 10^6 nm (Ozaki and Huck, 2020) ในช่วงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (น้อยกว่า 100 pm ถึง 10^6 m) (Lucas, 2015) เมื่อวัตถุรับคลื่น VIS จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนิกทรานซิชัน (electronic transition) ของอิเล็กตรอน ขณะที่รับคลื่น MIR จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นสะเทือน (molecular vibration) แบบพื้นฐาน (fundamental vibration) ผลของการดูดกลืนคลื่น NIR ของวัตถุ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานของพันธะของโมเลกุลที่เป็นตัวดูดกลืนคลื่น NIR (NIR absorber) ไม่ทุกพันธะของโมเลกุลเป็นตัวดูดกลืนคลื่น NIR เช่น โมเลกุลของโลหะ ส่วนสารอินทรีย์รวมถึงผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและอาหารมีโมเลกุลที่มีพันธะที่เป็นตัวดูดกลืนคลื่น เช่น พันธะไฮโดรเจน X-H เช่น O-H, C-H, N-H, S-H เป็นต้น เช่น กรดของน้ำยาล้าง 1 โมเลกุล (รูปที่ 1 ก) ประกอบด้วยพันธะ C-H จำนวน 8 พันธะ น้ำ 1 โมเลกุล (รูปที่ 1 ข) ประกอบด้วยพันธะ O-H จำนวน 2 พันธะ น้ำตาล 1 โมเลกุล (รูปที่ 1 ค) น้ำตาลกลูโคสประกอบด้วยพันธะ C-H จำนวน 7 พันธะ O-H จำนวน 5 พันธะ น้ำตาลฟรุคโตสประกอบด้วยพันธะ C-H จำนวน 5 พันธะ O-H จำนวน 4 พันธะ น้ำตาลซูโครสประกอบด้วยพันธะ C-H จำนวน 10 พันธะ O-H จำนวน 7 พันธะ

จากคำอธิบายของ Ozaki and Huck (2020) ในช่วงความยาวคลื่น NIR 800-2,500 nm สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 800-1200 nm ช่วงที่ 2 1200-1800 nm และช่วงที่ 3 1800-2500 nm เมื่อพันธะที่เป็นตัวดูดกลืนคลื่นรับคลื่น NIR ช่วงที่ 1 จะเกิดอิเล็กตรอนิกทรานซิชันและการสั่นสะเทือนแบบโอเวอร์โทน (overtone) ระดับสูง (ระดับ 4 และ 3) ซึ่งพันธะของโมเลกุลมีการดูดกลืนคลื่นในระดับต่ำ แต่คลื่นมีพลังงานโฟตอนสูง จึงทะลุทะลวงไปในเนื้อวัสดุได้ลึก จึงใช้กับผลผลิตทางการเกษตร เช่น ผัก ผลไม้ เรียกคลื่นช่วงนี้ว่า short wave NIR (SWNIR) near NIR (NNIR) หรือช่วงคลื่น Herschel ส่วนคลื่นช่วงที่ 2 จะเป็นพันธะ X-H เกิดการยืดหด (stretch) ของการสั่นสะเทือนแบบโอเวอร์โทนระดับ 2 และระดับ 1 ส่วนคลื่นช่วงที่ 3 จะทำให้พันธะ X-H เกิดการสั่นสะเทือนแบบคอมบินชัน (combination)

หมายถึงการเกิดการสันสะท้อนแบบพื้นฐานอย่างน้อย 2 พันธะขึ้นไป ยกเว้นการสันสะท้อนของ C=O ซึ่งเป็นการสันสะท้อนแบบโอเวอร์โทนระดับ 2 อย่างไรก็ตามพลังงานในการทะลุทะลวงต่ำ



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ (ก) โมเลกุลของยางธรรมชาติ (ข) โมเลกุลของน้ำ และ (ค) โมเลกุลของน้ำตาล

แหล่งแสง (light source) ที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นหลอดทังสเตนฮาโลเจน (tungsten halogen) เป็นหลอดไส้ มีราคาถูกเมื่อเทียบกับแหล่งแสงชนิดอื่น สามารถให้คลื่นที่มีความยาวช่วงคลื่นประมาณ 400-2500 nm ซึ่งเป็นคลื่น VIS และ NIR สามารถอ่านเพิ่มเติมได้จาก

<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/tungstenhalogen.html> (เข้าถึงเมื่อ 6 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2564) อีกชนิดหนึ่งคือ หลอด LEDs (light-emitting diodes) มีขนาดเล็ก ซึ่งใช้พลังงานน้อยลงและไม่ต้องการระบบกระจายความร้อนหรือสลายความร้อนเหมือนหลอดไส้และถูกนำมาใช้กับเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ขนาดเล็กแบบชาญฉลาด (Beć et al., 2020) อย่างไรก็ตามหลอด LEDs นี้ปกติครอบคลุมความยาวคลื่นช่วงแคบ เช่น มีจุดยอดสูงสุด 850, 880, 940, 1200, 1450, 1550 nm ของบริษัท Hamamatsu Photonic เป็นต้น สามารถอ่านเพิ่มเติมได้จาก <https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/light-and-radiation-sources/led/index.html> (เข้าถึงเมื่อ 11 เมษายน พ.ศ. 2564) ด้วย phosphor technology สมัยใหม่ในปัจจุบันจึงมีหลอด LED แบบความยาวคลื่นกว้าง (broadband LED) เช่น IR Broadband Emitter ของบริษัท OSRAM Opto Semiconductors GmbH ความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 600-1100 nm สามารถอ่านเพิ่มเติมได้จาก

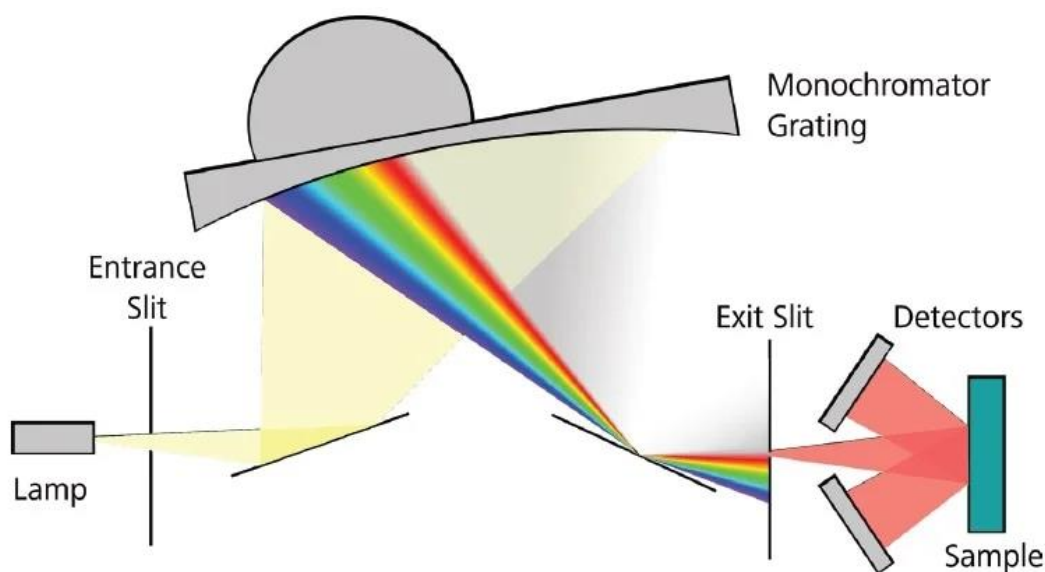
https://www.osram.com/ecat/OSLON®%20P1616%20SFH%204737/com/en/class_pim_web_catalog_103489/prd_pim_device_10751075/

การตรวจวัดการดูดกลืนคลื่น NIR เพื่อการสันนิษฐานของพันธะใช้ตัวตรวจวัด (sensor หรือ detector) หลายหลาย ซึ่งขึ้นกับช่วงความยาวคลื่นที่ตรวจวัด ชนิดและราคาของสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งได้ติดตั้งตัวตรวจวัดนั้น

เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ในปัจจุบันที่นิยมใช้แบบได้เป็น 5 ชนิด

เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่น (NIR dispersive spectrometer)

จากบทความของ Metrohm AG (2021) เมื่อต้นคริสต์ศักราช 1940 สเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่น ซึ่งขายเป็นเชิงการค้าเครื่องแรกใช้กับช่วงคลื่นอัลตราไวโอเล็ตและคลื่นที่มองเห็นได้ (ultraviolet-visible, UV-VIS) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการกระจายคลื่นความยาวคลื่นต่างๆ เดิมการกระจายคลื่นทำโดยใช้ปริซึม (prism) ในปัจจุบันใช้เกรตติงแบบตัวทำแสงเอกรงค์ (monochromator grating) เมื่อคลื่นแสงพหุรงค์ (polychromatic light) ถูกส่งออกมาจากแหล่งแสง และหักเหบนเกรตติง การหักเหขึ้นกับความกว้างของร่องต่างๆบนเกรตติงแบบตัวทำแสงเอกรงค์ มุมตกกระทบและขนาดความยาวคลื่น คลื่นซึ่งสะท้อนจากเกรตติงจะมีความยาวคลื่นต่างๆซึ่งแตกต่างกัน คลื่นแต่ละความยาวคลื่นหรือแสงเอกรงค์ถูกส่งไปถึงตัวอย่างผ่านช่องแคบ (slit) โดยเกรตติงซึ่งติดกับมอเตอร์จะขยับเปลี่ยนมุมทำให้คลื่นแต่ละคลื่นลอดผ่านช่องแคบตามลำดับ มอเตอร์ถูกควบคุมโดยตัวเข้ารหัสดิจิทัล (digital encoder) เพื่อให้การเปลี่ยนมุมแม่นยำและทำซ้ำได้ (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 หลักการทำงานเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่น Metrohm XDS และ Metrohm DS2500 (Metrohm AG, 2021)

ช่วงความยาวคลื่นของสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่นในช่วง NIR (800-2500 nm) และน้อยกว่า 800 nm ถึง 400 nm หรืออาจน้อยกว่านั้น ซึ่งรวมช่วงคลื่น VIS (400-800 nm) ความละเอียดของสเปกตรัม (resolution) สามารถกำหนดได้โดยหลายพารามิเตอร์ของเครื่อง เช่น ความละเอียดของความกว้างของเกรตติง หรือเรียกว่าความหนาแน่นของร่อง (จำนวนร่องต่อหน่วยระยะทาง เช่น gr/mm, groove/millimeter) ความแคบกว้างของช่องแคบทั้งทางเข้าและทางออก ขนาดของสเปกโตรมิเตอร์ คุณภาพของตัวเข้ารหัส ความละเอียดของสเปกตรัมต้องไม่มากกว่าความกว้างของแถบความถี่ (สมมูลกับความยาวคลื่น) ธรรมชาติ (natural band width) ของการดูดกลืนคลื่นของตัวอย่างในช่วงของ NIR ซึ่งกรณีสารบริสุทธิ์จะมีความกว้างของแถบความถี่ธรรมชาติ ไม่น้อยกว่า 10 nm เช่น น้ำมีค่าเท่ากับ 110.4 nm (1928 nm) น้ำมันข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 30.1 nm (2305 nm) สตาร์ชข้าวสาลี (ผง) 162 nm (2103 nm) น้ำตาลซูโครส (ผลึก) 22.5 nm (2046 nm) กรณีของการสแกนสารผสม ความกว้างของแถบความถี่ธรรมชาติยังมีค่ามากกว่าของสารบริสุทธิ์ จึงไม่จำเป็นต้องให้ค่าความละเอียดของสเปกตรัมน้อยกว่า 10 nm ความเที่ยงของการวัดแสง (photometric precision) และความแม่นยำของความยาวคลื่น (wavelength accuracy) ของสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่นให้ความสามารถในการทำซ้ำ (repeatability) สูงโดยการควบคุมตัวเข้ารหัสดิจิทัล การเทียบมาตรฐาน (calibration) เครื่องสเปกโตรมิเตอร์แบบนี้ทำทั้งแบบภายใน (internal) และภายนอก (external) เพื่อให้แถบความกว้างของคลื่น การตอบสนองการวัดคลื่น (photometric response) และความยาวคลื่นตอบสนอง (response wavelength) เป็นมาตรฐาน (standardization) โดยใช้มาตรฐานอ้างอิงซึ่งได้รับรอง ทำให้สามารถถ่ายโอนสเปกตรัมและแบบจำลองได้

ความเร็วของการเก็บสเปกตรัม ขึ้นกับพารามิเตอร์ซึ่งไม่ใช่ความละเอียดของสเปกตรัม ความแม่นยำและความสามารถในการทำซ้ำ แต่คืออัตราส่วนสัญญาณต่อสิ่งรบกวน (signal to noise ratio, S/N ratio) ข้อดีของสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่น คือ มีช่วงความยาวคลื่นกว้าง ระดับสิ่งรบกวน (noise) ต่ำมาก ซึ่งทำให้มี S/N ration สูงมาก ซึ่งมากกว่าสเปกโตรมิเตอร์แบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม 2-60 เท่า การใช้ตัวตรวจรู้ ที่มีสภาพไว (sensitivity) สูง เช่น ตะกั่วซัลไฟด์ (Pbs) หรือ อินเดียมแกลเลียมอาร์เซไนด์ (InGaAs) ทำให้สิ่งรบกวนในสเปกตรัมลดลงถึง 1000 เท่า เมื่อเทียบกับตัวตรวจรู้ ซึ่งใช้กับ MIR (Ciurczak et al., 2008)

เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (NIR Fourier transform spectrometer, FT-NIR spectrometer)

FT-NIR เป็นระบบที่ใช้อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (interferometer) เพื่อเก็บสเปกตรัม อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ ประกอบด้วยแหล่งแสง ชุดแยกลำแสง (beam splitter) กระจกอยู่กับที่และกระจกเคลื่อนที่ แหล่งแสงเลเซอร์และตัวตรวจรู้ (รูปที่ 3) เมื่อคลื่นเคลื่อนที่ออกจากแหล่งแสงไปยังชุดแยกลำแสง ซึ่งชุดแยกลำแสงแบ่งลำแสงออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกตรงไปยังชุดกระจกเคลื่อนที่ และอีกส่วนตรงไปที่กระจกคงที่ คลื่นแสงเลเซอร์ซึ่งมีความยาวคลื่นเที่ยงของระบบใช้สำหรับควบคุมการเคลื่อนที่ของกระจก และทำหน้าที่เทียบมาตรฐานของความยาวคลื่นภายใน ลำแสงทั้งสองสะท้อนจากกระจกมารวมกัน บางคลื่นจะรวมกัน บางคลื่นจะหักล้างกัน ซึ่งเป็นการสร้างการแทรกสอดของคลื่น รูปแบบการแทรกสอดของ

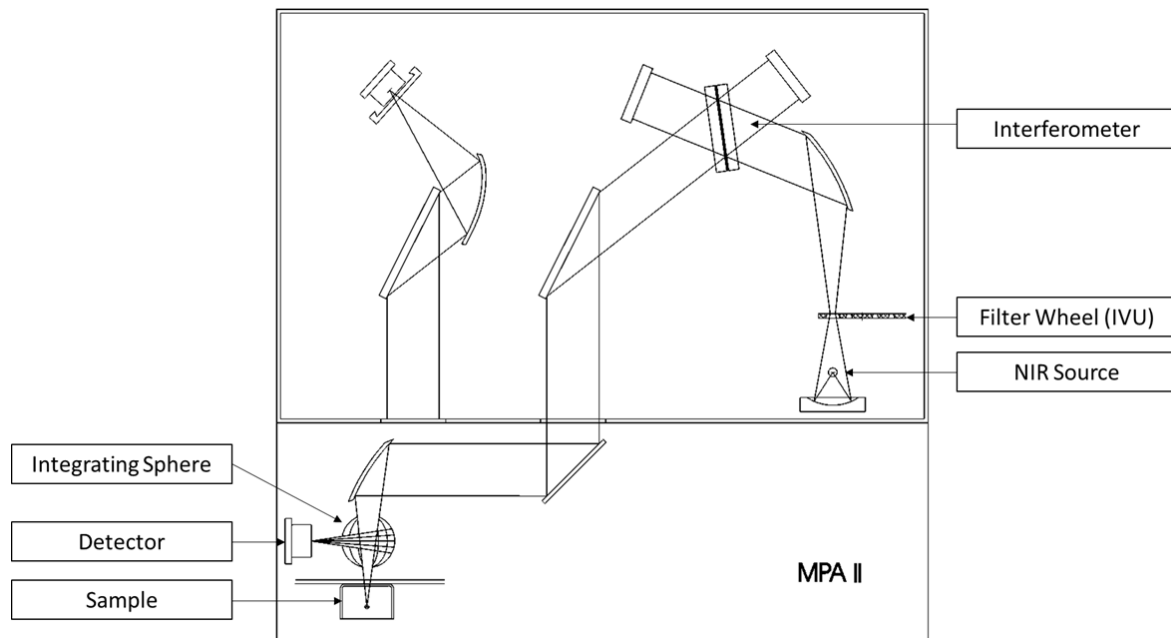
คลื่นเรียกว่า อินเตอร์เฟอโรแกรม (interferogram) ซึ่งเป็นคลื่นที่เคลื่อนไปที่ตัวอย่าง ซึ่งพลังงานบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนส่องผ่านถึงตัวตรวจรู้ ตัวตรวจรู้อ่านข้อมูลทุกๆ ความยาวคลื่นและใช้ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอัลกอริทึมเปลี่ยน อินเตอร์เฟอโรแกรมเป็นสเปกตรัม ข้อดีของสเปกโตรมิเตอร์แบบนี้คือแกนของความยาวคลื่นมีความเที่ยง เนื่องจากใช้ คลื่นเลเซอร์ควบคุมภายในระบบ นำไปสู่การถ่ายโอนแบบจำลองระหว่างสเปกโตรมิเตอร์หลายๆ เครื่อง ต่างจากสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายคลื่น คือ การวัดความยาวคลื่นต่างๆ วัดพร้อมกันทีเดียว

ช่วงความยาวคลื่นของระบบ FT-NIR โดยทั่วไปอยู่ระหว่าง 800-2,500 nm การปรับความละเอียดของสเปกตรัมปรับ โดยระยะออฟเซตสูงสุดของกระจกซึ่งกำลังเคลื่อนตามหลักการ Connes' advantage ความละเอียดของสเปกตรัมโดย ปกติเท่ากับ 8 cm^{-1} หรือ 16 cm^{-1} ซึ่งเมื่อความยาวคลื่นเท่ากับ 2,500 nm ความละเอียดมีค่าเท่ากับ 10 nm และ 25 nm ตามลำดับ (Meyer et al., 2006, Kolomiets et al., 2004)

การเทียบมาตรฐานเครื่อง FT-NIR ทำโดยการวัดสเปกตรัมความละเอียดสูงของไอน้ำ ซึ่งทำให้รับประกันได้ว่าสเปกตรัม จากเครื่อง FT-NIR มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง ส่วนความเร็วในการวัดสเปกตรัมทั้งสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจาย คลื่นและแบบ FT-NIR มีความเร็วใกล้เคียงกัน โดยสามารถสแกน 2 สแกนภายใน 1 วินาที (Ciurczak et al., 2008)

สิ่งรบกวนของโฟตอนถูกซ้อนทับในอินเตอร์เฟอโรแกรมและฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มไม่สามารถแก้ไขในช่วงของสเปกตรัมซึ่ง เกิดสิ่งรบกวน ข้อเสียของสิ่งรบกวนในระบบ FT-NIR เป็นปัญหา ยกตัวอย่างเช่น เมื่อช่วงความเข้มของคลื่นต่ำแต่มี สิ่งรบกวนมาก จะไม่สามารถได้รับข้อมูลซึ่งต้องการได้ ในทางกลับกันระบบกระจายคลื่น สแกนแต่ละความยาวคลื่น ตามลำดับ ไม่พร้อมกัน ซึ่งการดูดกลืนเป็นอิสระต่อกัน และสิ่งรบกวนก็จะเกิดเฉพาะขณะของความยาวคลื่นซึ่งเป็น อิสระต่อกัน ในระบบของการกระจายคลื่นสามารถเปลี่ยนระยะเส้นทางแสงผ่าน (optical path) สำหรับแอมพลิจูดซึ่ง สมบูรณ์ โดยไม่คำนึงถึงบริเวณที่มีระดับสิ่งรบกวนสูง

กรณีของ FT-NIR ตัวอย่างจะรับคลื่นทั้งช่วงคลื่นทั้งหมดของสเปกตรัมจากแหล่งแสงซึ่งมีความเข้มแสงสูง ทำให้ตัวอย่าง อาจเกิดความร้อน ซึ่งเป็นข้อเสียหากตัวอย่างมีสภาพไวต่อการรับคลื่น บางทีเมื่อตัวอย่างชีววัสดุมีความร้อนสูงอาจเร่ง การเจริญเติบโตของแบคทีเรีย หรือทำให้สมบัติของโปรตีนเสื่อมได้ เมื่อเทียบกับระบบกระจายคลื่นซึ่งอาจมีข้อดีกว่าโดย การสแกนทีละความยาวคลื่น พลังงานของคลื่นน้อยกว่ากรณีของ FT-NIR ระบบอินเตอร์เฟอโรเมทรีต้องใช้แสงเลเซอร์ เพื่อการวัดตำแหน่งของกระจกซึ่งกำลังเคลื่อนที่ ระบบของแสงเลเซอร์ต้องมีการลงทุนและอายุการใช้งานจำกัด (ตาราง ที่ 1)



รูปที่ 3 หลักการทำงานเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์มชนิดการสแกนแบบสะท้อนแบบแพร่

MPA II Source: Bruker Optik GmbH, Germany

ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบคุณลักษณะของสเปกโตรมิเตอร์แบบ FT-NIR และแบบกระจายคลื่น (Metrohm AG, 2021)

คุณลักษณะ	FT-NIR	Predispersive
แหล่งแสง (source)	ความเข้มสูง (high intensity)	ความเข้มสูง
การเลือกความยาวคลื่น (wavelength selection)	อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์	เกรตติงอยู่หน้าตัวอย่าง
ตัวตรวจรู้ (detector)	สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)	สารกึ่งตัวนำ
เวลาในการสแกนต่อ 1 สเปกตรัม	< 1 s	< 1 s
ความละเอียด (resolution)	1-64 cm^{-1}	~ 8 nm (12 cm^{-1} @ 2500 nm)
ความทนทานต่อการสั่นสะเทือน	ปานกลาง	ดี
ความเที่ยงของความยาวคลื่น (wavelength precision)	~ 0.01 nm	~ 0.005 nm
ความแม่นยำของความยาวคลื่น (wavelength accuracy)	~ 0.05-0.2 nm	~ 0.05 nm

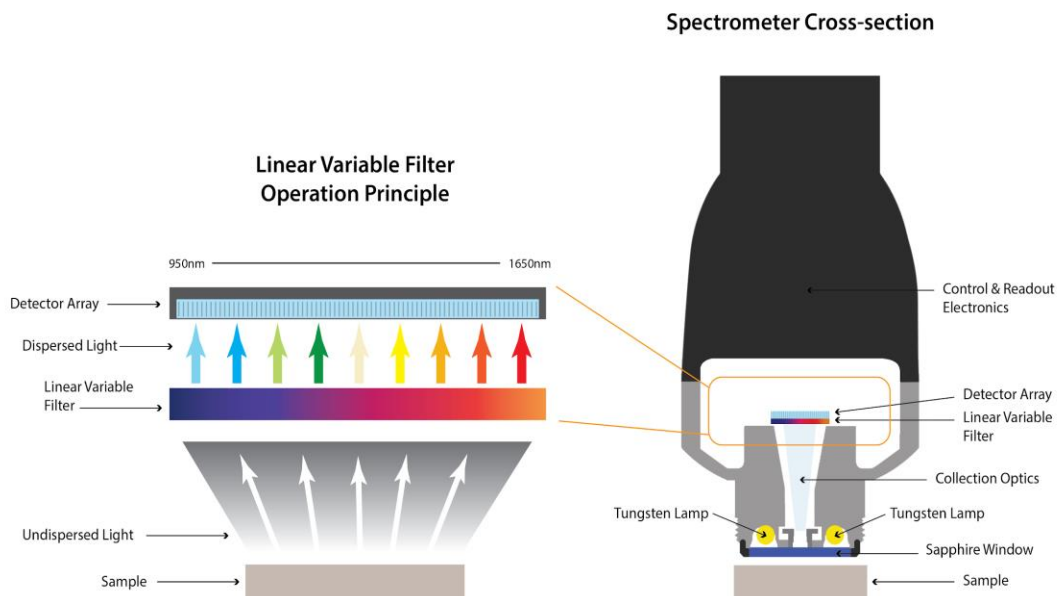
เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบตัวกรองผันแปรเชิงเส้น (NIR linear variable filter (LVF) spectrometer)

สเปกโตรมิเตอร์แบบนี้เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า สเปกโตรมิเตอร์แบบชิปเดียว (single chip spectrometer) หรือ สเปกโตรมิเตอร์แบบคอมแพคต์ยิ่ง (ultra compact spectrometer) บทความของ Dami et al. (2018) อธิบายว่า ปกติช่วงความยาวคลื่นมี 2 ช่วง คือ VIS-NIR (400-1000 nm) และ VIS-NIR-SWIR (400-2500 nm) ซึ่งอาจแบ่งเป็นช่วง VIS-NIR (440-930 nm) และช่วง SWIR (930-2500 nm) ความละเอียดของสเปกตรัมจำกัดอยู่ระหว่าง 10-15 nm (FWHM, full width half maximum)

หลักการทำงานของเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบตัวกรองผันแปรเชิงเส้นแสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งได้จาก Viavi Solutions, USA) ซึ่งใช้ช่วงความยาวคลื่นมาตรฐาน (950-1650 nm) และ ความยาวคลื่นยาว (1150-2150 nm) ตัวกรองผันแปรเชิงเส้นเป็นตัวกรองแบบแถบผ่าน เพื่อแยกคลื่นออกเป็นแต่ละความยาวคลื่น ซึ่งแสงสามารถผ่านออกได้ทางเดียวจากตัวกรองซึ่งมีลักษณะเหมือนรูปลิ่ม เนื่องจากค่าความยาวคลื่นบริเวณจุดกลางของตัวกรองแถบผ่าน (bandpass filter) ขึ้นอยู่กับความหนาของการเคลือบผิวลิ่มแบบแทรกสอด (interference coating) ทำให้ยอดคลื่นซึ่งผ่านออกมาเปลี่ยนไปอย่างต่อเนื่องตามทิศทางความหนาของลิ่ม (O'Brien et al., 2012, Fabricius and Pust, 2014) คำว่าเชิงเส้นเกี่ยวกับจุดมุ่งหมายซึ่งต้องการให้ความยาวคลื่นผันแปรเป็นเชิงเส้นตามตำแหน่งบนตัวกรอง

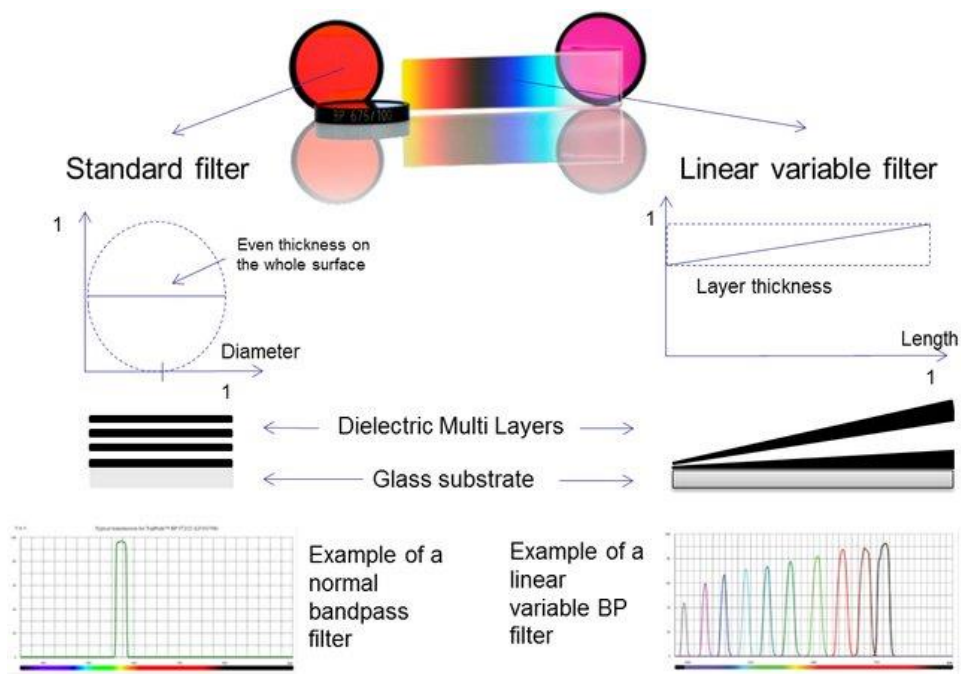
รูปที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบตัวกรองแบบดั้งเดิมและแบบ LVF (Fabricius and Pust, 2014) ตัวกรองแบบดั้งเดิมสเปกตรัมแต่ละความยาวคลื่นจะเหมือนกันตลอดทุกตำแหน่งบนตัวกรอง แต่ตัวกรองแบบ LVF ความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงตามความยาวของตัวกรอง การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นเกิดจากการเคลือบผิวแบบแทรกสอด ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปลิ่มซึ่งความหนาเปลี่ยนแปลงในทิศทางหนึ่ง เทคโนโลยีในการเคลือบผิวแบบแทรกสอดได้พัฒนาขึ้นทำให้ปัจจุบันมีตัวกรองซึ่งใช้หลักการนี้สมบูรณ์ ได้แก่ เช่น linear variable short wave pass filters (LVSWP), linear variable long wave pass filters (LVLWP), linear variable Dichroics (LVD) และ linear variable bandpass filters for visible and near infrared light (LVVISBP and LVNIRBP) (Fabricius and Pust, 2014)

LVF เหมาะกับการใช้กับสเปกโตรมิเตอร์ขนาดกะทัดรัดแต่ต้องการความละเอียดของสเปกตรัมสูง นอกจากจะมีขนาดเล็กแล้ว ยังสามารถนำไปใช้งานในกระบวนการผลิตหรือภาคสนามได้ (ABvista, 2008)



รูปที่ 4 หลักการทำงานของเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบตัวกรองผันแปรเชิงเส้น

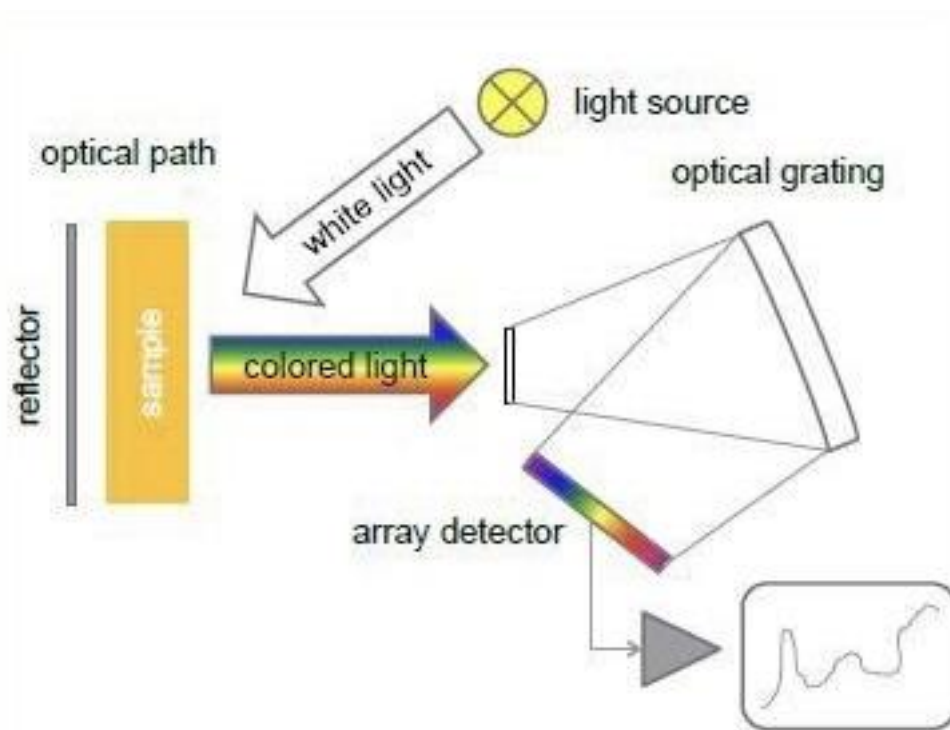
Source: Viavi Solutions, USA



รูปที่ 5 หลักการทำงานของตัวกรองผันแปรเชิงเส้น (Fabricius and Pust, 2014)

เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบไดโอดอาร์เรย์ (NIR diode array spectrometer)

สเปกโตรมิเตอร์แบบนี้เริ่มนำมาใช้ในช่วงต้นคริสต์ทศวรรษ 1990 เมื่อตัวอย่างได้รับคลื่นจากแหล่งแสง จะดูดกลืนคลื่น ซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบของตัวอย่าง คลื่นจะแพร่ไปในตัวอย่าง คลื่นบางส่วนจะถูกดูดกลืน ส่วนคลื่นที่เหลือจะสะท้อนออกมาจากตัวอย่างไปกระทบกับเกรตติงคิงที่ ซึ่งแยกคลื่นออกเป็นแต่ละความยาวคลื่นต่อเนื่องกันด้วยไดโอดอาร์เรย์ สำหรับแต่ละความยาวคลื่น ซึ่งเป็นค่าการสะท้อนของคลื่นแต่ละความยาวคลื่นจากวัสดุ ซึ่งสามารถนำมาสร้างสเปกตรัมได้ (รูปที่ 6) เทคนิคนี้ทำให้เวลาสแกน 1 สเปกตรัมลดลง (ABvista, 2018) สามารถประยุกต์ใช้กับระบบออนไลน์ ไม่มีส่วนประกอบที่ต้องเคลื่อนที่ ให้สเปกตรัมซึ่งสามารถทำซ้ำได้ โดยสแกนได้อย่างรวดเร็ว ใช้กับเส้นใยนำแสง (optic fiber) ได้ ราคาถูกหากช่วงความยาวคลื่นเป็นคลื่นสั้น 900-1700 nm ในปัจจุบันมีช่วงคลื่นยาวถึง 2500 nm แต่ราคาสูงตามราคาตัวตรวจรู้ (Shenk, 2004)

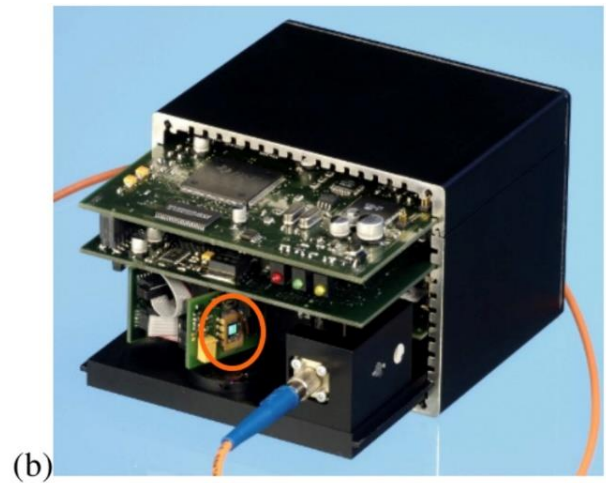
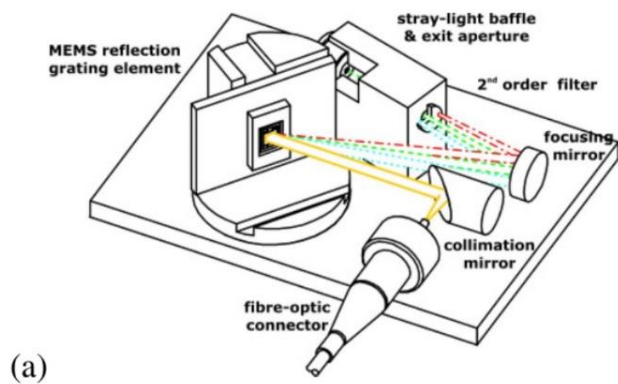


รูปที่ 6 หลักการทำงานของเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบไดโอดอาร์เรย์ (Grimm and Bienert, 2014)

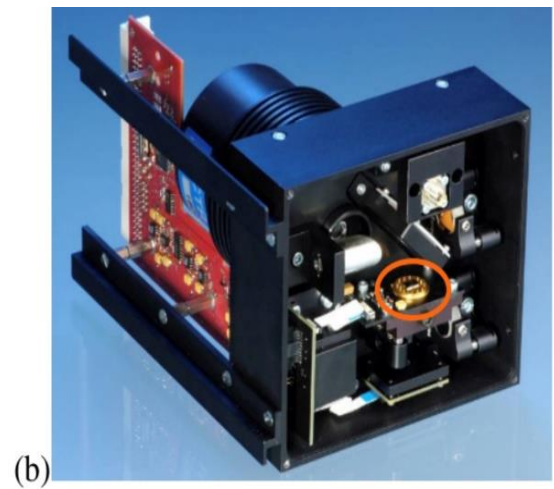
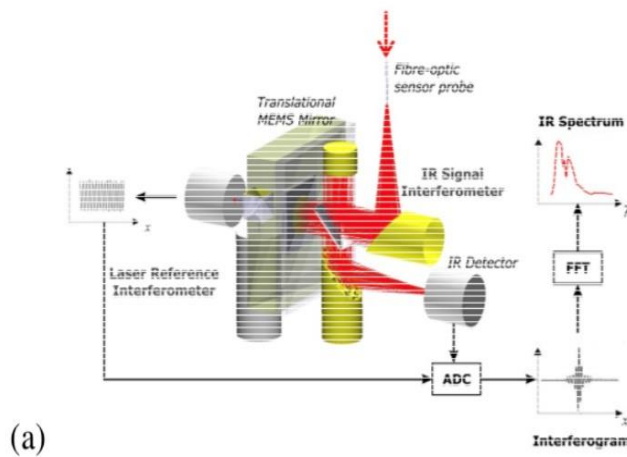
เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบไมโครกลไฟฟ้า (NIR micro-electro mechanical (MEM) spectrometer)

ระบบ MEM (MEM system, MEMS) ได้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในกลางคริสต์ศตวรรษ 80 (Sharma et al., 2019; Karyotis et al., 2021) หลายปีมานี้ MEMS ถูกนำมาใช้กับวงการสเปกโทรสโกปีโดยประยุกต์ใช้กับมาตรความเข้มรังสี (radiometer) หรือสเปกโตรมิเตอร์ ครอบคลุมช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Karyotis et al., 2021) ระบบนี้ใช้เทคนิคซิลิคอนเวเฟอร์ เพื่อผลิตไดโอดเปล่งแสงชนิดซิลิกอน (silicon photodiode, SPD) ข้อดีของสเปกโตรมิเตอร์ MEMS คือ ขนาดของสเปกโตรมิเตอร์มีขนาดเล็ก เช่น สเปกโตรมิเตอร์แบบมือถือ (handheld spectrometer) สเปกโตรมิเตอร์แบบนี้สามารถนำไปใช้นอกสถานที่หรือใช้สแกนได้ตามจุดต่างๆ ในกระบวนการ MEMS ใช้เวลาสแกนน้อย ทำให้สามารถสแกนตัวอย่างย่อย (sub-sample) ได้เพิ่มขึ้น และคำนวณสเปกตรัมเฉลี่ย (ABvista, 2018)

จากบทความปริทัศน์ของ Prieto et al. (2017) การประยุกต์ใช้ MEMS ร่วมกับการเปลี่ยนรูปทางคณิตศาสตร์ เช่น สเปกโทรสโกปีการเปลี่ยนรูปทางดิจิทัล (digital transform spectroscopy, DTS) ทำให้สามารถผลิตสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งมีประโยชน์หลายรูปแบบ เช่น ชิป MEMS ประกอบกับเกรตติงแบบอยู่คงที่ สามารถโปรแกรมได้อย่างรวดเร็ว และการใช้ตัวสะท้อนแสงของแต่ละ pixel ซึ่งมีความคมชัดสูง ใช้เป็นตัวกรองสเปกตรัมซึ่งปรับค่าได้ (tunable spectral filter) ร่วมกับตัวตรวจจับตัวเดียว ทำให้ราคาของสเปกโตรมิเตอร์ต่ำลง ขณะเดียวกันมีสิ่งรบกวนลดลง การใช้ระบบ MEMS กับเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ไม่มีส่วนประกอบซึ่งเคลื่อนที่หรือเคลื่อนไหว ทำให้มีความคงทน และเนื่องจากได้สเปกตรัมซึ่งมีความละเอียด สามารถใช้เมื่อสภาวะอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงหรือเมื่อมีการสั่นสะเทือน ซึ่งสเปกโตรมิเตอร์แบบอื่นอาจไม่สามารถทำได้ เทคโนโลยี MEMS นี้ มีตัวอย่างการประยุกต์ใช้กับสเปกโตรมิเตอร์แบบเกรตติง (Kenda et al., 2009) (รูปที่ 7) ซึ่งใช้พลังงานต่ำเพียง 2-3 mW และมีขนาดเพียง 2-3 cm³ ซึ่งมีศักยภาพประยุกต์ใช้กับโทรศัพท์สมาร์ทโฟน และประยุกต์ใช้กับเนียร์อินฟราเรดฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Kenda et al., 2009) (รูปที่ 8) ซึ่งส่งผลให้การสแกนมีความรวดเร็วขึ้น (Othman et al., 2020; Pügner et al., 2016)



รูปที่ 7 หลักการทำงานของเทคโนโลยี MEMS ประยุกต์ใช้กับเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบเกรตติง
(Kenda et al., 2009)



รูปที่ 8 หลักการทำงานของเทคโนโลยี MEMS ประยุกต์ใช้กับเนียร์อินฟราเรดฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม
อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Kenda et al., 2009)

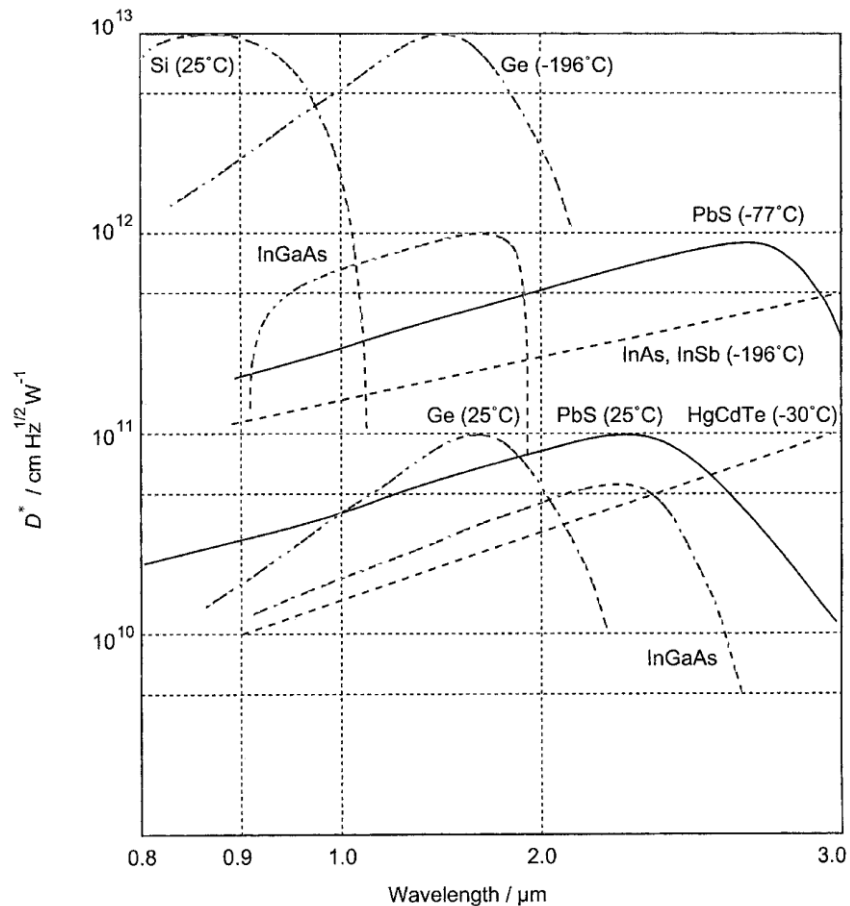
ตัวตรวจจับ (Detector)

ตัวตรวจจับซึ่งใช้กับเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แตกต่างกันไปตามช่วงความยาวคลื่นเป็นหลัก โดยปกติเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ใช้ตัวตรวจจับโฟตอนช่วงความยาวคลื่นต่างๆ (รูปที่ 9) ทำด้วยสารกึ่งตัวนำ เช่น ตะกั่วซัลไฟด์ (lead sulfide, PbS, 1100-2500 nm) อินเดียมแกลเลียมอาร์เซไนด์ (indium gallium arsenide, InGaAr, 800-1700 nm หรือขยายถึง 2500 nm) และซิลิกอน (silicon, Si, 400-1100 nm) (Prieto et al., 2017)

ตัวตรวจจับซึ่งใช้ในช่วงอุณหภูมิกปกติ นอกจาก Si InGaAr และ PbS มีตัวตรวจจับ เช่น เจอร์เมเนียม (germanium detector, Ge) ตรวจรู้ในช่วง 780-1800 nm ช่วง 900-1700 nm ซึ่งมีความไม่แน่นอนในการปรับเทียบ (calibration uncertainty) 2% (Mks Newport, 2021) จาก Mks Newport (2021) ความต้านทานชัณฑ์ (shunt resistance) หรือ บางทีเรียกว่า ความต้านทานมืด (dark resistance) ของ Ge อยู่ในระดับ 10 k Ω ส่วน InGaAr อยู่ในระดับ 10 M Ω ซึ่งค่าความต้านทานชัณฑ์ควรมีค่าดีที่สุดเท่ากับอนันต์ ดังนั้นคุณภาพของ InGaAr จึงดีกว่าและราคาแพงกว่า ค่าความต้านทานชัณฑ์เกี่ยวข้องกับสิ่งรบกวนเนื่องจากความร้อน (thermal noise) ส่วนขนาดพื้นที่กัมมันต์ (active area) ของตัวตรวจจับสัมพันธ์กับสิ่งรบกวนชนิด shot noise ซึ่งเกิดขึ้นจากความไม่ต่อเนื่องของกระแสโฟตอน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้ามืด (dark current) คือมีกระแสไฟฟ้าปริมาณน้อยๆไหลเข้าสู่โฟโตไดโอดหรืออุปกรณ์ถ่ายเทประจุกระแสไฟฟ้ามืดของ Ge มากกว่า InGaAr อย่างไรก็ตาม ความต้านทานชัณฑ์ของ Ge และ InGaAr มีค่าอยู่ในเกณฑ์สูงและคงที่ เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 25 °C (Allen, 2021) ตารางที่ 2 แสดงค่าความต้านทานชัณฑ์และขนาดพื้นที่กัมมันต์ของตัวตรวจจับในช่วงคลื่นเนียร์อินฟราเรดซึ่งใช้ได้ในอุณหภูมิกปกติ

ตัวตรวจจับ Si เป็นตัวตรวจจับซึ่งใช้งานมานาน ราคาถูก สามารถผลิตได้ดีโดยใช้เทคโนโลยีซีมอส (complementary-metal-oxide-semiconductor, CMOS) เดิมสามารถตรวจจับคลื่นแสงซึ่งมองเห็นได้และคลื่นเนียร์อินฟราเรดช่วง 700-900 nm โดยมีกระแสไฟฟ้ามืดต่ำ เนื่องจากมีสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน (passivation properties) เป็นเยี่ยมคุณภาพของผลึก (crystalline quality) สูง (Berencén et al., 2017) Berencén et al. (2017) ศึกษาความเป็นไปได้ของการขยายขอบเขตของการตรวจจับของ Si ในช่วง 1400-3000 nm ซึ่งเป็นช่วงคลื่นอินฟราเรดช่วงคลื่นสั้น (shortwave infrared, SWIR) และสามารถครอบคลุมทั้งช่วงคลื่นแสงซึ่งมองเห็นได้ตลอดถึงช่วง SWIR โดยใช้การไฮเปอร์โด๊ป (hyperdoped) ด้วยซีลีเนียม (selenium, Se) ซึ่งหากประสิทธิภาพควอนตัมของแบเรียอร์ (barrier) ถึง 1% ได้ นักวิจัยกลุ่มนี้เชื่อว่าเทคโนโลยีนี้มีความสามารถแข่งขันได้

เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะทำงานของตัวตรวจจับทำให้เกิดสิ่งรบกวนเนื่องจากความร้อนและการเกิดกระแสไฟฟ้ามืด ทำให้ S/N ratio ต่ำลง โดยปกติตัวตรวจจับในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 1600 nm ไม่ต้องการควบคุมอุณหภูมิ และต้องการการทำความเย็นเมื่อความยาวคลื่นสูงกว่า 2000 nm



รูปที่ 9 ช่วงความยาวคลื่นของตัวตรวจจับคลื่นเนียร์อินฟราเรด

D^* หมายถึง ความสามารถในการตรวจจับ (detectivity) หรือความไวในการตรวจจับ (sensitivity)

Source - Y.K. Kwon, Saika TIF. (Technological Institute foundation), Wakayama-city, JAPAN

for special lecture in Faculty of Agro industry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok.

ตารางที่ 2 ตัวอย่างค่าความต้านทานชั้นดีและขนาดพื้นที่กัมมันต์ของตัวตรวจจับในช่วงคลื่นเนียร์อินฟราเรดซึ่งใช้ได้ในอุณหภูมิปกติ

ตัวตรวจจับ	ความต้านทานชั้นดี (kΩ)	ขนาดพื้นที่กัมมันต์ (cm ²)	แหล่งข้อมูล
Si (photodiode)			
InGaAs (photodiode)	$\geq 20 \times 10^3$	0.071	Mks Newport, 2021
Ge (photodiode)	≥ 35	0.071	Mks Newport, 2021
PbS (single pixel)	$(0.3 - 3) \times 10^3$	0.05x0.05 - 1x1	Trinamix, 2021
PbS (single pixel)	$(0.05-1) \times 10^3$	0.01x0.05	Trinamix, 2021
PbS (multi pixel)	$(0.3-15) \times 10^3$	มีหลายขนาดและรูปร่าง	Trinamix, 2021
PbS (line array)	$(3-30) \times 10^3$	มีหลายขนาดและรูปร่าง	Trinamix, 2021

อย่างไรก็ตามในปัจจุบัน ตัวตรวจวัดทั้งในช่วงวิสิเบิลและช่วงเนียร์อินฟราเรดมีการทำให้เย็นโดยใช้วิธีการทำความเย็นแบบเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric cooling, TE) ซึ่ง Allen (2021) อธิบายข้อดีของการลดอุณหภูมิของตัวตรวจวัดโดยใช้วิธี TE ซึ่งนิยมใช้กับตัวตรวจวัดช่วงคลื่นเนียร์อินฟราเรดยาวกว่า 1600 nm การลดอุณหภูมิทำให้ S/N ratio สูงขึ้น TE สามารถลดอุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจวัดต่ำกว่า -70°C โดยสามารถควบคุมอุณหภูมิให้สม่ำเสมอได้ถึง 0.1°C ทำงานโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรงและสามารถเพิ่มหรือลดอุณหภูมิได้โดยเปลี่ยนทิศทางกระแสไฟฟ้า เนื่องจากทั้งตัวตรวจวัดและตัวทำความเย็นแบบ TE ทำด้วยของแข็งจึงมีอายุการใช้งานนานกว่า 10 ปี ตารางที่ 3 แสดงความแตกต่างของความต้านทานชั้นเมื่อควบคุมอุณหภูมิและเมื่อไม่ได้ควบคุมอุณหภูมิ (Electro-Optical Systems Inc., 2021)

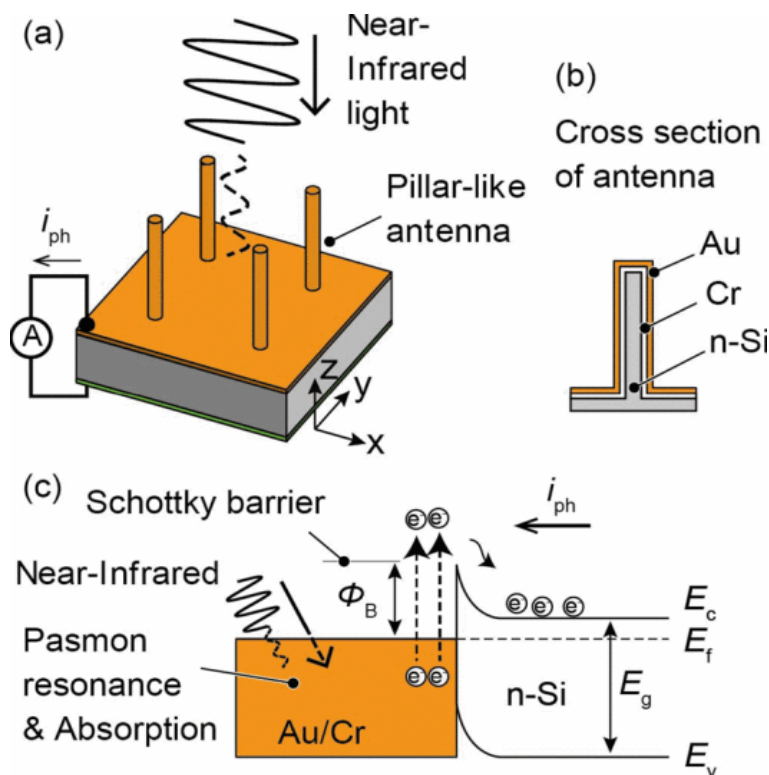
ตารางที่ 3 ความแตกต่างของความต้านทานชั้น ($k\Omega$) เมื่อควบคุมอุณหภูมิโดยใช้วิธี TE และเมื่อไม่ได้ควบคุมอุณหภูมิของตัวตรวจวัดในช่วงความยาวคลื่นวิสิเบิลและเนียร์อินฟราเรด (Electro-Optical Systems Inc., 2021)

ตัวตรวจวัด (ช่วงความยาวคลื่น)	เมื่อควบคุมอุณหภูมิ	เมื่อไม่ได้ควบคุมอุณหภูมิ
Si (300-1000 nm)	$>1000 \times 10^3$ (-10°C)	500×10^3
Ge (800-1700 nm และ 800-1800 nm)	10×10^3 (-30°C)	>40
InGaAr (1000-1700 nm)	50×10^3 (-30°C)	$\geq 5 \times 10^3$
Extended InGaAr (1200-2600 nm)	6 (-30°C)	300×10^{-3}

เนียร์อินฟราเรดซิลิกอนโฟโตดีเทกเตอร์ (near infrared Si photodetector)

จาก Kan et al. (2017) โครงสร้างของเนียร์อินฟราเรดซิลิกอนโฟโตดีเทกเตอร์ (NIR Si photodetector) แสดงดังรูปที่ 10ก ผิวของโฟโตดีเทกเตอร์ถูกใส่ด้วยแถวสายอากาศ ซึ่งลักษณะเหมือนเสาวางอยู่ในแนวดิ่ง แต่ละเสาประกอบด้วยแกนซิลิกอนและเคลือบด้วยทอง/โครเมียม (Au/Cr, Gold Chromium) หัวผิวแกนซิลิกอน โดยโครเมียมเป็นสารซึ่งเชื่อมทองให้ผสานกับซิลิกอน (รูปที่ 10ข) Au/Cr ซึ่งครอบคลุมแกนซิลิกอนมีเส้นผ่านศูนย์กลางหลายร้อยนาโนเมตร (nm) สูง $1\ \mu\text{m}$ และระยะพิช $2\ \mu\text{m}$ สายอากาศ (เสา) ซิลิกอนทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสง เนื่องจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมาพื้นผิว (surface plasmon resonance) พลังงานโฟตอนซึ่งดูดกลืนจะถ่ายทอดไปยังอิเล็กตรอนอิสระในผิวทองคำ หากพลังงานซึ่งได้รับมากกว่าความสูงของชอท์กีย์แบร์ริเออร์ (Schottky barrier) ซึ่งเท่ากับ ϕ_B ทำให้อิเล็กตรอนชนะสิ่งขวางกั้น (barrier) และไหลไปสู่แถบการนำ (conduction band) ของซิลิกอนชนิด n (n-type Si) โฟตอนซึ่งถูกดูดกลืนจะถูกแปลงสัญญาณเป็นกระแสแสง (photocurrent) โดยชอท์กีย์แบร์ริเออร์ (รูปที่ 10ค) เนื่องจากการรวมกันของโครเมียมและซิลิกอนชนิด n (Cr/n-Si) ทำให้ ϕ_B เท่ากับ $0.6\ \text{eV}$ คลื่นเนียร์

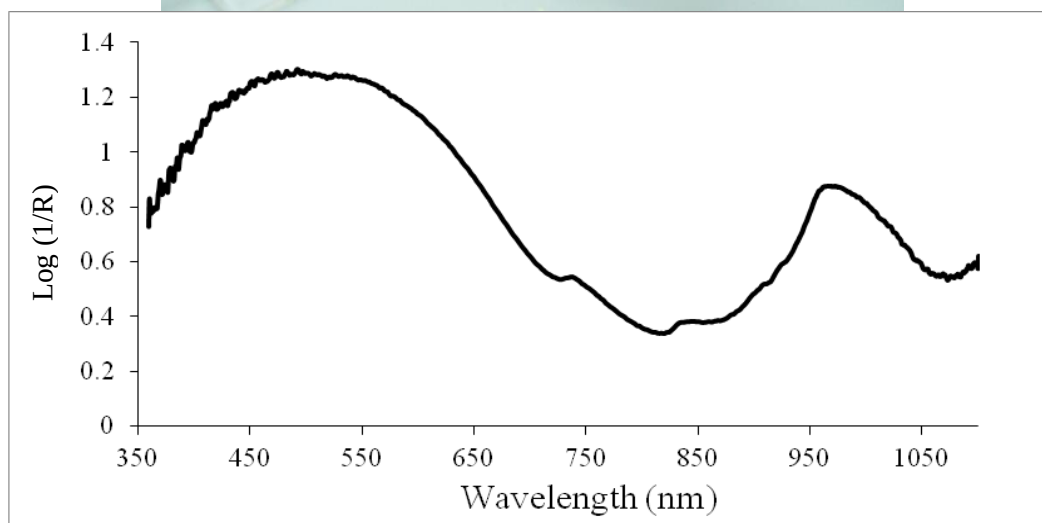
อินฟราเรดซึ่งมีความยาวคลื่น 1067 nm มีพลังงาน 0.6 eV จะถูกตรวจรู้ได้ด้วยสารกึ่งตัวนำซิลิกอนหรือเนียร์อินฟราเรดซิลิกอนโฟโตดีเทกเตอร์



รูปที่ 10 หลักการทำงานของเนียร์อินฟราเรดซิลิกอนโฟโตดีเทกเตอร์ (Kan et al., 2017)

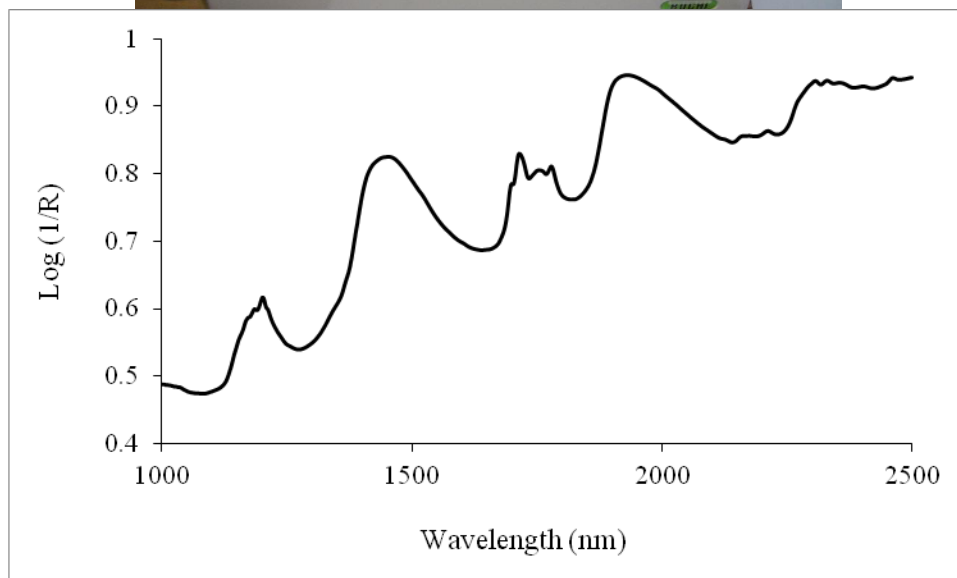
ตัวอย่างการนำเสนอตัวอย่างต่อเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

การนำเสนอตัวอย่างเป็นตัวอย่างของน้ำยาง (Sirisomboon and Lim, 2019) ดังแสดงใน รูปที่ 11 ถึง รูปที่ 14 รูปที่ 11 เป็นการสแกนน้ำยางโดยใช้สเปกโตรมิเตอร์แบบ (Vis-NIR AvaSpec-2048-USB2, Avantes, The Netherlands) ในช่วงความยาวคลื่น 300-1160 nm ความละเอียดของสเปกตรัม 2.4 nm ใช้ตัวตรวจรู้ Si based charged coupled device (CCD) ในรูปเป็นแหล่งแสงทั้งสแตน ฮาโลเจน (Ava Light-HAL tungsten halogen) ให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 350-2500 nm



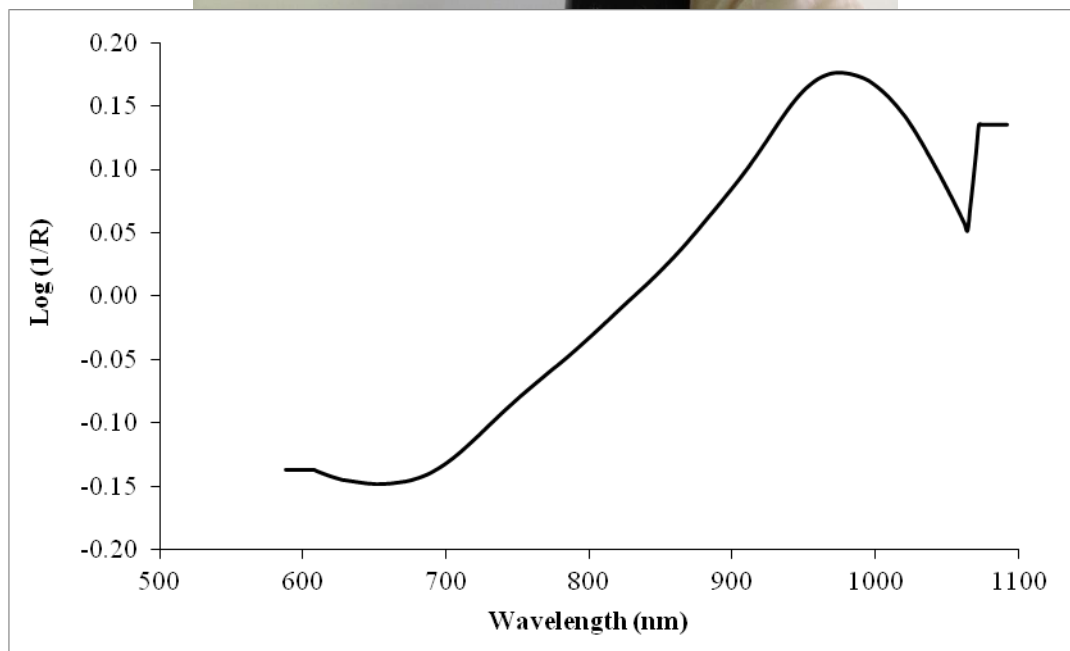
รูปที่ 11 การสแกนน้ำยางในแบบการส่องผ่านและสเปกตรัมของน้ำยาง

รูปที่ 12 เป็นการสแกนน้ำยางในแบบการสะท้อนแบบแพร่และสเปกตรัมของน้ำยางโดยใช้เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (NIRFlex, solid, Buchi, Switzerland) ในช่วงความยาวคลื่น 800-2500 nm หรือ $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ ความละเอียดของสเปกตรัม 8 cm^{-1} แหล่งแสงเป็นทั้งสแตนด์ ฮาโลเจน ใช้อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์แบบโพลาไรเซชันร่วมกับเทลูเลียมไดออกไซด์ (Polarization interferometer with TeO₂ wedges) ใช้ตัวตรวจรู้ Extended InGaAs (ควบคุมอุณหภูมิ)



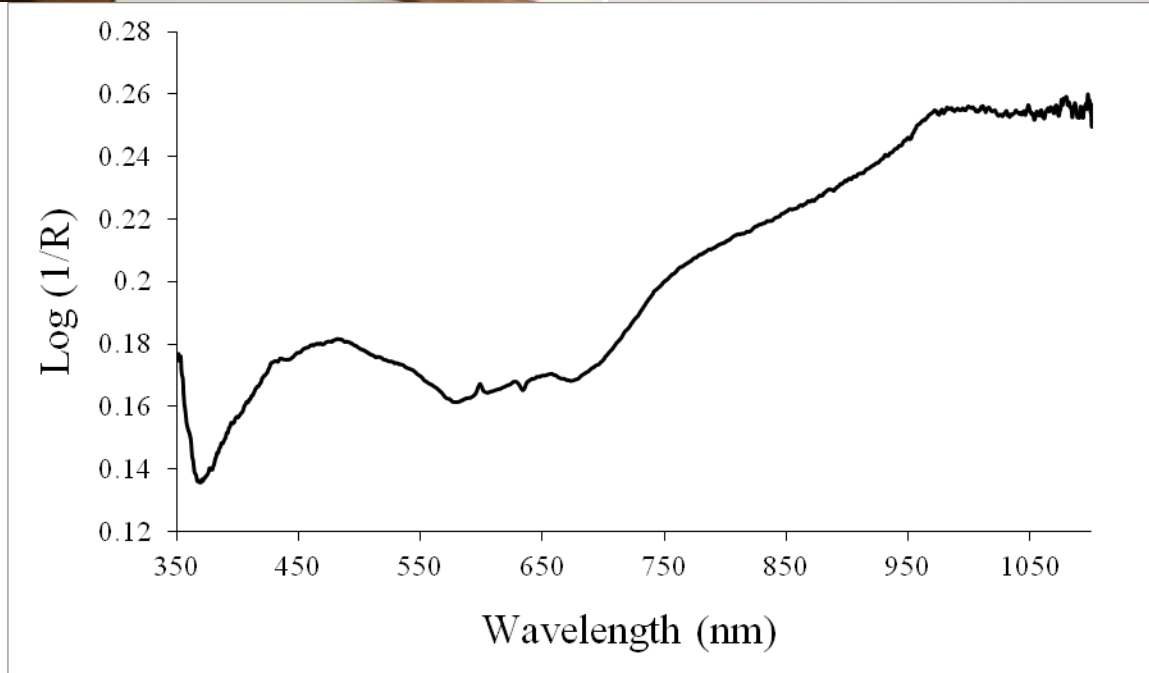
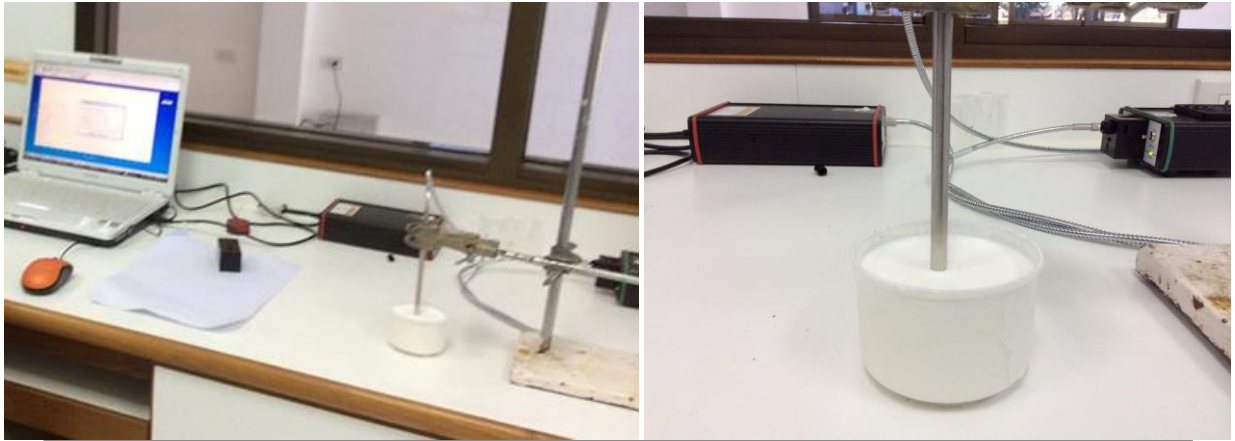
รูปที่ 12 การสแกนน้ำยางในแบบการสะท้อนแบบแพร่และสเปกตรัมของน้ำยาง

รูปที่ 13 เป็นการสแกนน้ำยางในแบบอินเตอร์แอคแทนส์ (interactance) และสเปกตรัมของน้ำยางโดยใช้วิเบิลเนียร์ อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบไดโอดอาร์เรย์ (FQA NIR GUN, Fantec, Japan) ในช่วงความยาวคลื่น 600-1100 nm ความละเอียดของสเปกตรัม 2 nm แหล่งแสงเป็น ฮาโลเจนขนาดเล็ก ใช้ตัวตรวจจับซิลิกอนไดโอดอาร์เรย์



รูปที่ 13 การสแกนน้ำยางในแบบอินเตอร์แอคแทนท์และสเปกตรัมของน้ำยาง

รูปที่ 14 การสแกนน้ำยางในแบบอินเตอร์แอคแทนท์โดยใช้สายไฟเบอร์ออปติกและสเปกตรัมของน้ำยาง โดยใช้สเปกโตรมิเตอร์แบบ (Vis-NIR AvaSpec-2048-USB2, Avantes, The Netherlands) เช่นเดียวกับรูปที่ 11 ประกอบกับสายไฟเบอร์ออปติก (FCR-7IR200-2-BX)



รูปที่ 14 การสแกนน้ำยางในแบบอินเตอร์แอคแทนส์โดยใช้สายไฟเบอร์ออปติกและสเปกตรัมของน้ำยาง

การสร้างแบบจำลองและการพิสูจน์แบบจำลอง

เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคการตรวจสอบโดยไม่ทำลาย ใช้งานง่าย รวดเร็ว แม่นยำ เชื่อถือได้ สามารถตรวจสอบได้ในสายการผลิต ไม่ต้องการใช้สารเคมีหรือใช้น้อย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่เทคนิคนี้ต้องอาศัยการสร้างแบบจำลองด้วยวิธีการทางเคโมเมตริกแบบต่างๆ

ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) โดยทั่วไปใช้วิธีการใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้นพหุคูณ (multiple linear regression, MLR) การถดถอยโดยใช้องค์ประกอบหลัก (principal component regression, PCR) การถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (partial least squares regression, PLSR) support vector machine regression (SVR) การใช้โครงข่ายประสาทเทียม (artificial neural network, ANN) การใช้โครงข่ายประสาทแบบคอนโวลูชัน (convolutional neural network, CNN)

ในการจำแนกกลุ่มเชิงคุณภาพ (qualitative analysis) นิยมใช้วิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (principal component analysis, PCA) การวิเคราะห์การจำแนกกลุ่มเชิงเส้น (linear discriminant analysis, LDA) การวิเคราะห์การจำแนกกลุ่มด้วยวิธี PLS (partial least square discriminant analysis, PLS-DA) การจำแนกกลุ่มด้วยวิธี SIMCA (soft independent modeling of class analogy) support vector machine classification (SVC) การใช้โครงข่ายประสาทเทียม (artificial neural network, ANN) การใช้โครงข่ายประสาทแบบคอนโวลูชัน (convolutional neural network, CNN) เป็นต้น

แบบจำลองเชิงปริมาณเพื่อการประมาณค่าองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของน้ำยางและผลิตภัณฑ์
ขั้นตอนเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อการประมาณค่าองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของน้ำยางและผลิตภัณฑ์มีดังนี้

1. กำหนดตัวอย่างที่จะใช้ เช่น ถ้าเป็นน้ำยางพริ้วคานซ์ควรให้ตัวอย่างทั้งหมดครอบคลุมสมบัติที่จะวัด เช่น ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง โดยใช้วิธี prevulcanizate relaxed modulus (PRM) test เป็นช่วงกว้างที่ครอบคลุมตัวอย่างที่ต้องการวัดเพื่อใช้งานจริง เช่น เป็นน้ำยางพริ้วคานซ์ซึ่งมีอายุการเก็บรักษาหลังจากผลิตเสร็จ 8 ระดับ ห่างกันระดับละ 1 สัปดาห์ โดยเก็บตัวอย่างจากถังบรรจุขนาด 100 ตัน บริเวณใกล้ปากถัง บริเวณกลางถัง และบริเวณก้นถัง โดยปกติควรใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 200 ตัวอย่างขึ้นไป
2. นำตัวอย่างมาสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรดด้วยสเปกโตรมิเตอร์ที่ความยาวช่วงคลื่นที่ต้องการจะได้ข้อมูลเชิงแสง (optical data) ในรูปของสเปกตรัมของแต่ละตัวอย่าง เมื่อได้ข้อมูลของทุกตัวอย่างให้ตรวจสอบค่านอกกลุ่ม (outlier) โดยการสังเกตด้วยตา หากมีสเปกตรัมผิดปกติให้เอาออก โดยใช้วิธี principal component analysis (PCA) และโดยการใช้การคำนวณค่าระยะมหาลาโนบิส (mahalanobis distance) สเปกตรัมผิดปกตินี้ อาจเกิดจากการสแกนที่ผิดพลาดหรือความผิดปกติของสเปกโตรมิเตอร์ เช่น มีความชื้นสูง หรืออุณหภูมิสูง

- นำตัวอย่างมาวัดองค์ประกอบทางเคมีหรือสมบัติทางกายภาพที่ต้องการด้วยวิธีอ้างอิง (reference test) เรียกค่าที่ได้ว่าค่าอ้างอิง (reference data) ของแต่ละตัวอย่าง เมื่อได้ข้อมูลของทุกตัวอย่างให้ตรวจสอบค่านอกกลุ่ม (outlier) โดยใช้สมการ 1)

$$\frac{x-\bar{x}}{SD} \geq 3 \quad 1)$$

เมื่อ x คือค่าอ้างอิง $\bar{x}$ คือค่าเฉลี่ยและ SD คือค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน หากเป็นตามสมการนี้แสดงว่าค่านี้เป็นค่านอกกลุ่ม ให้เอาออก การเกิดค่านอกกลุ่มอาจเป็นไปได้ ถ้าการทดลองมีข้อผิดพลาด เช่น การควบคุมอุณหภูมิของการเตรียมตัวอย่างไม่แน่นอน การใช้สารเคมีหมดอายุ การชั่งน้ำหนักคลาดเคลื่อน เป็นต้น

- นำข้อมูลเชิงแสง และค่าอ้างอิงมาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป เช่น The Unscrambler, Win ISI, OPUS, NIRCal, Matlab, Python หรือ R เป็นต้น โดยสร้างแบบจำลองด้วยวิธีการทางเคโมเมตริกแบบต่างๆ ดังอธิบายไว้ข้างต้น ทั้งนี้โดยเรียงลำดับข้อมูลตามค่าอ้างอิงจากน้อยไปหามาก แล้วแบ่งข้อมูลเป็น 2 ชุด คือชุดสร้างแบบจำลองหรือสมการนั่นเอง เรียกว่า calibration set และชุดพิสูจน์ความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง เรียกว่า prediction set โดยปกติแล้วใช้อัตราส่วนให้ calibration set มากกว่า prediction set เช่น 7:3 หรือ 8:2 เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อให้ง่าย กรณี 8:2 ให้ตัวอย่างลำดับที่ 1-8, 11-18, 21-28,.....อยู่ใน calibration set และตัวอย่างลำดับที่ 9-10, 19-20, 29-30,..... อยู่ใน prediction set ทั้งนี้ให้ค่าน้อยสุดและค่ามากที่สุดอยู่ใน calibration set เนื่องจากแบบจำลองต้องครอบคลุมช่วงของข้อมูลทั้งหมด หากตัวอย่างน้อยกว่า 100 ตัวอย่างไม่ควรแบ่งเป็นชุด calibration set และชุด prediction set เนื่องจากทำให้การสร้างแบบจำลองทำจากตัวอย่างที่น้อยเกินไป ทำให้แบบจำลองไม่น่าเชื่อถือ ควรพิสูจน์โดยใช้การพิสูจน์แบบไขว้ (cross validation)
- สร้างแบบจำลองโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูปดังกล่าวโดยใช้สเปกตรัมเริ่มต้น (original spectrum) หรือสเปกตรัมที่ผ่านการจัดการทางคณิตศาสตร์ด้วยวิธีทางเคโมเมตริกแบบต่างๆ เช่น mean normalization, baseline offset, multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) เป็นต้น
- เมื่อได้แบบจำลอง สามารถพิสูจน์ความถูกต้องและความแม่นยำของแบบจำลองโดยใช้ prediction set โดยพิจารณาจากค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง ซึ่งจะได้อธิบายต่อไป
- หากแบบจำลองมีความแม่นยำและความเที่ยงเพียงพอให้นำมาพิสูจน์อีกครั้งหนึ่งโดยใช้ตัวอย่างกลุ่มใหม่อีกจำนวนหนึ่ง เรียกว่า unknown set โดยทำการทดลองตามข้อ 2 และข้อ 3 แล้วนำสเปกตรัมที่ได้แทนลงในแบบจำลอง (ทำโดยวิธีการของโปรแกรมสำเร็จรูป) ซึ่งจะประเมินค่าทางเคมีหรือทางกายภาพออกมา ให้เทียบค่านี้กับค่าวัดจริง และโดยวิธีการของโปรแกรมสำเร็จรูปจะคำนวณค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง

การทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองเชิงปริมาณที่สร้างขึ้นเพื่อทำนายองค์ประกอบหรือสมบัติที่ต้องการวัด ทำได้โดยวิธีทางสถิติ โดยคำนวณค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง (Williams et al., 2019) ที่สำคัญได้แก่

1. สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (coefficient of correlation, R)

สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R) แสดงระดับซึ่งข้อมูล 2 ชุด (ข้อมูลตัวเลข Y_i และ $\hat{Y}_i$ ในที่นี้ข้อมูล $\hat{Y}_i$ คือข้อมูลจากการวัดด้วยวิธีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ข้อมูล Y_i คือข้อมูลจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิง) สอดคล้องซึ่งกันและกัน ความสอดคล้องที่สมบูรณ์จะไม่มี ความแตกต่างกันเลยระหว่าง 2 ชุดข้อมูล ผลของค่า R จะเท่ากับ 1.00 ในทางปฏิบัตินั้น เป็นไปไม่ได้ และ $\hat{Y}_i$ และ Y_i อาจจะมี ความสัมพันธ์เป็นเชิงบวกหรือลบก็ได้

2. สัมประสิทธิ์การกำหนด (coefficient of determination, R^2)

สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) แสดงสัดส่วนของความแปรปรวนในข้อมูล X ซึ่งเป็นข้อมูลสเปกตรัม NIR ที่สามารถอธิบายความแปรปรวนในข้อมูล Y (ตัวแปรตามซึ่งต้องการวัด เช่น ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง) ค่าของ R^2 จะเป็นบวกเสมอ เช่น ถ้า $R = 0.97$ แล้ว $R^2 = 0.941$ หมายความว่า 94.1% ของความแปรปรวนในข้อมูล X สามารถอธิบายความแปรปรวนในข้อมูล Y และ 5.9% ของความแปรปรวนในข้อมูล X เกิดขึ้นจากตัวแปรอื่น เช่น การเตรียมตัวอย่าง วิธีการทดลองอ้างอิง และอื่นๆ ค่า R^2 เป็นบวกเสมอโดยไม่คำนึงถึงเครื่องหมายของ R ในทางปฏิบัติ R^2 ให้ข้อมูลมากกว่า R และใช้กันมากกว่า R การแปลความหมายของค่า R และ R^2 แสดงดังตารางที่ 4 R^2 คำนวณได้จากสมการ 2)

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad 2)$$

เมื่อ Y_i คือ ค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงของตัวอย่างที่ i , $\hat{Y}_i$ คือ ค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของตัวอย่างที่ i ส่วน n คือ จำนวนตัวอย่าง

3. ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการจำลอง (standard error of calibration, SEC)

SEC คือ ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในชุดตัวอย่างที่ใช้สร้างแบบจำลอง (calibration set) ถ้าใช้ MLR จะพบว่า R และ SEC จะดีขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนตัวแปรต้นมากขึ้น สิ่งนี้เรียกว่า การ over-fitting ของข้อมูล ตามหลักค่า SEP (ดูข้อ 5) ควรจะสูงกว่า SEC แต่อัตราส่วนของ SEP ต่อ SEC ควรใกล้เคียง 1

$$SEC = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}}{n-1} \quad 3)$$

$$E_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad 4)$$

เมื่อ E_i คือ ค่าความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของตัวอย่างที่ i ของ calibration set, $\bar{E}$ คือ ค่าเฉลี่ยของ E_i จำนวน n ตัวอย่าง หรือเรียกว่า ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (bias)

ตารางที่ 4 การแปลความหมายของค่า R และ R^2 (Williams et al., 2019)

R	R^2	ความหมาย
ถึง +/-0.5	ถึง 0.25	ไม่สามารถประยุกต์ใช้แบบจำลอง
+/-0.51-0.70	0.26-0.49	เป็นความสัมพันธ์ที่ไม่ดี ควรหาเหตุผล
+/-0.71-0.80	0.50-0.64	ใช้ได้สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) อย่างหยาบๆ
+/-0.81-0.90	0.66-0.81	ใช้ได้สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) และการประมาณค่าอย่างหยาบๆ
+/-0.91-0.95	0.83-0.90	ใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย
+/-0.96-0.98	0.92-0.96	ใช้ในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการประกันคุณภาพ
+/-0.99+	0.98+	ดีเยี่ยม ใช้ได้กับทุกการประยุกต์ใช้

4. ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการพิสูจน์แบบไขว้ (standard error of cross validation, SECV)

การพิสูจน์แบบไขว้ สามารถใช้ตัวอย่างชุดเดียวกันกับที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองเพื่อการทำการพิสูจน์แบบจำลอง (validation) สิ่งนี้ทำได้โดยชักตัวอย่างออกหนึ่งตัวอย่าง เรียกว่า full cross validation หรือ leave one out validation หรือหนึ่งกลุ่มหรือหนึ่งชุดของหลายตัวอย่าง เรียกว่า segmented cross validation จากชุดสร้างแบบจำลองและสร้างแบบจำลองด้วยตัวอย่างที่เหลืออยู่ แล้วทำนายตัวอย่างที่ถูกชักออกไปและบันทึกค่าความคลาดเคลื่อน แล้วนำตัวอย่างที่ถูกชักออกไปนั้นกลับมาแล้วชักตัวอย่างอื่นออกไปและทำซ้ำกระบวนการจนกระทั่งตัวอย่างทั้งหมดถูกใช้ในการพัฒนาแบบจำลองและทำนาย จะไม่มีตัวอย่างที่ถูกทำนายถูกใช้ในการพัฒนาแบบจำลองซึ่งได้ใช้ในการทำนาย จะสังเกตว่ามีแบบจำลองซึ่งถูกใช้ทำนายตัวอย่างแต่ละตัวอย่าง หรือแต่ละชุด เท่ากับจำนวนตัวอย่าง หรือเท่ากับจำนวนชุด ซึ่งท้ายสุดเราสามารถสร้างแบบจำลองจากตัวอย่างทั้งหมด และนำไปใช้ทำนายตัวอย่างชุดใหม่ หรือ unknown set เพื่อหาความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองได้ ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของความแตกต่างระหว่างค่าที่ถูกทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงที่ได้ คือ SECV วิธีพิสูจน์นี้เหมาะที่จะใช้กับข้อมูลที่มีจำนวนตัวอย่างน้อยๆ เช่น น้อยกว่า 100 ตัวอย่าง

$$SECV = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}}{n-1} \quad 5)$$

เมื่อ E_i คือ ค่าความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของตัวอย่างที่ i ซึ่งดึงออกจากกลุ่มตัวอย่าง โดยตัวอย่างอื่นถูกนำไปไปสร้างแบบจำลองเพื่อทำนายตัวอย่างที่ i

$\bar{E}$ คือ ค่าเฉลี่ยของ E_i จำนวน n ตัวอย่าง

ตารางที่ 5 การอธิบายผลของค่า RPD ของแบบจำลองของวัสดุประเภทต่างๆ (Williams et al., 2019)

RPD	ความหมาย	การประยุกต์ใช้
แบบจำลองสำหรับเมล็ดธัญพืช แบ่ง องค์ประกอบต่างๆ		
0.0-2.3	ไม่ดีเลย	ไม่แนะนำ
2.4-3.0	ไม่ดี	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) แบบหยาบๆ
3.1-4.9	พอใช้	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) ได้
5.0-6.4	ดี	ใช้ควบคุมคุณภาพได้
6.5-8.0	ดีมาก	ใช้ควบคุมกระบวนการได้
8.1+	ดีเยี่ยม	ใช้ได้ทุกการประยุกต์ใช้
แบบจำลองสำหรับหญ้าหมัก อาหารสัตว์ หมูทำหน้าที		
0.0-1.9	ไม่ดีเลย	ไม่แนะนำ
2.0-2.4	ไม่ดี	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) แบบหยาบๆ
2.5-2.9	พอใช้	ใช้คัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) ได้
3.0-3.4	ดี	ใช้ควบคุมคุณภาพได้
3.5-4.0	ดีมาก	ใช้ควบคุมกระบวนการได้
4.1+	ดีเยี่ยม	ใช้ได้ทุกการประยุกต์ใช้

5. ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการทำนาย (standard error of prediction, SEP หรือ SEV)

SEP ย่อมาจาก standard error of prediction หรือ standard error of performance แสดงสมรรถนะของการทำนาย บางครั้งใช้ SEV (standard error of validation) SEP เป็นค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานของความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของชุดทำนาย ซึ่งไม่เหมือนกับ RMSEP (root mean square of prediction) ซึ่งจะอธิบายต่อไปโดย SEP ไม่เกี่ยวข้องกับความ

คลาดเคลื่อนเฉลี่ย ค่า SEP คำนวณจากผลการทำนายของชุดตัวอย่างที่ไม่ได้ถูกใช้ในการพัฒนาแบบจำลอง ชุดตัวอย่างนี้ เรียกว่า ชุดทำนายหรือชุดทดสอบแบบจำลอง (prediction set) สามารถคำนวณได้จากสูตร 3) และ 4) โดยใช้ข้อมูลของ prediction set

6. ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (bias)

เมื่อทำนายค่าตัวแปรที่ต้องการของข้อมูลในชุดตัวอย่างทดสอบแบบจำลอง ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย หมายถึงค่าเฉลี่ยของความแตกต่างระหว่างค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเป็นการวัดความคลาดเคลื่อนโดยรวมของแบบจำลอง ในโลกความเป็นจริงของทางการค้าและอุตสาหกรรม ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย เป็นหนึ่งในสิ่งที่สำคัญมากเนื่องจากมีผลกระทบต่อรายได้หรือรายจ่าย ในทางสถิติความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสามารถเกิดขึ้นได้แม้เมื่อค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และ SEP ที่แสดงว่าแบบจำลองนั้นดีเยี่ยม

$$\text{Bias} = \bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)}{n} \quad (6)$$

7. ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (root mean square error of the prediction, RMSEP)

RMSEP เป็นค่าที่แสดงความคลาดเคลื่อนของแบบจำลอง การคำนวณค่า RMSEP ได้รวมค่า bias ไว้ด้วย ถ้าค่า bias เป็นศูนย์ ค่า SEP และ RMSEP จะมีค่าเท่ากัน มีการใช้ RMSEP มากกว่า SEP แต่การรายงานผลโดยใช้ SEP แสดงถึงความเที่ยงของการทำนายได้ดี เนื่องจาก RMSEP แสดงความคลาดเคลื่อนเช่นเดียวกับ bias แต่ไม่ได้แสดงเครื่องหมาย

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n}} \quad (7)$$

8. อัตราส่วนระหว่าง SEP กับ SD (ratio of SEP to the SD, RPD)

RPD ย่อมาจาก ratio of (standard error of) prediction (validation) to (standard) deviation แต่คำนวณจากอัตราส่วนของค่า SD ของข้อมูลอ้างอิงของชุดทำนายกับค่า SEP ค่า SEP ควรต่ำกว่า SD มากๆ ซึ่ง RPD ควรเท่ากับ 5 หรือมากกว่า บางกรณีตัวอย่างมีความสม่ำเสมอมาก ค่า SD จึงไม่สูง ซึ่ง RPD อาจจะไม่สูง ดังนั้น RPD เท่ากับ 2.5-3.0 ก็อาจแสดงถึงการวิเคราะห์ที่แม่นยำถ้า SD มีค่าเพียง 0.4-0.5

$$RPD = \frac{SD}{SEP} \quad 8)$$

9. อัตราส่วนระหว่าง SEP กับช่วงข้อมูล (ratio of the SEP to the range, RER)

RER คือ อัตราส่วนของช่วงกว้างของข้อมูลอ้างอิงของชุดทำนายต่อ SEP ค่า RER ควรจะสูงที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ตารางที่ 5 แสดงการอธิบายผลของค่า RPD

หลังจากการทดลองเพื่อหาความเป็นไปได้ ซึ่งได้พิสูจน์ว่ามีความแม่นยำและความเที่ยงตามเกณฑ์ แบบจำลองหรือสมการ จะถูกนำไปใช้จริงในโรงงาน ซึ่งจะเพิ่มจำนวนตัวอย่างซึ่งผ่านเข้ามาในโรงงานจริงตลอดปี จากบริเวณหรือภูมิภาค ต่างๆกัน ฤดูกาลต่างๆกัน เป็นเวลาต่อเนื่องเรียกว่าเป็นการปรับแบบจำลองให้เป็นปัจจุบัน (model updating) แบบจำลองจะทำนายได้ครอบคลุมกว้างขึ้น เข้าใกล้ความจริงมากขึ้น และการปรับแบบจำลองให้เป็นปัจจุบันควรทำให้ แบบจำลองมีความแม่นยำและความเที่ยงมากขึ้น

แบบจำลองเชิงคุณภาพเพื่อการจำแนกกลุ่มหรือการระบุความแท้

ขั้นตอนเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อการจำแนกกลุ่มค่าองค์ประกอบ ทางเคมีและสมบัติทางกายภาพหรือการระบุความแท้ของน้ำยางและผลิตภัณฑ์มีดังนี้

1. หากเป็นการจำแนกกลุ่มแบบ supervised classification ซึ่งหมายความว่าผู้จำแนกมีความรู้เกี่ยวกับกลุ่มของ ตัวอย่างชุดสร้างแบบจำลองและชุดพิสูจน์แบบจำลองก่อนจำแนก จากการทำการวัดค่าอ้างอิง เช่น ถ้าเป็นน้ำ ยางพรีวัลคาไนซ์ควรให้ตัวอย่างทั้งหมดครอบคลุมสมบัติที่จะแบ่งกลุ่ม เช่น กลุ่มความหนาแน่นของพันธะเชื่อม ขวาง วัดโดยใช้วิธี toluene swelling test ซึ่งให้ค่า %Swelling เป็นค่าชี้ผล เป็นช่วงกว้างที่ครอบคลุมตัวอย่าง ที่ต้องการวัดเพื่อใช้งานจริง เช่น กลุ่มระดับการเกิดพันธะเชื่อมขวาง 4 ระดับ คือ ไม่เกิดพันธะเชื่อมขวาง (% Swelling >169%) เกิดพันธะเชื่อมขวางน้อย (%Swelling 100-160%) เกิดพันธะเชื่อมขวางปานกลาง (% Swelling 80-100%) เกิดพันธะเชื่อมขวางมาก (%Swelling <80%) ทั้งนี้จะจำแนกกลุ่มได้ ต้องวัดค่า %Swelling ของตัวอย่างก่อน โดยเก็บตัวอย่างจากน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ซึ่งมีอายุการเก็บรักษาหลังจากผลิตเสร็จ 8 ระดับ ห่างกันระดับละ 1 สัปดาห์ จากถึงบรรจุขนาด 100 ตัน บริเวณใกล้ปากถัง บริเวณกลางถัง และบริเวณ ก้นถัง โดยปกติควรใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 200 ตัวอย่างขึ้นไป
2. ส่วนการจำแนกกลุ่มแบบ unsupervised classification ซึ่งผู้จำแนกมีความรู้เกี่ยวกับกลุ่มของตัวอย่างชุดสร้าง แบบจำลองและชุดพิสูจน์แบบจำลองก่อนจำแนกจากความแตกต่างโดยสมบัติดั้งเดิมของตัวอย่าง โดยไม่ต้องทำ การวัดค่าอ้างอิง และการจำแนกทำโดยใช้ข้อมูลความแตกต่างกันของสเปกตรัมของตัวอย่าง เช่น การจำแนก กลุ่มน้ำยางชั้นระดับแอมโมเนียต่ำ ระดับแอมโมเนียปานกลาง และ ระดับแอมโมเนียสูง ซึ่งเป็นสมบัติดั้งเดิมของ ตัวอย่างซึ่งควรทำให้ข้อมูลสเปกตรัมแตกต่างกันเนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างกลุ่มต่างกันต่างกัน

- การเก็บตัวอย่างเก็บจากน้ำยางชั้นแต่ละชนิดต่างถึงบรรจุ ซึ่งมีอายุการเก็บรักษาหลังจากผลิตเสร็จต่างๆ กัน เก็บตัวอย่างเป็นระยะ ตลอด 1 ปี เช่น เก็บทุกๆ สัปดาห์ จากถังบรรจุขนาด 100 ตัน บริเวณใกล้ปากถัง บริเวณกลางถัง และบริเวณก้นถัง โดยปกติควรใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 200 ตัวอย่างขึ้นไป
3. นำตัวอย่างมาสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรดด้วยสเปกโตรมิเตอร์ที่ความยาวช่วงคลื่นที่ต้องการจะได้ข้อมูลเชิงแสง (optical data) ในรูปของสเปกตรัมของแต่ละตัวอย่าง เมื่อได้ข้อมูลของทุกตัวอย่างให้ตรวจสอบค่านอกกลุ่ม (outlier) ตามวิธีซึ่งอธิบายไว้ในส่วนการสร้างแบบจำลองเชิงปริมาณ หากเป็นการจำแนกแบบ unsupervised classification ให้ข้ามข้อ 4 ไปทำข้อ 6
 4. หากเป็นตัวอย่างซึ่งจำแนกกลุ่มแบบ supervised classification โดยค่าทางเคมีหรือค่าทางกายภาพ ให้นำตัวอย่างมาวัดองค์ประกอบทางเคมีหรือสมบัติทางกายภาพที่ต้องการด้วยวิธีอ้างอิง (reference test) เรียกค่าที่ได้ว่า ค่าอ้างอิง (reference data) ของแต่ละตัวอย่าง เมื่อได้ข้อมูลของทุกตัวอย่างให้ตรวจสอบค่านอกกลุ่ม (outlier) ตามวิธีซึ่งอธิบายไว้ในส่วนการสร้างแบบจำลองเชิงปริมาณ จากนั้นให้ระบุกลุ่มของแต่ละตัวอย่างจากค่าอ้างอิงซึ่งวัดได้ โดยระบุเป็น 1 สำหรับกลุ่ม 1 2 สำหรับกลุ่ม 2 และ 3 สำหรับกลุ่ม 3 จนครบทุกกลุ่ม
 5. ให้นำข้อมูลเชิงแสง (สเปกตรัม) และเลขกลุ่ม มาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป เช่น The Unscrambler, Win ISI, OPUS, NIRCal, Matlab, Python หรือ R เป็นต้น การแบ่งชุดข้อมูลไม่จำเป็นต้องเรียงลำดับข้อมูลตามค่าอ้างอิงจากน้อยไปหามาก ให้แบ่งข้อมูลเป็น 2 ชุด โดยการสุ่ม คือชุดสร้างแบบจำลองหรือสมการนั่นเอง เรียกว่า calibration set หรือ training set และชุดพิสูจน์ความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง เรียกว่า prediction set หรือ test set โดยปกติแล้วใช้อัตราส่วนให้ calibration set มากกว่า prediction set เช่น 7:3 หรือ 8:2 เป็นต้น หากตัวอย่างน้อยกว่า 100 ตัวอย่างไม่ควรแบ่งเป็นชุด calibration set และชุด prediction set เนื่องจากทำให้การสร้างแบบจำลองทำจากตัวอย่างที่น้อยเกินไป ทำให้แบบจำลองไม่น่าเชื่อถือ ควรพิสูจน์โดยใช้การพิสูจน์แบบไขว้ (cross validation) กรณี supervised classification ไม่ต้องทำข้อ 6 ให้ข้ามไปทำข้อ 7
 6. ส่วนการจำแนกกลุ่มแบบ unsupervised classification ให้นำข้อมูลเชิงแสง (สเปกตรัม) มาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป เช่น The Unscrambler, Win ISI, OPUS, NIRCal, Matlab, Python หรือ R เป็นต้น โดยแบ่งข้อมูลเป็น 2 ชุด โดยการสุ่ม คือชุดสร้างแบบจำลองหรือสมการนั่นเอง เรียกว่า calibration set หรือ training set และชุดพิสูจน์ความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง เรียกว่า prediction set หรือ test set โดยปกติการแบ่งชุดตัวอย่างทำเช่นเดียวกับกรณี supervised classification
 7. สร้างแบบจำลองการแบ่งกลุ่มของชุด calibration set หรือ training set ด้วยวิธีการทางเคโมเมตริกแบบต่างๆ ดังอธิบายไว้ข้างต้นโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูปดังได้กล่าวไว้ โดยใช้สเปกตรัมเริ่มต้น (original spectrum) หรือสเปกตรัมที่ผ่านการจัดการทางคณิตศาสตร์ด้วยวิธีทางเคโมเมตริกแบบต่างๆ เช่น first derivative, second

derivative, mean normalization, baseline offset, multiplicative scatter correction (MSC) หรือ standard normal variate (SNV) เป็นต้น

8. เมื่อได้แบบจำลองการแบ่งกลุ่ม สามารถพิสูจน์ความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองโดยใช้ prediction set หรือ test set โดยพิจารณาจากค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองการแบ่งกลุ่ม ซึ่งจะได้อธิบายต่อไป
9. หากแบบจำลองมีความแม่นยำและความเที่ยงเพียงพอให้นำมาพิสูจน์อีกครั้งหนึ่งโดยใช้ตัวอย่างกลุ่มใหม่อีกจำนวนหนึ่ง เรียกว่า unknown set โดยทำการทดลองตามข้อ 1 ถึงข้อ 4 แล้วนำสเปกตรัมที่ได้แทนลงในแบบจำลอง (ทำโดยวิธีการของโปรแกรมสำเร็จรูป) ซึ่งจะประเมินความแม่นยำและความเที่ยงออกมาโดยเทียบกลุ่มของตัวอย่าง ซึ่งคำนวณโดยแบบจำลองกับกลุ่มจริง และโดยวิธีการของโปรแกรมสำเร็จรูปจะคำนวณค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลอง
10. ส่วนการระบุความแท้ (authentication) เป็นการจำแนกแบบ unsupervised classification โดยผู้จำแนกทราบว่าตัวอย่างของ calibration set หรือ training set และ ตัวอย่างของ prediction set หรือ test set ตัวอย่างใดเป็นตัวอย่างแท้หรือไม่แท้ ซึ่งสามารถทำได้โดยกำหนดให้เลขกลุ่มแท้เป็น 1 และ กลุ่มไม่แท้เป็น 0 และ ดำเนินการสร้างแบบจำลองและพิสูจน์แบบจำลองโดยทำตามข้อ 7 ถึง ข้อ 9

ก่อนการคำนวณความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองเชิงคุณภาพที่สร้างขึ้นเพื่อจำแนกกลุ่มหรือระบุความแท้ ทำได้โดยวิธีทางสถิติ จำเป็นต้องสร้างตารางเมทริกซ์ความสับสน (confusion matrix) ก่อน จากนั้นจึงคำนวณค่าที่จำเป็นในการประเมินความแม่นยำและความเที่ยงของแบบจำลองเชิงคุณภาพ (Colling, 2020)

ตัวอย่างการสร้างตารางเมทริกซ์ความสับสนแสดงดังรูปที่ 15 ซึ่งเป็นการจำแนกกลุ่มระดับปริมาณไนโตรเจนในใบทุเรียน 3 ระดับ คือ น้อยกว่าระดับปกติ (<N) ระดับปกติ (N) มากกว่าระดับปกติ (>N) (ฐิติมา พนมโสภณ 2563) การจำแนกกลุ่มระดับปริมาณไนโตรเจน 3 ระดับ ต้องสร้างเมทริกซ์ความสับสน 3 ตาราง คือ เมทริกซ์ความสับสนของการทำนายกลุ่มตัวอย่างซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนน้อยกว่าระดับปกติ (<N) กลุ่มตัวอย่างซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนระดับปกติ (N) และกลุ่มตัวอย่างซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนมากกว่าระดับปกติ (>N) เนื่องจากมีแบบจำลองจำนวน 3 แบบจำลอง ซึ่งสร้างมาจากชุดข้อมูลแต่ละกลุ่ม ภายในช่องต่างๆในตารางแสดงค่า TP, TN, FP และ FN ซึ่งย่อมาจาก true positive, true negative, false positive และ false negative หมายถึง จำนวนตัวอย่างซึ่งแบบจำลองของกลุ่มสามารถทำนายตัวอย่างในกลุ่มของตัวเองได้ถูกต้อง จำนวนตัวอย่างกลุ่มอื่นซึ่งแบบจำลองของกลุ่มตัวเองสามารถทำนายว่าอยู่ในกลุ่มอื่นนั้นได้ถูกต้อง จำนวนตัวอย่างของกลุ่มอื่นซึ่งแบบจำลองของกลุ่มตัวเองทำนายผิดว่าอยู่กลุ่มตัวเอง และจำนวนตัวอย่างของกลุ่มตัวเองซึ่งถูกแบบจำลองของกลุ่มตัวเองทำนายว่าอยู่กลุ่มอื่น ตามลำดับ จากตารางเมทริกซ์ความสับสนสามารถนำค่าในช่องต่างๆมาคำนวณหาค่าดังต่อไปนี้ (Colling, 2020, Borba et al., 2021)

1. ความแม่นยำของการจำแนกรวม (*total classification accuracy* หรือ *accuracy*, %) ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{total classification accuracy หรือ accuracy, \% ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} \times 100 \quad 9)$$

total classification accuracy_{micro} หรือ *accuracy_{micro}*, % ของ n กลุ่ม =

$$\frac{\sum_{i=1}^n (TP_i+TN_i)}{\sum_{i=1}^n (TP_i+TN_i+FP_i+FN_i)} \times 100 \quad 10)$$

total classification accuracy_{macro} หรือ *accuracy_{macro}*, % ค่าเฉลี่ยของ n กลุ่ม =

$$\sum_{i=1}^n \frac{(TP_i+TN_i)}{(TP_i+TN_i+FP_i+FN_i)} \times 100 \quad 11)$$

2. ความไว (*sensitivity* หรือ *recall*, %) คือ การจำแนกตัวอย่างในกลุ่มของแบบจำลอง (กลุ่มตัวเอง) ถูก (% true positive) คำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{sensitivity หรือ recall, \% ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{TP}{TP+FN} \times 100 \quad 12)$$

$$\text{recall}_{\text{micro}}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n TP_i}{\sum_{i=1}^n (TP_i+FN_i)} \times 100 \quad 13)$$

$$\text{recall}_{\text{macro}}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{TP_i}{(TP_i+FN_i)}}{n} \times 100 \quad 14)$$

3. ความคลาดเคลื่อนในการจำแนกของแต่ละแบบจำลอง (*classification error*, %) มีค่าเท่ากับ 100 ลบ ด้วยความไว

4. ความเฉพาะเจาะจง (*specificity*, %) หมายถึง การจำแนกตัวอย่างจากกลุ่มอื่นว่าเป็นกลุ่มอื่น

$$\text{specificity, \% ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{TN}{TN+FP} \times 100 \quad 15)$$

$$\text{specificity}_{\text{micro}}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n TN_i}{\sum_{i=1}^n (TN_i+FP_i)} \times 100 \quad 16)$$

$$specificity_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{TN_i}{TN_i+FP_i}}{n} \times 100 \quad (17)$$

5. ความเที่ยง (*precision*, %)

$$precision, \% \text{ ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{TP}{TP+FP} \times 100 \quad (18)$$

$$precision_{micro}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n TP_i}{\sum_{i=1}^n (TP_i+FP_i)} \times 100 \quad (19)$$

$$precision_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{TP_i}{TP_i+FP_i}}{n} \times 100 \quad (20)$$

6. คะแนน F1 (F1 score, %)

$$F1 \text{ score}, \% \text{ ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{2 \times precision \times recall}{precision + recall} \times 100 \quad (21)$$

$$F1 \text{ score}_{micro}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{2 \times precision_{micro} \times recall_{micro}}{precision_{micro} + recall_{micro}} \times 100 \quad (22)$$

$$F1 \text{ score}_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{2 \times precision_{macro} \times recall_{macro}}{precision_{macro} + recall_{macro}} \times 100 \quad (23)$$

7. การจำแนกผิด (*mis – classification*, %)

$$mis - classification, \% \text{ ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{FN+FP}{TP+TN+FP+FN} \times 100 \quad (24)$$

$$mis - classification_{micro}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n (FN_i+FP_i)}{\sum_{i=1}^n (TP_i+TN_i+FP_i+FN_i)} \times 100 \quad (25)$$

$$mis - classification_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{FN_i+FP_i}{TP_i+TN_i+FP_i+FN_i}}{n} \times 100 \quad (26)$$

8. การจำแนกกลุ่มอื่นว่าเป็นกลุ่มตัวเอง (*false positive error*, %)

$$false \text{ positive error}, \% \text{ ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{FP}{TP+TN+FP+FN} \times 100 \quad (27)$$

$$false \text{ positive error}_{micro}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n FP_i}{\sum_{i=1}^n (TP_i+TN_i+FP_i+FN_i)} \times 100 \quad (28)$$

$$false \text{ positive error}_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{FP_i}{TP_i+TN_i+FP_i+FN_i}}{n} \times 100 \quad (29)$$

9. การจำแนกกลุ่มตัวเองเป็นกลุ่มอื่น (*false negative error*, %)

$$false\ negative\ error, \% \text{ ของแต่ละกลุ่ม} = \frac{FN}{TP+TN+FP+FN} \times 100 \quad (30)$$

$$false\ negative\ error_{micro}, \% \text{ ของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n FN_i}{\sum_{i=1}^n (TP_i+TN_i+FP_i+FN_i)} \times 100 \quad (31)$$

$$false\ negative\ error_{macro}, \% \text{ ค่าเฉลี่ยของ } n \text{ กลุ่ม} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{FN_i}{TP_i+TN_i+FP_i+FN_i}}{n} \times 100 \quad (32)$$

สมการ Class <N	Actual Predict \	<N	N	>N
	<N	TP=10	FP=0	FP=0
	N	FN=0	TN=8	TN=2
	>N	FN=0	TN=2	TN=6
สมการ Class N	Actual Predict \	<N	N	>N
	<N	TN=8	FN=0	TN=2
	N	FP=1	TP=8	FP=1
	>N	TN=1	FN=2	TN=5
สมการ Class >N	Actual Predict \	<N	N	>N
	<N	TN=8	TN=1	FN=1
	N	TN=2	TN=8	FN=0
	>N	FP=0	FP=1	TP=7

รูปที่ 15 ตารางเมทริกซ์ความสับสนของการจำแนกกลุ่มระดับปริมาณไนโตรเจนในใบทุเรียน 3 ระดับ คือ น้อยกว่าระดับปกติ (<N) จำนวน 10 ตัวอย่าง ระดับปกติ (N) จำนวน 10 ตัวอย่าง มากกว่าระดับปกติ (>N) จำนวน 8 ตัวอย่าง (จิตติมา พนมโสภณ 2563) ค่าตัวเลขหมายถึงจำนวนตัวอย่างซึ่งถูกจำแนก

จากรูปที่ 15 ตารางเมทริกซ์ความสับสนของการจำแนกกลุ่มระดับปริมาณไนโตรเจนในใบทุเรียน 3 ระดับ คือ น้อยกว่าระดับปกติ (<N) ระดับปกติ (N) มากกว่าระดับปกติ (>N) (ฐิติมา พนมโสภณ 2563)

จึงคำนวณและวิจารณ์ ความแม่นยำและความเที่ยงของการจำแนกกลุ่มของแต่ละกลุ่ม ของ 3 กลุ่ม และค่าเฉลี่ยของ 3 กลุ่ม

1. ความแม่นยำของการจำแนกรวม (*total classification accuracy* หรือ *accuracy*, %)
2. ความไว (sensitivity หรือ *recall*, %)
3. ความคลาดเคลื่อนในการจำแนก (*classification error*, %)
4. ความเฉพาะเจาะจง (*specificity*, %)
5. ความเที่ยง (*precision*, %)
6. คะแนน F1 (*F1 score*, %)
7. การจำแนกผิด (*mis – classification*, %)
8. การจำแนกกลุ่มอื่นว่าเป็นกลุ่มตัวเอง (*false positive error*, %)
9. การจำแนกกลุ่มตัวเองเป็นกลุ่มอื่น (*false negative error*, %)

เอกสารอ้างอิง

- AB Vista (2018). *A guide to near infrared technology*. www.abvista.com. [cited 11 May 2021].
- Ahumada, F.E., Varo, G.A., Guerrero-Ginel, G.J. (2008). Feasibility of diode-array instruments to carry near-infrared spectroscopy from laboratory to feed process control. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 3185–3192.
- Allen, A.W. (2021). *Thermoelectrically cooled IR detectors beat the heat, Infrared detectors and thermoelectric coolers provide high performance in compact packages*.
<https://www.laserfocusworld.com/detectors-imaging/article/16550903/thermoelectrically-cooled-ir-detectors-beat-the-heat>. [cited 2 June 2021].
- Beć, K.B., Grabska J., Huck C.W. (2020). NIR spectroscopy of natural medicines supported by novel instrumentation and methods for data analysis and interpretation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 193, 113686.
- Berencén, Y., Prucnal, S., Liu, F., Skorupa, I., Hübner, R., Rebohle, L., Zhou, S., Schneider, H., Helm, M., Skorupa, W., (2017). Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector. *Scientific Report 2017s*, 7, 43688.
- Borba, K.R., Aykas, D.P., Milani, M.I., Colnago, L.A., Ferreira, M.D., Rodriguez-Saona, L.E. (2021). Portable near Infrared Spectroscopy as a Tool for Fresh Tomato Quality Control Analysis in the Field. *Applied Sciences*, 11, 3209.
- Ciurczak, E. (2008). Examination of NIR spectrometers: dispersive vs. interferometric types. *American Pharmaceutical Review*, 11(4), 3-5.
- Colling, J. (2020). *Introduction to Multivariate data analysis Part1a*. Youtube.
<https://www.youtube.com/watch?v=plvkl9iiOE8>. [cited 3 June 2021].
- Colling, J. (2020). *Introduction to Multivariate data analysis Part1b*. Youtube.
<https://www.youtube.com/watch?v=R-Jw5eYHZ5U>. [cited 3 June 2021].
- Colling, J. (2020). *Introduction to NIR spectroscopy, hyperspectral imaging and multivariate data analysis*. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=CUaooq94TaE>. [cited 3 June 2021].

- Dami, M., Vidi, D.R., Aroldi, G., Belli, F., Chicarella, L., Piegari, A., Sytchkova, A., Bulir, J., Lemarquis, F., Lequime, M., Abel, T.L., Harnisch, B. (2018). Ultra compact spectrometer using linear variable filters. *Proceedings 2018*, 10565. <https://doi.org/10.1117/12.2309265>. [cited 2 June 2021].
- Electro-Optical Systems Inc. (2021). *Detector Components*. <https://www.eosystems.com/uv-visnir-detector-components.html>. [cited 2 June 2021].
- Fabricius H. Pust O. (2014). Linear variable filters for biomedical and hyperspectral imaging applications. *Biomedical Optics 2014*, Miami, Florida United States, 26–30 April 2014.
- Gooding, E. (2019). *MicroNIR: PAT for endpoint assessment in blending*. 2019 Analytics Solutions Conference Minneapolis, 2019-06-20. <https://cdnm.statease.com/docs/EdGooding-ViaviMicroNIRPATforEndpointAssessmentinBlendingCamo2019.pdf>. [cited 11 May 2021].
- Grimm, C., Bienert, R. (2014). *Nir spectroscopy in bioprocessing real-time data on manufacturing bio-processes with nir spectroscopy*. Editor: Dominik Stephan. <https://www.process-worldwide.com/realtime-data-on-manufacturing-bioprocesses-with-nir-spectroscopy-a-433081>. [cited 11 May 2021].
- Herschel, F.W. *Philosophical Transactions* the Royal Society, London, 1800, 90, 255-329.
- Kan, T., Maruyama Y., Ajiki, Y. (2017). Si based MEMS near-infrared photodetector and application for oxygen saturation measurement, *2017 IEEE International Conference on Cyborg and Bionic Systems (CBS)*, 194-197.
- Karyotis, K., Angelopoulou, T., Tziolas, N., Palaiologou, E., Samarinas, N., Zalidis, G. (2021). Evaluation of a micro-electro mechanical systems spectral sensor for soil properties Estimation. *Land*, 10, 63.
- Kolomiets, O., Siesler, H.W. (2004) The influence of spectral resolution on the quantitative near infrared spectroscopic determination of an active ingredient in a solid drug formulation. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12(5), 271–277.
- Lucas, J. (2015). What Is Electromagnetic Radiation? Live Science Contributor. <https://www.livescience.com/38169-electromagnetism.html> [cited 11 May 2021].
- Manley, M. (2014). Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials. *Chemical Society Reviews*, 43, 8200.

- Metrohm AG. (2021). *A technology comparison of near- infrared spectroscopy*.
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14371>. [cited 11 May 2021].
- Meyer, T., Oelichmann, J., Kellerhals H., (2006). Suppression of mechanical noise and the selection of optimal resolution in FT-NIR spectroscopy. *NIR news 2006*, 17, 12-14.
- Mks Newport. (2021). *InGaAs vs. Ge IR Detectors*. <https://www.newport.com/n/ingaas-vs-ge-ir-detectors>. [cited 1 June 2021].
- O'Brien, N.A., Hulse, C.A., Friedrich, D.M., Van Milligen, F.J., von Gunten, M.K., Pfeifer, F., Siesler, H.W. (2012). Miniature near-infrared (nir) spectrometer engine for handheld applications. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, · 8374, 837404.
- Othman A.M., Kotb, H.E., Sabry Y.M., Khalil, D. (2020). Micro-electro-mechanical system Fourier transform infrared (mems ft-ir) spectrometer under modulated-pulsed light source excitation. *Applied Spectroscopy*, 74(7), 799-807.
- Ozaki, Y., Huck, C. (2021) 1. Introduction in Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation, and Applications. Editors: Yukihiro Ozaki, Christian Huck, Satoru Tsuchikawa, Søren Balling Engelsen. 1st ed. 2021 Edition, Kindle Edition.
- Prieto, N., Pawluczyk, O., Dugan, M.E.R., Aalhus, J.L. (2017). A review of the principles and applications of near-infrared spectroscopy to characterize meat, fat, and meat products. *Applied Spectroscopy*, 71(7) 1403–1426.
- Pügner, T., Knobbe, J., Grüger, H. (2016). Near-Infrared grating spectrometer for mobile phone. *Applied Spectroscopy*, 70(5), 734–745.
- Sharma, N., Pant, B.D., Mathur, J. (2019). MEMS devices used in agriculture-a review. *J. Biosensors and Bioelectronics*, 10, 267.
- Shenk, J.S. (2004). *Are we there yet? In Contents of 2nd International Conference on Embedded Near Infrared Spectroscopy*. Gembloux, Belgium.
- Sirisomboon, P., Lim, C.H. (2019). Rapid evaluation of the properties of natural rubber latex and its products using near-infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 26(3), 159-168.
- Trinamix. (2021). *IR detector*. <https://trinamixsensing.com/ir-detectors>. [cited 2 June 2021].

Wang, H., Zhang, C., Chan, W., Tiwari, S., Rana, F. (2015). Ultrafast response of monolayer molybdenum disulfide photodetectors. *Nature Communications*, 6, 8831.

Williams, P., Antoniszyn, J., Manley, M. (2019). Near-infrared Technology: Getting the best out of light, AFRICAN SUN MeDIA under the SUN PReSS.

ฐิติมา พนมโสภณ (2563). เมทริกซ์ความสับสนของการจำแนกกลุ่มระดับปริมาณไนโตรเจนในใบทุเรียน 3 ระดับ คือ น้อยกว่าระดับปกติ ($<N$) ระดับปกติ (N) มากกว่าระดับปกติ ($>N$)