ข้อมูลข่าวสาร วศ.

ข้อมูลข่าวสารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. ข้อมูลข่าวสารของราชการ พ.ศ. 2540

วศ
กฟ
อว 44

เอกสารรายงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 8 ว.

เรื่องที่ 1

การประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดี ในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

โดย

นางพัชรียา ฉัตรเท

นักวิทยาศาสตร์ 7 ว.

กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม
กองฟิสิกส์และวิศวกรรม
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารรายงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 8 ว.

เรื่องที่ 1

การประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดี ในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

เลขหมู่ ๓๑๑
๒๕๔๔
เลขทะเบียน 9938
วันที่ 11 เม.ย. ๔๔

โดย

ด้วยอภินันทนาการ
จาก
วว.

นางพัชรียา ฉัตรเท

นักวิทยาศาสตร์ 7 ว.

กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม
กองฟิสิกส์และวิศวกรรม
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

บทคัดย่อ

การประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์เป็นสิ่งจำเป็นที่ห้องปฏิบัติการทั้งหลายควรทำ เพื่อให้การปฏิบัติงานมีคุณภาพและเป็นที่รับรองตามมาตรฐานสากล การประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องดำเนินการเช่นกัน

วิธีการดำเนินการประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง ห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม มีการดำเนินการเพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนดทั่วไปว่าด้วยความสามารถห้องปฏิบัติการสอบเทียบและห้องปฏิบัติการทดสอบให้เป็นไปตามมาตรฐานสากล เพื่อให้การปฏิบัติงานมีคุณภาพเป็นที่รับรองและเชื่อถือจากหน่วยงานต่าง ๆ โดยศึกษาการวิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการที่ทำหน้าที่บริการวิเคราะห์ทดสอบ ดำเนินการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์บีโอดี โดยวิธี Iodometric และวิธี Membrane electrode โดยใช้ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (QC sample) ที่จัดเตรียมขึ้น และเลือกวิธีที่เหมาะสมเป็นวิธีมาตรฐานสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ นำผลการวิเคราะห์ตัวอย่างควบคุมคุณภาพการวิเคราะห์ จำนวน 30 ตัวอย่าง ไปจัดทำแผนภูมิควบคุมเพื่อใช้ควบคุมคุณภาพการวิเคราะห์ กำหนดขั้นตอนของการรับ-ส่งตัวอย่าง จากผู้ใช้บริการสู่ห้องปฏิบัติการ จัดทำคู่มือการวิเคราะห์ที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐานการปฏิบัติในห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม รวมทั้งร่วมในกิจกรรมทดสอบความชำนาญ (Proficiency testing) กับองค์กร NATA (National Association of Testing Authorities, Australia) จากผลการเข้าร่วมกิจกรรมการทดสอบความชำนาญ อยู่ในกลุ่มที่ยอมรับได้จากจำนวนห้องปฏิบัติการ 129 แห่ง เป็นหลักประกันว่าห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อมมีการประกันคุณภาพแล้ว

สิ่งที่ได้จากการดำเนินการดังกล่าวจนประสบความสำเร็จคือ การรักษาระดับคุณภาพการวิเคราะห์อย่างต่อเนื่อง เพื่อให้เป็นที่เชื่อถือและเป็นไปตามมาตรฐานสากลสามารถถ่ายทอดเทคนิคต่าง ๆ และให้ข้อแนะนำในการวิเคราะห์บีโอดีแก่ห้องปฏิบัติการของทั้งภาครัฐและเอกชน และขณะนี้ได้ดำเนินการเพื่อขอการรับรองห้องปฏิบัติการจากสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

สารบัญ

		หน้า
บทคัดย่อ		
บทที่ 1	**บทนำ**	1
	1.1 วัตถุประสงค์การศึกษา	2
	1.2 ขอบเขตการศึกษา	2
	1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ	2
	1.4 ระยะเวลาในการศึกษา	3
บทที่ 2	**บีโอดี**	**4**
	2.1 ความสำคัญของปัญหา	4
	2.2 ความหมายของบีโอดี	5
	2.3 หลักการทั่วไป	5
	2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ค่าบีโอดี	8
บทที่ 3	**ขั้นตอนการประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง**	9
	3.1 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ โดยวิธี Iodometric และ Membrane electrode	9
	3.2 การจัดทำคู่มือการวิเคราะห์เพื่อใช้ในห้องปฏิบัติการ	9
	3.3 การตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการ	9
	3.4 การทดสอบความชำนาญ	10
บทที่ 4	**ผลการดำเนินงาน**	**11**
	4.1 ผลการวิเคราะห์บีโอดี โดยวิธี Iodometric และวิธี Membrane electrode...	11
	4.2 ผลการจัดทำคู่มือการวิเคราะห์และการควบคุมคุณภาพ	14
	4.3 ผลการเข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญ	18
บทที่ 5	**สรุปและวิจารณ์ผล**	**20**
	5.1 สรุปการประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีของห้องปฏิบัติการ	20
	5.2 วิจารณ์ผล	20
กิตติกรรมประกาศ		**22**
เอกสารอ้างอิง		**23**

สารบัญภาคผนวก

		หน้า
ภาคผนวก 1	เอกสารแจ้งผลการทดสอบความชำนาญจาก NATA	1-1
ภาคผนวก 2	เอกสารแจ้งวิธีการออกรายงานผลการทดสอบความชำนาญแบบใหม่ของ NATA ในการวิเคราะห์บีโอดี โครงการย่อยที่ 29 พร้อมรายละเอียดที่แนบมาด้วย	2-1
ภาคผนวก 3	เอกสารแจ้งรายละเอียดวิธีดำเนินการวิเคราะห์ (ตั้งแต่รับตัวอย่างจนออกรายงานในแบบฟอร์มที่ NATA กำหนดไว้)	3-1
ภาคผนวก 4	การรายงานผลการวิเคราะห์บีโอดีของห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กองฟิสิกส์และวิศวกรรม เพื่อนำส่ง NATA	4-1
ภาคผนวก 5	แผนภูมิควบคุมสำหรับการวิเคราะห์บีโอดี	5-1
ภาคผนวก 6	- รูปขวดตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง ที่ถูกต้องตามที่กำหนดไว้	6-1
	- รายละเอียดฉลากสำหรับติดข้างขวดน้ำเสีย/น้ำทิ้ง และฉลากลำดับหมายเลขตัวอย่างของกอง (กฟ.)	6-2
	- แบบฟอร์มคำร้องการส่งตัวอย่างวิเคราห์น้ำเสีย/น้ำทิ้ง	6-3
ภาคผนวก 7	แบบฟอร์มรายงานการตรวจติดตามคุณภาพ	7-1
ภาคผนวก 8	รูปขวดที่องค์กร NATA ส่งตัวอย่างน้ำมาให้วิเคราะห์	8-1
ภาคผนวก 9	สูตรที่ใช้ในการคำนวณทางสถิติ	9-1

บทที่ 1

บทนำ

หลายประเทศได้ให้ความสำคัญในเรื่องการควบคุมคุณภาพของการวิเคราะห์น้ำ ไม่ว่าจะเป็นน้ำดื่ม น้ำทิ้งหรือน้ำในแหล่งน้ำต่าง ๆ เนื่องจากผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องเท่านั้นที่สามารถนำมาสรุปได้ว่า น้ำนั้นมีคุณภาพอย่างไร สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้มากน้อยแค่ไหน มีการปนเปื้อนจากสารพิษหรือกากตะกอนหรือไม่ ดังนั้นการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำจึงเป็นแนวทางในการควบคุมคุณภาพของน้ำ ความถูกต้องแม่นยำในการวิเคราะห์เป็นสิ่งที่ต้องมี เพื่อจะได้นำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐานที่กำหนดไว้ และทำให้ผู้มีหน้าที่เกี่ยวข้องตัดสินใจได้ถูกต้อง การวิเคราะห์ทดสอบที่ขาดการควบคุมคุณภาพ ผลการวิเคราะห์ที่ได้อาจผิดพลาดจนไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์หรืออาจเกิดการสูญเสียผลประโยชน์รวมถึงการฟ้องร้องทางกฎหมายได้ ดังนั้นการวิเคราะห์จึงต้องมีทั้งคุณภาพและมาตรฐานที่เป็นที่ยอมรับโดยปราศจากข้อโต้แย้งทั้งฝ่ายผู้ส่งตัวอย่าง และหน่วยงานที่รับตัวอย่างมาวิเคราะห์และพิจารณาผลการวิเคราะห์ การดำเนินการในเรื่องคุณภาพจำเป็นต้องมีการกำหนดรูปแบบการดำเนินการที่ดี มีระบบ มีแผนการดำเนินงาน มีการปฏิบัติตามกฎเกณฑ์ต่าง ๆ เช่น การใช้แนวทางของการประกันคุณภาพ การใช้วัสดุอ้างอิงและการเข้าร่วมในการทดสอบความชำนาญ

การประกันคุณภาพ (Quality Assurance, QA) เป็นหลักการปฏิบัติที่ห้องปฏิบัติการใช้เพื่อให้เกิดความมั่นใจแก่ผู้ใช้บริการ บุคคล หรือหน่วยงานภายนอก ว่าเป็นห้องปฏิบัติการที่ผลิตแต่ข้อมูลที่มีคุณภาพเป็นที่รับรู้และใช้เป็นข้อโต้แย้งได้ นั่นคือความถูกต้องของผลการวิเคราะห์สามารถนำไปชี้แจงได้ด้วยความมั่นใจ ด้วยเหตุนี้จึงสามารถเพิ่มความน่าเชื่อถือของกระบวนการวิเคราะห์ได้ เป็นชุดของการดำเนินการหลักที่ต้องปฏิบัติตามอย่างเข้มงวด ตั้งแต่การเก็บตัวอย่างจนกระทั่งการวิเคราะห์ตัวอย่าง จะทำให้ผลการวิเคราะห์มีคุณภาพ คือ มีความถูกต้องของการวิเคราะห์ และสร้างความเชื่อถือในการวิเคราะห์นั้น การประกันคุณภาพจะครอบคลุมถึงการควบคุมคุณภาพ (Quality Control, QC) และการประเมินผลการควบคุมคุณภาพ (Quality Assessment) สำหรับแผนการควบคุมคุณภาพที่ดีต้องประกอบด้วย การควบคุมคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ และการควบคุมคุณภาพภายนอกห้องปฏิบัติการวิเคราะห์

การควบคุมคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ ของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง ได้วางแผนการจัดทำเอกสารให้เป็นระบบก่อน เพื่อแสดงให้เห็นว่ามีการดำเนินการควบคุมคุณภาพ โดยจัดทำเอกสารการวิเคราะห์มาตรฐาน (Standard Operation Procedure, SOP) และเอกสารควบคุม (Document Control) ทดสอบวิธียืนยันความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (Method Validation) การรับรองความสามารถของผู้วิเคราะห์ (Certification of operator Competence) การวิเคราะห์แบลงค์ของน้ำยาเคมี

(analysis of reagent blanks) การวิเคราะห์ซ้ำ (analysis of replicates) และการติดตามแผนภูมิควบคุม (maintenance of control charts) เป็นต้น

ส่วนการประเมินคุณภาพ เป็นกระบวนการควบคุมคุณภาพภายนอกเพื่อหาคุณภาพของข้อมูลจากการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ โดยการประเมินประสิทธิภาพการวิเคราะห์ การตรวจสอบประสิทธิภาพการเปรียบเทียบตัวอย่างระหว่างห้องปฏิบัติการ และการเข้าร่วมในกิจกรรมการทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing) ซึ่งเป็นการตรวจสมรรถนะในการสอบเทียบหรือการทดสอบของห้องปฏิบัติการ โดยใช้วิธีเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlabaratory comparison) ซึ่งการเข้าร่วมในกิจกรรมของห้องปฏิบัติการน้ำเสีย/น้ำทิ้งนี้ ทำให้สามารถแก้ไขข้อบกพร่อง ปรับปรุงการวิเคราะห์ให้ดีขึ้น เกิดความมั่นใจในการวิเคราะห์และผลที่ได้มากขึ้น ทำให้ผู้ใช้บริการเกิดความมั่นใจในผลการวิเคราะห์ ขจัดข้อขัดแย้งให้หมดไป

1.1 วัตถุประสงค์การศึกษา

เพื่อประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดี ในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้งของห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กองฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ โดยปฏิบัติทั้งการควบคุมคุณภาพ การตรวจติดตามคุณภาพตามระบบและแผนที่วางไว้ เพื่อให้ได้มาซึ่งความเชื่อมั่นในผลการวิเคราะห์ว่ามีคุณภาพเป็นที่เชื่อถือได้ สามารถสอบทวนความถูกต้องได้ตามข้อกำหนดทั่วไปว่าด้วยความสามารถของห้องปฏิบัติการสอบเทียบและห้องปฏิบัติการทดสอบ (มอก. 1300-2537) เพื่อเตรียมการขอรับรองห้องปฏิบัติการต่อไป

1.2 ขอบเขตการศึกษา

1 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ โดยวิธี Iodometric และ membrane electrode
2 จัดทำคู่มือการวิเคราะห์
3 ตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการ (Internal Quality Audit)
4 เข้าร่วมกิจกรรมการทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing Program)

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ

1 มีความมั่นใจในผลการวิเคราะห์และออกรายงานด้วยความเชื่อมั่น
2 สร้างความมั่นใจในวิธีการ และขั้นตอนการวิเคราะห์
3 ยืนยันความถูกต้องในการวิเคราะห์
4 เกิดแรงผลักดันให้ผู้วิเคราะห์มีการควบคุณภาพอย่างสม่ำเสมอ
5 ได้ข้อมูลที่ถูกต้องในการนำไปใช้ประโยชน์ทางกฎหมายกรณีที่มีข้อโต้แย้ง
6 เกิดความชำนาญ และรู้ระบบของงานที่ทำมากขึ้น

7 ได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องกับค่าจริงมากที่สุด และเป็นค่าที่ยอมรับโดยปราศจากข้อโต้แย้งทางวิชาการ

8 ผู้ขอรับบริการเกิดความเชื่อถือ

9 ให้คำแนะนำกับห้องปฏิบัติการของทางราชการ เอกชน และสถานการศึกษา

1.4 **ระยะเวลาในการศึกษา** มิ. ย. 2539 – พ.ค. 2540

บทที่ 2

บีโอดี

2.1 ความสำคัญของปัญหา

ออกซิเจนเป็นก๊าซที่มีความสำคัญมากในการดำรงชีวิตของคน สัตว์ และพืชเพราะต้องถูกนำไปใช้ในขบวนการต่าง ๆ เพื่อก่อให้เกิดพลังงาน ขบวนการต่าง ๆ ที่ต้องการออกซิเจนเรียก Aerobic process ก๊าซต่าง ๆ ในบรรยากาศละลายน้ำได้มากน้อยต่างกัน ออกซิเจนจัดว่าเป็นก๊าซที่ละลายน้ำได้น้อยมากและเนื่องจากมันไม่ได้ทำปฏิกริยาทางเคมีกับน้ำ ดังนั้นการละลายจึงขึ้นอยู่กับความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิ ค่าการละลาย (solubility) ของออกซิเจนในน้ำจะอยู่ในช่วง 14.6 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ 0 องศาเซลเซียส และ 7 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ 35 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ 1 บรรยากาศ ซึ่งจะเห็นว่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปกติน้ำที่สะอาดจะอิ่มตัวด้วยออกซิเจน แต่ออกซิเจนเหล่านี้จะถูกใช้ไปอย่างรวดเร็ว ถ้ามีสารอินทรีย์เจือปนอยู่ สิ่งเจือปนในน้ำหลายชนิดทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลง เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้ไม่อยู่ตัว (unstable) สามารถทำปฏิกริยากับออกซิเจนได้ง่าย ทำให้เกิดความสกปรกหรือการเน่าเสียได้ ความสกปรกของน้ำจากแม่น้ำลำคลอง น้ำทิ้งจากอาคารบ้านเรือน โรงแรม โรงงานอุตสาหกรรม นับวันจะมีปัญหามากขึ้น จำเป็นต้องหาวิธีการทำให้น้ำเหล่านี้มีคุณภาพดีขึ้น สิ่งที่เป็นตัวบ่งบอกว่าน้ำนั้นดีหรือมีความสกปรกมากน้อยแค่ไหน วิธีหนึ่งที่จะทำได้คือการวิเคราะห์หาค่าความสกปรกของน้ำในรูปของความต้องการออกซิเจน (Oxygen Demand) ซึ่งสามารถหาออกมาได้ในรูปของบีโอดี หรือซีโอดี

ในการวิเคราะห์น้ำเสีย/น้ำทิ้งจากแหล่งน้ำต่าง ๆ รวมทั้งโรงงานอุตสาหกรรมมีจุดประสงค์หลัก เพื่อจะศึกษาองค์ประกอบและคุณสมบัติของตัวอย่างน้ำเสียนั้น เพื่อจะนำผลที่ได้ไปใช้ในการประเมินคุณลักษณะของน้ำเสีย ความเป็นไปได้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำเสีย ตลอดจนใช้เป็นข้อมูลเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย เพื่อประโยชน์ในการออกแบบระบบบำบัดและควบคุมคุณภาพของน้ำทิ้ง ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าบีโอดี ถูกนำมาใช้เป็นเกณฑ์ในการตัดสินใจข้างต้นนี้ ดังจะเห็นได้จากหนังสือและเอกสารทั่วไปที่เกี่ยวกับระบบบำบัดน้ำเสีย เพราะค่าบีโอดี เป็นตัวที่บ่งบอกถึงความสามารถในการที่สารอินทรีย์ในน้ำถูกย่อยสลายได้โดยธรรมชาติโดยจุลินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำนั้น ๆ ในขณะที่ค่า ซีโอดี ต้องวิเคราะห์โดยการใส่สารเคมีลงไปช่วยในการย่อยสลาย จึงจะรู้ค่าความสกปรก ส่วนของเสีย (Waste) ที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์นี้จะมีสารพิษ (Toxic substance) ปะปนอยู่ทำให้เสียเวลา และสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดก่อนปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะนอกจากนี้ตามพระราชบัญญัติโรงงาน กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม ได้กำหนดมาตรฐานค่าบีโอดี ของน้ำทิ้งที่สามารถระบายออกจากโรงงานได้ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2512 จนถึงปัจจุบัน เพื่อใช้เป็นหลักเกณฑ์ในการพิจารณาความสกปรกของน้ำและตัดสินใจหามาตรการในการปรับปรุงคุณภาพน้ำรวมทั้ง การคำนวณออกแบบระบบบำบัด ประสิทธิภาพของระบบบำบัด และอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

2.2 ความหมาย

บีโอดี (Biochemical Oxygen Demand หรือ BOD) หมายถึงปริมาณออกซิเจนที่แบคทีเรียต้องการเพื่อใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดที่ถูกย่อยสลายได้ภายใต้ภาวะที่มีออกซิเจนให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ หรือแอมโมเนียขึ้นอยู่กับชนิดของสารอาหาร[1] ค่าบีโอดีจะบอกถึงคุณลักษณะของน้ำเสียนั้นว่ามีสารอินทรีย์ที่ถูกย่อยสลายได้ปนอยู่มากน้อยแค่ไหน ถ้ามีสารอินทรีย์ที่ถูกย่อยสลายได้มาก ค่าบีโอดีก็จะมากด้วย และในทำนองเดียวกัน ถ้ามีสารอินทรีย์ที่ถูกย่อยสลายได้ปนอยู่น้อย ค่าบีโอดีก็จะน้อย

ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand หรือ COD) หมายถึงปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการ เพื่อใช้ในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำ ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยตัวเติมออกซิเจนอย่างแรงในกรดเข้มข้นที่อุณหภูมิสูง[1] ถ้ามีสารอินทรีย์ปนอยู่มาก ค่าซีโอดีก็จะมากด้วยและมักจะมากกว่าค่าบีโอดี

2.3 หลักการทั่วไป

การวัดค่าความสกปรกของน้ำเสียในรูปของปริมาณออกซิเจนที่ต้องการใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยจุลินทรีย์เป็นปฏิกิริยาทางชีวเคมีที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ใช้เวลาหลายวัน

การใช้ออกซิเจนของแบคทีเรียในการย่อยสลายสารอินทรีย์แบ่งเป็น 2 ระยะ

ระยะที่ 1 เป็นการออกซิไดส์ของสารประกอบคาร์บอน ดังสมการ

$$\text{Carbohydrate} + O_2 \xrightarrow{\text{saprophytic bacteria}} CO_2 + H_2O$$

$$\text{Protein} + O_2 \xrightarrow{\text{saprophytic bacteria}} CO_2 + NH_3$$

ค่าของออกซิเจนในตัวอย่างที่ลดลงเนื่องจากถูกแบคทีเรียใช้ไป คือ ค่า บีโอ ดีที่หาได้

ระยะที่ 2 เป็นการออกซิไดส์ของ $NH_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO^-_3$ ตามลำดับ โดยพวก autotrophic bacteria ที่ชื่อว่า nitrifying bacteria ซึ่งมีอยู่น้อยในน้ำโสโครกที่ยังไม่ผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย[1]

การวิเคราะห์บีโอดี เป็นการหาค่าออกซิเจนละลาย (dissolved oxygen หรือ DO) ที่ถูกใช้ไป ในการเพาะเชื้อแบคทีเรียในน้ำเสีย 5 วัน ในตู้อินคิวเบเตอร์ที่ควบคุมอุณหภูมิ 20 $\pm$ 1 องศาเซลเซียส และก่อนนำน้ำเสียมาเพาะเชื้อจะทำการเจือจางตัวอย่างโดยวิธี direct pipette หรือ % dilution แล้วนำค่าออกซิเจนที่ถูกใช้ไปมาคำนวณเป็นค่า BOD_5 ที่ 20 องศาเซลเซียส

การหาค่าออกซิเจนละลาย (DO) ที่นิยมมี 2 วิธี

1. Iodometric method หรือเรียก The Azide modification of the iodometric method หรือ winkler method[11] เป็นวิธีดั้งเดิมที่นิยมใช้กันมาจนถึงปัจจุบันโดยมีการเปลี่ยนเปลงและปรับปรุงอยู่เสมอ

วิธี winkler method ทำได้โดยเติมสารละลาย แมงกานีสซัลเฟต และเอ-ไอ-เอ (Alkali-Iodide-Azide) ลงในน้ำตัวอย่าง แมงกานีสซัลเฟตจะถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนในน้ำในสารละลายที่เป็นด่าง ดังสมการ

$$Mn^{++} + 2\,OH^{-} \rightarrow Mn(OH)_2 \quad \text{..... ①}$$

$$Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow Mn\,O_2 + H_2O \quad \text{..... ②}$$

ถ้าไม่มีออกซิเจนในน้ำจะได้ตะกอนสีขาว ดังสมการ (1)
ละลายตะกอน MnO_2 ด้วยกรดซัลฟิวริก ซึ่ง MnO_2 จะ oxidise KI ในสารละลายที่เป็นกรดดังสมการ

$$MnO_2 + 2I^{-} + 4H^{+} \rightarrow Mn^{++} + I_2 + H_2O \quad \text{..... ③}$$

ปริมาณของ I_2 ที่เกิดขึ้นและออกซิเจนในน้ำจะมีจำนวนสมมูลย์เท่ากันจึงวิเคราะห์หาปริมาณของ I_2 ได้ โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$) โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติ (end point) สีน้ำเงินของน้ำแป้งหายไป

$$2S_2O_3^{=} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{=} + 2I^{-} \quad \text{..... ④}$$

จากสมการ (2) (3) (4) จำนวนสมมูลย์ของออกซิเจนเท่ากับจำนวนสมมูลย์ของไทโอซัลเฟตพอดี ดังนั้นจำนวนสมมูลย์ของไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต คือจำนวนสมมูลย์ของออกซิเจนที่ใช้ในน้ำนั้น

2. Membrane electrode method[11] โดยการใช้เครื่องวัดปริมาณออกซิเจน Dissolved oxygen meter)[12] ซึ่งมีหลักการสรุปง่าย ๆ คือ เมื่อกวน (Stir) ตัวอย่างน้ำด้วยแท่งกวนที่ติดอยู่กับ Dissolved oxygen probe (ที่ต่อพ่วงกับเครื่องวัดออกซิเจนด้วยสายไฟ) เมื่อเปิดเครื่อง บิดปุ่มที่ต้องการออกซิเจนที่เกิดขึ้นในน้ำจะผ่านแผ่น membrane ที่คลุม (covered) หัว probe อยู่ไปยังขั้ว cathod เกิดกระแสไฟวิ่งไปยัง sensor ทำให้เครื่องแปรงสัญญาณออกมาหน้าจอเครื่องวัดเป็นตัวเลข ซึ่งคือค่าของออกซิเจนที่มีอยู่ในตัวอย่างนั้นมีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตร

ก่อนจะนำเครื่องมาวัดตัวอย่างจะต้องมีขั้นตอนในการตรวจเช็คเครื่องก่อนดังนี้

- ตรวจดู membrane ที่หัว probe ว่ายังอยู่ในสภาพที่ใช้การได้ (membrane ไม่ขาด น้ำยาภายในไม่รั่วออกมา เป็นต้น) เมื่อครบกำหนดในการเปลี่ยน membrane ก็ควรแช่ล้างหัว probe ใส่น้ำยาและเปลี่ยน membrane ใหม่

- ทำการ calibrate เครื่องใหม่ทุกครั้งที่เปลี่ยน membrane (ทำตามคู่มือของเครื่อง)
- ทดสอบและปรับค่าออกซิเจนตามที่ควรจะเป็นโดยใช้ค่าของออกซิเจนที่ได้ตามวิธีแรกปรับเครื่องตามต้องการ
- หลังจากนั้นจึงนำตัวอย่างเจือจางที่เตรียมไว้มาทำการวัดหาค่าออกซิเจนละลายได้ดังกล่าวข้างต้น

การหาบีโอดี เป็น Bioassay procedure[1] ซึ่งเกี่ยวข้องกับการวัดค่าออกซิเจนซึ่งแบคทีเรียใช้เพื่อย่อยสารอินทรีย์ในน้ำเสียภายใต้สภาวะที่เหมือนกับที่เกิดในธรรมชาติที่สุด เพื่อที่จะให้การวิเคราะห์เป็นปริมาณวิเคราะห์ จึงต้องทำให้แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการย่อยสลายคงที่ นั่นคือค่าบีโอดีมาตรฐานจะใช้การเพาะเชื้อ (incubate) ที่อุณหภูมิ 20±1 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5วัน สาเหตุที่ใช้อุณหภูมิและเวลาดังกล่าวก็เพราะที่ 20 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับของน้ำทั่วไปและ nitrifying bacteria เจริญเติบโตได้ช้าที่อุณหภูมินี้ ส่วนการเลือกใช้เวลาในการเพาะเชื้อ 5 วัน ก็เพราะถ้าเวลาน้อยกว่านี้ ปริมาณออกซิเจนที่ถูกใช้ไปจะน้อยมากและเพื่อหลีกเลี่ยงการใช้ออกซิเจนระยะที่ 2 ดังกล่าวข้างต้น ประการสุดท้ายถ้าเวลาเพาะเชื้อนานเกินไปอาจไม่ทันกับการที่จะปล่อยน้ำเสียต่าง ๆ ลงแม่น้ำลำคลอง มักเขียนสัญลักษณ์ของค่าบีโอดี ที่ใช้ในการเพาะเชื้อ 5 วัน ว่า BOD_5

วิธีหาค่า บีโอดี

$$BOD_5 = DO_0 - DO_5$$

ค่าบีโอดี 5 คือผลต่างของค่า DO ในวันเริ่มต้น ซึ่งเรียกว่า DO_0(หรือ day zero) กับค่า DO ของตัวอย่างเดียวกันนั้นภายหลังจากเพาะเชื้อไว้ 5 วันที่ 20±1 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกว่า DO_5 มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตร

ในการหาค่าบีโอดี ควรคำนึงถึงแฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่ทำให้ค่าบีโอดี ที่ได้มีค่าแน่นอนเชื่อถือได้[1] โดยยึดหลักทั่วไปดังนี้

1. ใช้อุณหภูมิ 20±1 องศาเซลเซียสในการเพาะเชื้อในตู้มืดเป็นเวลา 5 วัน
2. ไม่ควรให้ตัวอย่างสัมผัสอากาศและแสงสว่างเพื่อป้องกันการเติมออกซิเจนและการสังเคราะห์แสง (โดยเพาะเชื้อในตู้มืด ปิดจุกขวดให้แน่นและ ใช้น้ำกลั่นหล่อบนจุกขวดเสมอ)
3. น้ำบางชนิดมีความสกปรกมากจะต้องทำให้เจือจางก่อน มิฉะนั้นออกซิเจนในน้ำอาจไม่พอตลอดช่วงของการทดลอง (ออกซิเจนเป็นก๊าซที่ละลายน้ำได้น้อย คือประมาณ 9 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ 20 องศาเซลเซียส) ปกติสำหรับ raw sewage ใช้ 1–5% การทำเจือจางส่วนน้ำธรรมชาติทั่ว ๆ ไปใช้ 20–100% การทำเจือจางด้วยน้ำสำหรับใช้เจือจาง นอกจากนี้จะต้องให้ปริมาณของออกซิเจนลดน้อยลงไปอย่างน้อย 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และเหลือออกซิเจน 1 มิลลิกรัมต่อลิตรของแต่ละตัวอย่าง

4. น้ำสำหรับใช้เจือจางควรปราศจากสารซึ่งไปหยุดยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เช่น ทองแดง คลอรีน นอกจากนี้ควรมีความเป็นกรดด่าง (pH) ที่เหมาะสมคือ pH 7 และประกอบด้วยธาตุอาหารที่จำเป็นตลอดจนสารอื่น ๆ ที่แบคทีเรียต้องการ เช่น ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน เหล็ก แคลเซียม และมักนีเซียมข้อสำคัญต้องอิ่มตัวด้วยออกซิเจน

5. การเติมเชื้อ (seeding) เนื่องจากในน้ำตัวอย่างบางชนิดมีแบคทีเรียที่จะย่อยสลายสารอาหารไม่เพียงพอ ดังนั้นจึงต้องเติมแบคทีเรียชนิดต่างๆซึ่งพบมากในน้ำเสียจากอาคารบ้านเรือนลงไปด้วย เรียกแบคทีเรียที่เติมลงไปว่าน้ำเชื้อ (seed)

6. เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำสำหรับใช้เจือจางไม่มีสารหรือสิ่งที่จะไปหยุดยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียทุกครั้งที่ทำจึงควรมีตัวอย่างมาตรฐานหรือตัวอย่างควบคุม เช่น ใช้กลูโคสและกรดกลูตามิก ทำควบคู่ไปกับตัวอย่างน้ำด้วย

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์บีโอดี

1. ความเป็นกรดด่างของน้ำตัวอย่างควรปรับให้อยู่ในช่วง 6.5 – 8.5 เนื่องจากในสภาวะนี้แบคทีเรียเจริญเติบโตอย่างเหมาะสม[10]

2. สารอาหาร เสริม การเจริญเติบโตและการดำเนินกิจกรรมต่าง ๆ ของแบคทีเรียจำเป็นต้องมีสารอาหารเสริมที่สำคัญ เช่น คาร์บอน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส กำมะถัน เหล็ก แมกนีเซียม เป็นต้น ถ้าขาดอาหารเสริมโดยเฉพาะ ไนโตรเจนและฟอสฟอรัส จะทำให้ค่าบีโอดีต่ำกว่าความเป็นจริง[11]

3. สารพิษที่มีอยู่ในน้ำอาจทำให้ค่าบีโอดี เพิ่มตาม[10]

4. Nitrification น้ำทิ้งจากอาคารบ้านเรือนและจากโรงงานอุตสาหกรรมจะไม่เกิด Nitrification ในช่วง 8–10 วัน นับจากการวิเคราะห์ค่าบีโอดี เนื่องจากที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส Nitrifying bacteria มีค่าน้อย แต่ถ้าระยะ 20 วันขึ้นไปจะมีผลต่อค่าบีโอดี[9]

5. ปริมาณจุลินทรีย์ จะต้องมีปริมาณของจุลินทรีย์เพียงพอที่จะทำให้เกิดออกซิเดชันในอัตราปรกติ[10]

6. อุณหภูมิ จะมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกริยาบีโอดี[1]

7. เวลา ค่าบีโอดี ของน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเพาะเชื้อ 5 วัน ส่วนมากแปรผันร้อยละ 25 – 95 ขณะที่น้ำทิ้งจากอาคารบ้านเรือนส่วนมากแปรผัน ร้อยละ 70 ของค่าบีโอดี ทั้งหมด[10]

8. ความผิดพลาดอื่น ๆ เช่น ตัวอย่างน้ำที่เขย่านานเกินไปทำให้ค่าบีโอดีต่ำ เพราะช่วงเวลาดังกล่าวแบคทีเรียถูกทำลาย[10]

บทที่ 3

ขั้นตอนการประกันคุณภาพ
วิธีการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

3.1 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โดยวิธี Iodometric **และ** Membrane electrode **เพื่อเลือกวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นวิธีมาตรฐานในห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม**

- ในการศึกษาใช้ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (QC sample) ที่สังเคราะห์ขึ้นและรู้ความเข้มข้นที่แน่นอนโดยเตรียมจากกลูโคสและกรดกลูตามิค จำนวนอย่างละ 150 มิลลิกรัม ละลายในน้ำกลั่นปรับปริมาตรให้เป็น 1 ลิตรในขวดปริมาตรขนาดบรรจุ 1 ลิตร จะได้ความเข้มข้นของบีโอดี เท่ากับ 198±30.5 มิลลิกรัมต่อลิตร [4] สำหรับใช้เป็นตัวอย่างในการวิเคราะห์โดยวิธี Iodometric และ Membrane electrode
- ในการศึกษาครั้งนี้ทำการวิเคราะห์ในแต่ละวิธีจำนวน 30 ตัวอย่าง
- นำผลการศึกษาที่ได้มาเปรียบเทียบและประเมินผลทางสถิติพร้อมทั้งทำแผนภูมิควบคุมการวิเคราะห์ (ภาคผนวก 5-1)

3.2 การจัดทำคู่มือการวิเคราะห์เพื่อใช้ในห้องปฏิบัติการ

จัดทำคู่มือวิเคราะห์บีโอดีโดยวิธี Membrane Electrode ในเอกสารคู่มือคุณภาพห้องปฏิบัติการหมวด 9

3.3 การตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการ (Internal Quality Audit)

ทำการตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการโดยนักวิทยาศาสตร์ที่ไม่ใช่ผู้วิเคราะห์หาปริมาณบีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง โดยมีขั้นตอนการติดตามตรวจสอบห้องปฏิบัติการ ดังนี้

- กำหนดระยะเวลาการตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการอย่างน้อยปีละครั้ง
- ตรวจสอบขั้นตอนการปฏิบัติงาน
- ตรวจเอกสารในเรื่อง วิธีการวิเคราะห์ ขั้นตอนการวิเคราะห์ การบันทึกผลการวิเคราะห์ การรายงานผลการวิเคราะห์
- รายงานผลการตรวจติดตามคุณภาพโดยรายงานตามแบบฟอร์ม รายงานการตรวจติดตามคุณภาพ (ภาคผนวก 7-1)

3.4 การทดสอบความชำนาญ

เข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญกับ NATA (National Association of Testing Authorities Australia) เป็นองค์กรแห่งชาติของประเทศออสเตรเลีย ตั้งอยู่ที่ 7 Leeds Street RHODES NSW 2138 Australia ซึ่งเป็นหน่วยงานหนึ่งที่ทำหน้าที่ในการให้การรับรองห้องปฏิบัติการสอบเทียบและห้องปฏิบัติการทดสอบในกิจกรรม Water Proficiency Testing Program Chemical Analysis Sub-Program 29 เรื่อง Biochemical Oxygen Demand (BOD_5), October 1996

ขั้นตอนในการเข้าร่วมในกิจกรรมทดสอบความชำนาญ

- แจ้งความประสงค์เข้าร่วมการทดสอบ
- ทำการวิเคราะห์ภายในระยะเวลาที่กำหนด
- ส่งผลการวิเคราะห์กลับไปยัง NATA
- NATA รายงานผลการทดสอบกลับมาพร้อมกับสรุปผลและข้อแนะนำ

บทที่ 4
ผลการดำเนินงาน

4.1 วิธีวิเคราะห์และผลการวิเคราะห์บีโอดี

4.1.1 การวิเคราะห์บีโอดี

นำตัวอย่างควบคุมคุณภาพที่เตรียมจากกลูโคสและกรดกลูตามิคที่ความเข้มข้น 198±30.5 มิลลิกรัมต่อลิตร มาหาค่าออกซิเจนละลาย ก่อนและหลังการอินคิวเบท ที่อุณหภูมิ 20±1 องศาเซลเซียส โดยวิธี Iodometric และ Membrane Electrode และนำมาคำนวณเป็นค่าบีโอดีตามสูตรการคำนวณ (ตามภาคผนวก 9) เพื่อเปรียบเทียบผลของวิธีทั้งสองในรูปบีโอดี จำนวนอย่างละ 30 ค่า ซึ่ง

- วิธี Iodometric เป็นการเติมสารละลายเคมีแมงกานีสซัลเฟตและอัลคาไล-ไอโอไดด์-เอไซด์ลงในตัวอย่าง แมงกานีสซัลเฟตจะถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนในน้ำในสารละลายที่เป็นด่าง เกิดตะกอนของแมงกานีสไดออกไซด์ เมื่อละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก แมงกานีสไดออกไซด์จะออกซิไดส์โพแทสเซียมไอโอไดด์ในสารละลายที่เป็นกรด เมื่อนำสารละลายมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตโดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อถึงจุดยุติจะได้ปริมาณออกซิเจนละลายในตัวอย่างนั้น

- วิธี Membrane Electrode เป็นการวัดค่าออกซิเจนละลายของตัวอย่างด้วยเครื่องวัดออกซิเจน (รายละเอียดของการวัดอยู่หัวข้อหลักการทั่วไป ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น)

4.1.2 ผลการวิเคราะห์บีโอดี โดยวิธี Iodometric และวิธี Membrane Electrode

ตัวอย่างที่	Iodometric มิลลิกรัม ต่อ ลิตร	Membrane Electrode มิลลิกรัม ต่อ ลิตร
1	200	203
2	198	201
3	202	204
4	194	196
5	190	206
6	205	205
7	204	206
8	192	192
9	190	192
10	185	192
11	204	202
12	192	192
13	178	182
14	194	192
15	188	186
16	182	184
17	190	190
18	186	192
19	190	192
20	178	186
21	187	192
22	190	190
23	188	189
24	182	184
25	205	208
26	196	195
27	190	189
28	192	194
29	190	189
30	186	190

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์หาปริมาณบีโอดี โดยวิธี Iodometric และวิธี Membrane Electrode ของตัวอย่างควบคุมคุณภาพที่ความเข้มข้น 198±30.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากตารางที่ 1 วิธี Iodometric และ วิธี Membrane Electrode ตัวเลขที่ได้ในแต่ละตัวอย่างและตัวเลขโดยเฉลี่ยทั้ง 30 ตัวอย่าง มีค่าใกล้เคียงกันและใกล้เคียงตัวอย่างควบคุมคุณภาพซึ่งสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 198±30.5 มิลลิกรัมต่อลิตร/จึงใช้ได้ทั้งสองวิธี แต่เลือกใช้วิธี Membrane Electrode เพราะสะดวกและรวดเร็วกว่าวิธีที่กำหนดตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539 ซึ่งให้ใช้วิธี Iodometric ผลจากการใช้วิธี Membrane Electrode ไม่แตกต่างกับวิธี Iodometric

หลังจากนั้นนำข้อมูลเหล่านี้มาวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อยืนยันข้อสรุปข้างต้น และนำมาทำแผนภูมิควบคุม เพื่อใช้ประโยชน์ในการควบคุมคุณภาพการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้งต่อไป

ข้อมูลทางสถิติ	Iodometric	Membrane Electrode
X	191.60	193.80
SD	5.81	5.86
2SD	11.62	11.72
3SD	17.43	17.58
X+2SD (UWL)	203.22	205.51
X+3SD (UCL)	209.03	211.38
X-2SD (LWL)	179.98	182.08
X-3SD (LCL)	174.17	176.22

ตารางที่ 2 ข้อมูลทางสถิติของวิธี Iodometric และ วิธี Membrane Electrode

จากตารางที่ 2 ค่าบีโอดี ที่ความเข้มข้น 198 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเฉลี่ย (X) ของวิธี Iodometric มีค่าเท่ากับ 191.60 คิดเป็นร้อยละ 96.80 ของความเข้มข้นที่ควรจะเป็น และวิธี Membrane Electrode มีค่าเท่ากับ 193.80 คิดเป็นร้อยละ 98.00 ของความเข้มข้นที่ควรเป็น และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของวิธี Iodometric มีค่าเท่ากับ 5.81 ส่วนวิธี Membrane Electrode มีค่าเท่ากับ 5.86 ค่า X และค่า SD จะเป็นตัวกำหนดเป้าหมาย (Target) และค่าการวิเคราะห์ให้อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ โดยค่า ± 2SD และ ± 3SD เป็นค่าขอบเขตการควบคุมที่ยอมรับได้

จากข้อมูลทางสถิติที่ได้นี้ นำมาเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธีทั้งสองในรูป F-test ค่าที่ได้จากการคำนวณ (F) = 1.0173 (จากสูตร $F = V_1/V_2 = SD_1^2/SD_2^2 = (5.86)^2/(5.81)^2$) ค่าที่ได้จาก ตาราง (F) = 1.85 ซึ่งค่า F ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่า F จากตาราง แสดงว่าวิธีการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธี Membrane Electrode เป็นมาตรฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการสิ่งแวดล้อมเพราะสะดวกรวดเร็วและใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่า และได้จัดทำแผนภูมิควบคุมสำหรับการ

วิเคราะห์บีโอดี (ดังแสดงใน ภาคผนวก 5-1) จากแผนภูมิควบคุมนี้[4] ทุกครั้งที่ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยวิธี Membrane electrode จะต้องทำการวิเคราะห์ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (QC Sample) ควบคู่ไปด้วย ค่าที่ยอมรับได้ที่ดีจะต้องอยู่ในช่วง $\pm$ 2SD คือ Upper Warning Limit (UWL) 205.5 และLower Warning Limit (LWL) 182.1 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนค่าที่ยังยอมรับได้จะอยู่ในช่วง $\pm$ 3SD คือ Upper Control Limit (UCL) 211.4 และ Lower Control Limit (LCL) 176.2 มิลลิกรัมต่อลิตร

4.2 ผลการจัดทำคู่มือการวิเคราะห์และการควบคุมคุณภาพ

การดำเนินการควบคุมภาพการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการมี 3 ขั้นตอน คือ

- การส่งตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง
- การวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ
- การควบคุมคุณภาพการวิเคราะห์

4.2.1 การส่งตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

1. ห้องปฏิบัติการกำหนดให้ผู้ใช้บริการส่งตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณบีโอดี เก็บตัวอย่างใส่ขวดพลาสติกขนาดความจุ 1 ลิตร มีฝาปิดสนิทและ ติดฉลากแสดงรายละเอียด (ดังแสดงในภาคผนวก 6-1 และ 6–2)

2. ผู้ใช้บริการ นำตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง มาส่งที่ธุรการ กองฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ พร้อมกรอกรายละเอียดในแบบฟอร์มคำร้องการส่งตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง (ดังแสดงในภาคผนวก 6–3)

3. งานธุรการ กองฟิสิกส์และวิศวกรรม ให้ลำดับหมายเลขของตัวอย่างของกอง (PE No. ...) พร้อมระบุลักษณะตัวอย่างและสภาพตัวอย่างที่เห็นขณะนั้นในใบคำร้อง และติดฉลาก PE No. ... ที่ข้างขวดตัวอย่างด้วย (ดังแสดงในผนวก 6–2) ลงวันที่และเวลาที่รับตัวอย่าง ลงสมุดรับตัวอย่าง และนำตัวอย่างส่งให้ห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม เมื่อห้องปฏิบัติการรับตัวอย่างแล้ว จะลงวันที่ และเวลาที่รับตัวอย่างจากธุรการกอง

4. นักวิทยาศาสตร์ผู้วิเคราะห์ตัวอย่างบีโอดีทำการเก็บรักษาตัวอย่างโดย

- นำตัวอย่างเก็บไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และทำการวิเคราะห์ภายใน 48 ชั่วโมง

4.2.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

การเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ในการวิเคราะห์

1. เครื่องแก้วทั้งหมดที่ใช้ในการวิเคราะห์จะต้องทำความสะอาดด้วยผงซักฟอกและน้ำสะอาด จากนั้นล้างด้วยน้ำ deionize อีกครั้งอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนการล้างเครื่องแก้วนี้ ห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม ใช้เครื่องทำความสะอาดเครื่องแก้วแบบอัตโนมัติที่มีอยู่

2. อุปกรณ์การเตรียมน้ำเจือจาง (dilution water) ประกอบด้วย

- โหลแก้ว ขนาดความจุ 25 ลิตร สำหรับเตรียมน้ำกลั่นเจือจาง
- ขวด บีโอดี ขนาดความจุ 300 มิลลิลิตร พร้อมจุกแก้วที่ปิดสนิทและหมวก ครอบจุกแก้วเพื่อกันน้ำในขวดระเหยออก
- เครื่องพ่นอากาศ สำหรับเติมออกซิเจนให้อิ่มตัวในน้ำกลั่นเจือจาง

3. เครื่องวัดความเป็นกรดด่าง (pH meter)

4. เครื่องวัดการละลายออกซิเจน (Dissolved Oxygen Meter)

5. ตู้เพาะเชื้อ (Incubator) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งปรับอุณหภูมิได้โดยอัตโนมัติ 20 $\pm$ 1 องศาเซลเซียส

6. ตู้แช่ตัวอย่าง (Refrigerator) อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ถึง 4 องศาเซลเซียส สำหรับเก็บรักษาตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง ก่อนการวิเคราะห์

7. เครื่องชั่งไฟฟ้า ความละเอียด 5 ตำแหน่ง

8. Magnetic stirrer และ Magnetic bar

9. เครื่องแก้ว

- Volumetric pipette
- Volumetric flask

10. สารเคมี (Reagent)

10.1 สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ละลายโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 8.5 กรัม ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 21.75 กรัม ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต เฮปต้าไฮเดรต 33.4 กรัม แอมโมเนียมคลอไรด์ 1.7 กรัม ในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร ทำให้เจือจางเป็น 1 ลิตร

10.2 สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต – ละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเฮปต้าไฮเดรต 22.5 กรัม ในน้ำกลั่น ทำให้เจือจางเป็น 1 ลิตร

10.3 สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ – ละลายแอนไฮดรัสแคลเซียมคลอไรด์ 27.5 กรัม ในน้ำกลั่น ทำให้เจือจางเป็น 1 ลิตร

10.4 สารละลายเฟอริคคลอไรด์ – ละลายเฟอริคคลอไรด์เฮกซาไฮเดรต 0.25 กรัม ในน้ำกลั่น ทำให้เจือจางเป็น 1 ลิตร

10.5 น้ำเชื้อ – นำเชื้อแคปซูล 1 แคปซูล เทเชื้อภายในแคปซูลลงในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เป่าอากาศประมาณ 30 นาที กรองตะกอนออก นำสารละลายใสมาใช้

11. ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (QC sample)

สารละลายกลูโคสและกรดกลูตามิค (Glucose glutamic acid) อบกลูโคสและกรดกลูตามิคที่ 103 $\pm$ 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชั่งสารผสมของ 2 ตัวอย่างนี้อย่างละ 150 มิลลิกรัม เติมน้ำกลั่นให้เป็น 1 ลิตร

12. วิธีปฏิบัติ (Procedure)

12.1 การเตรียมน้ำสำหรับใช้เจือจาง

1. ตวงน้ำกลั่นใส่โหลแก้วขนาดความจุ 25 ลิตรตามต้องการ
2. ปรับอุณหภูมิของน้ำให้เท่ากับ 20 $\pm$ 1 องศาเซลเซียส
3. ใช้เครื่องพ่นอากาศที่สะอาด เพื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำอย่างน้อย 1 ชั่วโมง
4. เติมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ แมกนีเซียมซัลเฟต แคลเซียมคลอไรด์ และเฟอริคคลอไรด์อย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อน้ำกลั่น 1 ลิตร
5. เติมน้ำเชื้อ (seed) ลงไป 2% ของน้ำเจือจาง

12.2 วิธีวิเคราะห์

1. ปิเปตต์ตัวอย่างควบคุมคือสารละลายกลูโคส-กรดกลูตามิค 5 มิลลิลิตร ในขวดบีโอดี จำนวน 10 ขวด
2. เติมตัวอย่างน้ำสำหรับใช้เจือจางตามข้อ 12.1 ลงในขวดตัวอย่างข้างต้นจนเต็มขวด
3. นำตัวอย่างทั้ง 10 ขวด พร้อม blank (น้ำสำหรับใช้เจือจาง) จำนวน 3 ขวด มาวัดค่าออกซิเจนละลายด้วยเครื่อง DO meter
4. ค่าที่อ่านได้คือ ค่า D_1 (หรือ DO_0) และ B_1
5. หลังจากนั้นนำตัวอย่างทั้ง 13 ขวด เก็บไว้ในตู้เพาะเชื้อเป็นเวลา 5 วัน แล้วจึงนำมาอ่านค่าออกซิเจนละลายอีกครั้งหนึ่งเป็นค่า D_2 (หรือ DO_5) และ B_2
6. นำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าบีโอดี

13. การคำนวณ (Calculations)

$$\text{mg/l BOD} = \frac{(D_1 - D_2) - B_1 - B_2) f}{p}$$

เมื่อ D_1 = DO ของ diluted sample at zero time

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

D_2 = DO ของ diluted sample after incubation

B_1 = DO ของ dilution of seed control before incubation

B_2 = DO ของ dilution of seed control after incubation

P = อัตราส่วนของตัวอย่างที่ใช้

f = อัตราส่วนของ seed ในตัวอย่างต่อ seed control

= % seed ใน D_1/% seed ใน B_1

seed correction = (B_1-B_2) f

if seed material in added directly to sample or to seed content bottles

f = (Volume of seed in diluted sample)/(Volume of seed in seed control)

14. การควบคุมคุณภาพ (Quality control)

14.1 ทำการประเมินเทคนิคการวิเคราะห์บีโอดีและคุณภาพของสารเคมี โดยใช้สารละลายมาตรฐานผสมกลูโคส-กรดกลูตามิคที่มีความเข้มข้น 198±30.5 มก./ลิตร ทุกครั้งที่ทำการวิเคราะห์บีโอดี และนำค่าที่วิเคราะห์ได้ในแต่ละครั้งไปเทียบกับแผนภูมิควบคุม

14.2 นำผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างควบคุมใส่ลงบนแผนภูมิควบคุม ค่าที่ยอมรับได้จะต้องอยู่ในช่วงที่กำหนดไว้

14.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างควบคุมควรทำอย่างน้อย 2 ค่าเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง

15. เอกสาร (Documentation)

บันทึกผลการวิเคราะห์ ตัวอย่างทั้งหมดลงในแบบฟอร์มบันทึกผล

4.2.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ

นำผลวิเคราะห์ของสารละลายกลูโคส-กรดกลูตามิคที่เตรียมขึ้นเทียบกับในแผนภูมิควบคุม (control chart) สามารถประเมินผลได้ดังนี้

- ถ้าผลการวิเคราะห์อยู่ในช่วง ± 2SD (Upper/Lower Warning Limit) ผลการวิเคราะห์ในครั้งนี้ยอมรับได้ และสามารถใช้เป็นค่ารายงานผลการวิเคราะห์

- ผลการวิเคราะห์อยู่ในช่วง ± 2SD ถึง ± 3SD (Upper/Lower Control Limit) จะต้องมีการทบทวนขั้นตอนการวิเคราะห์และการคำนวณผลใหม่ เพื่อตรวจสอบความถูกต้องและทำการแก้ไขเมื่อพบข้อผิดพลาด

- ผลการวิเคราะห์อยู่นอกแผนภูมิควบคุม คืออยู่นอกเส้น ± 3SD (Upper/Lower Control Limit) จะต้องทบทวนขั้นตอนการวิเคราะห์และการคำนวณผลใหม่ เมื่อพบข้อผิดพลาดทำการวิเคราะห์ใหม่

4.3 ผลการเข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญ

ได้เข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญจาก NATA โดย NATA ให้ผู้เข้าร่วมโครงการเลือกวิธีการวิเคราะห์บีโอดี 2 วิธี คือ

Method code 1 - วิธี APHA 17th edition 1989, APHA 18th edition 1992 หรือ APHA 19th edition 1995 (part 5210 B)

Method code 2 – วิธีอื่นนอกเหนือจากนี้

ผู้ดำเนินการได้เลือกวิธีใน APHA 19th edition 1995 (part 5210 B) โดยใช้ the membrane electrode method เนื่องจากผลที่ได้จากการเปรียบเทียบวิธี Iodometric และ the membrane electrode ตามข้อ 4.1 พบว่าวิธี the membrane electrode ให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับค่าแท้จริงมากกว่า และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า

NATA ได้ส่งตัวอย่าง (unknown-sample) จำนวน 4 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง No.89, No.90, No.91, No 92 โดยใช้รหัส (code) ของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์คือ 391 และได้รายงานผลเมื่อเดือนตุลาคม 2539 ตามแบบรายงานผลการวิเคราะห์ โดยนำข้อมูลที่ได้รับจากห้องปฏิบัติการไปประเมิน และส่งผลการทดสอบความชำนาญให้ห้องปฏิบัติการทราบ (ดังรายละเอียดในภาคผนวก 1, 2, 3 และ 4)

ผลการประเมินผลของ NATA

จากเอกสาร NATA มีห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการทั้งหมด 129 แห่งโดย 90 แห่งเป็นห้องปฏิบัติการในประเทศออสเตรเลียนอกนั้น 39 แห่ง เป็นของ บรูไน ฮ่องกง อินโดนีเซีย เกาหลี มาเลเซีย นิวซีแลนด์ ปาบัวนิวกินี ฟิลิปปินส์ สิงคโปร์ ไต้หวัน ประเทศไทยและเวียดนาม จำนวน 1, 12, 1, 1, 3, 1, 3, 4, 9, 1, 2, 1 ตามลำดับ

เมื่อได้ส่งผลการวิเคราะห์ไปยัง NATA ตามเวลาที่กำหนดไว้เพื่อประเมินข้อมูลทางสถิติ ปรากฏว่าในผลการประเมินมีการเลือกใช้วิธีแรกถึง 105 แห่ง ใช้วิธีที่สองเพียง 9 แห่ง อีก 15 แห่ง ส่งผลการวิเคราะห์กลับไม่ทันตามเวลาที่กำหนดไว้ จึงไม่ได้นำประเมินด้วย (ดังรายละเอียดใน Appendix A Summary of Results) ผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการ ของผู้ดำเนินการได้ผลการวิเคราะห์ ดังนี้

Test (mg/L)	Sample	Lab's result	No. of Results	Median	Normalised IQR	Between-Labs Z-Score	Within-Lab Z-score
BOD	NO89	145	112	150.0	19.5	0.12	1.35
	NO90	170	113	160.0	22.2		
BOD	NO 91	1790	113	1670.0	207.6	0.44	-0.18
	NO92	1600	113	1530.0	200.2		

NOTES; * - Indicates no result returned for this sample/test.

Each Z-score is for the sample pair (i.e. No 89 & No 90 or No 91 & No 92)

This summary sheet should be read in conjunction with the final report.

COMMENTS : No. of outliers (i.e. I Z I > 3) is : 0

Each Z–score marked with a § is an outlier and should be investigated. Laboratories are also encouraged to review results which have an absolute Z-score value between two and three (i.e. 2< I Z I < 3)

Samples received 2 days after sample dispatch at a temperature of 20 degrees C.

จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าว NATA ได้แนบหนังสือแสดงความยินดีที่ห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างทั้ง 4 ได้ใกล้เคียงกับค่าที่กำหนด คือค่า Z-score ไม่เกิน 3 ทั้ง 4 ค่า

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผล

5.1 สรุปการประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีของห้องปฏิบัติการ

1. การวิเคราะห์ บีโอดี ของห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม เลือกใช้วิธีวิเคราะห์ตาม Standard method for the examination of water and wastewater, APHA 19 th ed, 1995 โดย ใช้ the membrane electrode method เพราะเป็นวิธีที่สะดวกรวดเร็วในการวิเคราะห์ และมีความถูกต้อง ใกล้เคียงตัวอย่างควบคุมคุณภาพ

2. การควบคุมคุณภาพในการวิเคราะห์ บีโอดี ในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้งโดยใช้ตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (Quality control sample) เป็นตัวแทน แผนภูมิควบคุมคุณภาพ(quality control chart) เป็นตัวควบคุม ผู้วิเคราะห์จะดำเนินการควบคู่กับการวิเคราะห์ตัวอย่างทุกครั้ง

3. มีการจัดทำคู่มือการวิเคราะห์และการควบคุมคุณภาพของห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม

4. มีการตรวจติดตามคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการ (Internal Quality Audit) อย่างน้อยปีละครั้ง น

5. เข้าร่วมในกิจกรรม การทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing Program) กับ NATA ประเทศออสเตรเลียและประสบผลสำเร็จในการวิเคราะห์ ซึ่งเป็นสิ่งยืนยันในความถูกต้องของผลการวิเคราะห์และความชำนาญของผู้วิเคราะห์

6. กลุ่มงานสิ่งแวดล้อมได้กำหนดกิจกรรม จัดเป็นแผนงานที่ต้องดำเนินการเพื่อรักษาระดับคุณภาพของห้องปฏิบัติการดังนี้

- มีการตรวจสอบคุณภาพภายในห้องปฏิบัติการ (Internal Quality Audit) อย่างน้อยปีละ 1 ครั้ง
- มีกิจกรรมในการทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing Program) อย่างสม่ำเสมอ
- เตรียมการ เพื่อขอรับรองห้องปฏิบัติการของการวิเคราะห์บีโอดี กับหน่วยงานที่ให้การรับรอง

5.2 วิจารณ์ผล

จากการดำเนินการในเรื่องการประกันคุณภาพวิธีการวิเคราะห์บีโอดีในตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้งของห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม ตามข้อกำหนดทั่วไปว่าด้วยความสามารถห้องปฏิบัติการสอบเทียบ และ

ห้องปฏิบัติการทดสอบ (มอก 1300-2537) และการได้เข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญกับองค์กร NATA ซึ่งได้รับผลสำเร็จ ทำให้เกิดผลดีต่อหน่วยงาน เกิดความเชื่อถือของผู้ใช้บริการ สร้างความมั่นใจแก่ผู้วิเคราะห์ เนื่องจากขั้นตอนของการวิเคราะห์ มีระบบการเก็บรวบรวมข้อมูลและสามารถตรวจสอบติดตามได้ และผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ NATA จัดส่งมาให้มีค่าอยู่ในกลุ่มที่ยอมรับได้ NATA ได้แสดงความยินดีต่อผลสำเร็จด้านความชำนาญในการวิเคราะห์นี้

ส่วนการจัดทำคู่มือการวิเคราะห์และการควบคุมคุณภาพมีความสำคัญ นอกจากจะเป็นประโยชน์แก่ผู้วิเคราะห์ในแง่ของการยืนยันระดับความเชื่อมั่นและถูกต้องในการวิเคราะห์แล้ว ยังเป็นประโยชน์ต่อการเตรียมเอกสารในการขอการรับรองห้องปฏิบัติการตามข้อกำหนดของ มอก. 1300-2537 หรือ ISO/IEC Guide 25 และยังเป็นแนวทางแก่ห้องปฏิบัติการอื่น ๆ ในการจัดทำคู่มือการวิเคราะห์ให้มีคุณภาพ และเป็นที่ยอมรับในระดับต่างประเทศ

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานฉบับนี้ได้จัดทำจนประสบความสำเร็จ ด้วยคำปรึกษา แนะนำ และเอื้อเฟื้อจากผู้อำนวยการกองฟิสิกส์และวิศวกรรม หัวหน้ากลุ่มงานสิ่งแวดล้อม และนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม

เอกสารอ้างอิง

1. กรรณิการ์ สิริสิงห. เคมีของน้ำ น้ำโสโครกและการวิเคราะห์ (Chemistry of water, Wastewater and Analysis) คณะสาธารณสุขศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ตุลาคม 2525

2. ธงชัย พรรณสวัสดิ์ และอุษา วิเศษสุมน : คู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย สมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมไทย. 2535

3. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ข้อกำหนดทั่วไปว่าด้วยความสามารถห้องปฏิบัติการสอบเทียบและห้องปฏิบัติการทดสอบ มอก 1300-2537

4. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ข้อแนะนำในการเขียนคู่มือคุณภาพสำหรับห้องปฏิบัติการ (G-05), 2537

5. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ข้อแนะนำในการตรวจติดตามคุณภาพและการทบทวนระบบคุณภาพในห้องปฏิบัติการสอบเทียบและห้องปฏิบัติการทดสอบ (G-08), ตุลาคม 2540

6. เสริมพล รัตสุข, ไชยยุทธ กลิ่นสุคนธ์ การกำจัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและแหล่งชุมชน (Treatment of Liquid Wastes of Industrial and Domestic Origins), หน่วยวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์ประยุกต์แห่งประเทศไทย, มิถุนายน 2518

7. เกสร ตันนุกิจ แผนภูมิควบคุมคุณภาพ สำหรับห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ (Control Chart for Analytical Laboratory) วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 45 ฉบับที่ 145 กันยายน 2540 หน้า 6-7

8. พระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ.2535 กำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539)

9. Sawyer, clair N, Mc Carty, Perry L. Chemistry for sanitary Engineers. 2nd. New York: Mc Graw - Hill Book company,1967 p 394-410.

10. Eckefelder, W.W. Ford, D.L. Water Pollution control: Experimental Procedures for process Design. New York: The Pemberton Press,1940 p 1-4.

11. Andrew D.Eaton, Standard method for the Examination of Water and Wastewater 19 th ed, APHA,AWWA and WPCF,1995.

12. YSI Incorporated. Dissolved Oxygen Meter Instruction, YSI Model 59.

13. ISO/IEC Guide 25 General Requirement for the competence of calibration and testing Laboratories,1990.

14. James P.Dux, Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry laboratory, Van Nostrand ReinLold, New York 1986.

15. Quevauviller,Ph. Quality assurance for water analysis. Trends in Analytical Chemistry October,1994,Vol.13 no.9, p 404-409.

16. Csuros, Meria. Environmental Sampling and Analysis for Technicians, Lewis Puvlishers,1994.

17. Crosby, N.T,etal. Quality in Analytical Chemistry Laboratory. New York. Vwley,1995 p 152-160.

18. Mullins,Eamonn. Introduction to control charts in the analytical laboratory. Analyst, march ,1994 vol.119 no.3,p 369-375.

19. NATA Proficiency Testing Report, Waters Proficiency Testing Sub-Program 29, Biochemical Oxygen Demand , October,1996.

20. Water Pollution. Quality Control Laboratory Technology. Sukeo Onodera PLD. (JICA EXPERT).

ภาคผนวก

ภาคผนวก 1

เอกสารแจ้งผลการทดสอบความชำนาญจาก NATA

National Association of Testing Authorities, Australia
ACN 004 379 748
7 Leeds Street, Rhodes, NSW 2138 Australia
Telephone: 61 2 9736 8222 Fax: 61 2 9743 5311

20 February 1997

Dr Anamai Singhabhandhu
Department of Science Service
Chemistry Division
Rama VI Road Ratchathewi District
Bangkok 10400 THAILAND

Dear Dr Singhabhandhu

RE : Waters Proficiency Testing Sub-Program 29 - Biochemical Oxygen Demand

Code No. 391

Please find enclosed a copy of the final report (PTAC Report No. 216) for this program, conducted in October 1996, together with a summary sheet of your laboratory's performance and participation invoice.

As, nominated contact this information is forwarded to you for review and distribution to relevant laboratory staff. Prior to distribution to staff, I draw your attention to the enclosed summary sheet and the comments given thereon. I note that your laboratory did not report any outlier results and I congratulate you on your performance.

For NATA accredited laboratories, the results obtained in this on-going proficiency testing program will also be discussed and reviewed at the time of the next reassessment.

I take this opportunity to thank you for your participation in this sub-program and hope it has proved worthwhile. Please do not hesitate to contact me if you have any comments or queries.

Yours sincerely

RHONDA STERNBECK
Technical Officer
Proficiency Testing

Enc.
RWTR206.LTR

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES, AUSTRALIA

PTAC REPORT NO. 216 - LABORATORY SUMMARY SHEET - FEBRUARY 1997

WATERS PROFICIENCY TESTING SUB-PROGRAM 29 - BOD

Lab Name: Department of Science Service

Location: THL NATA No. Laboratory Code No. 391

Test (mg/L)	Sample	Lab's Result	No. of Results	Median	Normalised IQR	Between-Labs Z-Score	Within-Lab Z-Score
BOD	NO89	145	112	150.0	19.5	0.12	1.35
	NO90	170	113	160.0	22.2		
BOD	NO91	1790	113	1670.0	207.6	0.44	- 0.18
	NO92	1600	113	1530.0	200.2		

NOTES: * - indicates no result returned for this sample/test.
Each z-score is for the sample pair (i.e. NO89 & NO90 or NO91 & NO92).
This summary sheet should be read in conjunction with the final report.

COMMENTS: No. of outliers (i.e. $|z| > 3$) is: 0
Each z-score marked with a § is an outlier and should be investigated.
Laboratories are also encouraged to review results which have an absolute z-score value between two and three (i.e. $2 < |z| < 3$).

Samples received 2 days after sample dispatch at a temperature of 20 degrees C.

ภาคผนวก 2

เอกสารแจ้งวิธีการออกรายงานผลการทดสอบ
ความชำนาญแบบใหม่ของ NATA ในการวิเคราะห์บีโอดี
โครงการย่อยที่ 29 พร้อมรายละเอียดที่แนบมาด้วย

กพ.
-6 ธ.ค. 2539

กรมวิทยาศาสตร์บริการ
เลขรับที่ 5014
วันที่ -6 ธ.ค. 2539 เวลา 10.06 น.

National Association of Testing Authorities, Australia
ACN 004 379 748
7 Leeds Street, Rhodes, NSW 2138 Australia
Telephone: 61 2 9736 8222 Fax: 61 2 9743 5311

2-1

26 November 1996

Participant
Department of Science Service
Rama VI Road Ratchathewi District
Bangkok 10400 THAILAND

Dear Participant

Re: Waters Proficiency Testing Sub-Program 29 - Biochemical Oxygen Demand

Code No. 391

To provide participants with early information concerning proficiency testing of samples from this program, a brief summary of the results is presented on the following page. As, nominated contact this information is forwarded to you for review and distribution to relevant laboratory staff.

As publicised in recent issues of *NATA News*, NATA has updated the statistical procedures used to analyse the results of its proficiency testing programs. Part of the new procedures is a new set of (robust) summary statistics, which includes those appearing on the next page. The median replaces the mean and the normalised IQR replaces the standard deviation.

Definitions of these new terms are at the bottom of the next page. A document outlining all of the new procedures, entitled "New Statistics for NATA's Proficiency Testing Programs", will be sent to you with the final report. If you have any questions about the new statistical procedures, please contact Ms Susan Hoffmann.

Please note:

(i) Any results received after the issue date of this information are not eligible for inclusion in the statistical analysis for the final report.

(ii) The final report containing the complete statistical analyses and commentary, together with a detailed individual laboratory summary sheet, will be issued early next year.

(iii) Laboratories which have reported results more than **two** normalised IQRs from the median are encouraged to commence investigative action prior to the release of the final report - corrective action should be undertaken for work associated with any results that are more than **three** normalised IQRs from the median.

(iv) Samples NO89 and NO90 contained low levels of BOD of slightly different concentrations. Samples NO91 and NO92 contained higher levels of BOD at different concentrations.

If you have any queries at this stage please feel free to contact me.

Yours sincerely

RHONDA STERNBECK
Technical Officer
Proficiency Testing

Enc.
RWTR168.LTR

เรียน หัวหน้า
ปฏิบัติการ
ห้องวิเคราะห์

6 ธ.ค. 39

WATERS PROFICIENCY TESTING SUB-PROGRAM 29

- BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (mg/L) -

SUMMARY OF RESULTS

	No. of Results	Median	Normalised IQR
Sample NO89	112	150.0	19.5
Sample NO90	113	160.0	22.2
Sample NO91	113	1670.0	207.6
Sample NO92	113	1530.0	200.2

NOTES:

Median — The 'median' is the middle result. It is a measure of the centre of the data set - it replaces the previously used 'consensus mean'.

Normalised IQR — The 'normalised interquartile range' is a measure of the spread of the results and replaces the 'standard deviation'. It is calculated by multiplying the interquartile range (IQR) by a factor (0.7413) which relates it to the "normal" distribution. The IQR is the difference between the upper and lower quartiles - these are the values above and below which a quarter of the results lie, respectively.

PROFICIENCY TESTING

REPORT

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES, AUSTRALIA

PTAC REPORT NO. 216

WATERS PROFICIENCY TESTING

SUB-PROGRAM 29

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)

February 1997

ACKNOWLEDGMENTS

NATA wishes to acknowledge gratefully the technical assistance provided for this sub-program by Mr Peter Crocker, EML (Chem) Pty Ltd, Victoria. Also, our thanks go to the EPA of Victoria who continue to provide laboratory space and support for these on-going programs.

© COPYRIGHT NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES, AUSTRALIA 1997

CONTENTS

Page(s)

1. Foreword 1

2. Design of the Program 1

3. Features of the Program 1 - 2

4. Outlier Results 2

5. NATA and Technical Advisers' Comments 3 - 4

6. Statistical Format 4 - 6

7. References 6

TABLE A: Outlier Results 7

TABLE B: Z-Score Calculation Parameters 7

APPENDIX A

Summary of Results

BOD_5 - Samples NO89 & NO90 A1.1 - A1.5

BOD_5 - Samples NO91 & NO92 A2.1 - A2.5

APPENDIX B

Homogeneity Testing B1

1. FOREWORD

This report summarises the results of a proficiency testing program on the determination of biochemical oxygen demand (BOD_5) in waters. This is sub-program twenty nine in a series of on-going programs involving analysis of chemical and physical parameters of waters.

The exercise was conducted by the Proficiency Testing Group of the National Association of Testing Authorities, Australia. The main aim of the program was to assess laboratories' ability to competently perform the tests examined.

2. DESIGN OF THE PROGRAM

2.1 Each participant was provided with four water samples in HDPE bottles:

NO89 Water (for BOD_5);
NO90 Water (for BOD_5);
NO91 Water (for BOD_5); and
NO92 Water (for BOD_5).

2.2 Robust statistical procedures were used to generate the z-scores and summary statistics for each sample - number of results, median, normalised interquartile range, minimum, maximum and range.

2.3 For each laboratory, the between-laboratories z-score calculated for sample pair NO89 and NO90 was based on the (standardised) sum of the results reported for these two samples. The within-laboratory z-score was based on the (standardised) difference between the results reported for sample NO89 and NO90. These calculations also apply to the other sample pair NO91 and NO92.

3. FEATURES OF THE PROGRAM

(a) A total of 129 laboratories received samples, comprising:

90 Australian participants; and

39 Overseas participants - Brunei Darussalum (1), Hong Kong (12), Indonesia (1), Korea (1), Malaysia (3), New Zealand (1), Papua New Guinea (3), Philippines (4), Singapore (9), Taiwan (1), Thailand (2), Vietnam (1).

Of these, fifteen laboratories were unable to submit results by the due date.

3. FEATURES OF THE PROGRAM

(b) The results, as reported by participants, are presented in Appendix A. Summary statistics are calculated from the results reported for each of the four samples. A listing of laboratories (by code number) identified as having reported outliers along with between-laboratories and within-laboratory z-scores and z-score bar charts are also presented in Appendix A.

(c) At the time of sample distribution, a number of randomly selected samples were analysed for homogeneity. Based on the results of this testing (see Appendix B) it is considered that the samples utilised for this program were sufficiently homogenous.

(d) Laboratories were provided with the "Instructions to Participants" and a "Results Sheet" when samples were delivered. NATA accredited laboratories were requested to perform the tests according to their accredited methods.

(e) Each laboratory was randomly allocated a unique code number for the program to ensure confidentiality of results. Reference to each laboratory in this report is by its code number.

(f) The NATA document entitled "New Statistics to NATA's Proficiency Testing Programs" (reference [1]) defines the statistical terms and details the statistical procedures referred to in this report.

4. OUTLIER RESULTS

In order to achieve the program's aim of assessing laboratories' testing performance, a robust statistical approach, which uses z-scores to assess participants performance, has been utilised. The z-score is a measure of how far the result(s) is from the consensus value - a normalised value which gives a "score" to each result relative to the other results in the group. Therefore a z-score close to zero means that the result agrees well with those from other laboratories. An outlier will be any result(s) which has an absolute z-score value greater than three.

Each determination was examined for outliers with all methods pooled. Table A (page 6) summarises the outlying results - between-laboratories and within-laboratory - detected.

5. NATA AND TECHNICAL ADVISERS' COMMENTS

5.1 The four samples were prepared as synthetics (waters) containing 1:1 mixtures of glucose and glutamic acid in the total concentration ranges:

lower levels	NO89	227.3 mg/L	Expected BOD_5	150 mg/L
	NO90	250.0 mg/L	Expected BOD_5	165 mg/L
higher levels	NO91	2576 mg/L	Expected BOD_5	1700 mg/L
	NO92	2273 mg/L	Expected BOD_5	1500 mg/L

5.2 Good results have been achieved for all the samples. From a series of interlaboratory studies APHA [2] provides regression equations for synthetic water samples containing 1:1 mixtures of glucose and glutamic acid in the total concentration range of 3.3 to 231 mg/L. Even outside this range good comparisons have been achieved:

Sample	Regression Equations		This Program	
	mean (mg/L)	Stand. Dev'n (mg/L)	median (mg/L)	Normalized IQR
NO89	149.8	23.3	150.0	19.5
NO90	164.8	25.5	160.0	22.2
NO91	1695	258	1670	208
NO92	1496	228	1530	200

5.3 Sampling and Storage of BOD_5 Samples

APHA [2] and other texts alert analysts to changes which may occur in BOD_5 values during storage of samples, between time of collection and commencement of analysis. To minimise these changes all the samples were frozen immediately after preparation and dispatched in this state. It was expected that all Australian participants would receive their samples (next day) still partly frozen or at a temperature below 4 degrees C.

As reported in a previous NATA BOD_5 sub-program (PTAC Report No 128, January 1994) this procedure seems to be satisfactory for synthetics however participants are **cautioned** that this probably does not apply to their real samples.

5.4 Outlier Results

Only laboratories with z-scores greater than 3 are identified as outliers in NATA sub-programs, however, APHA [2] suggests that laboratories use control limits for BOD_5 of one standard deviation. Applying this to NATA's four samples would give limits of:

NO89 127 - 173 mg/L

NO90 139 - 190 mg/L

NO91 1437 - 1953 mg/L

NO92 1268 - 1724 mg/L

Participants outside these ranges may wish to investigate their procedures.

Participants' investigations of outlier results from previous NATA sub-programs revealed that errors are mainly due to dilutions and dissolved oxygen meter calibrations.

6. STATISTICAL FORMAT

For each pair of results, the following information is given:

(a) a table of results and calculated z-scores (between-laboratories and within-laboratory);

(b) a list of summary statistics; and

(c) ordered z-score bar-charts (between-laboratories and within-laboratory);

(d) a youden diagram.

(a) Table of Results and Z-Scores

Each of these tables contains the results returned by each laboratory, including the code number for the method used, and the between-laboratories and within-laboratory z-scores calculated for each laboratories' result.

Note that results have been entered exactly as reported by participants. That is, laboratories which did not report results to the precision (i.e. number of significant figures) requested on the Results Sheet have **not** been rounded to the requested precision before being included in the statistical analysis.

Outliers are identified in the table by a marker (§) next to the relevant z-score. Please see reference [1] for details on how these z-scores are calculated.

(b) Summary Statistics

The list of summary statistics appears at the bottom of the table of results and consists of:

(i) the number of results for that test/sample (*No. of Results*);

(ii) the median of laboratory's results - i.e. the middle value (*Median*);

(iii) the normalised interquartile range of the results (*Normalised IQR*) - the interquartile range times 0.7413;

(iv) the robust coefficient of variation, expressed as a percentage (*Robust CV*) - i.e. 100 × *Normalised IQR* ÷ *Median*;

(v) the minimum and maximum laboratory results; and

(vi) the range (*Maximum - Minimum*).

The median is a measure of the centre of the data and replaces the previously used 'consensus mean'. The Normalised IQR is a measure of the spread of the results and replaces the 'standard deviation'.

Multiplying the IQR by the factor (0.7413) allows for comparison between the old and new types of coefficients of variation. Please see the document entitled "New Statistics for NATA's Proficiency Testing Programs" for further details on these robust summary statistics.

(c) Ordered Z-Score Bar-Charts

On these charts each laboratory's z-score is shown, in order of magnitude, and is marked with its code number. From these each laboratory can readily compare its performance relative to the other laboratories.

The first bar-chart in each sub-section is of the between-laboratories z-scores for the sample pair and the second is of the within-laboratory z-scores. These charts contain solid lines at +3 and -3, so the outliers are clearly identifiable as the laboratories whose "bar" extends beyond these "cutoff" lines.

In some cases the y-axis of these charts has been limited, so very large or small (negative) z-scores appear to extend beyond the chart.

(d) Youden Diagrams

Youden two-sample diagrams are presented to highlight laboratory systematic differences. They are based on a plot of each laboratory's pair of results, sample two versus sample one, represented by a black spot.

These diagrams also feature an approximate 95% confidence ellipse for the bivariate analysis of the results, and dashed lines which mark the median value for each of the samples.

(d) Youden Diagrams

All points which lie outside the ellipse are labelled with the laboratory's code number. Note however that these points may not correspond with those identified as outliers. This is because the outlier criteria ($|z| > 3$) has a confidence level of approximately 99%, whereas the ellipse is an approximate 95% confidence region.

So, the points outside the ellipse on the Youden diagram will be those with z-scores greater than 2 or less than -2. The laboratories which are outside the ellipse but have not been identified as extreme (i.e. have $2 < |z| < 3$) are encouraged to "take a close look at" their results.

As a guide to the interpretation of these diagrams:

(i) laboratories with significant systematic error components (i.e. between-laboratories variation) will be outside the ellipse in either the upper right hand quadrant (as formed by the median lines) or the lower left hand quadrant, i.e. inordinately high or low results for both samples;

and

(ii) laboratories with random error components (i.e. within-laboratory variation) significantly more variable than other participants will be outside the ellipse and (usually) in either the upper left or lower right quadrants, i.e. an inordinately high result for one sample and low for the other.

Further details of the construction and interpretation of these diagrams is given in reference [1]. Please also refer to this document for a glossary of terms.

8. REFERENCES

[1] New Statistics to NATA's Proficiency Testing Programs 1996.

[2] Greenberg AE and LS Clesceri and AD Eaton (Eds) *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater APHA -AWWA-WEF* (19th Edition 1995).

TABLE A: OUTLIER RESULTS

(by laboratory code number)

Test (mg/L)	Sample No.	Between-Laboratories	Within-Laboratories
BOD_5	NO89 & NO90	346, 375, 393, 425, 468, 478, 509, 539	316, 367, 425, 509, 539
BOD_5	NO91 & NO92	346, 393, 444, 478, 539	346, 372, 397, 506, 509, 539

TABLE B: Z-SCORE CALCULATION PARAMETERS

Test	Pair	Summary Statistics	Standardised Sum	Standardised Difference
BOD_5	NO89 & NO90	Median	219.2	7.1
		Normalised IQR	28.8	7.9
BOD_5	NO91 & NO92	Median	2276.9	-120.2
		Normalised IQR	272.6	78.6

APPENDIX A

Summary of Results

BOD_5 - Samples NO89 & NO90	A1.1 - A1.5
BOD_5 - Samples NO91 & NO92	A2.1 - A2.5

Section A1

BOD_5 - Samples NO89 & NO90

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

Laboratory Code No.	Sample NO89	Sample NO90	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
300	160	175	0.61	0.45	1
301	175	165	0.74	-1.80	1
304	145	145	-0.49	-0.90	1
307	150	160	0.00	0.00	2
309	165	185	0.98	0.90	1
312	135	160	-0.37	1.35	1
313	160	160	0.25	-0.90	1
315	170	180	0.98	0.00	1
316	120	95	-2.33	-3.15 §	1
318	175	195	1.47	0.90	1
320	150	160	0.00	0.00	1
323	115	115	-1.96	-0.90	1
325	150	155	-0.12	-0.45	2
326	150	145	-0.37	-1.35	1
329	195	200	2.08	-0.45	1
330	150	180	0.49	1.80	1
340	145	160	-0.12	0.45	1
341	160	180	0.74	0.90	1
343	150	155	-0.12	-0.45	1
344	145	150	-0.37	-0.45	1
345	145	145	-0.49	-0.90	2
346	320	320	8.09 §	-0.90	1
348	195	200	2.08	-0.45	1
349	135	135	-0.98	-0.90	1
350	140	150	-0.49	0.00	1
351	145	160	-0.12	0.45	1
355	150	160	0.00	0.00	1
357	135	130	-1.10	-1.35	1
359	150	135	-0.61	-2.25	1
360	145	160	-0.12	0.45	1
363	150	150	-0.25	-0.90	2
365	150	150	-0.25	-0.90	1
366	150	170	0.25	0.90	1
367	155	130	-0.61	-3.15 §	1
368	140	150	-0.49	0.00	1
369	150	165	0.12	0.45	1
370	145	160	-0.12	0.45	1
371	165	170	0.61	-0.45	1
372	130	140	-0.98	0.00	1
373	185	200	1.84	0.45	1
375	240	255	4.54 §	0.45	1
377	165	170	0.61	-0.45	
378	145	160	-0.12	0.45	1

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

Laboratory Code No.	Sample NO89	Sample NO90	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
383	160	165	0.37	-0.45	1
391	145	170	0.12	1.35	1
393	240	240	4.17 §	-0.90	1
396	110	120	-1.96	0.00	1
397	175	190	1.35	0.45	1
398	130	150	-0.74	0.90	1
400	120	130	-1.47	0.00	1
401	130	150	-0.74	0.90	1
403	145	165	0.00	0.90	1
404	175	190	1.35	0.45	1
410	155	185	0.74	1.80	1
412	195	195	1.96	-0.90	1
413	125	145	-0.98	0.90	1
414	170	180	0.98	0.00	1
416	155	170	0.37	0.45	1
417	150	170	0.25	0.90	1
419	130	140	-0.98	0.00	1
425	200	400	7.11 §	17.09 §	1
427	150	160	0.00	0.00	2
429	170	180	0.98	0.00	1
430	145	165	0.00	0.90	2
431	100	100	-2.70	-0.90	1
432	185	205	1.96	0.90	1
433	160	180	0.74	0.90	1
437	155	170	0.37	0.45	1
440	150	145	-0.37	-1.35	1
443	160	165	0.37	-0.45	1
444	135	150	-0.61	0.45	1
446	115	125	-1.72	0.00	1
447	170	180	0.98	0.00	1
448	155	160	0.12	-0.45	1
450	165	185	0.98	0.90	1
454		155			1
455	165	170	0.61	-0.45	1
456	170	190	1.23	0.90	1
459	145	155	-0.25	0.00	1
461	170	170	0.74	-0.90	1
466	160	170	0.49	0.00	1
467	145	170	0.12	1.35	1
468	70	90	-3.68 §	0.90	
470	140	140	-0.74	-0.90	1
477	150	175	0.37	1.35	1
478	90	95	-3.07 §	-0.45	1

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

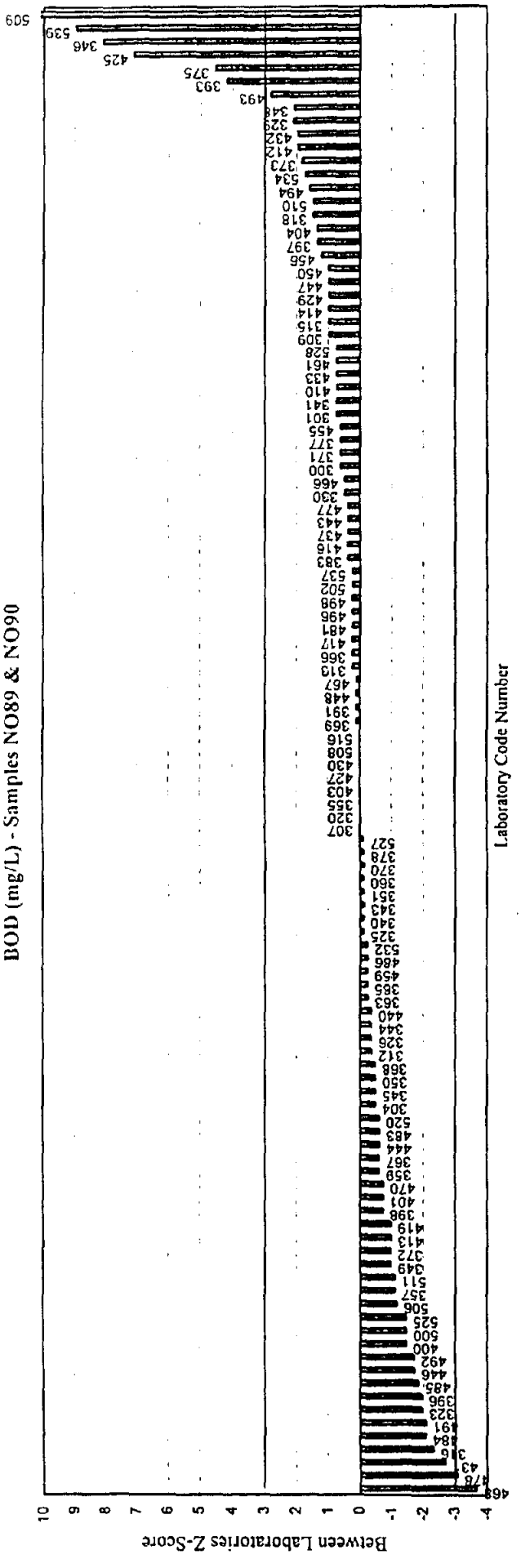
Laboratory Code No.	Sample NO89	Sample NO90	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
481	145	175	0.25	1.80	1
483	135	150	-0.61	0.45	1
484	110	115	-2.08	-0.45	1
485	115	120	-1.84	-0.45	1
486	130	170	-0.25	2.70	1
491	110	115	-2.08	-0.45	1
492	115	125	-1.72	0.00	1
493	200	225	2.82	1.35	2
494	185	190	1.59	-0.45	1
496	155	165	0.25	0.00	1
498	155	165	0.25	0.00	1
500	120	130	-1.47	0.00	1
502	155	165	0.25	0.00	1
506	129	133	-1.18	-0.54	1
508	150	160	0.00	0.00	1
509	190	930	19.87 §	65.65 §	
510	175	195	1.47	0.90	1
511	115	150	-1.10	2.25	1
516	150	160	0.00	0.00	1
520	135	150	-0.61	0.45	1
525	125	125	-1.47	-0.90	1
527	150	155	-0.12	-0.45	1
528	160	180	0.74	0.90	2
532	140	160	-0.25	0.90	1
534	170	210	1.72	2.70	1
537	155	165	0.25	0.00	1
539	275	400	8.95 §	10.34 §	2

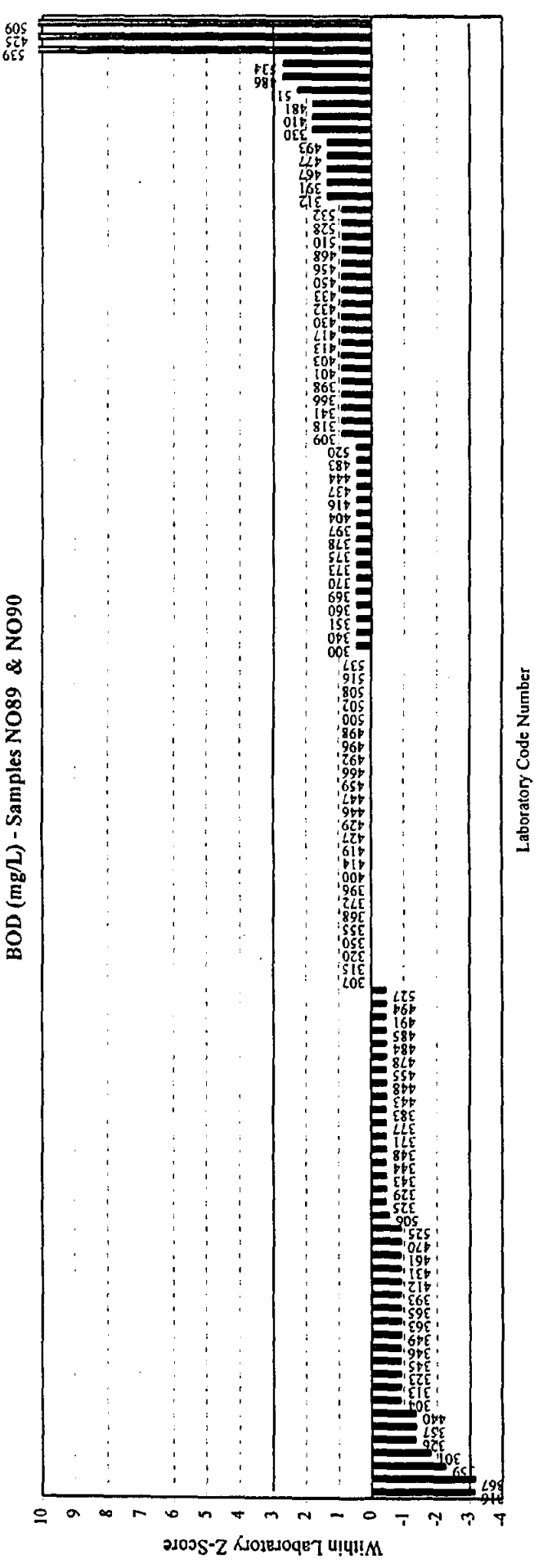
No. of Results	112	113
Median	150.0	160.0
Normalised IQR	19.5	22.2
Robust CV	0.1	0.1
Minimum	70	90
Maximum	320	930
Range	250	840

NOTE: § denotes an outlier (i.e. |z-score| > 3).

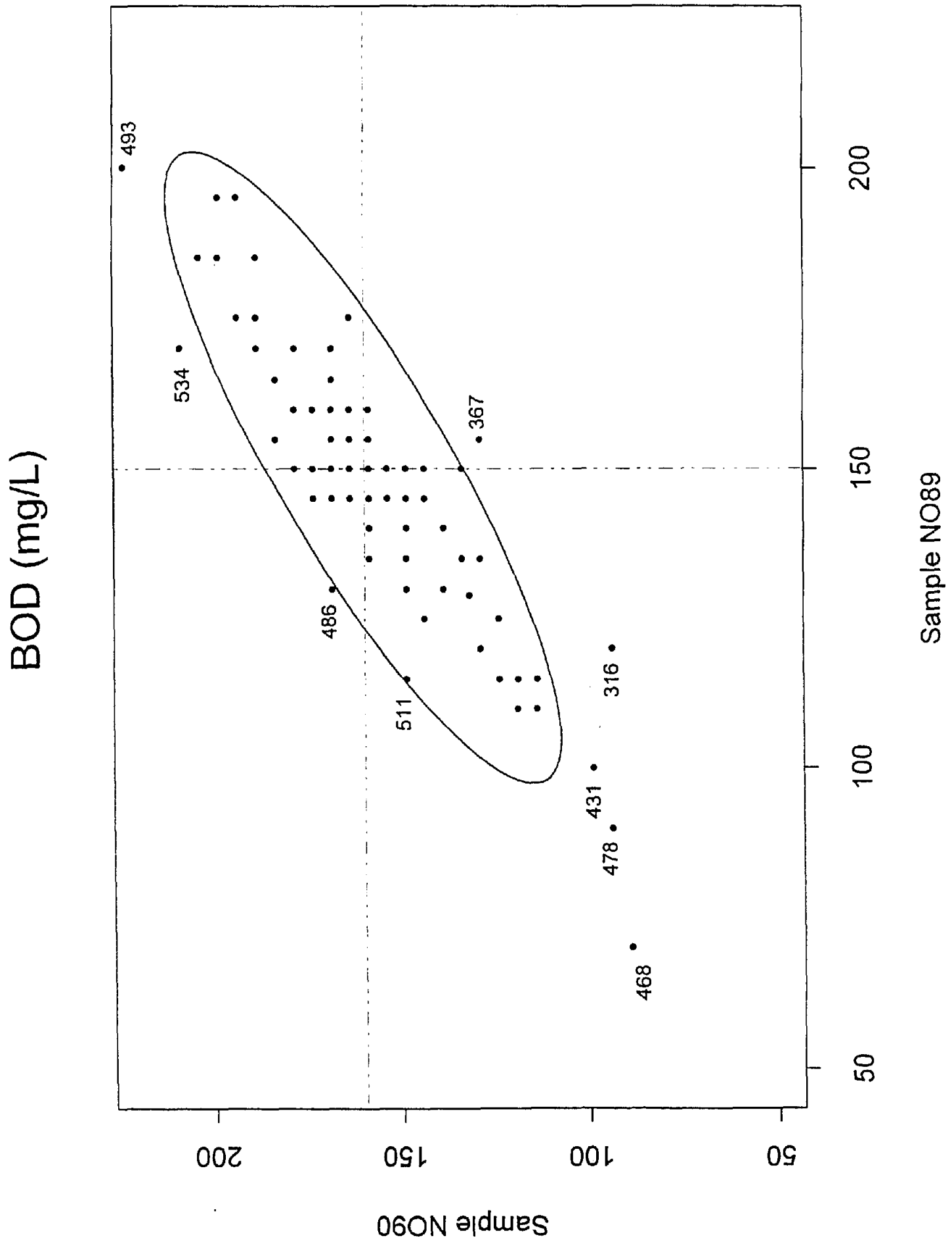
Method Code 1 refers to APHA 17th Edition 1989, APHA 18th Edition 1992, or APHA 19th Edition 1995 (Part 5210 B)

Method Code 2 refers to any other method (specifications were requested).


BOD (mg/L) - Samples NO89 & NO90
Between Laboratories Z-Score
Laboratory Code Number


BOD (mg/L) - Samples NO89 & NO90
Within Laboratory Z-Score
Laboratory Code Number

Results not included on the following youden diagram are laboratory codes:
346, 375, 393, 425, 509 and 539.



Section A2

BOD_5 - Samples NO91 & NO92

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

Laboratory Code No.	Sample NO91	Sample NO92	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
300	1800	1650	0.60	0.18	1
301	1830	1960	1.48	2.70	1
304	1550	1390	-0.73	0.09	1
307	1550	1380	-0.75	0.00	2
309	1760	1530	0.18	-0.54	1
312	1600	1430	-0.49	0.00	1
313	1710	1530	0.05	-0.09	1
315	1870	1530	0.47	-1.53	1
316	1480	1330	-1.06	0.18	1
318	1700	1540	0.05	0.09	1
320	1650	1660	0.23	1.62	1
323	1180	1080	-2.49	0.63	1
325	1630	1440	-0.39	-0.18	2
326	1590	1490	-0.36	0.63	1
329	2110	1720	1.58	-1.98	1
330	1810	1600	0.49	-0.36	1
340	1710	1640	0.34	0.90	1
341	1760	1720	0.67	1.17	1
343	1780	1580	0.36	-0.27	1
344	1700	1400	-0.31	-1.17	1
345	1690	1530	0.00	0.09	2
346	3480	2430	6.98 §	-7.91 §	1
348	2100	2030	2.36	0.90	1
349	1630	1310	-0.73	-1.35	1
350	1650	1530	-0.10	0.45	1
351	1550	1420	-0.65	0.36	1
355	1610	1480	-0.34	0.36	1
357	1380	1350	-1.27	1.26	1
359	1220	1310	-1.79	2.34	1
360	1830	1620	0.60	-0.36	1
363	1750	1550	0.21	-0.27	2
365	1750	1530	0.16	-0.45	1
366	1740	1350	-0.34	-1.98	1
367	1460	1340	-1.09	0.45	1
368	1530	1260	-1.12	-0.90	1
369	1720	1490	-0.03	-0.54	1
370	1700	1500	-0.05	-0.27	1
371	2030	1680	1.27	-1.62	1
372	930	1870	-1.09	9.98 §	1
373	2060	1990	2.15	0.90	1
375	1920	1830	1.37	0.72	1
377	1840	1540	0.42	-1.17	
378	1540	1400	-0.73	0.27	1

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

Laboratory Code No.	Sample NO91	Sample NO92	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
383	1650	1560	-0.03	0.72	1
391	1790	1600	0.44	-0.18	1
393	2510	2060	3.50 §	-2.52	1
396	1550	1300	-0.96	-0.72	1
397	1660	1880	0.83	3.51 §	1
398	1500	1290	-1.12	-0.36	1
400	1350	1130	-1.92	-0.45	1
401	1740	1660	0.47	0.81	1
403	1830	1590	0.52	-0.63	1
404	1910	1820	1.32	0.72	1
410	1670	1610	0.16	0.99	1
412	1850	1600	0.60	-0.72	1
413	1480	1270	-1.22	-0.36	1
414	1880	1670	0.86	-0.36	1
416	1690	1650	0.31	1.17	1
417	1620	1460	-0.36	0.09	1
419	1470	1620	-0.34	2.88	1
425	1500	1200	-1.35	-1.17	1
427	1610	1370	-0.62	-0.63	2
429	1830	1720	0.86	0.54	1
430	1660	1590	0.08	0.90	2
431	1120	1140	-2.49	1.71	1
432	2300	2000	2.80	-1.17	1
433	1750	1630	0.42	0.45	1
437	1930	1510	0.57	-2.25	1
440	1690	1550	0.05	0.27	1
442	1600	1430	-0.49	0.00	2
443	1670	1570	0.05	0.63	1
444	3010	2660	6.36 §	-1.62	1
446	1840	1520	0.36	-1.35	1
447	1920	1670	0.96	-0.72	1
448	1790	1810	0.99	1.71	1
450	1900	1670	0.91	-0.54	1
454	1530	1370	-0.83	0.09	1
455	1650	1610	0.10	1.17	1
456	1930	1930	1.66	1.53	1
459	1450	1440	-0.86	1.44	1
461	2000	1700	1.25	-1.17	1
466	1820	1590	0.49	-0.54	1
467	1635	1500	-0.22	0.31	1
468	1300	1400	-1.35	2.43	
470	1550	1380	-0.75	0.00	1
477	1860	1600	0.62	-0.81	1

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) (mg/L)

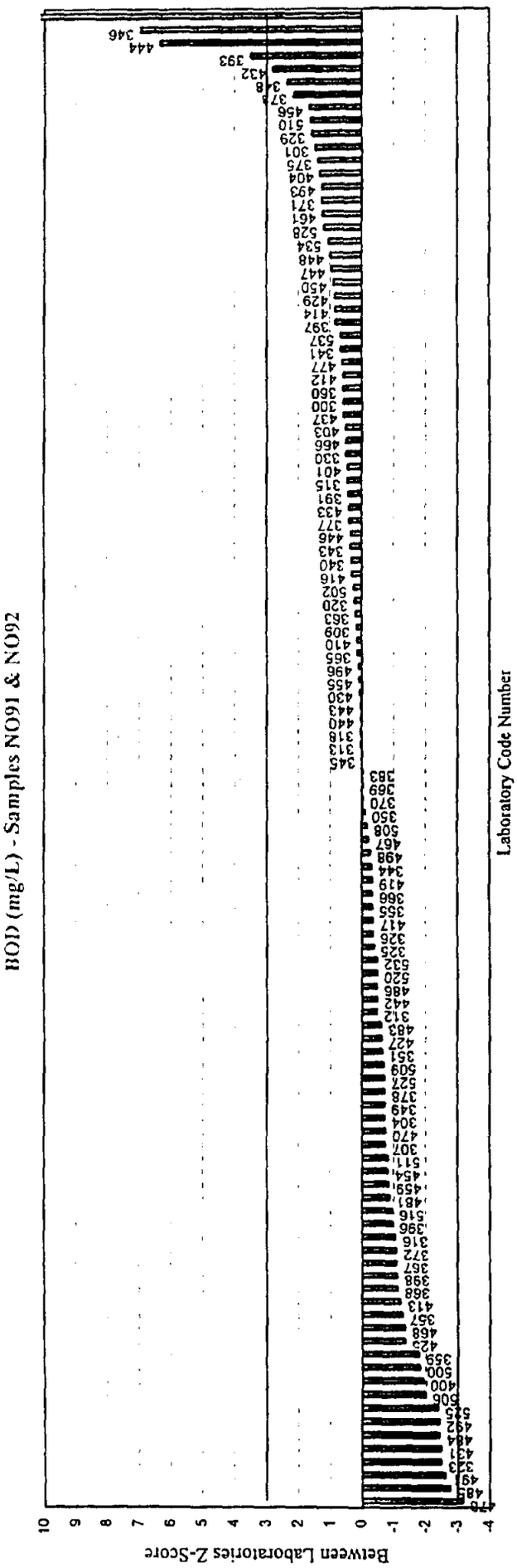
Laboratory Code No.	Sample NO91	Sample NO92	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
478	1100	900	-3.16 §	-0.27	1
481	1440	1440	-0.88	1.53	1
483	1610	1370	-0.62	-0.63	1
484	1230	1050	-2.44	-0.09	1
485	1100	1050	-2.78	1.08	1
486	1550	1480	-0.49	0.90	1
491	1150	1060	-2.62	0.72	1
492	1210	1070	-2.44	0.27	1
493	2060	1650	1.27	-2.16	2
496	1730	1530	0.10	-0.27	1
498	1660	1450	-0.29	-0.36	1
500	1330	1190	-1.82	0.27	1
502	1780	1540	0.26	-0.63	1
506	1130	1320	-2.00	3.24 §	1
508	1670	1480	-0.18	-0.18	1
509	2200	750	-0.70	-11.51 §	
510	1990	1860	1.63	0.36	1
511	1600	1300	-0.83	-1.17	1
516	1430	1420	-0.96	1.44	1
520	1580	1450	-0.49	0.36	1
525	1150	1150	-2.39	1.53	1
527	1600	1340	-0.73	-0.81	1
528	2060	1620	1.19	-2.43	2
532	1620	1410	-0.49	-0.36	1
534	1900	1730	1.06	0.00	1
537	1860	1620	0.67	-0.63	1
539	4850	3660	13.72 §	-9.17 §	2

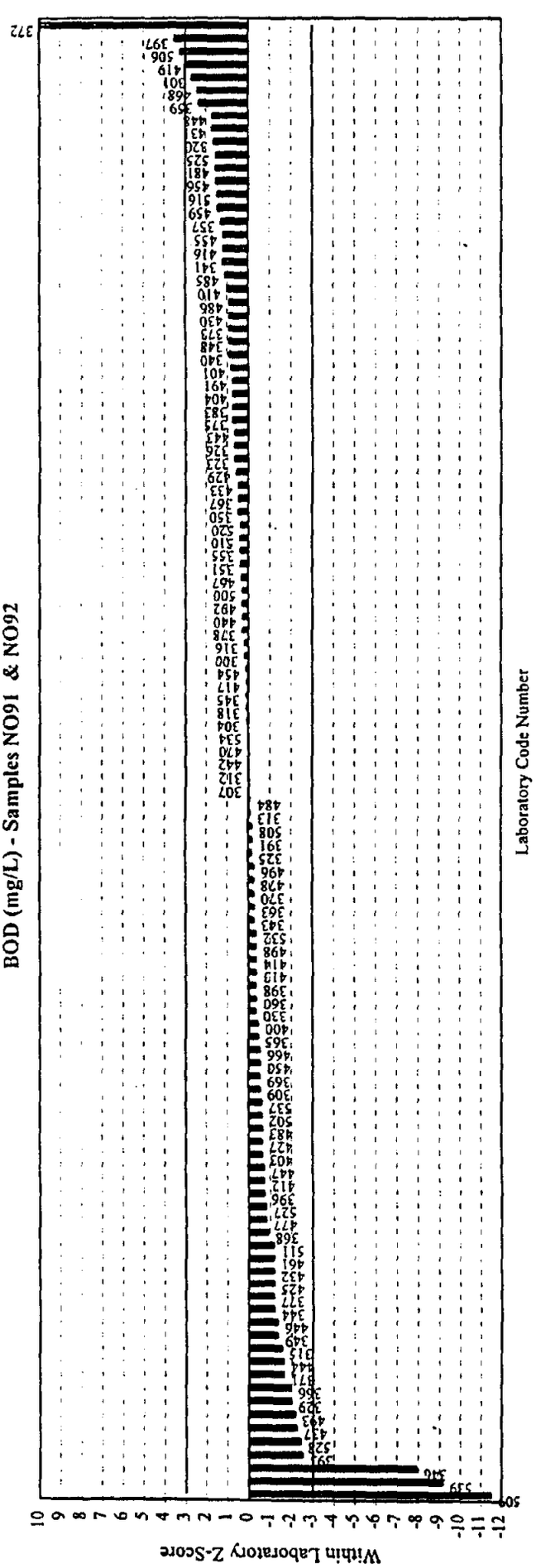
No. of Results	113	113
Median	1670.0	1530.0
Normalised IQR	207.6	200.2
Robust CV	0.1	0.1
Minimum	930	750
Maximum	4850	3660
Range	3920	2910

NOTE: § denotes an outlier (i.e. |z-score| > 3).

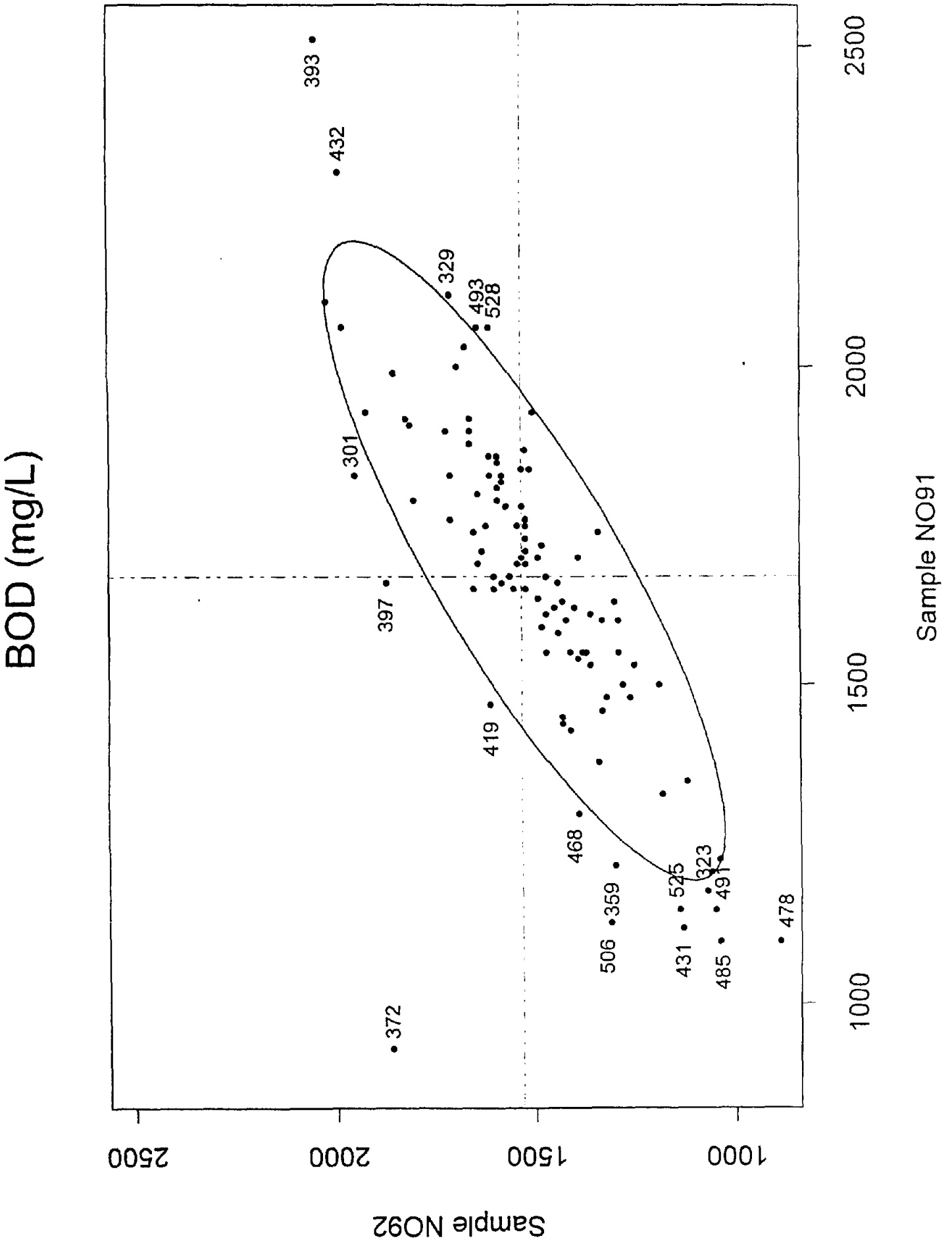
Method Code 1 refers to APHA 17th Edition 1989, APHA 18th Edition 1992, or APHA 19th Edition 1995 (Part 5210 B)

Method Code 2 refers to any other method (specifications were requested).


BOD (mg/L) - Samples NO91 & NO92
Between Laboratories Z-Score
Laboratory Code Number


BOD (mg/L) - Samples NO91 & NO92
Within Laboratory Z-Score
Laboratory Code Number

Results not included on the following youden diagram are laboratory codes:
346, 444, 509 and 539.



APPENDIX B

Homogeneity Testing

HOMOGENEITY TESTING

The following results were obtained from EML (CHEM) Pty Ltd, Victoria, for the purpose of homogeneity testing.

Statistical analysis (ANOVA) showed that the samples were sufficiently homogenous so that any results later identified as an outlier should not be attributed to any significant sample variability.

1. Sample Identification NO89

EML Lab No		10743	10744	10745	10746	10747	10748	10749	10750
Bottle No		1	2	3	4	5	6	7	8
BOD_5	Result 1	150	165	155	150	145	140	150	160
(mg/L)	Result 2	155	150	155	150	145	150	145	150

2. Sample Identification NO90

EML Lab No		10751	10752	10753	10754	10755	10756	10757	10758
Bottle No		1	2	3	4	5	6	7	8
BOD_5	Result 1	170	170	170	160	160	165	165	160
(mg/L)	Result 2	165	170	170	170	165	165	160	165

3. Sample Identification NO91

EML Lab No		10759	10760	10761	10762	10763	10764	10765	10766
Bottle No		1	2	3	4	5	6	7	8
BOD_5	Result 1	1670	1730	1670	1730	1670	1700	1700	1700
(mg/L)	Result 2	1670	1700	1630	1700	1670	1730	1730	1700

4. Sample Identification NO92

EML Lab No		10767	10768	10769	10770	10771	10772	10773	10774
Bottle No		1	2	3	4	5	6	7	8
BOD_5	Result 1	1530	1440	1500	1530	1560	1560	1560	1560
(mg/L)	Result 2	1530	1410	1440	1530	1560	1560	1530	1410

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES, AUSTRALIA

NEW STATISTICS FOR NATA'S PROFICIENCY TESTING PROGRAMS

© COPYRIGHT NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES, AUSTRALIA 1996

INTRODUCTION

This document outlines the new statistical procedures NATA is planning to use for the analysis of the results from its proficiency testing programs. The intended audience is all users of proficiency testing schemes, in particular participants in NATA's programs. Readers should be familiar with the currently used statistical procedures, which appear in NATA's final (PTAC) reports and are outlined in the Guide to Proficiency Testing (revised April 1993).

It is important to note that the new procedures will be applied only to *interlaboratory testing programs* - where homogeneous sub-samples of a material (e.g. water, food, coal) are simultaneously tested by participating laboratories. These differ from *measurement comparison programs* - where one test item (e.g. a thermometer, set of gauge blocks) is circulated to and tested by laboratories sequentially.

In measurement comparison programs each participant's result is compared to a reference value, which is determined by a high-echelon laboratory (such as the National Measurement Laboratory). Results for these types of programs have an associated uncertainty and evaluation of them is by the calculation of E_n numbers and examination of error-bar charts. In contrast, results for interlaboratory testing programs are assessed by comparison to consensus values which are calculated from all the participant's results.

The decision to review the currently used procedures was taken because the existing system has become somewhat outdated statistically and there was a desire to improve the appearance of the output - i.e. the appendices of the PTAC reports. To undertake the review a steering group of four statisticians was formed. This group examined the procedures used by NATA's peer organisations internationally and sought comments from the NATA community (via articles in *NATA News* - December 1994, March, June and September 1995 issues).

The next section describes the proposed new procedures, the philosophy behind them and the main changes from the old system. The third section uses an example dataset to illustrate the new statistics and charts, and highlights the differences from the old procedures. The appendix contains the details of the formulae and calculations used in the new statistics.

THE NEW STATISTICAL PROCEDURES

The new procedures are based on robust statistics and use z-scores to assess participant's performance. This will mean that the analysis of results is far simpler than the old procedures. Therefore the outcome will be easier to understand and more "transparent".

Z-scores are being used more and more frequently by proficiency testing coordinators around the world. The concept of z-scores should be familiar to participants in NATA's programs, because they appear on the currently-used 'laboratory summary sheets' as "the number of standard deviations from the mean". They are a normalised value which gives a "score" to each result, relative to the other numbers in the group - so a z-score value close to zero means that the result agrees well with those from the other laboratories.

Robust statistics are statistics which are *not* highly influenced by the presence of extreme results. In a mathematical environment, robustness is the "ability" of a statistical method to be unaffected by outliers. The "classical" (and most commonly used) measure of the centre of a dataset, the mean (average), is *not* robust. A robust alternative to the mean is the median (the middle value). The difference between these two is best illustrated by an example.

Consider the following set of numbers: 3.5, 3.2, 4.0, 3.8, 4.25, 36, 3.1, 4.4, 4.7. It would appear that the value 36 is an extreme result (possibly caused by the omission of a decimal point) and as such will have a greater influence on calculated statistics than any other point. The mean of these numbers is 7.44. All but one of the values is in the range 3 to 5 and we would hope that an accurate measure of the centre of the data would reflect this. The median of these numbers is 4.0, which is a better indication of the centre as it is virtually unaffected by the erroneous 36.

The new procedures will have robust summary statistics replacing the "classical" mean, standard deviation, etc. This will alleviate the need for "before" and "after" (removal of extreme results) summary statistics. Table A contains a listing and description of each of the summary statistics in the new procedures, along with the number of decimal places used for reporting them and the "old" statistics they replace. Please see Appendix A for further details on the calculation of these statistics.

TABLE A - SUMMARY STATISTICS

Old Statistic	New Statistic	Description	No. Decimal Places
No. Labs	No. Results	The number of results for this test/sample.	None.
Mean	Median	The middle value.	One more than the laboratories results.
Std Dev'n	Normalised IQR	The interquartile range times 0.7413*.	
Coeff Var'n	Robust CV	The normalised IQR divided by the median, expressed as a percentage.	One decimal place.
Minimum	Minimum	The smallest value in the group.	The same as the laboratories results.
Maximum	Maximum	The largest value in the group.	
Range	Range	The maximum minus the minimum.	

NOTE: * This factor comes from the standard normal distribution and relates the robust interquartile range (IQR) to the classical standard deviation. It allows for comparison between the "old" and "new" coefficients of variation (CV).

The new statistical procedures will use z-scores to identify extreme results, replacing the outlier detection tests (Cochran's, Dixon's and Thompson's) - which were difficult to understand and seen by many users as a "black box". Under the old system there were two types of extreme results - stragglers and outliers. In the new procedures there will be only one type - outliers. An outlier will be any result(s) which has an absolute z-score value greater than three.

The calculation of the z-scores depends on the statistical design of the program. In most cases programs are designed so that pairs of results are obtained, i.e. either two related samples are distributed or (less frequently and avoided if possible) two results on one sample are requested. Related samples can be identical (uniform pair) or similar (split pair). Occasionally it may be the case that a program can only be designed to have a 'single result on a single sample'.

Pairs of results are necessary to evaluate both sources of variation - the variability within a laboratory and the variability between laboratories. For simplification, the terms "within-laboratory variation" and "between-laboratories variation" will replace "repeatability" and "reproducibility" (respectively) as the former are more intuitive/easily understood. Another simplifying aspect of the new procedures is that the analysis (and interpretation) of results is the same, regardless of whether a uniform or split sample design has been used.

For each pair of results, two z-scores will be calculated. The between-laboratories z-score will be based on the sum of the pair of results. The within-laboratory z-score will be calculated from the difference between the two results. These robust z-scores will use the median and normalised interquartile range (IQR) in place of the mean and standard deviation (see the appendix for definitions and exact formulae). As indicated above, any pair of results which has a z-score outside the range ±3 will be identified as an outlier.

A very high between-laboratories z-score indicates that one or both of a laboratory's results is significantly higher than the consensus value (median). Similarly, a very low (i.e. negative) between-laboratories z-score shows that a laboratory's result(s) is lower than expected. A very high (positive) or low (negative) within-laboratory z-score indicates that the difference between the laboratory's results is too large or too small (respectively). This concept will be clarified by an example, in the next section.

In addition to the statistical analysis, the charts used to illustrate the data have also been revised. The Youden diagrams have been retained, but the estimation of the ellipse has been updated - resulting in better correspondence between the points identified as extreme and those lying outside the ellipse. Ordered z-score barcharts will be used in place of the frequency histograms - because they contain the same information - each laboratory's result identified, relative to the rest of the group - but were seen to have better impact (and are easier to generate).

For 'single result on a single sample' programs, the statistical analysis is even simpler than for the paired case. The summary statistics are calculated, as before. Only one set of z-scores is calculated - based on the "raw" results (i.e. the z-score is the difference between the laboratory's result and the median, divided by the normalised IQR). Again, any result with a z-score greater than 3 or less than -3 would be classified as an outlier, and the sign of the z-score indicates whether the result is too high or too low. As there is only a single result, a Youden diagram cannot be drawn, so just the z-scores barchart would appear.

AN EXAMPLE - COMPARING THE NEW WITH THE OLD

An example of the new statistical procedures is shown on pages five and six. The data is from the seventh round of NATA's food proficiency testing program. Participants were requested to evaluate the ash content of two samples of wheat flour. The "old style" statistical output for the same data, as it would have appeared in the appendix of one of NATA's PTAC reports, appears on pages seven and eight.

The first three columns of the table on page five contain the laboratory's code numbers and their results for samples A and B. At the bottom of the page are the summary statistics for each sample. The median replaces the mean and the normalised IQR is comparable to the standard deviation. The robust CV is calculated from the median and normalised IQR in the same way as the coefficient of variation was previously calculated from the mean and standard deviation. The two samples were actually identical, so the summary statistics for A and B are very similar.

The last two columns in the table contain the two types of z-scores, calculated for each laboratory's pair of results. The outliers - i.e. z-scores outside the range ±3 - are marked in this table with a §. There are four between-laboratories outliers - codes 12, 23, 25 & 30. Their z-scores are all greater than +3, indicating that these laboratory's results (for one or both of the samples) are significantly higher than the consensus median. The within-laboratory z-scores identify three outliers, i.e. laboratories (codes 17, 30 & 40) which have too large a difference between their two results.

The new-style graphical displays for this example dataset are on page six. The first two charts are bar-plots of the ordered z-scores: between-laboratories and within-laboratory. Each z-score bar is marked with the corresponding laboratory's code number, so each participant can see "how they did" with respect to the rest of the group. The heavy horizontal lines on these charts indicate the outlier cutoffs, at +3 and -3. The outliers are easily identifiable as the z-scores with a bar extending above/below these cutoff lines.

At the bottom of page six is the familiar looking Youden diagram. This chart is a plot of the sample B results against the sample A results (i.e. each pair of results is represented by a black spot). The ellipse is an approximate 95% confidence ellipse for this data and the points lying outside it are marked with the laboratory's code number. All of the numbered points were identified as outliers by the z-scores. The vertical and horizontal dotted lines indicate the median values for samples A and B, respectively.

The "old style" statistical analysis for the same dataset is on pages seven and eight. As samples A and B were identical, the results of both were pooled for calculation of the summary statistics. The three repeatability outliers correspond to the three within-laboratory outliers identified by the new statistics. The difference between A and B for the three laboratories (codes 17, 30 & 40) is clearly higher than the majority of the group, as can be seen on the "Lab Std Devns" histogram at the top of page eight.

Under the old system, no reproducibility outliers/stragglers were detected. This seems odd because there is a cluster of four laboratories (codes 12, 23, 25 & 30) which are "out on their own" on the histogram of sample A results. These same laboratories have the highest four results for sample B and three of them are outside the ellipse on the Youden diagram (at the bottom of page eight). These laboratories were not identified as extreme because, as there is a group of them, they had a significant influence on the "classical" summary statistics. This is not the case with robust statistics and under the new procedures these laboratories are identified as between-laboratories outliers.

FINAL REMARKS

NATA believes that the proposed new procedures are a significant improvement on the existing system, both from a coordinators and a users point of view. They have been designed to be suitable for as many interlaboratory testing programs as possible, though in some cases modifications/additions may be necessary (for example, microbiological count data will continue to be transformed by $\log_{10}$ before being analysed).

In conjunction with the new statistical procedures, the individual laboratory summary sheets (circulated with the final report for a program) will also be revised. They will contain very similar information, but the new statistics will be incorporated and the laboratory's z-scores for all tests will be displayed (probably as a chart). All of the new procedures will be incorporated into the next revision of the NATA Guide to Proficiency Testing, which will be sent to all participants in NATA programs.

Comments on the new statistics are welcomed, preferably in writing, and should be sent to the Proficiency Testing Group, NATA Australia, 7 Leeds Street, Rhodes NSW 2138 (facsimile number: (02) 743 6664, e-mail address: nataptg@interconnect.com.au). The contact person for questions, or additional copies of this document, is Ms Susan Hoffmann - phone (02) 736 8295.

FOOD 7 FLOUR - ASH (%) - SAMPLE PAIR A & B

2-3.30

Laboratory Code Number	Sample A Result	Sample B Result	Between Laboratories Z-Score	Within Laboratory Z-Score	Method Code
1	2.87	2.86	0.000	0.000	2
2	2.80	2.79	-0.609	0.000	2
3	2.89	2.84	0.000	0.981	2
5	2.78	2.84	-0.479	-1.717	1
6	2.88	2.90	0.218	-0.736	4
7	2.94	2.95	0.696	-0.491	2
9	2.62	2.54	-2.480	1.717	2
10	2.88	2.87	0.087	0.000	3
11	2.94	3.03	1.044	-2.453	3
12	3.26	3.27	3.481 §	-0.491	2
13	2.93	2.98	0.783	-1.472	2
14	2.88	2.94	0.392	-1.717	2
15	2.98	2.85	0.435	2.943	3
16	2.83	2.78	-0.522	0.981	2
17	2.85	2.66	-0.957	4.415 §	3
18	2.87	2.89	0.131	-0.736	2
19	2.97	2.92	0.696	0.981	1
20	2.80	2.79	-0.609	0.000	2
21	2.79	2.80	-0.609	-0.491	2
22	2.78	2.76	-0.827	0.245	2
23	3.31	3.28	3.742 §	0.491	4
24	2.76	2.74	-1.001	0.245	3
25	3.32	3.39	4.265 §	-1.962	2
26	2.77	2.78	-0.783	-0.491	2
27	2.84	2.84	-0.218	-0.245	4
28	2.79	2.75	-0.827	0.736	2
29	2.75	2.74	-1.044	0.000	1
30	3.48	3.20	4.134 §	6.622 §	2
31	2.69	2.69	-1.523	-0.245	3
32	2.87	2.88	0.087	-0.491	2
33	2.67	2.74	-1.392	-1.962	2
34	2.87	2.82	-0.174	0.981	2
35	2.74	2.78	-0.914	-1.226	3
36	2.92	2.92	0.479	-0.245	2
37	2.98	2.91	0.696	1.472	2
38	2.87	2.83	-0.131	0.736	2
39	2.84	2.81	-0.348	0.491	2
40	2.82	3.14	1.001	-8.094 §	2
41	2.89	2.90	0.261	-0.491	2
42	3.02	2.93	0.957	1.962	2

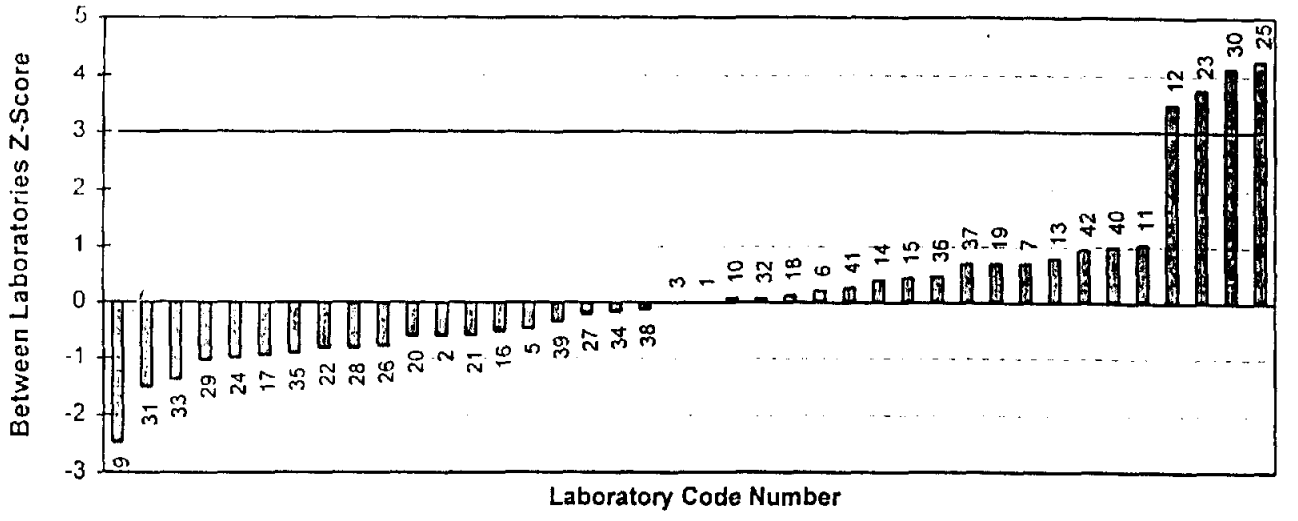
No. of Results	40	40
Median	2.870	2.845
Normalised IQR	0.106	0.106
Robust CV	3.7%	3.7%
Minimum	2.62	2.54
Maximum	3.48	3.39
Range	0.86	0.85

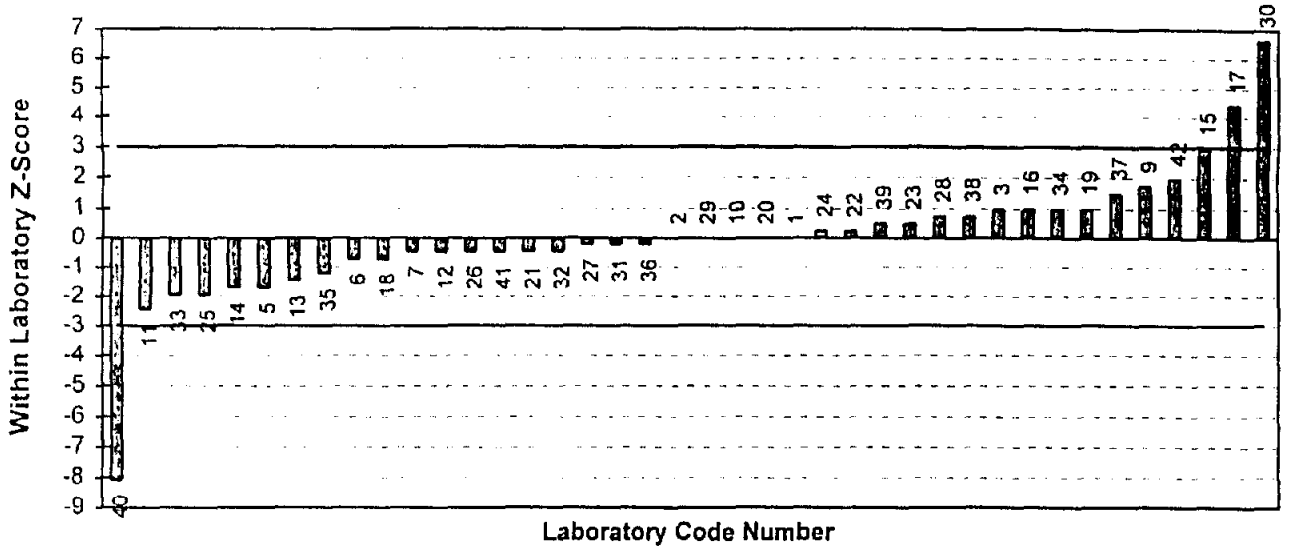
NOTE: § denotes an outlier (i.e. |z-score| > 3).

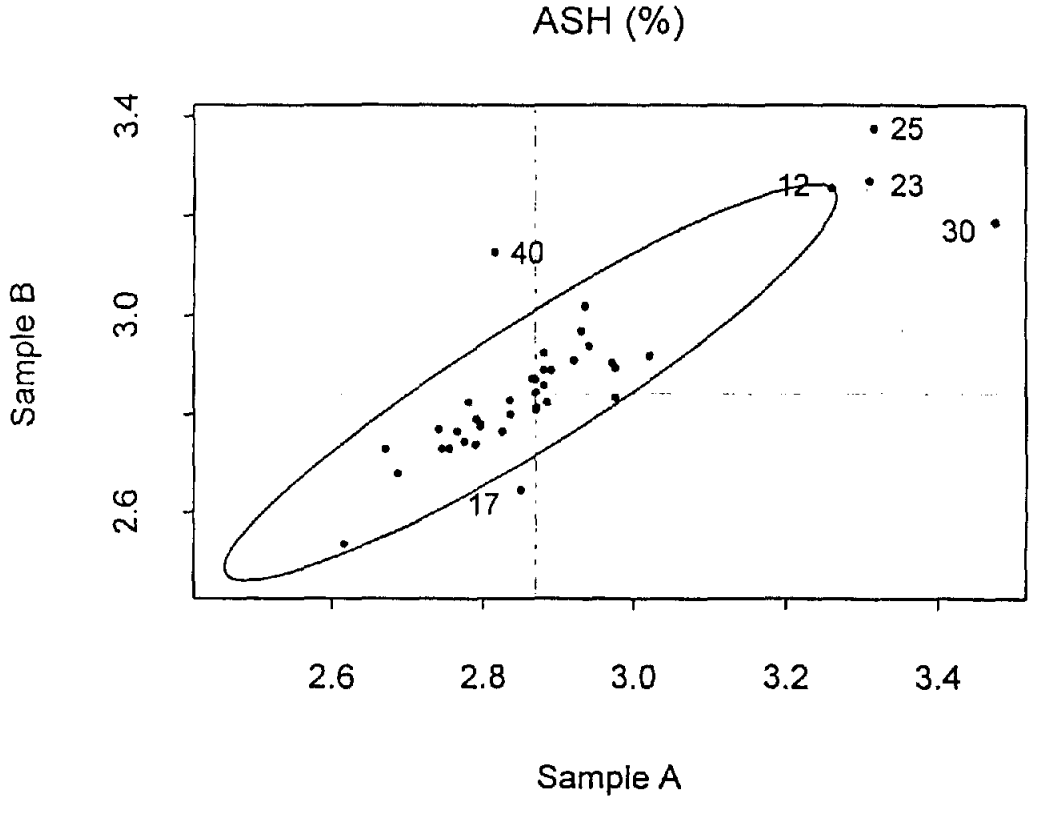
METHOD CODES:

1 = Temperature: 500°C (3 labs)
2 = Temperature: 550°C (27 labs)
3 = Temperature: 600°C (7 labs)
4 = Other Temperature (3 labs)

FOOD 7 FLOUR - ASH (%) - SAMPLE PAIR A & B







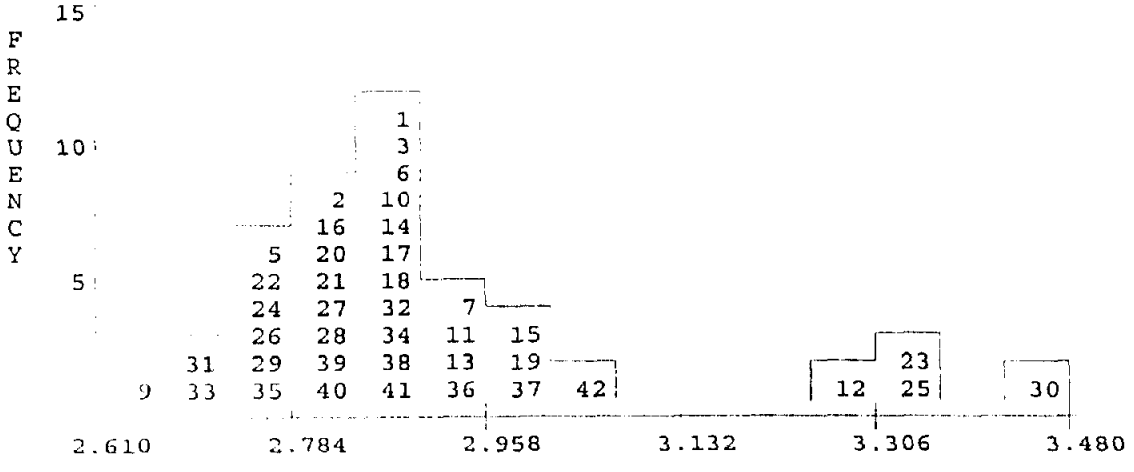
SUMMARY STATISTICS for ASH (%)

Samples A & B :

Statistical Parameters	Before Removing Extreme Results	After Removing Extreme Results
No. Labs	40	37
Mean	2.886	2.875
Std Dev'n	0.168	0.155
Std Error	0.026	0.026
Coef Var'n	5.822	5.405
Minimum	2.578	2.578
Maximum	3.350	3.350
Range	0.772	0.772

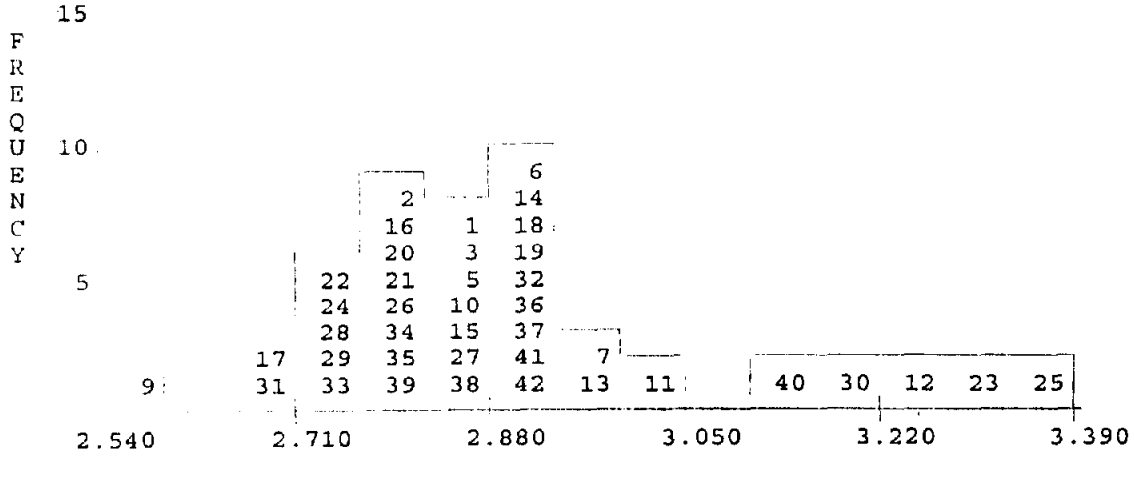
Extreme Results (lab code nos)	
Repeatability Stragglers	None
Repeatability Outliers	17,30,40
Reproduc'lity Stragglers	None
Reproduc'lity Outliers	None

ASH (%) - Lab Results



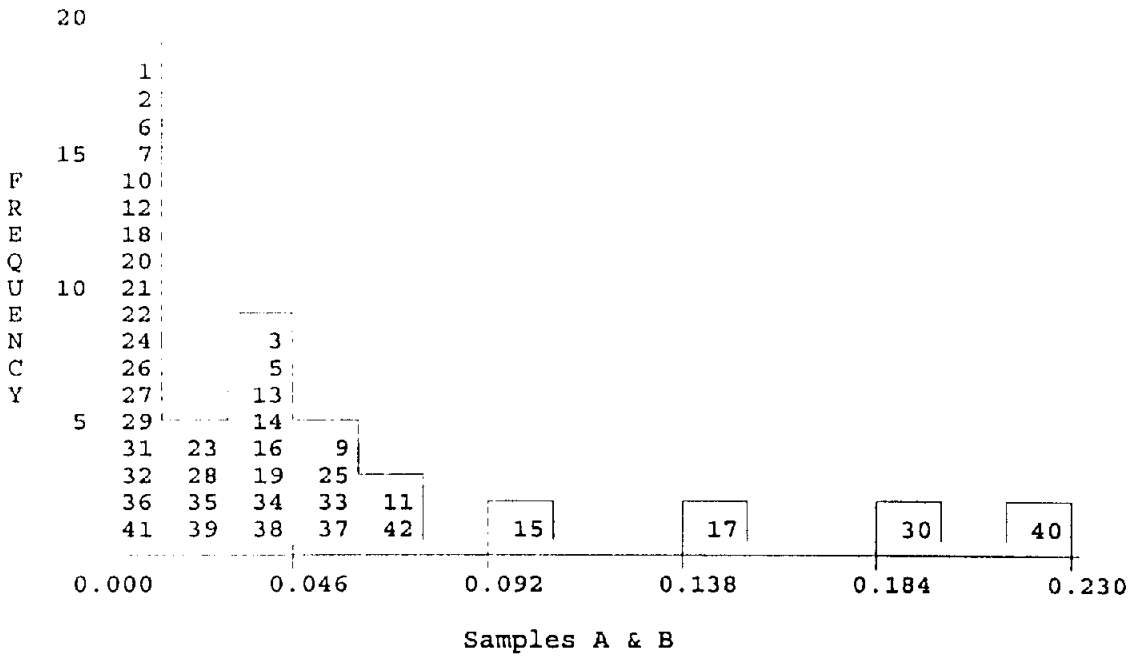
Sample A (mean: 2.89/ sd: 0.180)

ASH (%) - Lab Results



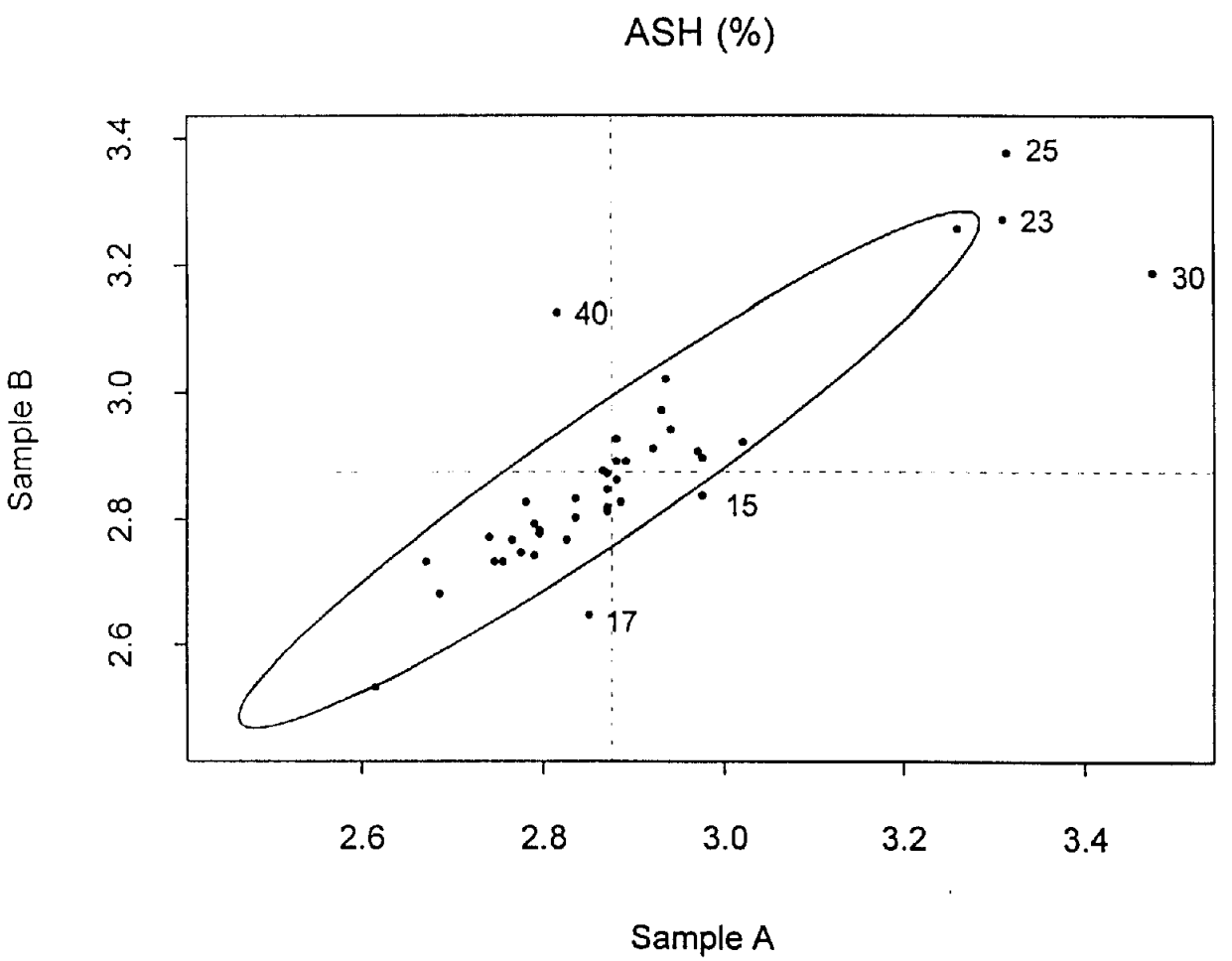
Sample B (mean: 2.89/ sd: 0.164)

ASH (%) - Lab Std Devns



PRECISION ACHIEVED (after removal of extreme results)

Sample	:	Samples A & B
Number of Laboratories	:	37
Consensus Mean	:	2.875
Repeatability Estimate	:	0.092 ± 0.032
Reproducibility Estimate	:	0.444 ± 0.154



APPENDIX - CALCULATIONS AND FORMULAE

This section "walks through" the calculations for the new statistics, applied to the example dataset. For small datasets these may be done "by hand", but it is far easier to use a computer. Any statistical package (such as S-PLUS or SPIDA) and most spreadsheet packages (e.g. Microsoft Excel) will perform the operations quickly and easily. Many formulae/functions may even be built-in to the package and these applications can also be used to generate the graphs.

As in the example above, suppose we have pairs of results (for related samples) from a number of laboratories. Let A_i be the result for the first sample (A) from laboratory i. Similarly, B_i is the result from laboratory i for the second sample (B). The number of (pairs of) results is denoted by N, which is 40 in the flour ash example.

The median is the middle value of the group, i.e. half of the results are higher than it and half are lower. It is calculated from the sorted values (from lowest to highest). If N is an odd number, the median is the singular central value. If N is even, it is the average of the two central values. So, for the example dataset (where $N=40$) the median is the average of the 20th and 21st values - i.e. $median(A_i)=(2.87+2.87)/2=2.87$ and $median(B_i)=(2.84+2.85)/2=2.845$.

The interquartile range (IQR) is the difference between the lower and upper quartiles. The lower quartile ($Q1$) is the value *below* which a quarter of the results lie. Similarly, the upper quartile ($Q3$) is the value *above* which a quarter of the results lie. The quartiles are calculated analogously to the median and $IQR=Q3-Q1$. The "Normalised IQR" equals $IQR\times 0.7413$. The factor 0.7413 comes from the standard normal distribution, which has a mean of zero and a standard deviation equal to one. The width of the interquartile range of such a distribution is 1.34898 and $1/1.34898=0.7413$.

Multiplying the IQR by this factor makes it comparable to a standard deviation and allows for comparison between the "old" and "new" coefficients of variation. The "Robust CV" is a coefficient of variation and is equal to the normalised IQR divided by the median, expressed as a percentage (i.e. multiplied by 100). The minimum, maximum and range are the lowest value, the highest value and the difference between them (respectively).

NATA's robust z-scores are calculated by replacing the mean and standard deviation in the "classical" z-score by the median and normalised IQR, respectively - i.e. the z-score for a result is the result minus the median (all) divided by the normalised IQR. As indicated above, the between-laboratories and within-laboratory z-scores are based on the (standardised) sum and difference of the pair of results.

Let S_i be the standardised sum of laboratory i's results. Also, D_i is the standardised difference between the two results from laboratory i. Now

$$S_i = (A_i+B_i)/\sqrt{2} \quad \text{and} \quad D_i = \begin{cases} (A_i-B_i)/\sqrt{2} & \text{if } median(A_i) > median(B_i) \\ (B_i-A_i)/\sqrt{2} & \text{if } median(A_i) < median(B_i). \end{cases}$$

So, the between-laboratories z-score for laboratory i (denoted ZB_i) is the robust z-score of its S_i and their within-laboratory z-score (ZW_i) is the robust z-score of its D_i - i.e.

$$ZB_i = \frac{S_i - median(S_i)}{IQR(S_i)\times 0.7413} \quad \text{and} \quad ZW_i = \frac{D_i - median(D_i)}{IQR(D_i)\times 0.7413}.$$

ภาคผนวก 3

เอกสารแจ้งรายละเอียดวิธีดำเนินการวิเคราะห์
(ตั้งแต่รับตัวอย่างจนออกรายงาน ในแบบฟอร์มที่ NATA กำหนดไว้)

3-1

4541/48
26/9/96 14.00

National Association of Testing Authorities, Australia
ACN 004 379 748
7 Leeds Street, Rhodes, NSW 2138 Australia
Telephone: (02) 736 8222 Fax: (02) 743 5311

September 1996

CUSTOMS DECLARATION

FROM (SHIPPER): National Association of Testing Authorities (NATA), Australia

TO (CONSIGNEE): Mrs Anamai Singhabhandhu
Deputy Director General
Department of Science Service
Rama VI Road
Ratchathewi District
Bangkok 10400 THAILAND

CONTENTS: Water Samples

COUNTRY OF ORIGIN & MANUFACTURE: Australia

UNIT VALUE: $A2.00

VALUE FOR CUSTOMS: $A2.00

NOTE: These samples are of NO commercial value, they are for laboratory testing only.

NUMBER OF PACKAGES: One (1)

REASON FOR EXPORT: To enable this laboratory (the consignee) to participate in a proficiency testing program run by NATA, Australia - waters sub-program 29.

I HEREBY DECLARE THAT THE ABOVE INFORMATION IS TRUE AND CORRECT TO THE BEST OF MY KNOWLEDGE.

24/9/96

SIGNATURE OF SHIPPER DATE

RWTR085.DEC

National Association of Testing Authorities, Australia
ACN 004 379 748
7 Leeds Street, Rhodes, NSW 2138 Australia
Telephone: (02) 736 8222 Fax: (02) 743 5311

October 1996

Dear Participant

NATA WATERS PROFICIENCY TESTING PROGRAM

Please find enclosed four samples for sub-program 29 biochemical oxygen demand (BOD_5). Also enclosed are the Instructions to Participants and a Results Sheet. Please read them carefully and return the completed Results Sheet by 31 OCTOBER 1996.

Samples were dispatched frozen to all participants. It is anticipated that on receipt your samples will have thawed and may have been at ambient temperature for a time which exceeds recognised holding times for BOD_5 determinations.

To assist in the assessment of the results I would be grateful if you would record on the results sheet the date and temperature of the samples when received.

Our final sub-program for the year remains as advised in my letter and participation questionnaire of October last year:

sub-program 30	purgeable aromatics	October

Thank you for your participation in these programs. If you have any queries please don't hesitate to contact either Rhonda Sternbeck (tel: (02)9736 8207 fax: (02)9743 6664) or myself.

Yours sincerely

Alan L Squirrell
MANAGER, PROFICIENCY TESTING

National Association of Testing Authorities, Australia
WATERS PROFICIENCY TESTING PROGRAM

CHEMICAL ANALYSIS SUB-PROGRAM 29
BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD_5)

October 1996

INSTRUCTIONS TO PARTICIPANTS

Participants are requested to note the following before commencing the analysis of the samples.

Samples

Four samples of approx. 150mL each in HDPE bottles.

i) NO89 Water (for BOD_5)
ii) NO90 Water (for BOD_5)
iii) NO91 Water (for BOD_5)
iv) NO92 Water (for BOD_5)

The samples were frozen prior to dispatch and any liquid on the outside of the bottles may be due to condensation rather than sample leakage.

3. Preservation

No preservative added to any of the samples.
All have been kept frozen from time of preparation until dispatch.

Tests Requested

For each sample: Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)

Participants are requested to perform all tests for which NATA registration is held, using their registered method.
If unable to perform any of the above please note on your Results Sheet.

4. Safety

i) Samples are for laboratory use only.

ii) Mouth pipetting should <u>not</u> be used for any of the samples; if required use an automatic pipette filler.

iii) Use of fume hoods, safety glasses and gloves, where appropriate during the determinations, is recommended.

5. **Reporting**

(a) For each sample only a single result on the Results Sheet is requested.

For statistical purposes:

for results <500mg/L report to nearest 5mg/L

for results >500mg/L report to nearest 10mg/L

*NATA recognises that this request may exceed the usual number of significant figures reported by laboratories for some of the results.

(b) In addition to reporting the results, please also record on the results sheet:
Method of analysis, using the attached codes.

6. Testing should commence as soon as possible after receiving the samples and results reported **NO LATER THAN 31 October 1996** to:

Ms Rhonda Sternbeck
National Association of Testing Authorities, Australia
7 Leeds Street
RHODES NSW 2138, AUSTRALIA
Phone: + 612 9736 8222

Fax: + 612 9743 6664
or
+ 612 9743 5311

7. For this program your laboratory has been allocated the code number shown on the attached Results Sheet. All reference to your laboratory in reports associated with the program will be through this code number, thus ensuring the confidentiality of your results.

IMPORTANT

Commencing 1996 all participants in the waters programs were given new code numbers.

8. As a guide, ranges for the samples can be expected to be (all in mg/L)

Sample Identification	Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)
NO89	100 - 400
NO90	100 - 400
NO91	1,000 - 5,000
NO92	1,000 - 5,000

Codes to be used for the Results Sheet

Analysis	Method	Code
Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)	APHA 17th Edition 1989, APHA 18th Edition 1992, or APHA 19th Edition 1995:	
	Part 5210 B	1
	Other (please specify)	2

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES
AUSTRALIA

WATERS PROFICIENCY TESTING PROGRAM
CHEMICAL ANALYSIS SUB-PROGRAM 29

BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD_5)
OCTOBER 1996

RESULTS SHEET
(mg/L)

Laboratory Code 391

Analysis					
	NO89	NO90	NO91	NO92	Method Code
Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)					

For Statistical purposes:

for results <500mg/L report to nearest 5mg/L

for results >500mg/L report to nearest 10mg/L

*NATA recognises that this request may exceed the usual number of significant figures reported by laboratories for some of the results.

Date samples received:_____ **Temperature (^oC):**_____

IMPORTANT

Commencing 1996 all participants in the waters programs were given new code numbers.

_____ _____

DATE SIGNATURE

Return results **NO LATER THAN 31 October 1996** to:

Ms Rhonda Sternbeck
National Association of Testing Authorities, Australia
7 Leeds Street
RHODES NSW 2138, AUSTRALIA
Phone: + 612 9736 8222

Fax: + 612 9743 6664
or
+ 612 9743 5311

david34.1

ภาคผนวก 4

การรายงานผลการวิเคราะห์บีโอดี ของห้องปฏิบัติการ กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กองฟิสิกส์และวิศวกรรม เพื่อนำส่ง NATA

Our Ref. No 0505/ 20753

Department of Science Service
Rama VI Road, Ratchathewi District
Bangkok 10400
Thailand

October 25, 1996

Dear sir,

As regard to your letter of October 1996 relating to the four water samples for the sub-program 29 (BOD_5), the Instructions to Participants and to a Result Sheet, we enclosed herewith the result of our analysis for Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) in the said water samples.

Thanks for your kind consideration for further action and Best regards.

Yours sincerely,

(Mrs. Anamai Singhabhandhu)
Deputy Director General

Ms. Rhonda Sternbeck
National Association of Testing Authorities, Australia
7 Leeds Street
RHODES NSW 2138
AUSTRALIA

ผู้ตรวจ 25 ตุลา ๔๙
ผู้ร่าง ๒๕ ตุลา ๔๙
ผู้พิมพ์ ๒๕ ตุลา ๔๙
๒๕ ตุลา ๔๙

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES
AUSTRALIA

WATERS PROFICIENCY TESTING PROGRAM
CHEMICAL ANALYSIS SUB-PROGRAM 29

BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD_5)
OCTOBER 1996

RESULTS SHEET
(mg/L)

Laboratory Code: 391

Analysis					
	NO89	NO90	NO91	NO92	Method Code
Biochemical Oxygen Demand (BOD_5)	145	170	1790	1600	1

For Statistical purposes:

for results <500mg/L report to nearest 5 mg/L

for results >500mg/L report to nearest 10 mg/L

*NATA recognises that this request may exceed the usual number of significant figures reported by laboratories for some of the results.

Date samples received: 26/9/96 **Temperature (°C):** 20

IMPORTANT

Commencing 1996 all participants in the waters programs were given new code numbers.

18 October 1996
DATE

Patchariya Chatkay
SIGNATURE

Return results NO LATER THAN 31 October 1996 to:

Ms. Rhonda Sternbeck
National Association of Testing Authorities, Australia
7 Leeds Street
RHODES NSW 2138, AUSTRALIA
Phone: + 612 9736 8222

Fax: + 612 9743 6664
or
+ 612 9743 5311

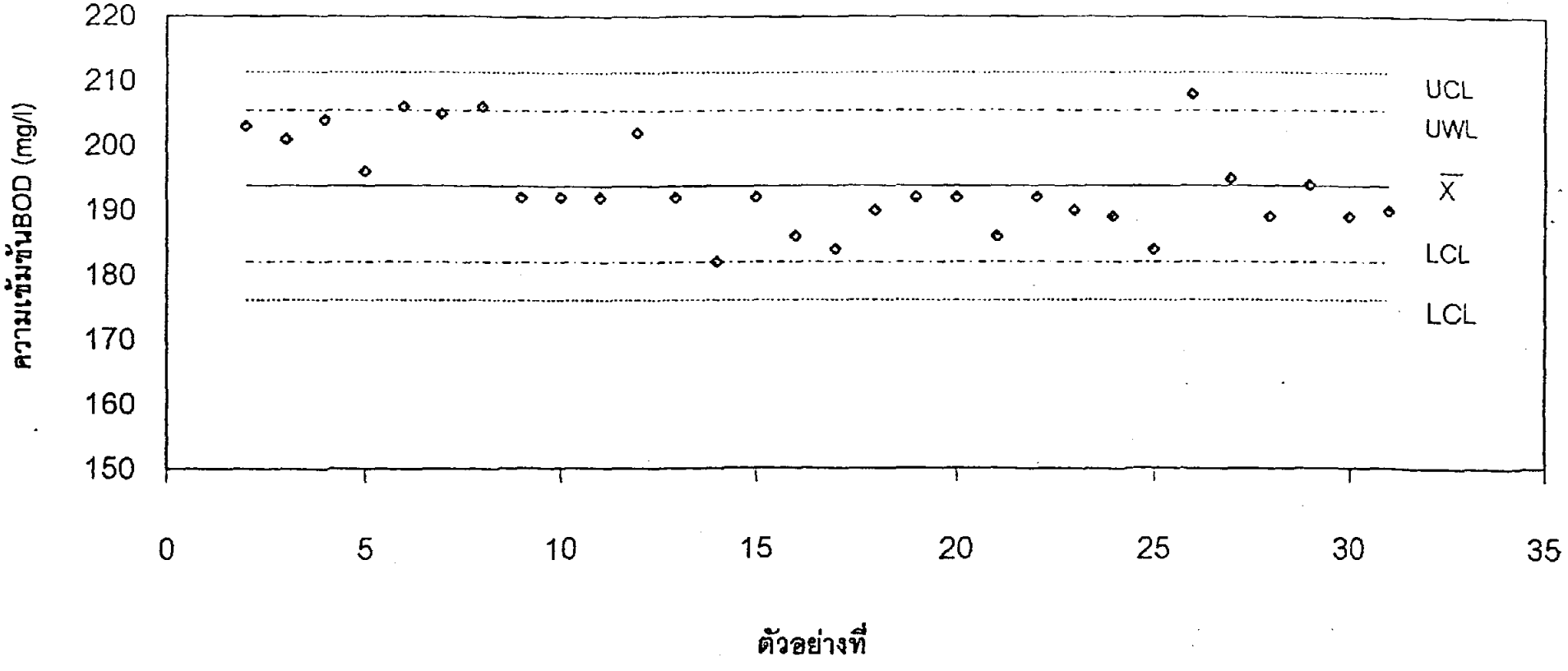
david34.1

ภาคผนวก 5

แผนภูมิควบคุมสำหรับการวิเคราะห์บีโอดี

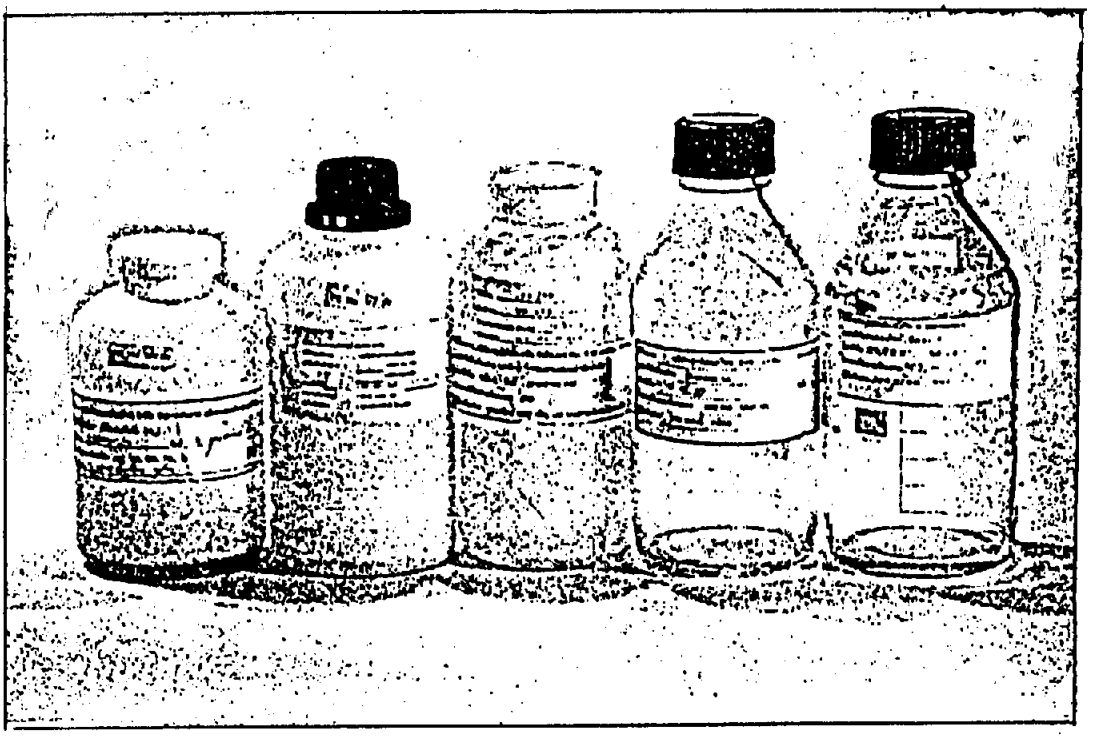
แผนภูมิควบคุมสำหรับการวิเคราะห์บีโอดี

ตามวิธี Membrane electrode



ภาคผนวก 6

- รูปขวดส่งตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง ที่ถูกต้องตามที่กำหนดไว้
- รายละเอียดฉลากสำหรับติดข้างขวดน้ำเสีย/น้ำทิ้ง และฉลากลำดับหมายเลขตัวอย่างของกอง (กฟ.)
- แบบฟอร์มคำร้องการส่งตัวอย่างวิเคราะห์น้ำเสีย/น้ำทิ้ง



ขวดพลาสติกหรือขวดแก้วขนาด 1 ลิตร มีฝาปิด สำหรับบรรจุตัวอย่างน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

ชื่อโรงงาน ..... ประกอบกิจการ .....

แหล่งที่เก็บตัวอย่าง .....

เวลาที่เก็บ ..... วันที่ .....

รายการที่วิเคราะห์ทดสอบ .....

ผู้เก็บตัวอย่าง .....

รายละเอียดฉลากสำหรับติดข้างขวดน้ำเสีย/น้ำทิ้ง

PE. No. ..... **PE. No.** .....

ฉลากลำดับหมายเลขของตัวอย่างของกองฟิสิกส์และวิศวกรรม

คำร้อง

กรมวิทยาศาสตร์บริการ
เลขรับที่.....
วันที่.....เวลา.....น.
หมายเลขปฏิบัติการที่.....

ขอรับบริการให้วิเคราะห์วัตถุตัวอย่างหรือสิ่งอื่น ๆ
ชื่อวัตถุตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์หรือสิ่งอื่น ๆ .....น้ำเสียน้ำทิ้ง
สถานที่เก็บตัวอย่าง
ชื่อโรงงาน.....
แหล่งที่เก็บตัวอย่าง
O ก่อนผ่านระบบกำจัด.....เวลาที่เก็บตัวอย่าง.....วันที่.....
O หลังจากผ่านระบบกำจัด.....เวลาที่เก็บตัวอย่าง.....วันที่.....
O อื่น ๆ.....เวลาที่เก็บตัวอย่าง.....วันที่.....
ชื่อผู้นำส่งตัวอย่าง.....
กรมวิทยาศาสตร์บริการได้รับตัวอย่าง วันที่..... เวลา.....
วัตถุประสงค์ในการนำข้อมูลไปใช้
O เพื่อการควบคุมและเฝ้าระวัง O เพื่อจัดทำรายงานผลกระทบสิ่งแวดล้อม
O เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของระบบ O เพื่อเสนอผลการวิเคราะห์ต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง(โปรดระบุ).....
O อื่น ๆ.....
รายการที่วิเคราะห์ทดสอบ
O BOD O COD O Grease & oil O SS O DS O pH
O อื่น ๆ.....
ชนิดของภาชนะบรรจุ O ขวดพลาสติก O ขวดแก้ว
การเก็บรักษาก่อนนำส่งตัวอย่าง O แช่เย็น O ปรับความเป็นกรด-ด่าง O ใส่สารเคมี O อื่น ๆ .....
• ขอให้ออกรายงานไปที่แผ่น .....
ที่อยู่และโทรศัพท์.....
.....
O ส่งผลทางไปรษณีย์ O มารับผลด้วยตนเอง .....

ผู้นำส่งตัวอย่าง

ภาระ.....
วันที่..... .....

รายงาน สำเนา.....ฉบับ
แปล.....ฉบับ
ค่าธรรมเนียมการตรวจวิเคราะห์ เป็นเงิน.....บาท
ค่าแปล.....ฉบับ เป็นเงิน.....บาท
รวมเป็นเงิน.....บาท
ฝ่ายการคลังได้รับเงินค่าธรรมเนียม เป็นเงิน.....บาท ไว้แล้ว
ใบเสร็จรับเงินเล่มที่ .....เล่มที่.....วันที่.....
ลงชื่อผู้ส่งให้วิเคราะห์ :- .....
(.....) .....
ผู้รับเงิน
ได้รับใบเสร็จรับเงินแล้ว
.....
ผู้รับใบเสร็จ

PE.No. .....
ลักษณะตัวอย่าง.....
สภาพตัวอย่าง.....
วันที่.....เวลา.....

ภาคผนวก 7

แบบฟอร์มรายงานการตรวจติดตามคุณภาพ

แบบฟอร์มรายงานการตรวจติดตามคุณภาพ

รายงานการตรวจติดตามคุณภาพ (AUDIT REPORT)

ชื่อกิจกรรม (Activity/aspect audited) :.....

กลุ่มงาน (Section) :...กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม.....เลขที่ (Report No.) :.....

ผู้ตรวจสอบ (Audit Officer) :.....วันที่ (Date) :.....

รายละเอียดกิจกรรม (Details of activities)

เอกสาร (document).....

วิธีการ (methods).....

ขั้นตอนดำเนินการ (procedures).....

การบันทึกผล (records).....

ผลวิเคราะห์ (results).....

ข้อบกพร่อง (Non-compliance(s)), (nil reports required)... Categorys :

....

....

....

ข้อแก้ไขและระยะเวลาดำเนินการ (Corrective action(s) and time scale (and officer responsible for action)).....

.....

.....

.....

การรับทราบผลการตรวจติดตามคุณภาพ (Noted and agreed on behalf of (section.....)

ลงชื่อ (Signature of representative) :.....

ผู้ดำเนินการแก้ไข (Corrective actions carried out by (name)).....วันที่ (on (date))

....

ผู้ตรวจติดตามคุณภาพ (Confirmed by audit officer (signature)).....วันที่ (on (date))

....

ผู้จัดการคุณภาพได้รับและตรวจสอบแล้ว วันที่ (on (date))

(Received and approved by quality manager)

ลงชื่อ (signature)..... .....

ภาคผนวก 8

รูปขวดที่องค์กร NATA ส่งตัวอย่างน้ำมาให้วิเคราะห์

ขวดที่องค์กร NATA ส่งตัวอย่างน้ำมาให้วิเคราะห์บีโอดี

ภาคผนวก 9

สูตรที่ใช้ในการคำนวณทางสถิติ

สูตรที่ใช้ในการคำนวณทางสถิติ

1. ค่าเฉลี่ย $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$

2. ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน $SD = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$

เมื่อ $\bar{x}$ แทนค่าเฉลี่ย $= \mu$

x แทนข้อมูลของแต่ละจำนวน

n แทนข้อมูลทั้งหมด

$\sum x$ แทนผลรวมข้อมูลทั้งหมด

SD แทนค่าเบี่ยงแบนมาตรฐาน $= \sigma$

3. คะแนนมาตรซี (z-score)

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma}$$

เมื่อ z แทนค่าของคะแนนมาตรฐานซี

x แทนค่าของคะแนนดิบใด ๆ ที่ต้องการแปลงเป็น z

μ แทนตัวกลางเลขคณิตของคะแนนชุด x

σ แทนความเบี่ยงเบนมาตรฐานของคะแนนชุด X

4. F-test

$$F = \frac{V_1}{V_2} = \frac{SD_1}{SD_2}$$ เมื่อ $df_1 = df_2 = n-1$

เมื่อ V_1 แทนค่าของ Variance หรือความแปรปรวนที่มีค่ามาก

V_2 แทนค่าของ Variance หรือความแปรปรวนที่มีค่าน้อย

SD_1 แทน Standard deviation หรือความเบี่ยงเบนมาตรฐานที่มีค่ามาก

SD_2 แทน Standard deviation หรือความเบี่ยงเบนมาตรฐานที่มีค่าน้อย

df แทน degree of freedom

n แทนจำนวนข้อมูล

F คำนวณ น้อยกว่า F ตาราง แสดงว่าวิธีทั้งสอง ไม่มีความแตกต่างกัน

F คำนวณ มากกว่า F ตาราง แสดงว่าวิธีทั้งสอง มีความแตกต่างกัน

Table D Critical values of F

DEGREES OF FREEDOM FOR DENOMINATOR	DEGREES OF FREEDOM FOR NUMERATOR																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞
1	161 4052	200 4999	216 5403	225 5625	230 5764	234 5859	237 5928	239 5981	241 6022	242 6056	243 6082	244 6106	245 6142	246 6169	248 6208	249 6234	250 6258	251 6286	252 6302	253 6323	253 6334	254 6352	254 6361	254 6366
2	18.51 98.49	19.00 99.01	19.16 99.17	19.25 99.25	19.30 99.30	19.33 99.33	19.36 99.34	19.37 99.36	19.38 99.38	19.39 99.40	19.40 99.41	19.41 99.42	19.42 99.43	19.43 99.44	19.44 99.45	19.45 99.46	19.46 99.47	19.47 99.48	19.47 99.48	19.48 99.49	19.49 99.49	19.49 99.49	19.50 99.50	19.50 99.50
3	10.13 34.12	9.55 30.81	9.28 29.46	9.12 28.71	9.01 28.24	8.94 27.91	8.88 27.67	8.84 27.49	8.81 27.34	8.78 27.23	8.76 27.13	8.74 27.05	8.71 26.92	8.69 26.83	8.66 26.69	8.64 26.60	8.62 26.50	8.60 26.41	8.58 26.30	8.57 26.27	8.56 26.23	8.54 26.18	8.54 26.14	8.53 26.12
4	7.71 21.20	6.94 18.00	6.59 16.69	6.39 15.98	6.26 15.52	6.16 15.21	6.09 14.98	6.04 14.80	6.00 14.66	5.96 14.54	5.93 14.45	5.91 14.37	5.87 14.24	5.84 14.15	5.80 14.02	5.77 13.93	5.74 13.83	5.71 13.74	5.70 13.69	5.68 13.61	5.66 13.57	5.65 13.52	5.64 13.48	5.63 13.46
5	6.61 16.26	5.79 13.27	5.41 12.06	5.19 11.39	5.05 10.97	4.95 10.67	4.88 10.45	4.82 10.27	4.78 10.15	4.74 10.05	4.70 9.96	4.68 9.89	4.64 9.77	4.60 9.68	4.56 9.55	4.53 9.47	4.50 9.38	4.46 9.29	4.44 9.24	4.42 9.17	4.40 9.13	4.38 9.07	4.37 9.04	4.36 9.02
6	5.99 13.74	5.14 10.92	4.76 9.78	4.53 9.15	4.39 8.75	4.28 8.47	4.21 8.26	4.15 8.10	4.10 7.98	4.06 7.87	4.03 7.79	4.00 7.72	3.96 7.60	3.92 7.52	3.87 7.39	3.84 7.31	3.81 7.23	3.77 7.14	3.75 7.09	3.72 7.02	3.71 6.99	3.69 6.94	3.68 6.90	3.67 6.88
7	5.59 12.25	4.74 9.55	4.35 8.45	4.12 7.85	3.97 7.46	3.87 7.19	3.79 7.00	3.73 6.84	3.68 6.71	3.63 6.62	3.60 6.54	3.57 6.47	3.52 6.35	3.49 6.27	3.44 6.15	3.41 6.07	3.38 5.98	3.34 5.90	3.32 5.85	3.29 5.78	3.28 5.75	3.25 5.70	3.24 5.67	3.23 5.65
8	5.32 11.26	4.46 8.65	4.07 7.59	3.84 7.01	3.69 6.63	3.58 6.37	3.50 6.19	3.44 6.03	3.39 5.91	3.34 5.82	3.31 5.74	3.28 5.67	3.23 5.56	3.20 5.48	3.15 5.36	3.12 5.28	3.08 5.20	3.05 5.11	3.03 5.06	3.00 5.00	2.98 4.96	2.96 4.91	2.94 4.88	2.93 4.86
9	5.12 10.56	4.26 8.02	3.86 6.99	3.63 6.42	3.48 6.06	3.37 5.80	3.29 5.62	3.23 5.47	3.18 5.35	3.13 5.26	3.10 5.18	3.07 5.11	3.02 5.00	2.98 4.92	2.93 4.80	2.90 4.73	2.86 4.64	2.82 4.56	2.80 4.51	2.77 4.45	2.76 4.41	2.73 4.36	2.72 4.33	2.71 4.31
10	4.96 10.04	4.10 7.56	3.71 6.55	3.48 5.99	3.33 5.64	3.22 5.39	3.14 5.21	3.07 5.06	3.02 4.95	2.97 4.85	2.94 4.78	2.91 4.71	2.86 4.60	2.82 4.52	2.77 4.41	2.74 4.33	2.70 4.25	2.67 4.17	2.64 4.12	2.61 4.05	2.59 4.01	2.56 3.96	2.55 3.93	2.54 3.91
11	4.84 9.65	3.98 7.20	3.59 6.22	3.36 5.67	3.20 5.32	3.09 5.07	3.01 4.88	2.95 4.74	2.90 4.63	2.86 4.54	2.82 4.46	2.79 4.40	2.74 4.29	2.70 4.21	2.65 4.10	2.61 4.02	2.57 3.94	2.53 3.86	2.50 3.80	2.47 3.74	2.45 3.70	2.42 3.66	2.41 3.62	2.40 3.60
12	4.75 9.33	3.88 6.93	3.49 5.95	3.26 5.41	3.11 5.06	3.00 4.82	2.92 4.65	2.85 4.50	2.80 4.39	2.76 4.30	2.72 4.22	2.69 4.16	2.64 4.05	2.60 3.98	2.54 3.86	2.50 3.78	2.46 3.70	2.42 3.61	2.40 3.56	2.36 3.49	2.35 3.46	2.32 3.41	2.31 3.38	2.30 3.36
13	4.67 9.07	3.80 6.70	3.41 5.74	3.18 5.20	3.02 4.86	2.92 4.62	2.84 4.44	2.77 4.30	2.72 4.19	2.67 4.10	2.63 4.02	2.60 3.96	2.55 3.85	2.51 3.78	2.46 3.67	2.42 3.59	2.38 3.51	2.34 3.42	2.32 3.37	2.28 3.30	2.26 3.27	2.24 3.21	2.22 3.18	2.21 3.16
14	4.60 8.86	3.74 6.51	3.34 5.56	3.11 5.03	2.96 4.69	2.85 4.46	2.77 4.28	2.70 4.14	2.65 4.03	2.60 3.94	2.56 3.86	2.53 3.80	2.48 3.70	2.44 3.62	2.39 3.51	2.35 3.43	2.31 3.34	2.27 3.26	2.24 3.21	2.21 3.14	2.19 3.11	2.16 3.06	2.14 3.02	2.13 3.00
15	4.54 8.68	3.68 6.36	3.29 5.42	3.06 4.89	2.90 4.56	2.79 4.32	2.70 4.14	2.64 4.00	2.59 3.89	2.55 3.80	2.51 3.73	2.48 3.67	2.43 3.56	2.39 3.48	2.33 3.36	2.29 3.29	2.25 3.20	2.21 3.12	2.18 3.07	2.15 3.00	2.12 2.97	2.10 2.92	2.08 2.89	2.07 2.87

Table D *(continued)*

DEGREES OF FREEDOM FOR DENOMINATOR	DEGREES OF FREEDOM FOR NUMERATOR																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞
16	4.49 8.53	3.63 6.23	3.24 5.29	3.01 4.77	2.85 4.44	2.74 4.20	2.66 4.03	2.59 3.89	2.54 3.78	2.49 3.69	2.45 3.61	2.42 3.55	2.37 3.45	2.33 3.37	2.28 3.25	2.24 3.18	2.20 3.10	2.16 3.01	2.13 2.96	2.09 2.89	2.07 2.86	2.04 2.80	2.02 2.77	2.01 2.75
17	4.45 8.40	3.59 6.11	3.20 5.18	2.96 4.67	2.81 4.34	2.70 4.10	2.62 3.93	2.55 3.79	2.50 3.68	2.45 3.59	2.41 3.52	2.38 3.45	2.33 3.35	2.29 3.27	2.23 3.16	2.19 3.08	2.15 3.00	2.11 2.92	2.08 2.86	2.04 2.79	2.02 2.76	1.99 2.70	1.97 2.67	1.96 2.65
18	4.41 8.28	3.55 6.01	3.16 5.09	2.93 4.58	2.77 4.25	2.66 4.01	2.58 3.85	2.51 3.71	2.46 3.60	2.41 3.51	2.37 3.44	2.34 3.37	2.29 3.27	2.25 3.19	2.19 3.07	2.15 3.00	2.11 2.91	2.07 2.83	2.04 2.78	2.00 2.71	1.98 2.68	1.95 2.62	1.93 2.59	1.92 2.57
19	4.38 8.18	3.52 5.93	3.13 5.01	2.90 4.50	2.74 4.17	2.63 3.94	2.55 3.77	2.48 3.63	2.43 3.52	2.38 3.43	2.34 3.36	2.31 3.30	2.26 3.19	2.21 3.12	2.15 3.00	2.11 2.92	2.07 2.84	2.02 2.76	2.00 2.70	1.96 2.63	1.94 2.60	1.91 2.54	1.90 2.51	1.88 2.49
20	4.35 8.10	3.49 5.85	3.10 4.94	2.87 4.43	2.71 4.10	2.60 3.87	2.52 3.71	2.45 3.56	2.40 3.45	2.35 3.37	2.31 3.30	2.28 3.23	2.23 3.13	2.18 3.05	2.12 2.94	2.08 2.86	2.04 2.77	1.99 2.69	1.96 2.63	1.92 2.56	1.90 2.53	1.87 2.47	1.85 2.44	1.84 2.42
21	4.32 8.02	3.47 5.78	3.07 4.87	2.84 4.37	2.68 4.04	2.57 3.81	2.49 3.65	2.42 3.51	2.37 3.40	2.32 3.31	2.28 3.24	2.25 3.17	2.20 3.07	2.15 2.99	2.09 2.88	2.05 2.80	2.00 2.72	1.96 2.63	1.93 2.58	1.80 2.51	1.87 2.47	1.84 2.42	1.82 2.38	1.81 2.36
22	4.30 7.94	3.44 5.72	3.05 4.82	2.82 4.31	2.66 3.99	2.55 3.76	2.47 3.59	2.40 3.45	2.35 3.35	2.30 3.26	2.26 3.18	2.23 3.12	2.18 3.02	2.13 2.94	2.07 2.83	2.03 2.75	1.98 2.67	1.93 2.58	1.91 2.53	1.87 2.46	1.84 2.42	1.81 2.37	1.80 2.33	1.78 2.31
23	4.28 7.88	3.42 5.66	3.03 4.76	2.80 4.26	2.64 3.94	2.53 3.71	2.45 3.54	2.38 3.41	2.32 3.30	2.28 3.21	2.24 3.14	2.20 3.07	2.14 2.97	2.10 2.89	2.04 2.78	2.00 2.70	1.96 2.62	1.91 2.53	1.88 2.48	1.84 2.41	1.82 2.37	1.79 2.32	1.77 2.28	1.76 2.26
24	4.26 7.82	3.40 5.61	3.01 4.72	2.78 4.22	2.62 3.90	2.51 3.67	2.43 3.50	2.36 3.36	2.30 3.25	2.26 3.17	2.22 3.09	2.18 3.03	2.13 2.93	2.09 2.85	2.02 2.74	1.98 2.66	1.94 2.58	1.89 2.49	1.86 2.44	1.82 2.36	1.80 2.33	1.76 2.27	1.74 2.23	1.73 2.21
25	4.24 7.77	3.38 5.57	2.99 4.68	2.76 4.18	2.60 3.86	2.49 3.63	2.41 3.46	2.34 3.32	2.28 3.21	2.24 3.13	2.20 3.05	2.16 2.99	2.11 2.89	2.06 2.81	2.00 2.70	1.96 2.62	1.92 2.54	1.87 2.45	1.84 2.40	1.80 2.32	1.77 2.29	1.74 2.23	1.72 2.19	1.71 2.17
26	4.22 7.72	3.37 5.53	2.89 4.64	2.74 4.14	2.59 3.82	2.47 3.59	2.39 3.42	2.32 3.29	2.27 3.17	2.22 3.09	2.18 3.02	2.15 2.96	2.10 2.86	2.05 2.77	1.99 2.66	1.95 2.58	1.90 2.50	1.85 2.41	1.82 2.36	1.78 2.28	1.76 2.25	1.72 2.19	1.70 2.15	1.69 2.13
27	4.21 7.68	3.35 5.49	2.96 4.60	2.73 4.11	2.57 3.79	2.46 3.56	2.37 3.39	2.30 3.26	2.25 3.14	2.20 3.06	2.16 2.98	2.13 2.93	2.08 2.83	2.03 2.74	1.97 2.63	1.93 2.55	1.88 2.47	1.84 2.38	1.80 2.33	1.76 2.25	1.74 2.21	1.71 2.16	1.68 2.12	1.67 2.10
28	4.20 7.64	3.34 5.45	2.95 4.57	2.71 4.07	2.56 3.76	2.44 3.53	2.36 3.36	2.29 3.23	3.24 3.11	2.19 3.03	2.15 2.95	2.12 2.90	2.06 2.80	2.02 2.71	1.96 2.60	1.91 2.52	1.87 2.44	1.81 2.35	1.78 2.30	1.75 2.22	1.72 2.18	1.69 2.13	1.67 2.09	1.65 2.06
29	4.18 7.60	3.33 5.52	2.93 4.54	2.70 4.04	2.54 3.73	2.43 3.50	2.35 3.32	2.28 3.20	2.22 3.08	2.18 3.00	2.14 2.92	2.10 2.87	2.05 2.77	2.00 2.68	1.94 2.57	1.90 2.49	1.85 2.41	1.80 2.32	1.77 2.27	1.73 2.19	1.71 2.15	1.68 2.10	1.65 2.06	1.64 2.03
30	4.17 7.56	3.32 5.39	2.92 4.51	2.69 4.02	2.53 3.70	2.42 3.47	2.34 3.30	2.27 3.17	2.21 3.06	2.16 2.98	2.12 2.90	2.09 2.84	2.04 2.74	1.99 2.66	1.93 2.55	1.89 2.47	1.84 2.38	1.79 2.29	1.76 2.24	1.72 2.16	1.69 2.13	1.66 2.07	1.64 2.03	1.62 2.01