



การพัฒนานวัตกรรม เรื่อง การพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

สำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ 16 (สงขลา)

หลักการและเหตุผล

การทดสอบซีโอดี (Chemical Oxygen Demand ; COD) เป็นการวัดปริมาณออกซิเจนที่ใช้ไปเพื่อกระบวนการออกซิเดชันของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้ในน้ำเสีย จากแหล่งกำเนิดมลพิษประเภทต่างๆ ที่จะต้องถูกควบคุมการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะหรือออกสู่สิ่งแวดล้อมตามที่กฎหมายที่เกี่ยวข้องกับมลพิษทางน้ำกำหนด

ส่วนห้องปฏิบัติการวิเคราะห์สิ่งแวดล้อม สำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ 16 (สงขลา) ทดสอบซีโอดีในน้ำเสียจากแหล่งกำเนิดมลพิษโดยใช้วิธีการมาตรฐานสำหรับการทดสอบน้ำและน้ำเสีย (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) ที่ American Public Health Association, American Water Work Association และ Water Environment Federation ของสหรัฐอเมริกา ร่วมกันกำหนดไว้ และเป็นไปตามที่กฎหมายด้านมลพิษทางน้ำกำหนดไว้เช่นเดียวกัน โดยใช้วิธี 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) C. Closed Reflux, Titrimetric Method โดยใช้ปฏิกิริยาไดโครเมต (Dichromate Reflux) ซึ่งนิยมใช้กันมากเพราะ ให้ผลที่น่าเชื่อถือและแม่นยำ ใช้ได้กับตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิด

วิธีการทดสอบดังกล่าวก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีคุณลักษณะเป็นกรดเข้มข้นและมีองค์ประกอบของโลหะหนักเป็นพิษ ได้แก่ โครเมียมและปรอท ในปริมาณมาก อีกทั้งยังมีโลหะหนักอื่นๆ ผสมอยู่ด้วย ได้แก่ เหล็ก และเงิน ซึ่งในการทดสอบซีโอดีในน้ำเสียหนึ่งตัวอย่าง จะก่อให้เกิดน้ำเสียภายในห้องปฏิบัติการประมาณ 30 มิลลิลิตร ในปีงบประมาณ พ.ศ.2565 มีน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากการทดสอบซีโอดีประมาณ 6,000 มิลลิลิตร หรือ 6 ลิตร ซึ่งมีความยุ่งยากในการบำบัด ต้องว่าจ้างหน่วยงานที่ได้รับอนุญาตนำไปกำจัด และค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง

การพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน (Small Scale Chemistry) เป็นการทดสอบที่ใช้สารเคมีในปริมาณน้อยหรือใช้อุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กลงโดยให้ผลการทดสอบเทียบเท่าหรือใกล้เคียงกับการทดสอบในระดับมาตรฐานทั่วไป (Standard Scale) ก่อให้เกิดของเสียหรือน้ำเสียที่มีปริมาณน้อยส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อมค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสีย และน้ำเสียและการซื้อสารเคมีรวมทั้งมีความปลอดภัย

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาสภาพที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน
2. เพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบจากวิธีการทดสอบที่ต่างกันระหว่างวิธีการมาตรฐานและวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ศึกษาสภาพที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน โดยใช้สารละลายมาตรฐานซีโอดี 300 มิลลิกรัมต่อลิตร
 - 1.1 ใช้สถิติการทดสอบ ANOVA เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยผลการทดสอบซีโอดี กรณีลดปริมาตรกรดซัลฟิวริกเรเจนต์
 - 1.2 ใช้สถิติการทดสอบ F-Test และ t-Test เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยผลการทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียจากวิธีมาตรฐานและวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน กรณีลดปริมาตรกรดซัลฟิวริกเรเจนต์และสารละลายมาตรฐานปอแตสเซียมไดโครเมต
2. ประเมินสมรรถนะของวิธีการทดสอบซีโอดีด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน
 - 2.1 การประเมินความแม่นยำ (Accuracy)
 - (1) Trueness หรือ Bias
 - (2) ความเที่ยง (Precision)
 - 2.2 การยืนยันช่วงการทดสอบ (Working Range)
 - 2.3 การประเมินความสามารถในการตรวจวัดที่ปริมาณต่ำๆ
 - (1) จดจำกัณฑ์ของการตรวจพบ หรือ Limit of Detection (LOD)
 - (2) จดจำกัณฑ์ของการวัดเชิงปริมาณหรือ Limit of Quantitative (LOQ)
3. ประเมินค่าความไม่แน่นอนผลการทดสอบ (Uncertainty Measurement) ซีโอดี ด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน
4. จัดทำสรุปผลการพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน



ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจริงอย่างเป็นรูปธรรม

1. ผลการศึกษาสภาพที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน

- 1.1 ผลเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยผลการทดสอบ ซีโอดีโดยใช้สถิติทดสอบ ANOVA พบว่าปริมาตรซัลฟิวริกเรเจนต์ที่เหมาะสมต่อการทดสอบซีโอดีแบบย่อยส่วน เท่ากับ 6 มิลลิลิตร
- 1.2 ผลการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยผลการทดสอบซีโอดี โดยใช้สถิติทดสอบ F-test และ t-Test พบว่าปริมาตรสารละลายปอแตสเซียมไดโครเมตที่เหมาะสมต่อการทดสอบซีโอดีแบบย่อยส่วน เท่ากับ 6 มิลลิลิตร

2. ผลการประเมินสมรรถนะของวิธีการทดสอบซีโอดีแบบย่อยส่วน

- 2.1 ผลการประเมิน Accuracy
 - (1) ผลการ Trueness (Bias) โดยประเมิน %Recovery ในการทดสอบซีโอดีความเข้มข้น 150 และ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่า % recovery 96.25 และ 98.25 ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ 85 - 115%
 - (2) ผลการประเมิน Precision ในการทดสอบซีโอดีความเข้มข้น 150 และ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 7 ซ้ำ มีค่า %RSD 1.82 และ 1.67 ตามลำดับ ไม่เกินเกณฑ์การยอมรับ ซึ่งกำหนดไว้ <2%
- 2.2 ผลการยืนยันช่วงการทดสอบ พบว่าการใช้จำนวนการทดสอบไม่เก็บ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ยังคงมีค่า Accuracy เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ
- 2.3 ผลการประเมินความสามารถในการตรวจวัดที่ปริมาณต่ำ ๆ โดยการทดสอบ Blank ซึ่งไม่มี COD จำนวน 10 ซ้ำ มีผลการประเมินดังนี้
 - (1) Limit of Detection (LOD) หรือขีดจำกัดของการตรวจพบ เท่ากับ 12.27 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นความเข้มข้นต่ำสุดของซีโอดีที่สามารถตรวจวัดได้ แต่ไม่สามารถบอกเป็นปริมาณที่มีความถูกต้อง และเที่ยงตรงในระดับที่ยอมรับได้ เนื่องจากความไม่แน่นอนมีค่าสูง
 - (2) Limit of Quantitation (LOQ) หรือขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ 25.61 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นความเข้มข้นต่ำสุดของซีโอดีที่สามารถตรวจวัดได้ และสามารถรายงานเป็นปริมาณที่มีความแม่นยำและเที่ยงตรงในระดับที่ยอมรับได้

3. ผลการประเมินค่าความไม่แน่นอน(Uncertainty Measurement)

ผลการทดสอบซีโอดี ด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน โดยทดสอบตัวอย่างมาตรฐานซีโอดีความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 3 ซ้ำ มีค่าเฉลี่ยผลการวัดเท่ากับ 48.33 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าความไม่แน่นอนของการวัดเท่ากับ ± 4.23 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

4. สรุปผลการพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน

- 4.1 สภาพที่เหมาะสมในการทดสอบซีโอดี ในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ใช้ซัลฟิวริกเรเจนต์ ปริมาตร 6 มิลลิลิตร และสารละลายปอแตสเซียมไดโครเมตมากเกินพอ ปริมาตร 6 มิลลิลิตร ซึ่งให้ผลการทดสอบตัวอย่าง COD ความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่แตกต่างจากวิธีมาตรฐาน
 - 4.2 การทดสอบ COD ด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ลดปริมาณของเสียจากการทดสอบ COD ประมาณ 8 มิลลิตรต่อตัวอย่าง
 - 4.3 ผลการประเมินสมรรถนะการทดสอบ COD ด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ช่วงการใช้งาน การทดสอบความเข้มข้น COD ไม่เกิน 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนี้
 - (1) มีความแม่นยำ (Accuracy) เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ
 - (2) ขีดจำกัดของการตรวจพบ เท่ากับ 12.27 มิลลิกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ 25.61 มิลลิกรัมต่อลิตร
- หมายเหตุ** เนื่องจากอยู่ในระหว่างจัดซื้อวัสดุอ้างอิงรับรอง COD จึงใช้สารมาตรฐาน COD ในการทดสอบด้วยวิธีการแบบย่อยส่วน ทำให้ผลการทดสอบไม่สามารถสอบกลับได้ทางมาตรวิทยาไปยังหน่วยการวัดสากล (SI Unit) ได้ และไม่สามารถยืนยันผลการทดสอบ COD ว่ามีความถูกต้องและแม่นยำ

การจัดทำข้อเสนอการพัฒนานวัตกรรม
กรณีที่ ๑

สรุปผลการประเมินด้านการพัฒนาประสิทธิภาพในการปฏิบัติงานและพัฒนานวัตกรรม
ของสำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ ๑๖ (สงขลา)
ประจำปีงบประมาณ ๒๕๖๖

ชื่อเรื่อง การพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อส่วน

๑. หลักการและเหตุผล

สำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ ๑๖ (สงขลา) โดยส่วนห้องปฏิบัติการวิเคราะห์สิ่งแวดล้อม มีหน้าที่ทดสอบตัวอย่างน้ำ ทั้งด้านกายภาพ ด้านเคมี และด้านชีวภาพ ให้แก่ส่วนงานภายใน เพื่อสนับสนุนการปฏิบัติงานด้านการจัดการสิ่งแวดล้อม โดยนำผลการทดสอบไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น การเฝ้าระวังคุณภาพน้ำ การบังคับใช้กฎหมาย การวางแผนการจัดการมลพิษและสิ่งแวดล้อม และการแก้ไขปัญหาข้อร้องเรียน เป็นต้น พร้อมทั้งพัฒนารูปแบบและวิธีการทดสอบตัวอย่างสิ่งแวดล้อมให้ได้มาตรฐานสากลห้องปฏิบัติการ

การทดสอบซีโอดี (Chemical Oxygen Demand ; COD) เป็นการวัดปริมาณออกซิเจนที่ใช้ไปเพื่อกระบวนการออกซิเดชันของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้ในน้ำเสียจากแหล่งกำเนิดมลพิษประเภทต่างๆ ที่จะต้องถูกควบคุมการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะหรือออกสู่สิ่งแวดล้อมตามที่กฎหมายที่เกี่ยวกับมลพิษทางน้ำกำหนด เช่น โรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม การเลี้ยงสุกร และสถานบริการน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น

ส่วนห้องปฏิบัติการวิเคราะห์สิ่งแวดล้อม สำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ ๑๖ (สงขลา) ทดสอบซีโอดีในน้ำเสียจากแหล่งกำเนิดมลพิษโดยใช้วิธีการมาตรฐานสำหรับการทดสอบน้ำและน้ำเสีย (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) ที่ American Public Health Association, American

Water Work Association และ Water Environment Federation ของสหรัฐอเมริกา ร่วมกันกำหนดไว้ และเป็นไปตามที่กฎหมายด้านมลพิษทางน้ำกำหนดไว้เช่นเดียวกัน โดยใช้วิธี 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) C. Closed Reflux, Titrimetric Method โดยใช้โปตัสเซียมไดโครเมต (Dichromate Reflux) ซึ่งนิยมใช้กันมาก เพราะให้ผลที่น่าเชื่อถือและแน่นอน ใช้ได้กับตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิด

วิธีการทดสอบดังกล่าวก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีคุณลักษณะเป็นกรดเข้มข้นและมีองค์ประกอบของโลหะหนักเป็นพิษ ได้แก่ โครเมียมและปรอท ในปริมาณมาก อีกทั้งยังมีโลหะหนักอื่นๆ ผสมอยู่ด้วย ได้แก่ เหล็ก และเงิน ซึ่งในการทดสอบซีโอดีในน้ำเสียหนึ่งตัวอย่าง จะก่อให้เกิดน้ำเสียภายในห้องปฏิบัติการประมาณ ๓๐ มิลลิลิตร ในปีงบประมาณ พ.ศ.๒๕๖๕ มีน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากการทดสอบซีโอดีประมาณ ๖,๐๐๐ มิลลิลิตร หรือ ๖ ลิตร ซึ่งมีความยุ่งยากในการบำบัด ต้องว่าจ้างหน่วยงานที่ได้รับอนุญาตนำไปกำจัด และมีความใช้จ่ายค่อนข้างสูง

การพัฒนาวิธีทดสอบซีโอดีด้วยวิธีการเคมีแบบย่อส่วน (Small Scale Chemistry) เป็นการทดสอบที่ใช้สารเคมีในปริมาณน้อยหรือใช้อุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กลง โดยให้ผลการทดสอบเทียบเท่าหรือใกล้เคียงกับการทดสอบในระดับมาตรฐานทั่วไป (Standard Scale) ก่อให้เกิดของเสียหรือน้ำเสียที่มีปริมาณน้อย ส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อม ลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียและน้ำเสีย และการซื้อสารเคมี รวมทั้งมีความปลอดภัยสูง

๒. วัตถุประสงค์

๒.๑ เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีการทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๒.๒ เพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบจากวิธีการทดสอบที่ต่างกันระหว่างวิธีการมาตรฐานและวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๓. ขั้นตอนการดำเนินงาน

๓.๑ ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีการทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน

๓.๒ ทดสอบตัวอย่างน้ำเสีย ตัวอย่างควบคุม การทดสอบซ้ำ และการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรองโดยวิธีการมาตรฐานและวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๓.๓ ประเมินผลการทดสอบโดยใช้สถิติสำหรับงานวิเคราะห์ทดสอบ เปรียบเทียบผลการทดสอบตัวอย่างเดียวกันที่ได้จากวิธีที่แตกต่างกัน ๒ วิธี หรือผู้ทดสอบ ๒ คน

(๑) การทดสอบแบบเอฟ (F-test) เปรียบเทียบการกระจายของผลการทดสอบ

(๒) การทดสอบแบบที (T-test) การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบกับค่าอ้างอิง และการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบจากวิธีการทดสอบที่แตกต่างกัน

๓.๔ ประเมินสมรรถนะของวิธีการทดสอบซีไอดีโดยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

(๑) การประเมิน Accuracy

- Truness (Bias)

- Precision

(๒) การยืนยันช่วงการทดสอบ (Working Range)

(๓) การประเมินความสามารถในการตรวจวัดที่ปริมาณต่ำๆ

- Limit of Detection (LOD)

- Limit of Quantitative (LOQ)

๓.๕ การประเมินค่าความไม่แน่นอนผลการทดสอบ (Uncertainty Measurment) ซีไอดี โดยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๓.๖ จัดทำสรุปผลการพัฒนาวิธีการทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๔. ผลลัพธ์ที่คาดหวัง

๔.๑ ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียโดยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วนและวิธีการมาตรฐานไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

๔.๒ ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบวัสดุอ้างอิงรับรองซีไอดีกับค่าอ้างอิงโดยใช้วิธีการเคมีแบบย่อยส่วนไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

๔.๓ การทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วนมีสมรรถนะของวิธีทดสอบทางเคมีเหมาะสมในการประยุกต์ใช้

๕. ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจริงอย่างเป็นรูปธรรม

การทดสอบ COD ใช้วิธีมาตรฐาน part ๕๒๒๐ C. ของหนังสือ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ซึ่งเหมาะสมต่อการค่า COD ระหว่าง ๒๕-๙๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร และจากข้อมูลผลการทดสอบ COD ของห้องปฏิบัติการสำนักงานสิ่งแวดล้อมและควบคุมมลพิษที่ ๑๖ (สงขลา) ย้อนหลัง ๓ ปีงบประมาณ (พ.ศ. ๒๕๖๓ – ๒๕๖๕) มีค่าเฉลี่ยผลการทดสอบ COD เท่ากับ ๓๐๐.๘๘ มิลลิกรัมต่อลิตร และฐานนิยมเท่ากับ ๒๗๒ มิลลิกรัมต่อลิตร จึงทำการย่อยส่วนวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับค่าความเข้มข้น COD ในตัวอย่าง ประมาณ ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร

หลักการวิธีการทดสอบ COD จะใช้ตัวอย่างน้ำปริมาตร ๑๐ มิลลิตร ผสมกับสารละลายมาตรฐานโพตัสเซียมไดโครเมตมากเกินพอ ปริมาตร ๖ มิลลิตร ซึ่งมี HgSO_4 เป็นส่วนผสมร่วม ทำหน้าที่กำจัด Cl ที่ส่งผลให้ค่าการวิเคราะห์ COD สูงขึ้น และซัลฟิวริกเอเจนต์ ปริมาตร ๑๔ มิลลิตร ซึ่งมี AgSO_4 เป็นส่วนผสม ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ ๑๕๐ องศาเซลเซียสเป็นเวลา ๒ ชั่วโมง และไตเตรตด้วยสารละลาย

มาตรฐานเฟอร์สแอมโมเนียมซัลเฟต ทำให้ทราบปริมาณโปตัสเซียมไดโครเมตที่เหลือ และนำปริมาณไดโครเมตที่ถูกใช้ไปมาคำนวณปริมาณ COD ในตัวอย่างน้ำ

๕.๑ ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีทดสอบซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อส่วน กรณีลดปริมาตรซัลฟิวริกเอเจนต์ที่ใช้ให้มีปริมาตร ๖, ๘ และ ๑๐ มิลลิลิตร

๕.๒ ทดสอบสารละลายมาตรฐานสำหรับควบคุมคุณภาพผลการทดสอบ ซึ่งมีความเข้มข้น COD ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทดสอบตัวอย่างที่เติมซัลฟิวริกเอเจนต์ปริมาตร ๖, ๘, ๑๐ และ ๑๔ มิลลิลิตร อย่างละ ๓ ซ้ำ (อยู่ระหว่างจัดซื้อวัสดุอ้างอิงรับรอง COD)

๕.๓ วิเคราะห์ผลการทดสอบโดยใช้สถิติทดสอบดังนี้

๕.๓.๑ ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (One-way Anova) ทดสอบค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบทั้ง ๔ กลุ่ม โดยมีสมมติฐานการทดสอบ

H_0 : ค่าเฉลี่ยของทุกกลุ่มไม่แตกต่างกัน

H_1 : มีอย่างน้อย ๑ กลุ่มที่แตกต่างกัน

สถิติทดสอบ

$$F = ๑.๔๗$$

$$F_{crit} = F_{0.05, 3, 8} = ๔.๐๗$$

เขตปฏิเสธ $F > F_{crit}$

ซึ่ง $F_{crit} > F$

ดังนั้น ยอมรับสมมติฐาน H_0 และสรุปว่า ผลการทดสอบหาปริมาณ COD จากการใช้ซัลฟิวริกปริมาตร ๖, ๘, ๑๐ และ ๑๔ มิลลิลิตร มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

๕.๓.๒ ผลการทดสอบแบบที (t-test) เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยผลการทดสอบที่ได้การลดปริมาตรซัลฟิวริกเอเจนต์ที่ระดับต่าง ๆ กับค่ามาตรฐาน COD ที่กำหนด โดยมีสมมติฐานการทดสอบ

H_0 : μ_6 หรือ ๘ หรือ ๑๐ ml = ๓๐๐

H_1 : μ_6 หรือ ๘ หรือ ๑๐ ml $\neq$ ๓๐๐

สถิติทดสอบ

$$t_{6\text{ ml}} = -5.85$$

$$t_{8\text{ ml}} = -9.63$$

$$t_{10\text{ ml}} = -9.96$$

$$t_{crit} = t_{0.025, 2} = 4.303$$

เขตปฏิเสธ $t > t_{crit}$

ซึ่ง $t_{crit} > t_{6\text{ ml}}$

$$t_{crit} > t_{8\text{ ml}}$$

$$t_{crit} > t_{10\text{ ml}}$$

ดังนั้น ยอมรับสมมติฐาน H_0 และสรุปว่า ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบหาปริมาณ COD จากการใช้ซัลฟิวริกเอเจนต์ปริมาตร ๖, ๘ และ ๑๐ มิลลิลิตร ไม่แตกต่างกับค่ามาตรฐาน COD ที่กำหนดอย่างมีนัยสำคัญ

ดังนั้น ปริมาตรซัลฟิวริกเอเจนต์ที่เหมาะสมต่อการทดสอบซีไอดีแบบย่อส่วน คือ ๖ มิลลิลิตร

๕.๓.๓ ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการพัฒนาวิธีทดสอบซีไอดี กรณีลดปริมาตรสารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไดโครเมตมากเกินไป ปริมาตร ๖ มิลลิลิตร และ ๕ มิลลิลิตร อย่างละ ๗ ซ้ำ โดยทดสอบสารละลายมาตรฐาน ซึ่งมีความเข้มข้น COD ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร (อยู่ระหว่างสั่งซื้อวัสดุอ้างอิง COD) และประเมินผลการทดสอบโดยใช้สถิติ

(๑) สถิติ F-test โดยมีสมมติฐานการทดสอบ

H_0 : ค่าความแปรปรวนผลการทดสอบไม่แตกต่างกัน

H_1 : ค่าความแปรปรวนผลการทดสอบแตกต่างกัน

สถิติการทดสอบ

$$F = ๔๕.๖๓๕๘๒$$

$$F_{crit} = ๗.๑๔๖๓๘$$

เขตปฏิเสธ $F > F_{crit}$

ซึ่ง $F > F_{crit}$

ดังนั้น ปฏิเสธสมมติฐาน H_0 และสรุปว่า ค่าความแปรปรวนของข้อมูลผลการทดสอบโดยสารละลายโปตัสเซียมไดโครเมตปริมาตร ๖ มิลลิลิตร และ ๕ มิลลิลิตร แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

(๒) สถิติ t-test โดยมีสมมติฐานการทดสอบ โดยใช้เงื่อนไข t-Test Two-sample Assuming Unequal Variances และมีสมมติฐานการทดสอบ

H_0 : ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบไม่แตกต่างกัน

H_1 : ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบแตกต่างกัน

สถิติการทดสอบ

$$t_{\text{stat}} = ๔.๖๑๔๗๓$$

$$t_{\text{crit}} = ๒.๕๗๐๕๘$$

ดังนั้น จึงปฏิเสธสมมติฐาน H_0 และสรุปว่า ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบการใช้สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมโครเมตมากเกินพอ ปริมาตร ๖ มิลลิลิตร และ ๕ มิลลิลิตร แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

(๓) สถิติ t-test เปรียบเทียบผลการทดสอบ จำนวน ๖ ซ้ำ กับค่ามาตรฐาน COD ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระดับความเชื่อมั่น $\alpha = ๐.๕$ และมีสมมติฐานการทดสอบ

H_0 : ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบ = ๓๐๐

H_1 : ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบ $\neq$ ๓๐๐

กรณี ใช้สารละลายโปตัสเซียมไดโครเมต ๕ มิลลิลิตร

สถิติการทดสอบ

$$t_{\text{crit}} = ๒.๕๗๑ \quad s = ๐.๓๒๐$$

$$t_{\text{stat}} = ๑๗.๘๓$$

ซึ่ง $t_{\text{stat}} > t_{\text{crit}}$

ดังนั้น จึงปฏิเสธสมมติฐาน H_0 และสรุปว่า ค่าเฉลี่ยผลการทดสอบการใช้สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมโครเมต มากเกินพอ ปริมาตร ๕ มิลลิลิตร แตกต่างกับค่ามาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

กรณี ใช้สารละลายโปตัสเซียมไดโครเมต ๖ มิลลิลิตร

สถิติการทดสอบ

$$t_{\text{crit}} = ๒.๕๗๑ \quad s = ๒.๑๖๒$$

$$t_{\text{stat}} = -๒.๐๒$$

ซึ่ง $t_{\text{stat}} < t_{\text{crit}}$

ดังนั้น ยอมรับสมมติฐาน H_0 และสรุปว่าค่าเฉลี่ยผลการทดสอบโดยใช้สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมโครเมต มากเกินพอ ปริมาตร ๖ มิลลิลิตร ไม่แตกต่างกับค่ามาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญ

สรุป สภาวะที่เหมาะสมในการทดสอบ COD ในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ใช้ซัลฟิวริกเอเจนต์ ปริมาตร ๖ มิลลิลิตร และสารละลายโปตัสเซียมไดโครเมตมากเกินพอ ปริมาตร ๖ มิลลิลิตร

๕.๔ ผลการประเมินสมรรถนะของวิธีการทดสอบซีโอดีแบบย่อยส่วน (อยู่ระหว่างจัดซื้อวัสดุอ้างอิงรับรอง COD) ดังนี้

๕.๔.๑ ผลการประเมิน Accuracy ดังนี้

(๑) ผลการ Trueness (Bias) โดยประเมิน %Recovery ในการทดสอบ COD ความเข้มข้น ๑๕๐ และ ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่า % recovery ๙๖.๒๕ และ ๙๘.๒๕ ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ (๘๕ – ๑๑๕%)

(๒) ผลการประเมิน Precision ในการทดสอบ COD ความเข้มข้น ๑๕๐ และ ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน ๗ ซ้ำ มีค่า %RSD ๑.๘๒ และ ๑.๖๗ ตามลำดับ ไม่เกินเกณฑ์การยอมรับ ซึ่งกำหนดไว้ $< ๒\%$

๕.๔.๒ ผลการยืนยันช่วงการทดสอบ พบว่าการใช้งานการทดสอบไม่เกิน ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ยังคงมีค่า Accuracy เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ

๕.๔.๓ ผลการประเมินความสามารถในการตรวจวัดที่ปริมาณต่ำ ๆ โดยการทดสอบ Blank ซึ่งไม่มี COD จำนวน ๑๐ ซ้ำ มีผลการประเมินดังนี้

(๑) Limit of Detection (LOD) หรือขีดจำกัดของการตรวจพบ เท่ากับ ๑๒.๒๗ มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นความเข้มข้นต่ำสุดของ COD ที่สามารถตรวจวัดได้ แต่ไม่สามารถบอกเป็นปริมาณที่มีความถูกต้อง และเที่ยงตรงในระดับที่ยอมรับได้ เนื่องจากความไม่แน่นอนมีค่าสูง

(๒) Limit of Quantitation (LOQ) หรือขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ ๒๕.๖๑ มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นความเข้มข้นต่ำสุดของ COD ที่สามารถตรวจวัดได้ และสามารถรายงานเป็นปริมาณที่มีความแม่นยำและเที่ยงตรงในระดับที่ยอมรับได้

๕.๕ ผลการประเมินค่าความไม่แน่นอน (Uncertainty Measurement) ผลการทดสอบ COD โดยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน โดยทดสอบตัวอย่างมาตรฐาน COD ความเข้มข้น ๕๐ มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน ๓ ข้ำ มีค่าเฉลี่ยผลการวัดเท่ากับ ๔๘.๓๓ มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าความไม่แน่นอนของการวัดเท่ากับ ± ๔.๒๓ มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระดับความเชื่อมั่น ๙๕% (อยู่ระหว่างจัดซื้อวัสดุอ้างอิงรับรอง COD)

๕.๖ สรุปผลการพัฒนาวิธีทดสอบซีไอทีในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการเคมีแบบย่อยส่วน

๕.๖.๑ สภาวะที่เหมาะสมในการทดสอบ COD ในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ใช้ซิลฟิวรีรีเอเจนต์ ปริมาตร ๖ มิลลิตร และสารละลายโพตัสเซียมไดโครเมตมากเกินพอ ปริมาตร ๖ มิลลิตร ซึ่งให้ผลการทดสอบตัวอย่าง COD ความเข้มข้น ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่แตกต่างจากวิธีมาตรฐาน

๕.๖.๒ การทดสอบ COD ด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วนลดปริมาณของเสียจากการทดสอบ COD ประมาณ ๖ มิลลิตรต่อตัวอย่าง

๕.๖.๓ ผลการประเมินสมรรถนะการทดสอบ COD ด้วยวิธีการทางเคมีแบบย่อยส่วน ช่วงการใช้งานการทดสอบความเข้มข้น COD ไม่เกิน ๓๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนี้

- มีความแม่นยำ (Accuracy) เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ

- ขีดจำกัดของการตรวจพบ เท่ากับ ๑๒.๒๗ มิลลิกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ ๒๕.๖๑ มิลลิกรัมต่อลิตร

หมายเหตุ เนื่องจากอยู่ในระหว่างจัดซื้อวัสดุอ้างอิงรับรอง COD จึงใช้สารมาตรฐาน COD ในการทดสอบด้วยวิธีการแบบย่อยส่วน ทำให้ผลการทดสอบไม่สามารถสอบกลับได้ทางมาตรวิทยาไปยังหน่วยการวัดสากล (SI

Unit) ได้ และไม่สามารถยืนยันผลการทดสอบ COD ว่ามีความถูกต้องและแม่นยำ

๖. ภาพประกอบ

