

量測不確定度之介紹

張翊庭、郭寶錚

國立中興大學農藝系，台中，台灣

摘要

量測不確定度為描述量測結果變動範圍的一個參數，若定量結果附上其不確定度更能正確解釋其結果。對於分析者來說，量測不確定度的估計便成為一個重要的議題，因為其將整個分析過程中會對結果產生誤差的來源以一個單一的數值來表現。目前有數種估計量測不確定度的方法：一種是計算並結合所有可能影響結果因子的量測不確定度，稱為「bottom-up 策略」；另一種則為「top-down策略」，乃從樣本分析的數據中估算其再現性（reproducibility）當成其量測不確定度。量測不確定度的評估不僅描述量測結果可能的範圍，對於決策結果也有影響。因此進行不確定度評估時，須根據該數據之背景及來源，選擇適當的評估方式，以得到更符合分析結果的量測不確定度，提供給相關利益者做決策時的有用資訊。（生醫2015;8(3):163-166）

關鍵字：量測不確定度（Measurement Uncertainty; MU）、再現性（reproducibility）

前言

在每一項測試或校正的過程中都會進行許多量測，在量測過程中，因為操作人員、量測設備、量測方法與環境等因素的影響，所以每一次重複量測所得到的結果，必然會有變異。由於量測不確定度（Measurement Uncertainty; MU）能合理的用來表示受測量值的離散程度，因此能藉由評

估定量分析的量測不確定度，來判定定量結果的品質。目前量測不確定度的評估方法，國際上主要以國際標準化組織（International Organization for Standardization; ISO）公布的量測不確定度表示指引（Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; GUM）¹進行評估，但因化學量測較物理量測複雜，如樣品的前處理及標準品的製備等步驟，所以國際間也有許多替代的量測不確定度評

通訊作者：郭寶錚 教授

電話：886-4-2284-0777 ext 201

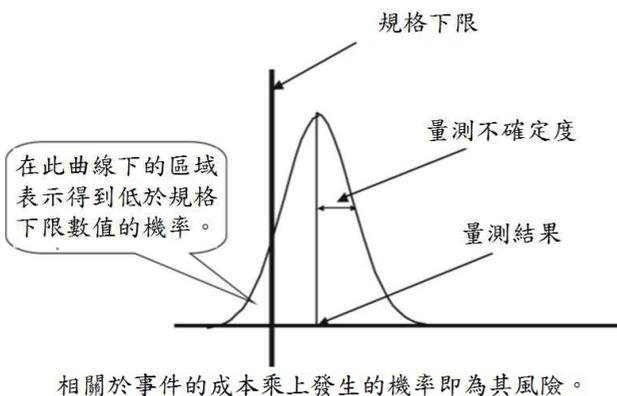
地址：402台中市南區國光路250號

電子郵件：bjkuo@nchu.edu.tw

估方法，以期能節省評估成本及時間。本文將描述量測不確定度的基本概念，並介紹目前常見的兩種主要量測不確定度評估策略。

量測不確定度

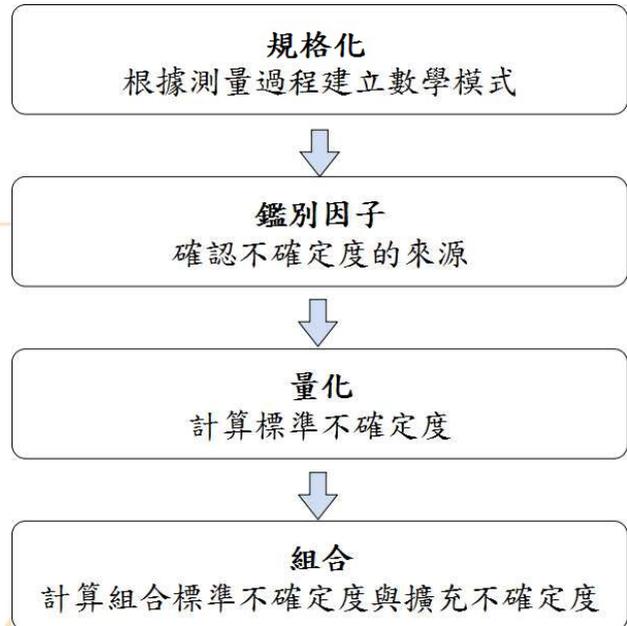
量測不確定度的定義，首見於1984年出現在國際通用計量學基本術語（International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology; VIM）一書中，文中表示：「不確定度為受測真值存在範圍的估計量」。受測真值需通過完善的測量才有可能獲得，實際上由於量測的不完善，所得的受測量值便具有分散性。量測不確定度是一個估計區間，用以表示受測量之值的分散程度，可作為量測結果品質優劣的一種評估。量測不確定度愈小，代表真值可能散佈的範圍也愈小，所給予的量測值與真值差異的期望值同樣也愈小，這也代表量測品質愈好。對於許多產品的量測結果而言，不確定度與測試結果，是基本的說明資訊，在分析上可用來判斷結果的相關風險（圖一）²。



圖一、量測不確定度如何影響決策之示意圖

Bottom-up評估策略

根據ISO GUM之建議，可將量測不確定度評估方法分為下列四個步驟（圖二）^{3,4}：



圖二、根據ISO GUM計算量測不確定度的基本步驟

1. 建立數學模式： $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$

依據檢測分析的方法、操作步驟與數據計算公式等資訊，建立受測量（ Y ）與檢測過程中各種輸入量（ X_i ）間的數學模式。

2. 確認不確定度的來源並進行評估

列出量測不確定度來源，分為A類評估方法（type A evaluation）及B類評估方法（type B evaluation）。A類評估方法是用以一系列觀測值統計分析評估不確定度的方法，可由重複量測分析所得的資料，以一倍標準差為標準不確定度 $u(x_i)$ 。而當執行量測時產生的誤差，即採用B類評估，也就是若無法透過實際重複量測數據求得其標準不確定度，則利用校正報告或假設其機率分布，估算其標準差作為標準不確定度 $u(x_i)$ 。

3. 組合標準不確定度 (combined standard uncertainty)

當輸入量無相關性，則依照式(1)計算組合標準不確定度：

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (1)$$

若輸入量間並非獨立，則依式(2)計算組合標準不確定度：

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (2)$$

其中 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 為靈敏係數 (sensitivity coefficients; c_i)。

4. 擴充不確定度 (expanded uncertainty)

因組合標準不確定度的信賴水準只有68%，若需要更高之信賴水準的不確定度，例如國際通用的95%，則須計算擴充不確定度。依據所需要的信心水準，計算一個涵蓋因子 (coverage factor, k) 乘上組合標準不確定度即可得到擴充不確定度 U (式3)。

$$U = k \times u_c \quad (3)$$

國際上允許測試實驗室在95%的信心水準下，直接引用涵蓋因子 $k=2$ ，但校正實驗室則須依照ISO GUM的建議：以Welch-Satterthwaite方程式(式

4) 求得有效自由度，再經由 t 分配表求得涵蓋因子。

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (4)$$

其中， $u_i(y)$ 為組合不確定度， $u_c(y)$ 為各分量的標準不確定度， v_i 為各個分量的自由度。

Top-down 評估策略

top-down評估策略1995年由分析方法委員會 (Analytical Methods Committee; AMC) 所提出⁵，其想法是認為再現性 (reproducibility) 可將所有可能的量測不確定度來源全部考慮，利用聯合試驗 (collaborative trials) 或能力試驗 (proficiency testing) 的資料，去評估量測不確定度。這個方法將多個實驗室當作一個族群，在此族群中，單一實驗室內所產生的系統誤差及隨機誤差皆可視為族群裡的隨機誤差^{6,7}。對於從樣本在接受、存放再到實驗的進行，再現性標準差 (reproducibility standard deviation; S_R) 可以解釋整個過程。另外也有研究⁸指出可用重複性標準差 (repeatability standard deviation; S_r) 加上實驗室與量測方法的誤差 (method and lab bias; S_L) 估計組合標準不確定度 [$u_c(y)$]，或者直接以再現性標準差 (S_R) 估計組合標準不確定度 (式5)。

$$u_c(y) = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} = S_R \quad (5)$$

下一步只需將式(5)所得知組合標準不確定度乘上2，便可得擴充不確定度 (U)，最終再將受測量加減擴充不確定度 ($y+U$) 描述量測之結果，即可完成top-down方法估計量測不確定度。

然而，用多個實驗室的資料來估算量測不確定度，即使各個參加的實驗室皆通過認證，數據品質仍舊有可能出現短暫失效 (temporary lapses) 的現象，此現象會造成整體量測不確定度的提高。由於數據品質短暫失效無法預測，為了確保不確定度的穩定性，便須對單一實驗室進行內部品質管制⁶。

對於單一實驗室以top-down評估策略估計量測不確定度，可利用個別實驗室內不同時間、不同儀器等重複分析的資料，去計算其中間精密度（intermediate precision）⁹，或者以重複分析資料計算重複分析標準差作為其實驗室內的量測不確定度¹⁰。

結語

量測不確定度所代表的是受測量值分散程度，所以可作為定量結果品質優劣的一種評估方式。bottom-up評估策略可知各不確定度來源的貢獻，所以能協助改善分析方法。但因化學量測較物理量測有更多潛在的不確定度成份，像是樣本前處理的步驟、量測過程需要較多階段、不易找到合適的標準品等，所以較不易使用bottom-up評估策略進行化學定量之量測不確定度評估³。top-down評估策略只能獲得最終的量測不確定度，而無法得知各不確定度來源之貢獻。兩種評估策略各有優劣，參考Lyn *et al.*（2007）的觀點，可以top-down評估策略先進行量測不確定度評估，若所得數值過高，再以bottom-up評估策略找出試驗流程最大的不確定度來源¹¹。

參考文獻

1. ISO. Guide 98-3:2008: uncertainty of measurement-part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). 1995. ISO, Geneva, Switzerland.
2. Priel, M. From GUM to alternative methods for measurement uncertainty evaluation. *Accredit. Qual. Assur.* 2009;14:235-241.
3. Maroto, A., R. Boqueè, J. Riu, F.X. Rius. Evaluating uncertainty in routine analysis. *Trends Anal. Chem.* 1999;18:577-584.
4. 工業技術研究院。量測不確定度評估-理論與實務。新竹市，工業技術研究院。2001。
5. Rodomonte, A.L., A. Montinaro, M. Bartolomei.

Uncertainty evaluation in the chloroquine phosphate potentiometric titration: Application of three different approaches. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006;42:56-63.

6. Analytical Methods Committee. Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst* 1995;120:2303-2308.
7. Meyer, V.R. Measurement uncertainty. *J. Chromatogr. A* 2007;1158:15-24.
8. Magnusson, B., T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (Nordtest Technical Report 537). 2003. Nordtest, Oslo, Norway.
9. Zel J, Gruden K, Cankar K, Stebih D, Blejec A. Calculation of measurement uncertainty in quantitative analysis of genetically modified organisms using intermediate precision-a practical approach. *J. AOAC Int.* 2007;90:582-586.
10. Ambrus, A. Reliability of measurements of pesticide residues in food. *Accredit. Qual. Assur.* 2004;9:288-304.
11. Lyn, J.A., M.H. Ramsey, A.P. Damant, R. Wood. Empirical versus modeling approaches to the estimation of measurement uncertainty caused by primary sampling. *Analyst* 2007;131:1231-1237.