การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบเพื่อประโยชน์ของการประเมินสมรรถนะห้องปฏิบัติการ

โดย ดร.พจมาน ท่าจีน

references

ISO VIM International vocabulary of basic and general terms in metrology (ISO G99)

ISO 10012 Measurement management systems

ISO 17025 General requirement for the competence of testing and calibration laboratories

APLAC TC005 Interpretation and Guidance on the Estimation of Uncertainty of Measurement in Testing

EA-4/16 Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing

HACCP GUM EURACHEM etc.

APPROCH

- Classical Approach
- Uncertainty Approach

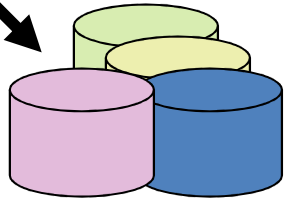
The evolution of the treatment of metrological uncertainty from Classical Approach to an Uncertainty Approach.

“ISO VIM3”

ค่าจริง (True value)

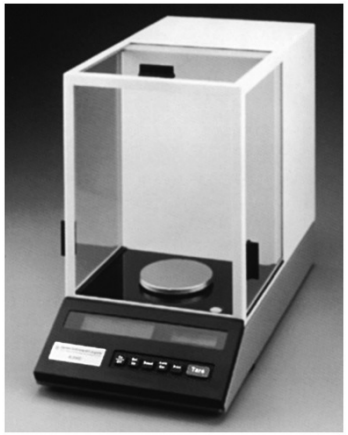
- ค่าจริง (true value) ไม่มีในโลกนี้
- การวัดอะไรในโลกนี้มีความผิดพลาดทั้งสิ้น

± 0.000001 g

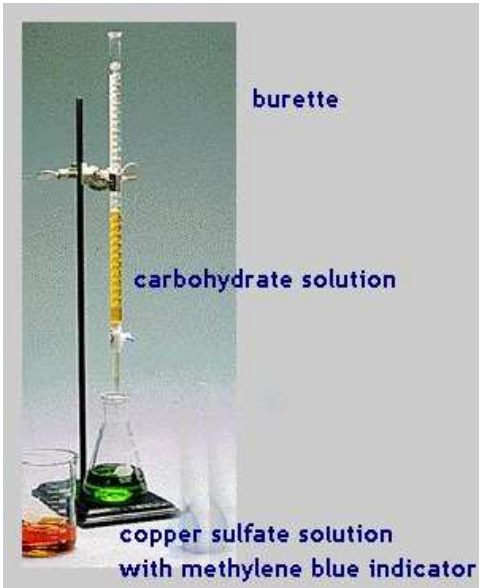


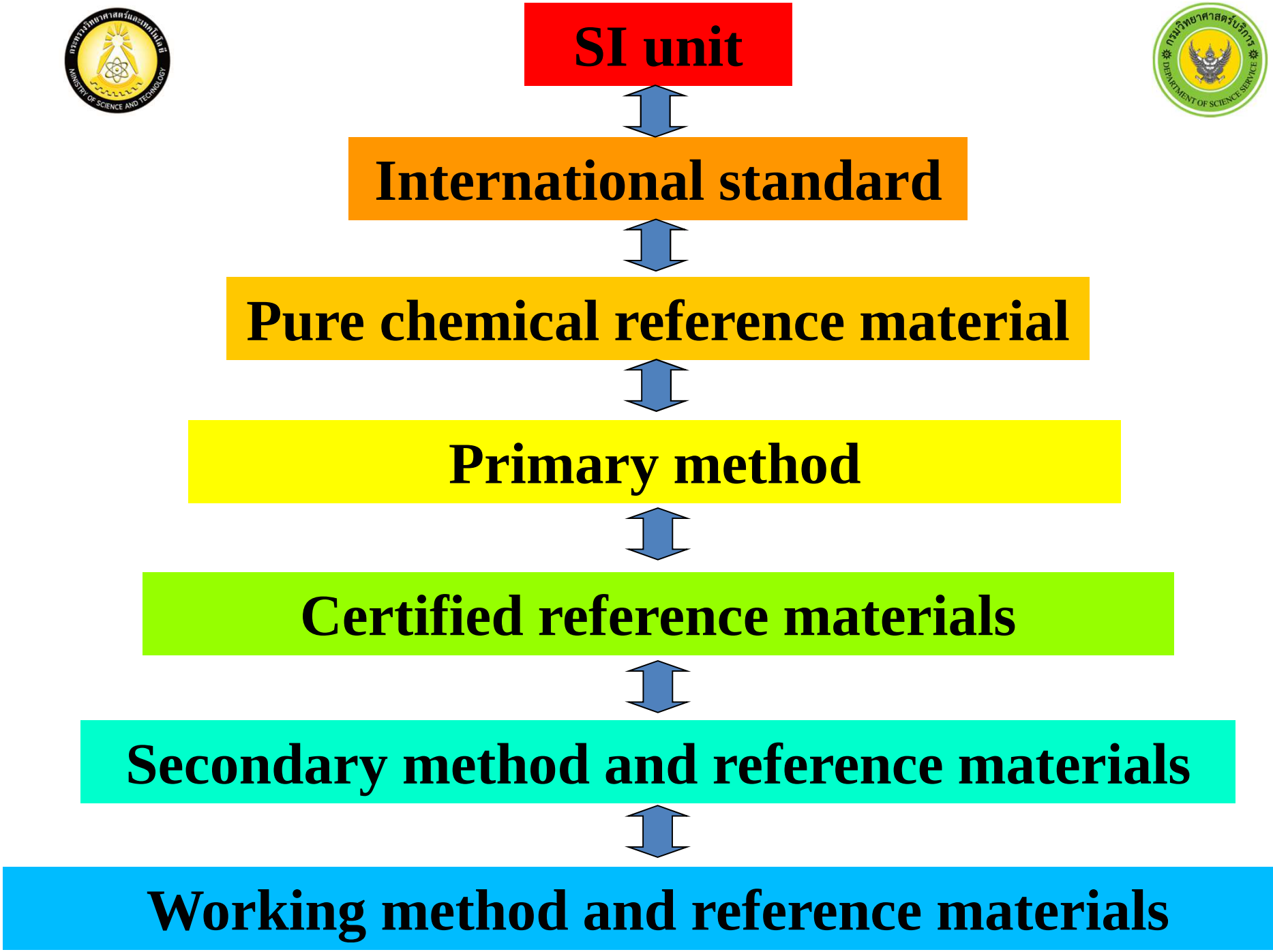
± 0.00001 g

± 0.0001 g

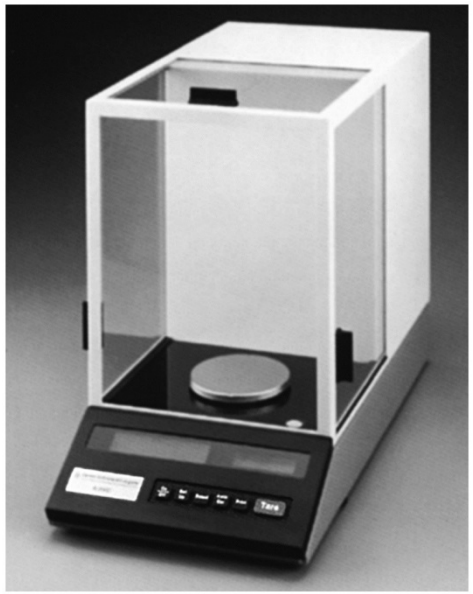


± 0.001 g




SI unit
International standard
Pure chemical reference material
Primary method
Certified reference materials
Secondary method and reference materials
Working method and reference materials

การชั่งน้ำหนักปลากระป๋อง



Net weight: 200 g

เราจะสามารถชั่งได้ถูกต้องหรือไม่ ?

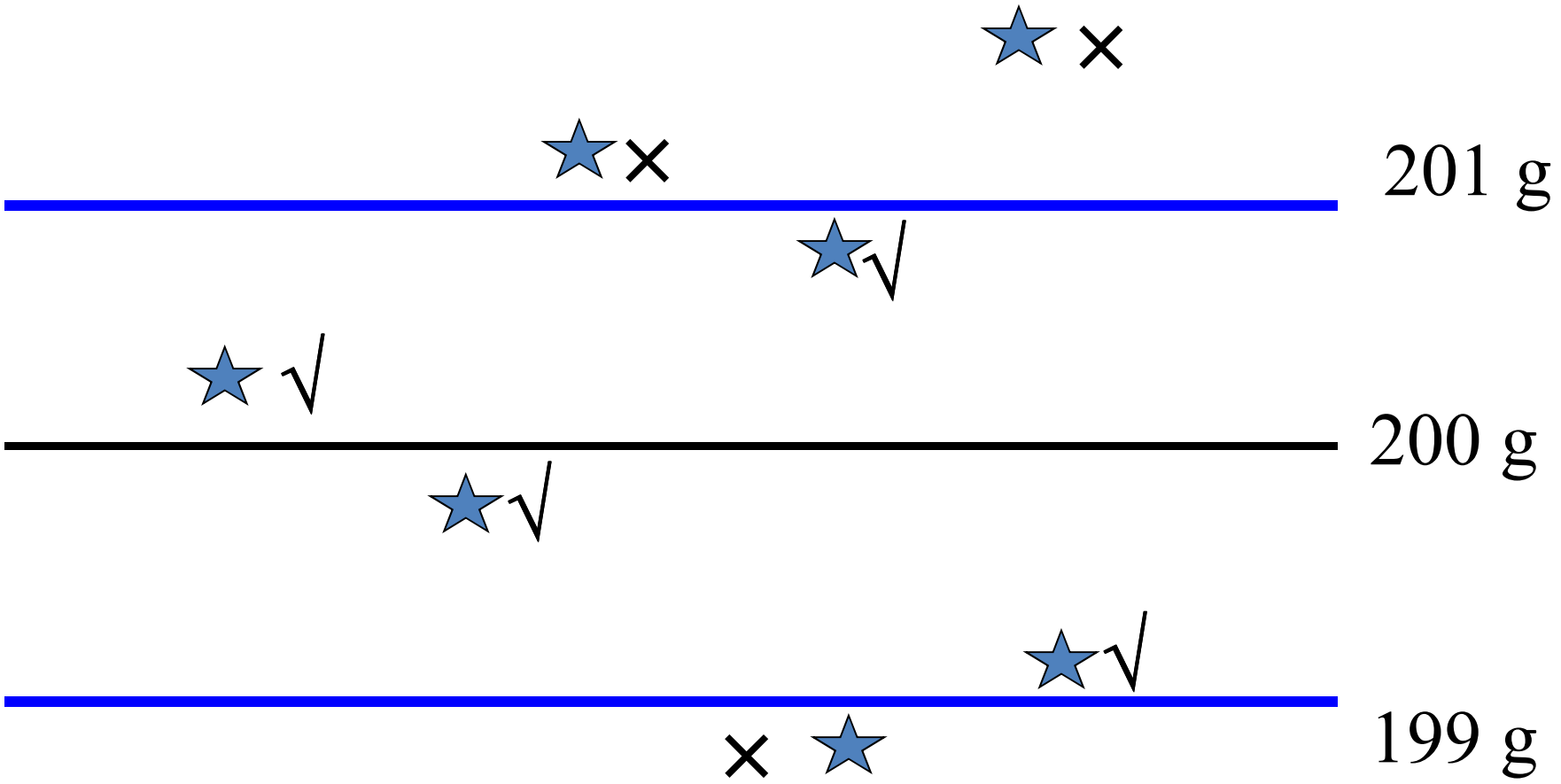
เราจะสามารถวัดตรงทุกครั้งหรือไม่ ?

เราจะชั่งได้เท่ากันทุกกระป๋องหรือไม่ ?

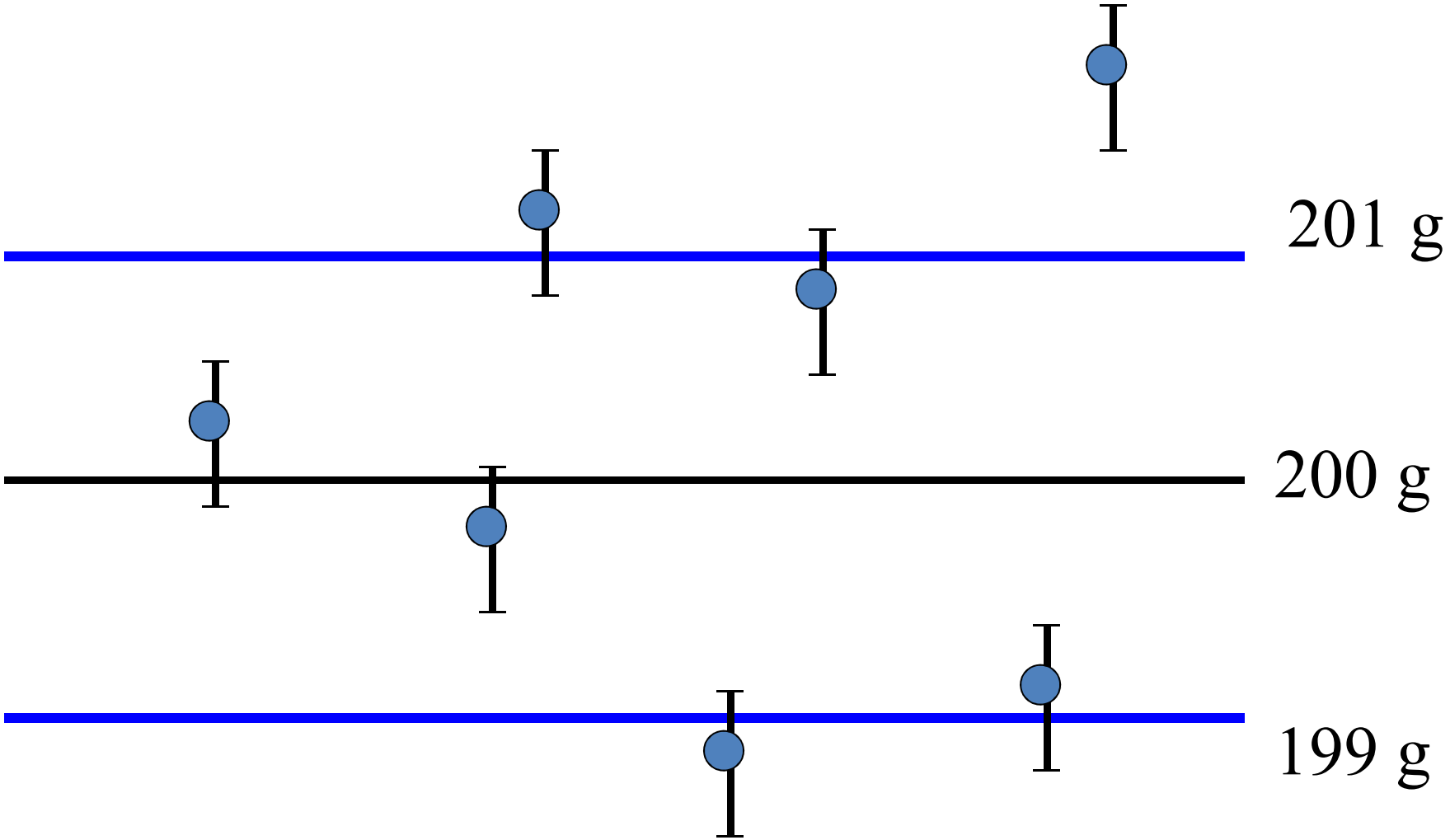
การชั่งน้ำหนักปลากระป๋อง

- คำตอบ ไม่ ไม่ ไม่
- กำหนด product specification
- Net weight: 200 g ± 1 g

ค่าการวัด

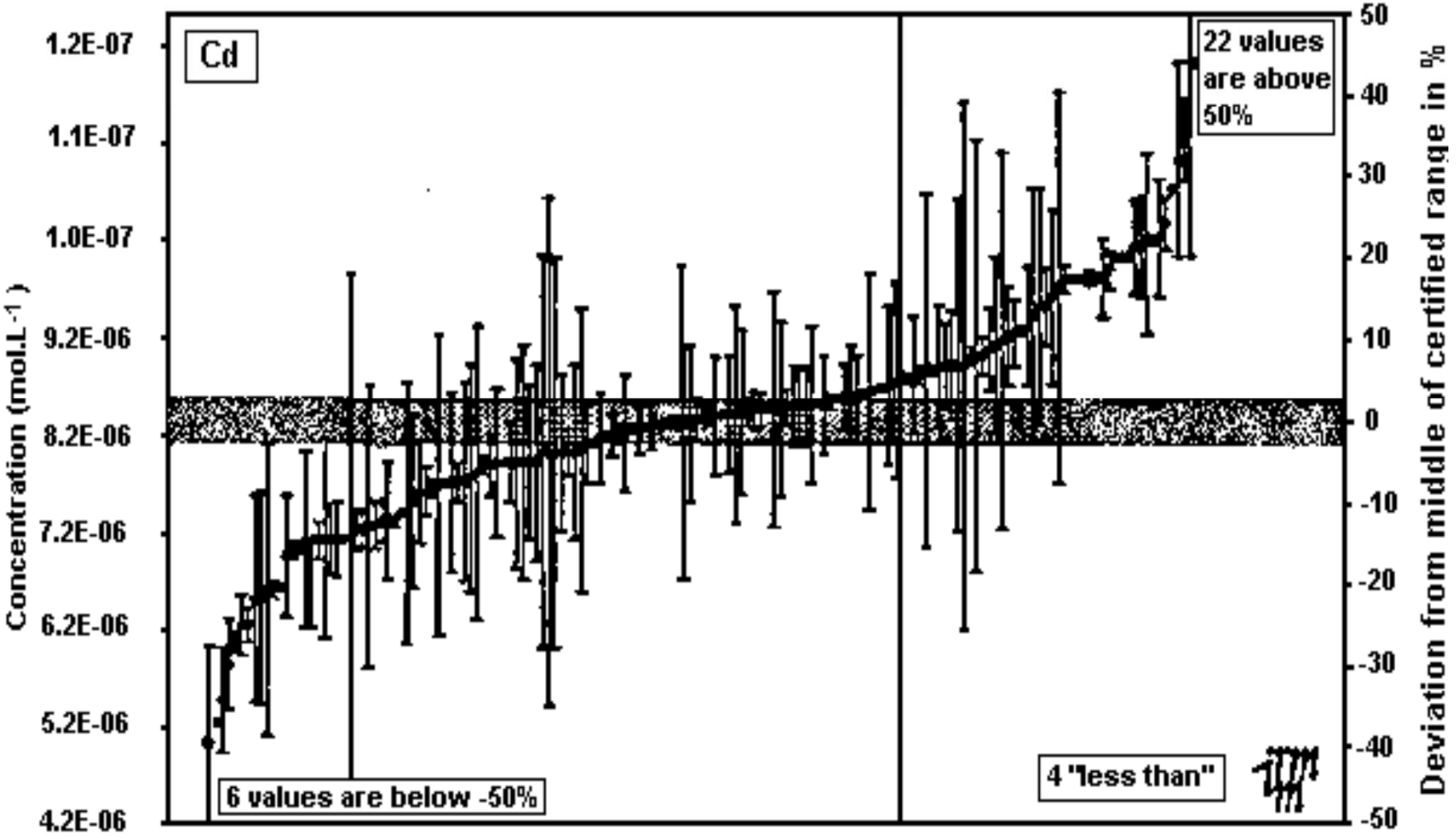


ค่าการวัด และค่าความไม่แน่นอน



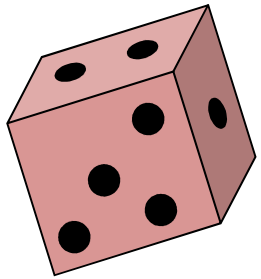
IMEP-9 : Trace Elements in Water III

Certified range (± U = 2u $_e$) : 81.0 - 85.4 nmol.L $^{-1}$



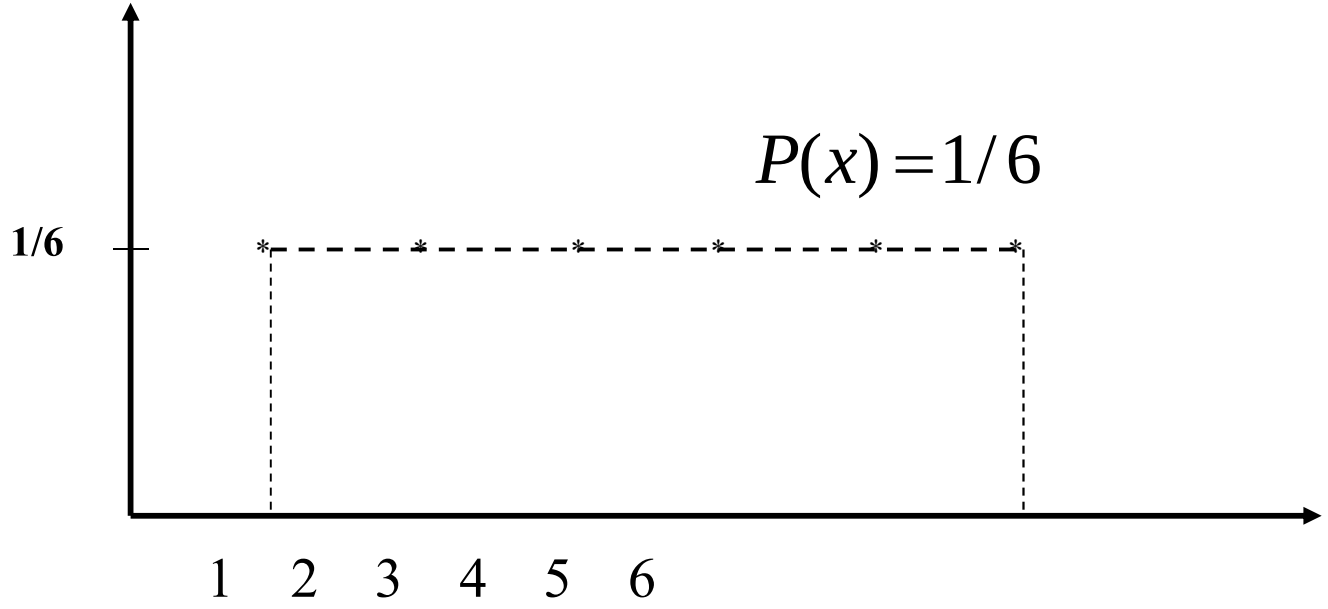
Scopes

- Probability
- Basic statistic
- Evaluation of uncertainty of measurement
- Implementation

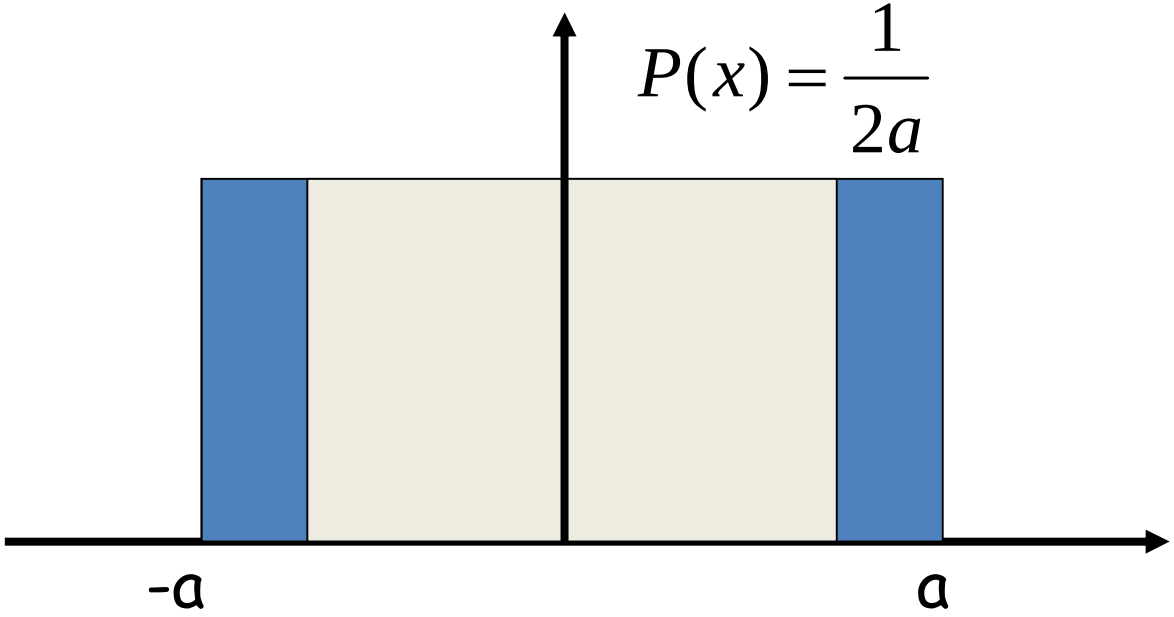


Play Dice

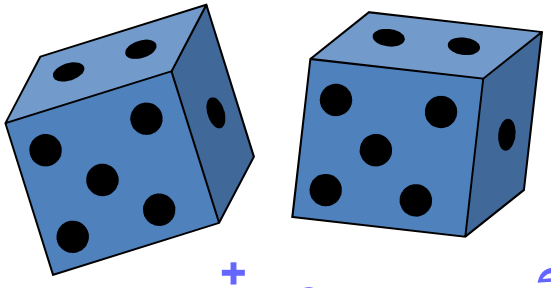
- ทอยลูกเต๋า 1 ลูก ผลที่เกิดขึ้น คือ หน้า 1 2 3 4 5 หรือ 6
- ความน่าจะเป็นของการเกิดหน้าแต่ละหน้า เท่ากับ 1/6



Probability Distribution



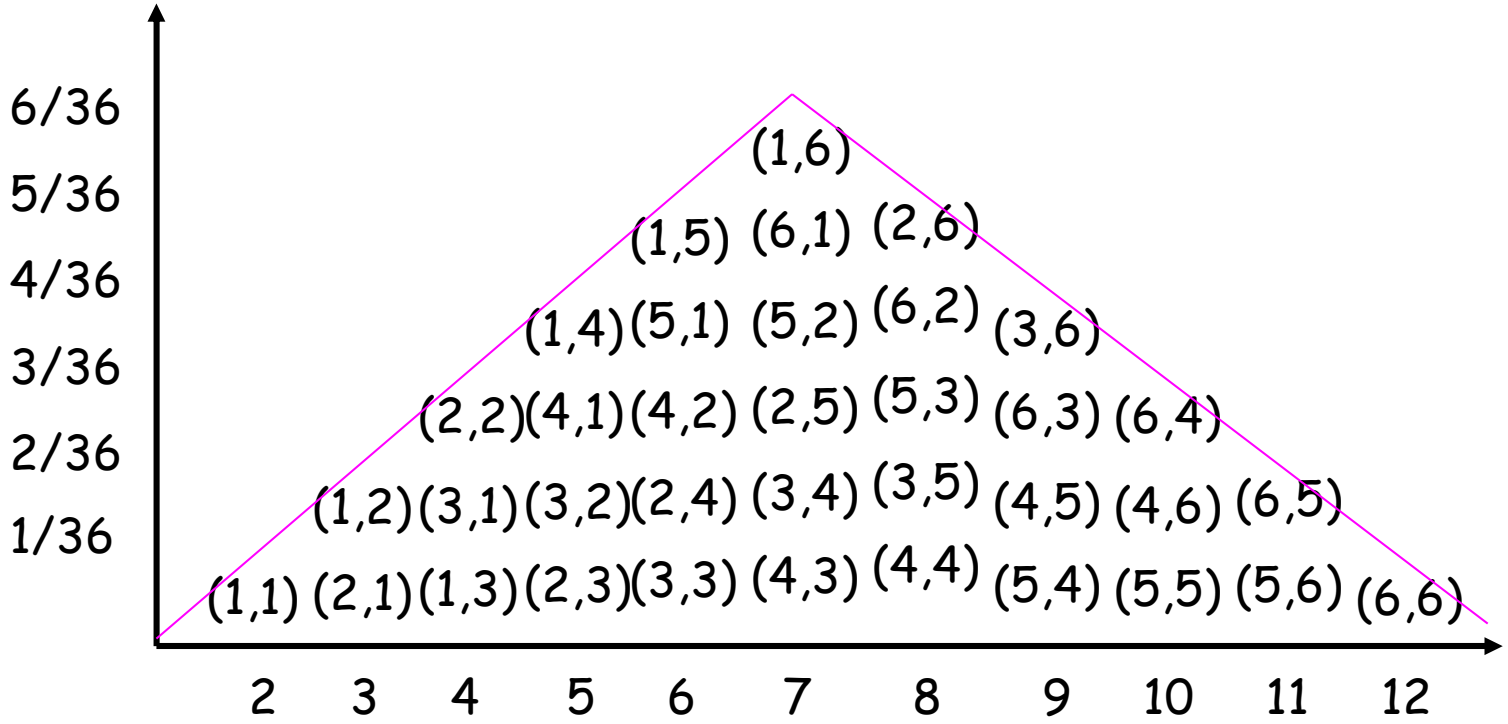
Rectangular Distribution



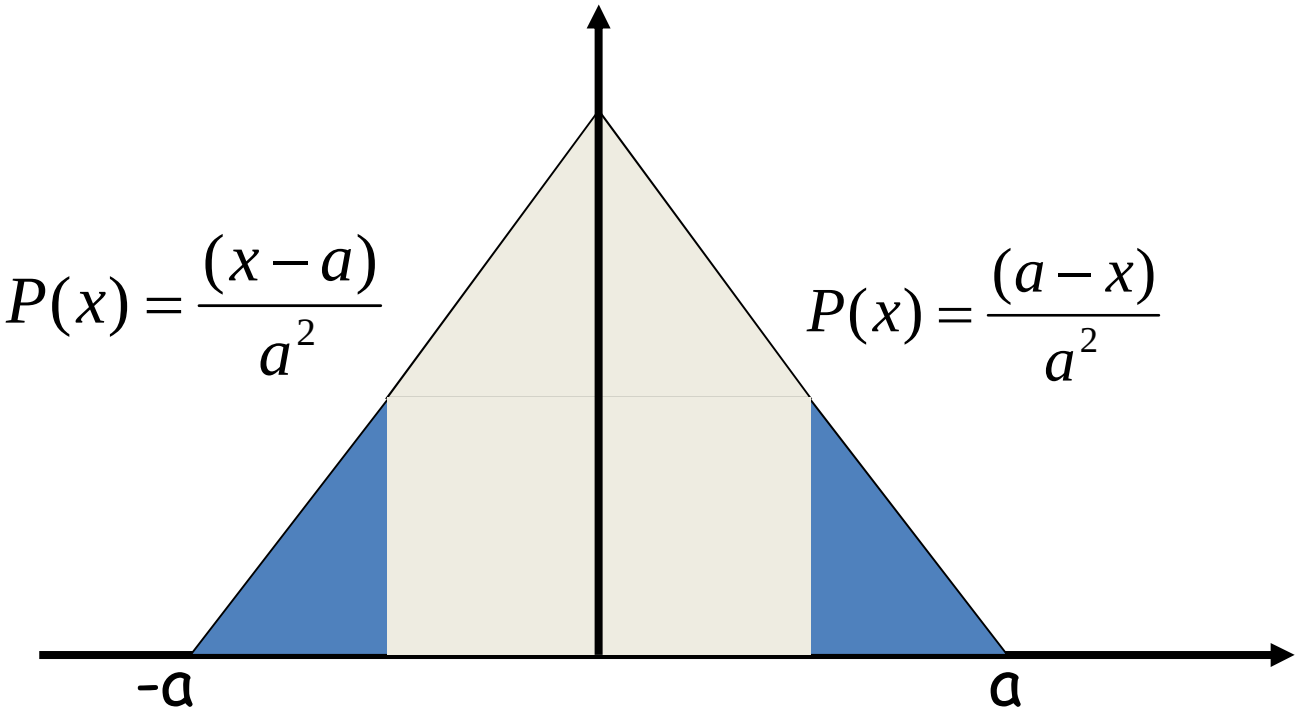
Play Dice

- ทอยลูกเต๋า 2 ลูก ผลที่เกิดขึ้นนำมารวมกัน

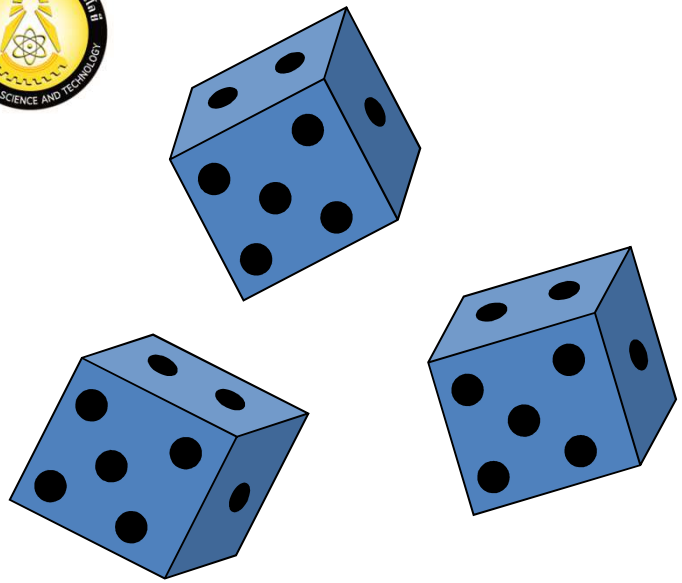
คือ 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12



Probability Distribution



Triangular Distribution

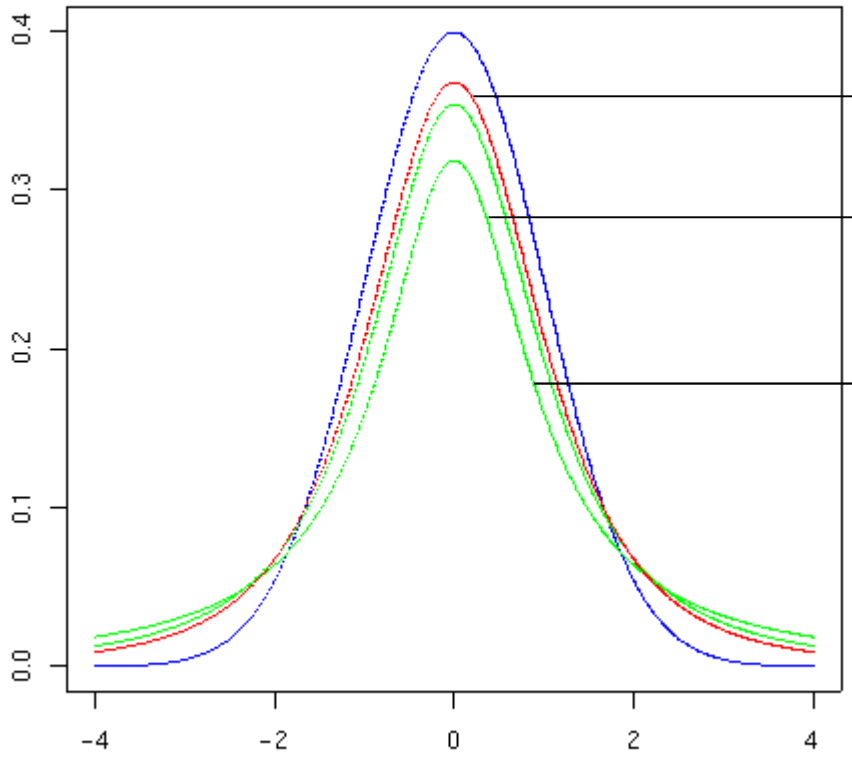


Play Dice

- ทอยลูกเต๋า 3 ลูก ผลที่เกิดขึ้นนำมารวมกัน

คือ 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Probability Distribution



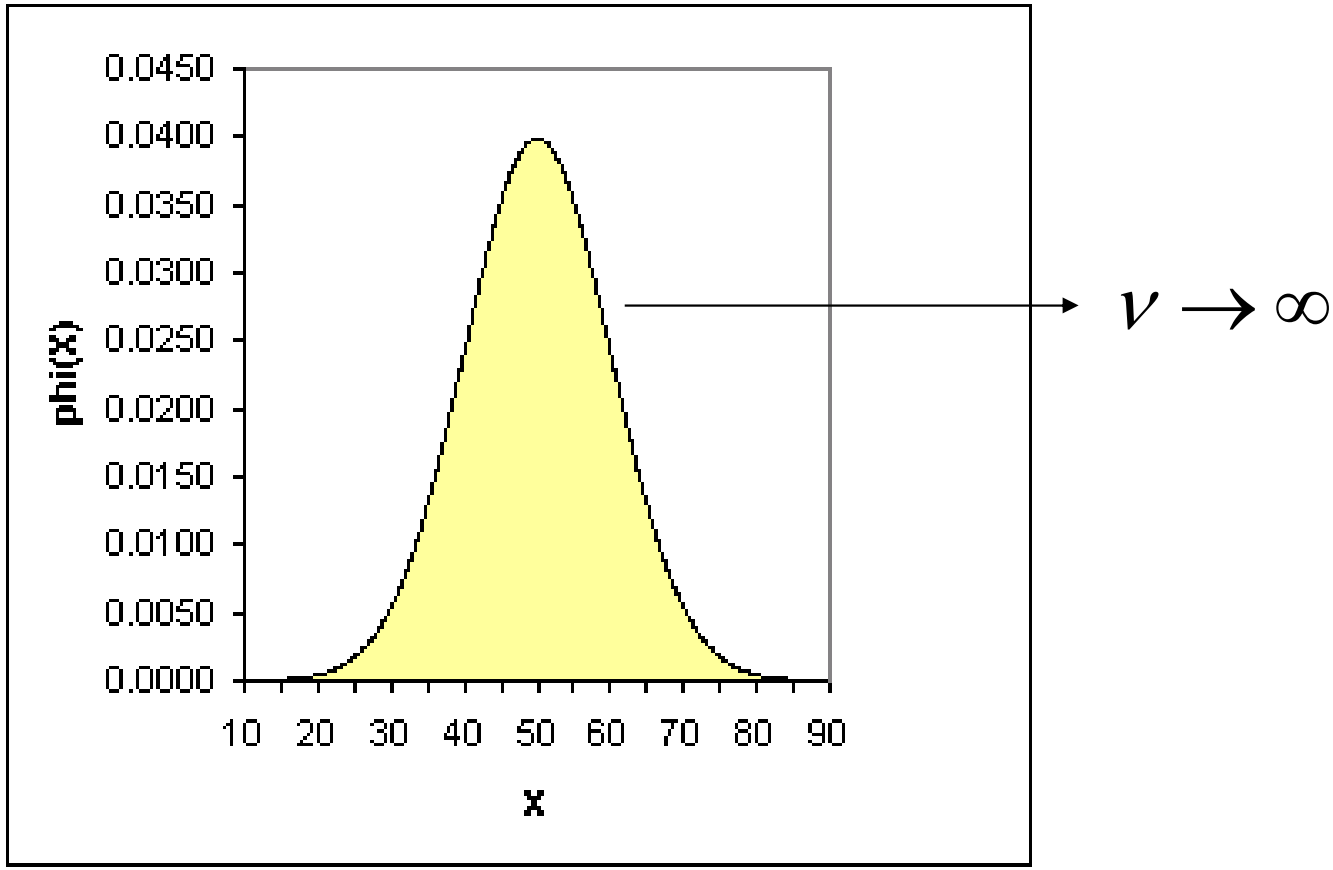
$\nu = 30$

$\nu = 20$

$\nu = 10$

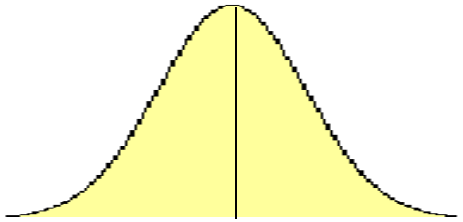
Student-T Distribution

Probability Distribution

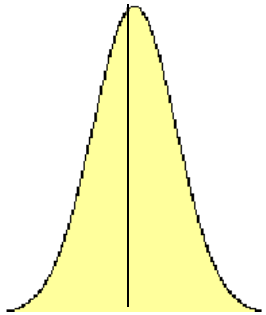


Normal Distribution

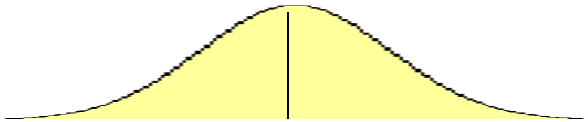
Statistic



$$\bar{x}_A \pm u_A$$ CL 95%



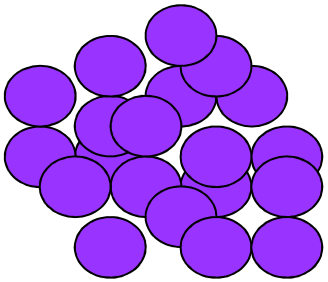
$$\bar{x}_B \pm u_B$$ CL 99%



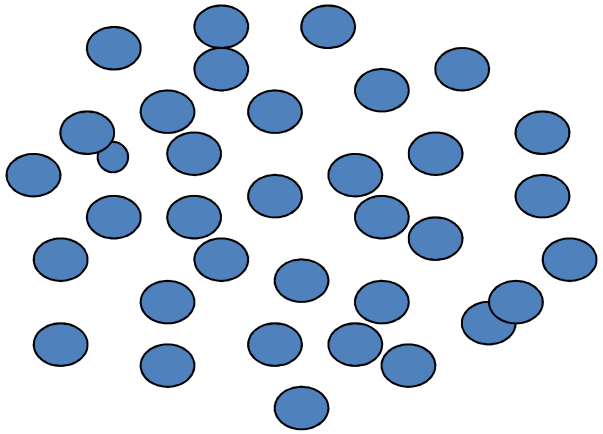
$$\bar{x}_C \pm u_C$$ CL 68%

Statistic (cont.)

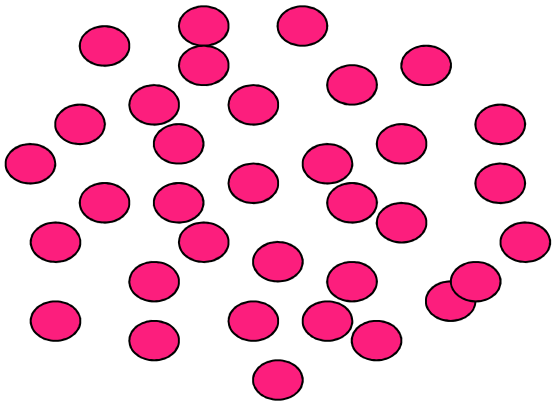
1



2



3



การกระจาย

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = 5.5$$

$(x_i - \bar{x})$

-4.5 -3.5 -2.5 -1.5 -0.5 0.5 1.5 2.5 3.5 4.5

$$\frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n} = 0$$

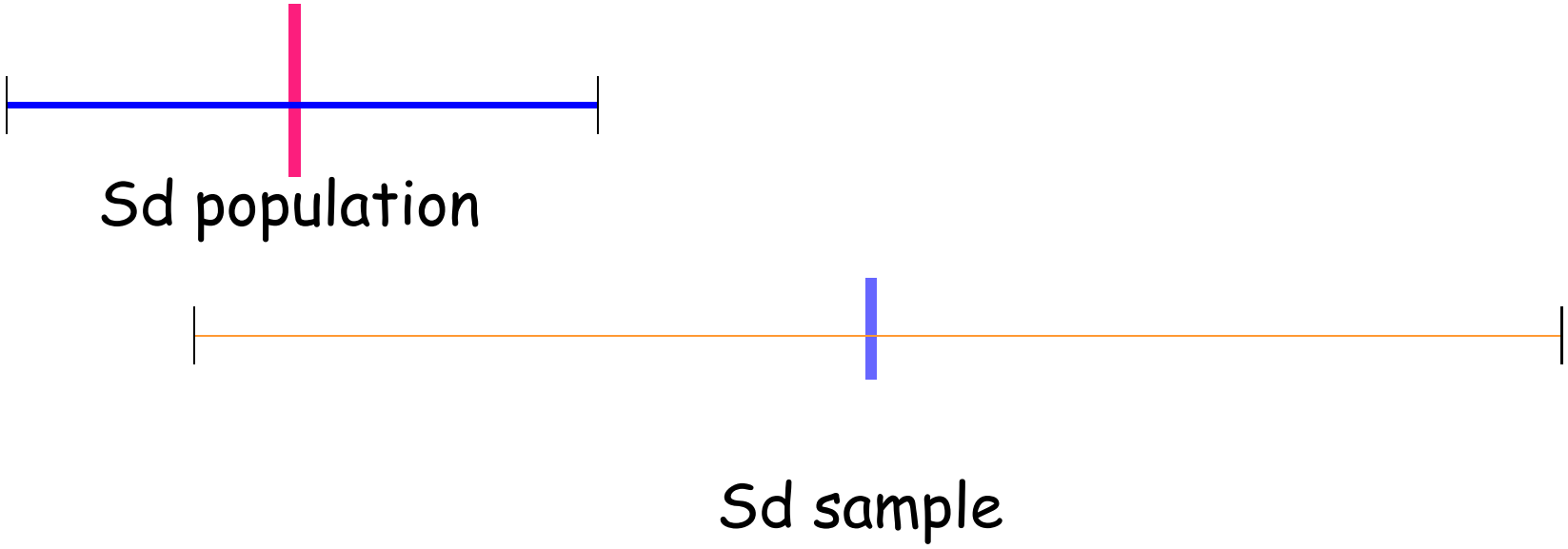
$$\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} \neq 0$$ Variance ความแปรปรวน

$$\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$ Standard deviation

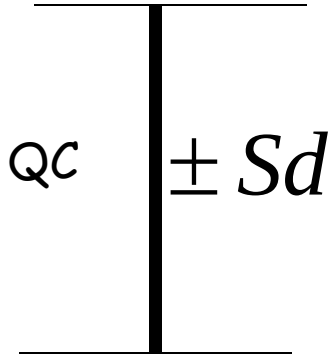
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

Standard deviation of sample

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

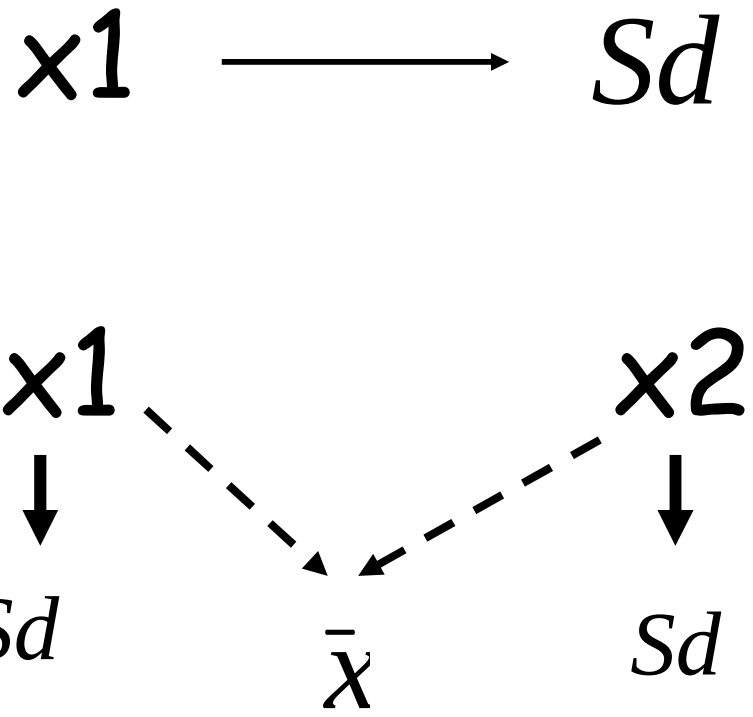


Standard deviation of mean



Pooled Sd

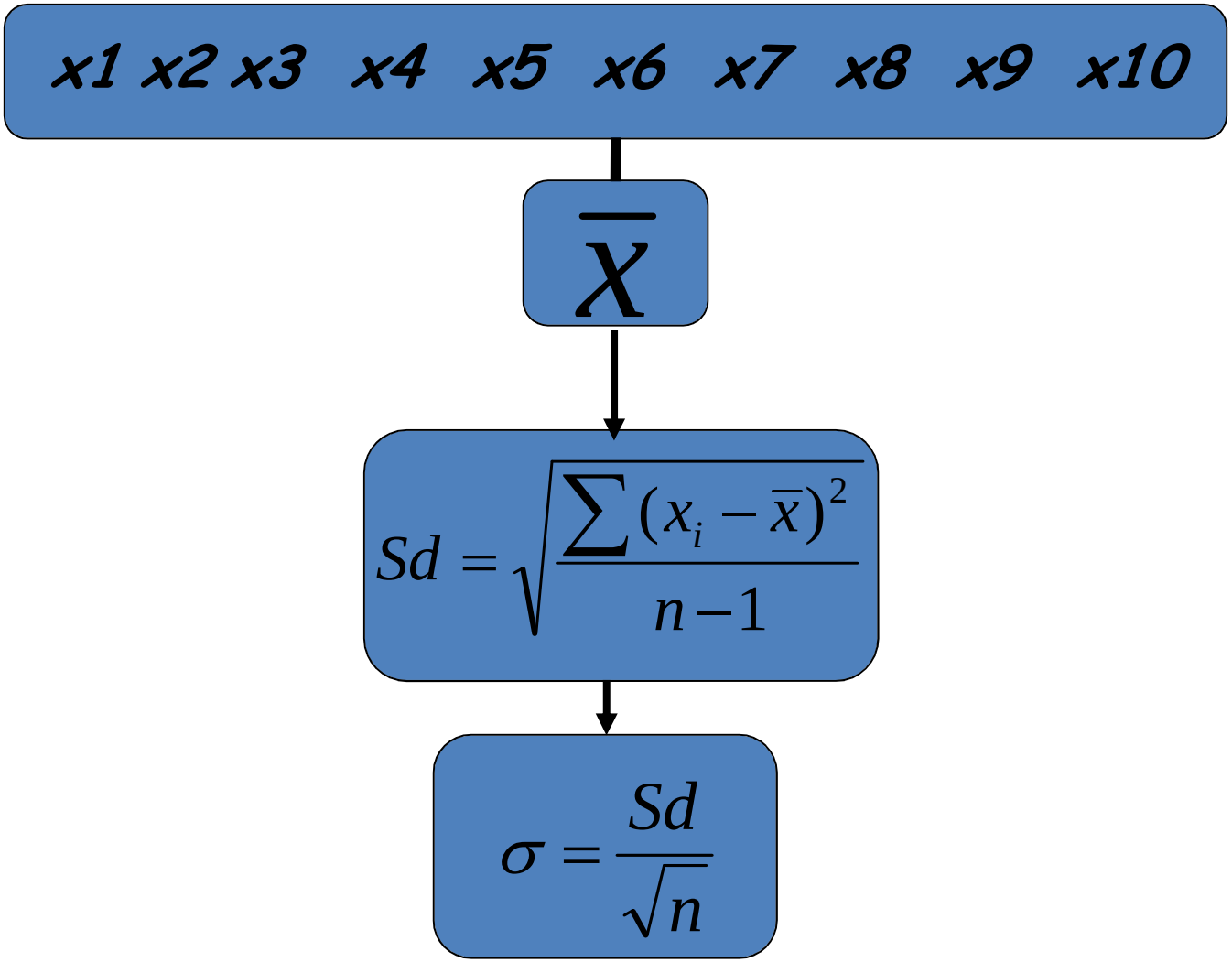
$$\sigma = \frac{Sd}{\sqrt{2}}$$

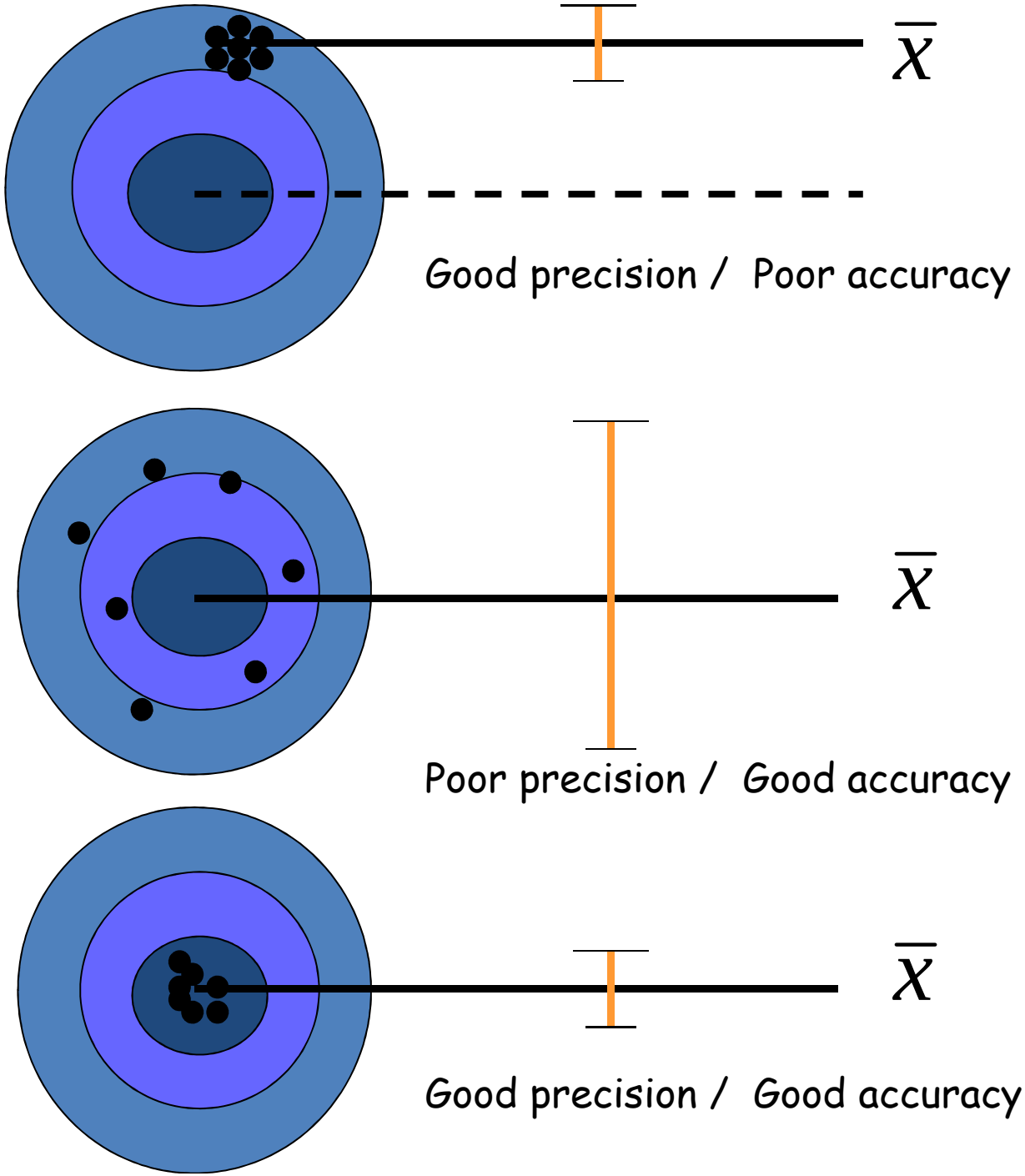


Standard deviation of mean

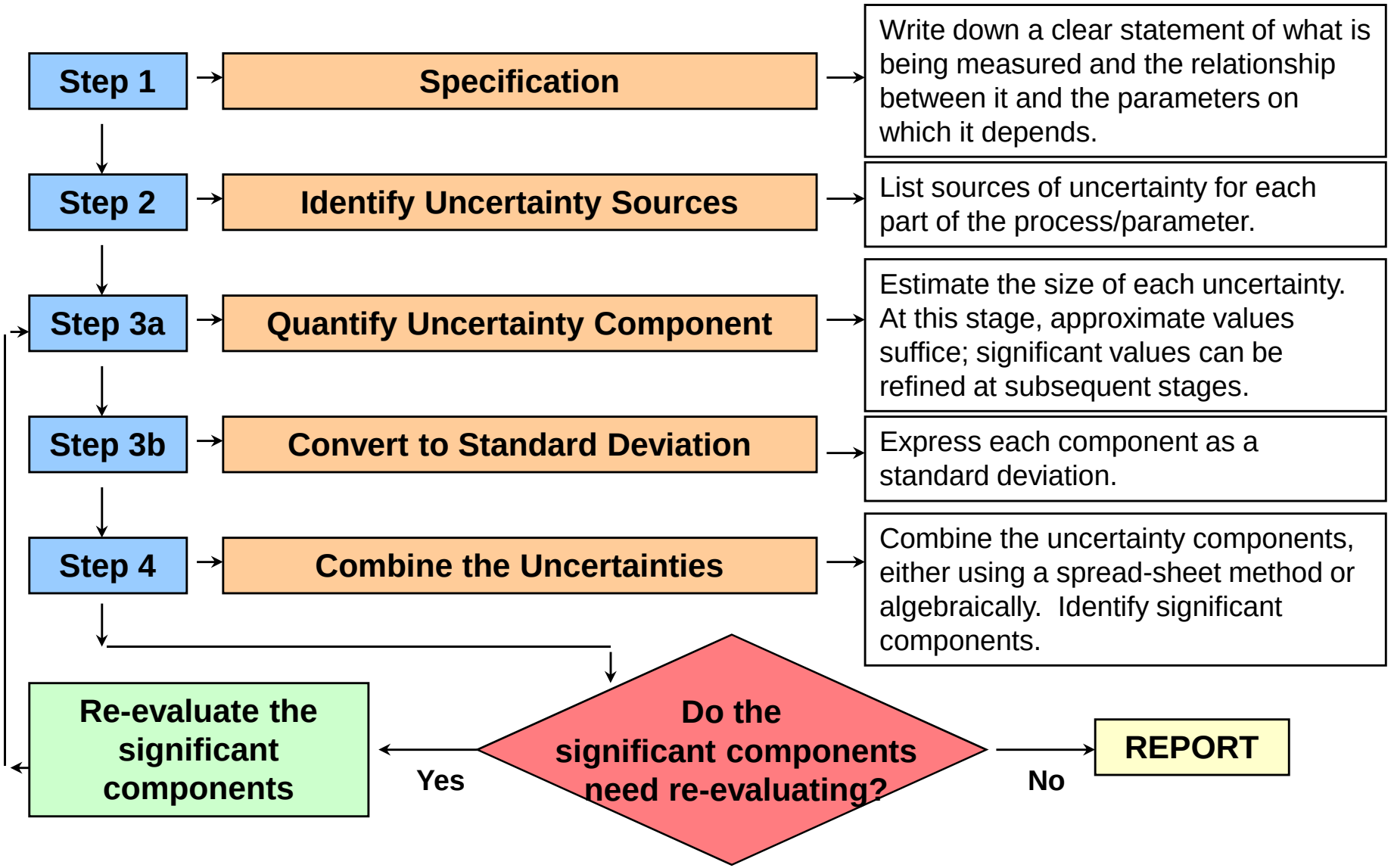
$$\sigma = \frac{Sd}{\sqrt{n}}$$

Standard deviation of mean

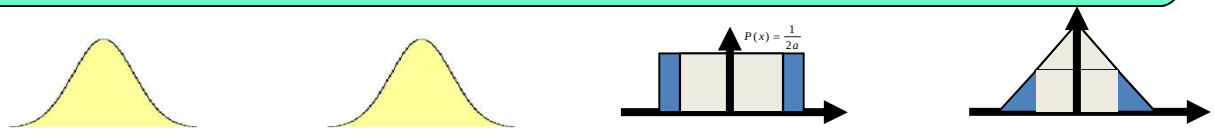



$\overline{X}$
Good precision / Poor accuracy
$\overline{X}$
Poor precision / Good accuracy
$\overline{X}$
Good precision / Good accuracy

The Uncertainty Estimation Process



uA uB1 95% uB2 99% uB3 uB4



Standard Uncertainty

$$u_A = \sigma \qquad u_{b1} = \frac{u_{B1}}{2} \qquad u_{b2} = \frac{u_{B2}}{3} \qquad u_{b3} = \frac{u_{B3}}{\sqrt{3}} \qquad u_{b4} = \frac{u_{B4}}{\sqrt{6}}$$

Combined Uncertainty

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_{b1}^2 + u_{b2}^2 + u_{b3}^2 + u_{b4}^2}$$

$u_A = \sigma$

Expanded Uncertainty

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4}{u_A^4} \times \nu_A$$

$$U = ku_c$$

Symbol	Source	Value	Prob. distribution	divisor	Ci	Standard uncertainty	ν_i
uA							
uB							
uc	Combined uncertainty					uc	
U	Expanded uncertainty		k = ……			k uc	

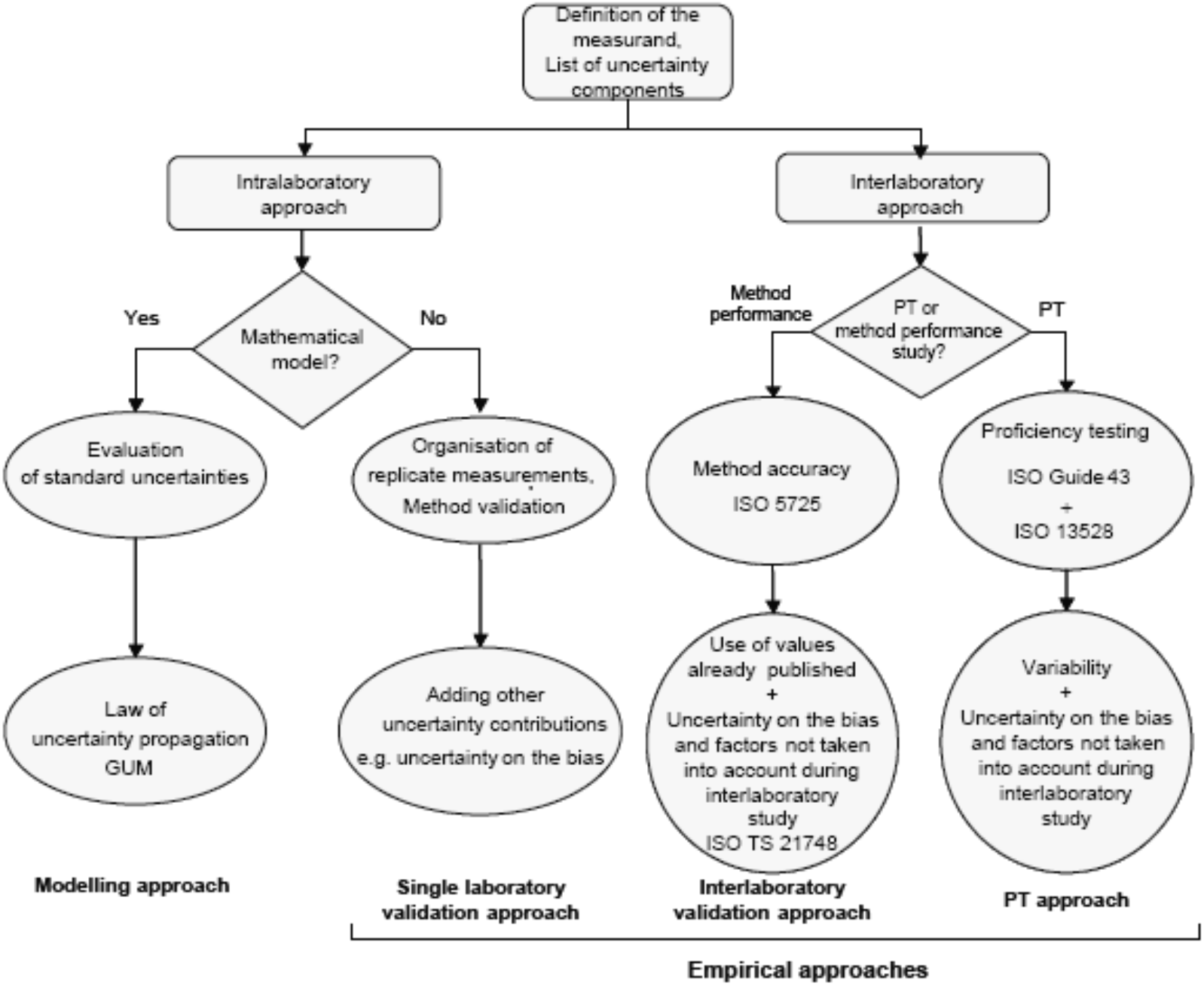
แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด

- ปัจจุบันมีแนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนและ/หรือประมาณค่าตัวแปรในวิธีทดสอบหลายวิธี ซึ่งข้อกำหนด ISO/IEC 17025 ไม่ได้ระบุว่าต้องใช้แนวทางใด ห้องปฏิบัติการควรใช้แนวทางทางสถิติที่ถูกต้อง (valid approaches) แนวทางที่มีประมาณค่าความไม่แน่นอนอย่างสมเหตุสมผลและพิจารณาแล้วว่าถูกต้องตามหลักวิชาการยอมรับได้จะถือว่าแนวทางทั้งหมดมีความเชื่อถือได้

Technical Report No. 1/2007
March 2007

Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation

Figure 1: A road map for uncertainty estimation approaches



แนวทางเหล่านี้ได้แก่

1. แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนตาม

ISO GUM Approach หรือ Bottom-up Approach

เป็นแนวทางที่เข้มงวดในการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด โดยการพิจารณาแหล่งความไม่แน่นอนย่อยทุกแหล่งที่มีผลต่อการวัด มีรูปแบบการคำนวณค่าความไม่แน่นอนที่ชัดเจน จึงเหมาะสมกับวิธีการใหม่ๆที่ยังไม่มีข้อมูลจากการประกันคุณภาพและการควบคุมคุณภาพอย่างเหมาะสม

แนวทางนี้ถูกพัฒนามาจากการวัดทางฟิสิกส์ และนำมาประยุกต์ใช้ในเอกสาร EURACHEM หากห้องปฏิบัติการต้องการพัฒนาวิธีทดสอบ แนวทางนี้จะช่วยให้ห้องปฏิบัติการพิจารณาและตรวจสอบแนวทางการพัฒนาจากปริมาณแต่ละแหล่งของค่าความไม่แน่นอน

รายละเอียดตัวอย่างใน Annex A1-A3 ตาม EURACHEM

Measurand:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

Figure A3.1: Titration procedure

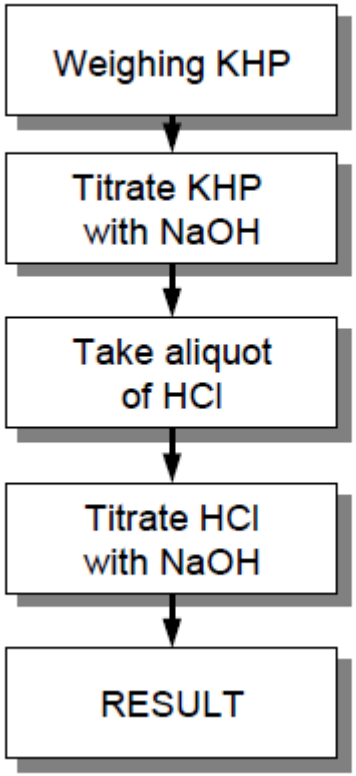
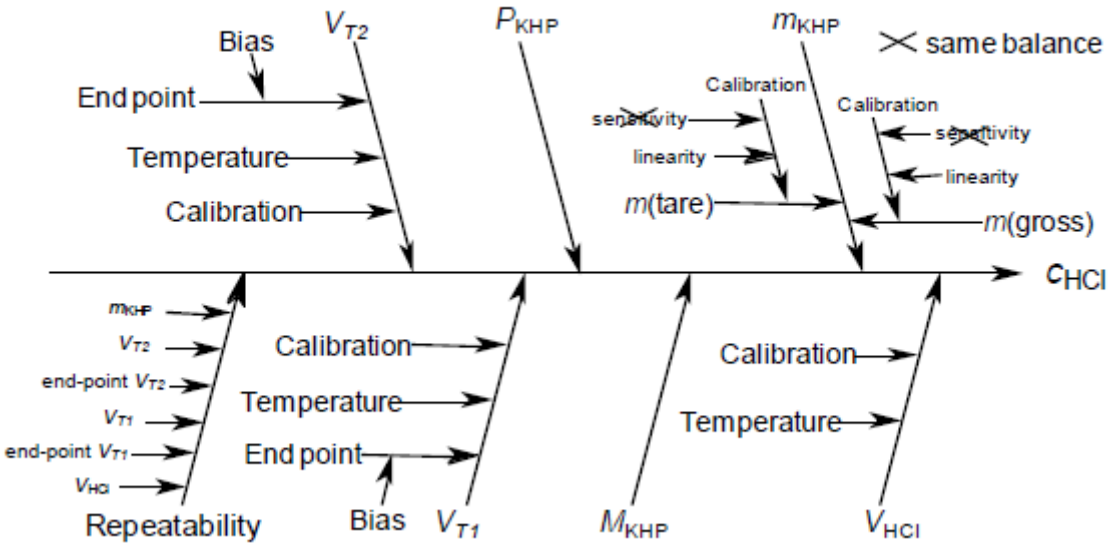


Figure A3.2: Cause and Effect diagram for acid-base titration



	Description	Value x	Standard uncertainty $u(x)$	Relative standard uncertainty $u(x)/x$
rep	Repeatability	1	0.001	0.001
m_{KHP}	Weight of KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purity of KHP	1.0	0.00029	0.00029
V_{T2}	Volume of NaOH for HCl titration	14.89 mL	0.015 mL	0.0010
V_{T1}	Volume of NaOH for KHP titration	18.64 mL	0.016 mL	0.00086
M_{KHP}	Molar mass of KHP	204.2212 g mol^{-1}	0.0038 g mol^{-1}	0.000019
V_{HCl}	HCl aliquot for NaOH titration	15 mL	0.011 mL	0.00073
c_{HCl}	HCl solution concentration	0.10139 mol L^{-1}	0.00016 mol L^{-1}	0.0016

2. แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนจาก ข้อตกลงตามวิธีทดสอบ (Analytical Methods Approach) หรือ Top-down Approach

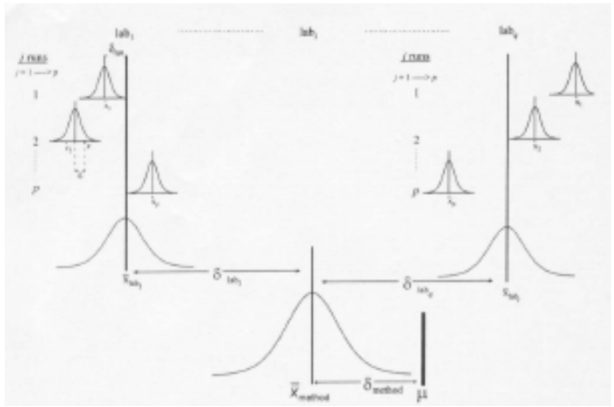
เป็นแนวทางที่ได้ข้อมูลจากกลุ่มห้องปฏิบัติการ โดยการนำค่าความผิดพลาดเชิงระบบ คือ bias และค่าความผิดพลาดเชิงสุ่ม คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ที่ได้จากการทดสอบ repeatability และ reproducibility มาพิจารณาหาค่าความไม่แน่นอนรวม ส่วนรายละเอียดของแหล่งความไม่แน่นอนย่อยๆ ไม่ได้นำมาคิดเนื่องจากได้คิดรวมไว้แล้ว

แนวทางนี้จะดำเนินการได้หากมีโปรแกรมการทดสอบความชำนาญอย่างเหมาะสม นั่นคือครอบคลุมช่วงการวัดและเนื้อสารตัวอย่าง นอกจากนี้อาจใช้สมการ Horwitz สำหรับการประมาณค่าความไม่แน่นอนในการทดสอบที่มีความหลากหลายของความเข้มข้นได้ด้วย เนื่องจากเป็นการใช้ข้อมูลจากหลายห้องปฏิบัติการ

รายละเอียดตัวอย่างใน NORDTEST Report TR537

Measurement uncertainty model – fish-bone diagram

covering the analytical process from sample arrival to report



Value

Analytical Report

Customer

Reproducibility between laboratories

s_R

(section 6)

3. แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนจากข้อมูลในกระบวนการตรวจสอบความใช้ได้ในวิธีการทดสอบ (Uncertainty using the information from the validation process)

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดตามแนวทางนี้เป็นการใช้ข้อมูลจากกระบวนการตรวจสอบความแม่นของวิธีการทดสอบของห้องปฏิบัติการ ความแม่นของวิธีการทดสอบอาจได้จากผลการทดสอบจากต่างห้องปฏิบัติการ หรือจากภายในห้องปฏิบัติการเดียว การคำนวณผลรวมขององค์ประกอบของค่าความไม่แน่นอนมาจากการได้ข้อมูลการประกันคุณภาพของห้องปฏิบัติการ คือค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดสอบ intermediate precision ค่า bias ของกระบวนการวัด และข้อมูลอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น ruggedness study

แนวทางนี้เป็นแนวทางที่ปฏิบัติได้ง่าย ค่าใช้จ่ายไม่สูง และประยุกต์ได้สะดวก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ ISO GUM Approach

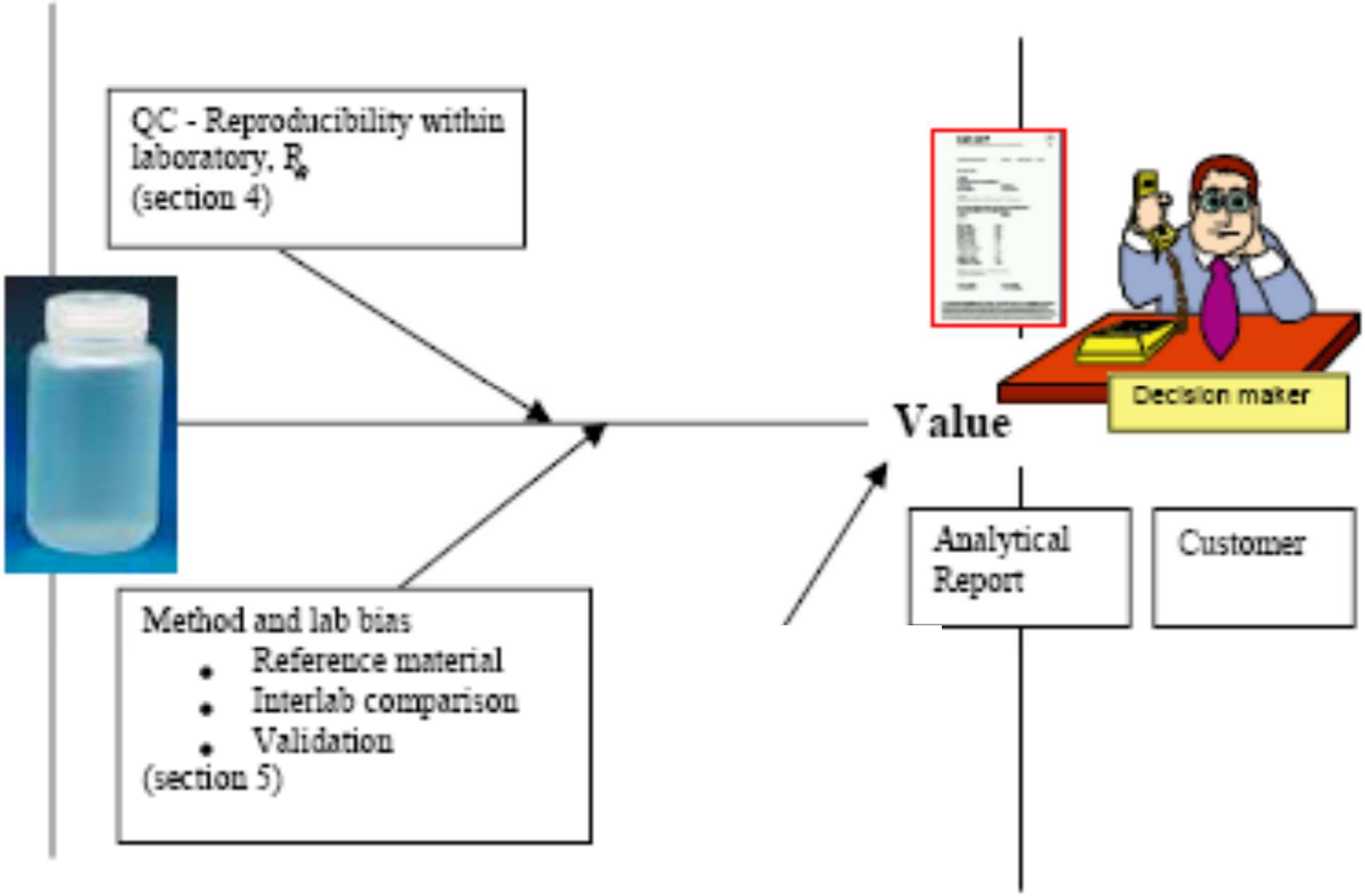
3. แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนจากข้อมูลในกระบวนการตรวจสอบความใช้ได้ในวิธีการทดสอบ (Uncertainty using the information from the validation process) ต่อ

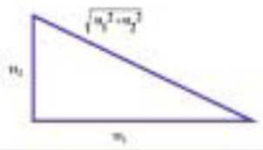
อย่างไรก็ตามข้อมูลจากการตรวจสอบความใช้ได้โดยหาค่าความแม่นของวิธีทดสอบอาจมีข้อจำกัด หากจำนวนและชนิดของสารอ้างอิงมาตรฐานมีจำกัด และหากการสอบกลับได้อยู่ในระดับชั้นความแม่นต่ำๆ (lower level traceability hierarchy) ห้องปฏิบัติการควรพิจารณาปัจจัยอื่นๆ เพิ่มในแหล่งความไม่แน่นอนของการวัด รวมทั้งจะต้องระมัดระวังตัวแปรที่อาจไม่ได้รวมในการประมาณค่าความแม่นของวิธีการทดสอบ

รายละเอียดตัวอย่างใน VAM 3.2.1

Measurement uncertainty model – fish-bone diagram

covering the analytical process from sample arrival to report



Step	Action	Example – Ammonium NH_4-N
1	*Specify Measurand*	Ammonium is measured in water according to EN/ISO 11732 /11/. The customer demand on expanded uncertainty is ± 10 %
2	*Quantify R_w comp.* *A control sample* *B possible steps not covered by the control sample*	A: Control limits are set to ± 3.34 % (95 % confidence limit) B: The control sample includes all analytical steps.
3	*Quantify bias comp.*	From interlaboratory comparisons over the last 3 years the bias result were 2.4; 2.7; 1.9: 1.4; 1.8: and 2.9. The root mean square (RMS) of the bias is 2.25 %. The uncertainty of the nominal values is $u(Cref)$ = 1.5 %. (see Appendix 4 for explanations)
4	*Convert components to standard uncertainty u(x)*	Confidence intervals and similar distributions can be converted to standard uncertainty /1, 2, 14/. $u(R_w)$ = 3.34/2 = 1.67 % $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{2.25^2 + 1.5} = 2.71\%$
5	*Calculate combined standard uncertainty, u_c* 	Standard uncertainties can be summed by taking the square root of the sum of the squares $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2} = \sqrt{1.67^2 + 2.71^2} = 3.18$
6	*Calculate expanded uncertainty,* $U = 2 \cdot u_c$	The reason for calculating the expanded uncertainty is to reach a high enough confidence (app. 95 %) in that the "true value" lies within the interval given by the measurement result ± the uncertainty. $U = 2 \cdot 3.18 = 6.36 \approx 6$ %.

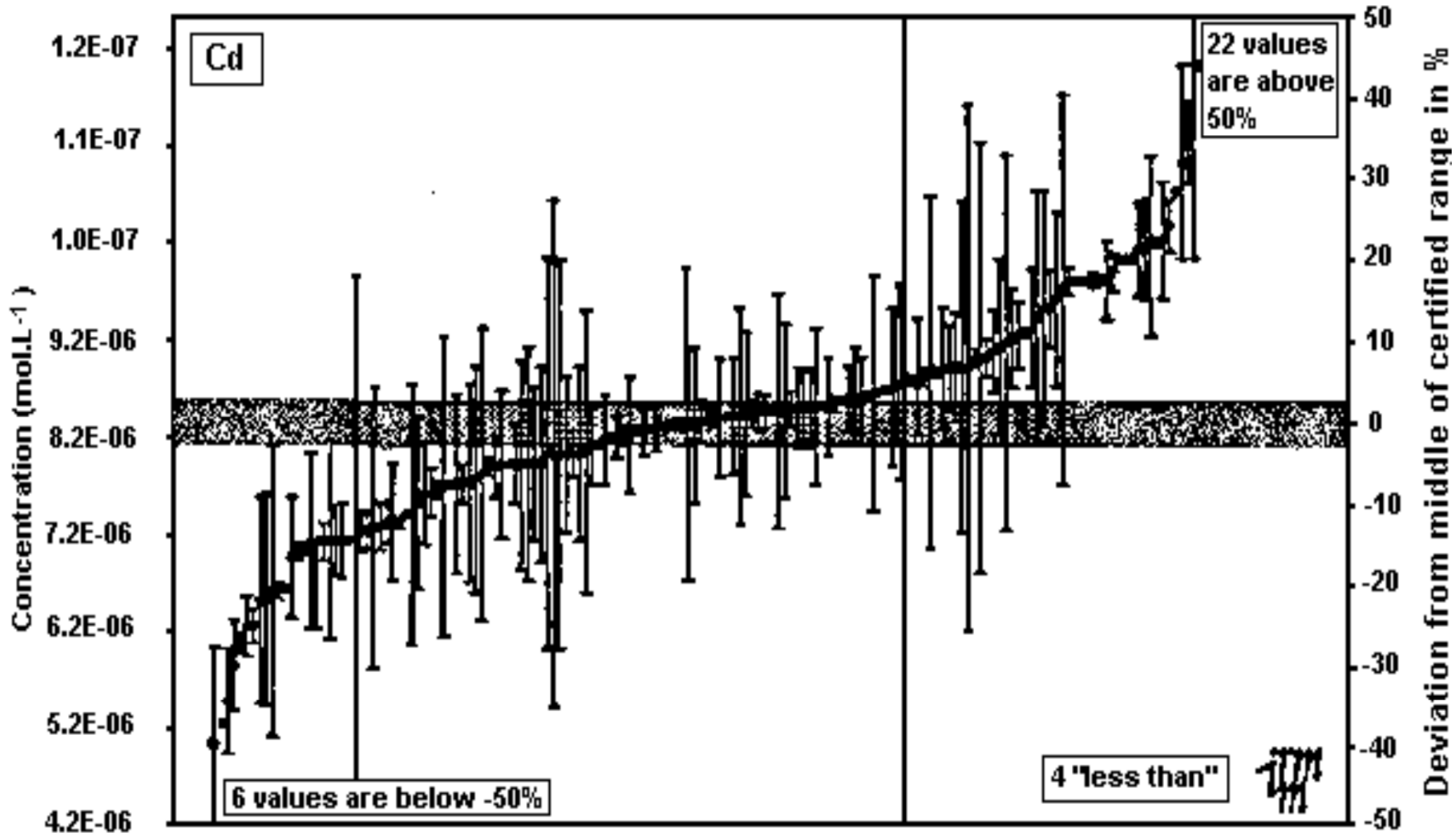
The measurement uncertainty for NH_4-N will thus be reported as ± 6 % at this concentration level.

Example B: BOD with Internal quality control + interlaboratory comparison results

Step	*Action*	*Example: BOD in wastewater*
1	Specify Measurand	BOD in wastewater, measured with EN1899-1 (method with dilution, seeding and ATU). The demand on uncertainty is ± 20 %.
2	Quantify *u(Rw)* A control sample B possible steps not covered by the control sample	A: The control sample, which is a CRM, gives an *s* of 2.6 % at a level of 206 mg/L O_2. s = 2.6 % is also used as s when setting the control chart limits. B: The analysis of the control sample includes all analytical steps after sampling
3	Quantify Method and laboratory bias Data from Table 5	$RMS_{bias} = 3.76$ $u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n}} = \frac{7.9}{\sqrt{22.3}} = 1.67$
4	Convert components to standard uncertainty *u(x)*	$u(R_w) = 2.6\ \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} =$ $\sqrt{3.76^2 + 1.67^2} = 4.11\%$
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{2.6^2 + 4.11^2} = 4.86\ \%$
6	Calculate expanded uncertainty, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 4.86 = 9.7 \approx 10\ \%$

4. แนวทางการประมาณค่าความไม่แน่นอนจากวิธีการทดสอบที่เป็นที่รู้จักกันดี “Well Recognized Test Method”

วิธีทดสอบดังกล่าวส่วนมากได้กำหนดขีดจำกัดของการควบคุม กำหนดแหล่งของค่าความไม่แน่นอนหลัก และกำหนดรูปแบบการรายงานผลการทดสอบเอาไว้แล้ว รวมทั้งอาจระบุค่าความไม่แน่นอนสูงสุดที่ยอมรับได้ หรือขอบเขตที่ยอมรับได้มากที่สุดของแต่ละการวัด มีการระบุขอบเขตของสภาวะแวดล้อม หรือปัจจัยอื่นๆที่รู้ว่ามีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อผลการทดสอบ ขอบเขตที่ระบุนั้นควรครอบคลุมสาเหตุความไม่แน่นอนทุกสาเหตุอย่างน้อย 95% ของความไม่แน่นอนรวม ห้องปฏิบัติการที่ตั้งใจจะดำเนินการตาม note 2 ของ ISO/IEC 17025 ข้อ 5.4.6.2 ควรแสดงให้เห็นว่าการทดสอบเป็นไปตามเงื่อนไขดังกล่าว นอกจากนั้นห้องปฏิบัติการควรแสดงให้เห็นว่า ทั้งการวัดและปัจจัยที่เกี่ยวข้องทั้งหมด ได้รับการควบคุมให้อยู่ในขอบเขตที่ระบุ โดยห้องปฏิบัติการสามารถปฏิบัติตามที่วิธีทดสอบกำหนดได้อย่างเคร่งครัด ดังนั้นการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดจากวิธีทดสอบนี้ จะต้องนำทุกแหล่งความไม่แน่นอนที่กำหนดไว้ในวิธีทดสอบมาคำนวณโดยไม่จำเป็นต้องหาแหล่งอื่นๆ


IMEP-9 : Trace Elements in Water III
Certified range (± U = 2u e) : 81.0 - 85.4 nmol.L -1
Cd
22 values are above 50%
6 values are below -50%
4 "less than"
Concentration (mol.L-1)
Deviation from middle of certified range in %
1.2E-07
1.1E-07
1.0E-07
9.2E-06
8.2E-06
7.2E-06
6.2E-06
5.2E-06
4.2E-06
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50