

C O D E X A L I M E N T A R I U S

国际食品标准



联合国粮食
及农业组织



世界卫生组织

E-mail: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

测量不确定度准则

CAC/GL 54-2004

2011 年修订

1 引言

ISO/IEC 17025:1999 规定，分析者应了解与每个分析结果相关联的不确定度，并对其进行估算。测量不确定度可通过多种程序估算。食品法典工作要求食品分析实验室能够掌握¹和运用那些经过协作试验测试或已经被验证有效的分析方法，检验其实际应用，然后再将这些方法投入常规使用。这样各实验室就能获得各种分析数据，用于估算测量不确定度。

这些准则仅适用于定量分析。

大部分定量分析结果以“ $a \pm 2u$ ”或“ $a \pm U$ ”的形式表示，其中“ a ”是对被测量浓度真实值的最佳测算值（分析结果），“ u ”为标准不确定度，而“ U ”（等于 $2u$ ）为扩展不确定度。“ $a \pm 2u$ ”表示真实值落在这一范围内的置信水平为 95%。分析者通常采用和报告的数值就是“ U ”或“ $2u$ ”，因此下文中将其称为“测量不确定度”；测量不确定度可用几种不同方法估算。

2 术语

国际上对于测量不确定度定义为：

“表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数”²

注释：

- 1 此参数可以是标准偏差（或其给定倍数）或置信区间的一半宽度等。
- 2 测量不确定度通常由多个要素构成。有些要素可以根据一系列测定结果的统计分布来评估，可以用实验标准偏差作为描述特征。其他要素可基于经验或其他信息设定概率分布来评估，也可以用标准偏差作为描述特征。
- 3 显然，测量结果是被测变量的最佳测算值，而不确定度的所有构成要素，包括那些源于系统性影响的不确定度要素（例如与校正和参照标准相联系的不确定度要素），都是分散性的成因。

3 建议

- 1 所有分析结果的相关测量不确定度均应进行估算。
- 2 分析结果的测量不确定度可通过多种程序估算，特别是 ISO (1)和 EURACHEM (2)中描述的那些程序。这些推荐程序的依据为逐一要素分析方法、方法验证数据、内部质量控制数据、能力验证数据。如果已有其他形式的数据可用于估算不确定度，则不必使用 ISO 的逐一要素分析法估算测量不确定度。很多情况下，以多个实验室共同开展的实验室间（协作）研究为基础，套用 IUPAC/ISO/AOAC INTERNATIONAL (3)或者 ISO 5725 规程(4)中的一些模板，即可测算出整体不确定度。
- 3 如分析结果使用者（客户）提出要求，必须向其提供测量不确定度及置信水平。

4 参考文献

- 1 《测量不确定度表述指南》，ISO, Geneva, 1993。
- 2 EURACHEM/CITAC 《分析测量值不确定度量化指南》（第二版），EURACHEM 秘书处，BAM, Berlin, 2000。
该文件可从以下网站免费下载：<http://www.eurachem.ul.pt/>
- 3 《方法性能研究之设计、执行和解读规程》，ed. W. Horwitz, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 331-343。
- 4 《测试方法精度》，Geneva, 1994, ISO 5725, 前版发表于 1981 年和 1986 年。

¹ 参见食品法典《参与食品进出口监控实验室能力评估准则》（Codex GL 27-1997）相关规定。

² 《国际计量学词汇基础和通用术语》，ISO 1993, 第二版。

附录

说明

1 什么是测量不确定度？

人们有时意识不到分析结果的变异性以及这种变异性有多大，特别是测定低浓度（即 ppb 级）的被测量时。如本准则中所述：“大部分定量分析结果以“ $a \pm 2u$ ”或“ $a \pm U$ ”的形式表示，其中“ a ”是对被测变量浓度真实值的最佳测算值（分析结果），“ u ”为 68% 置信水平的标准不确定度，而“ U ”（等于 $2u$ ）为 95% 置信水平的扩展不确定度。“ $a \pm 2u$ ”表示真实值落在这一范围内的置信水平为 95%。分析者通常采用和报告的数值就是“ U ”或“ $2u$ ”，通常被称为“测量不确定度”；测量不确定度可用几种不同方法估算。”

食品分析中采用（约）95% 的概率（即 $2u$ ）来估算扩展不确定度。其他行业可能设定其他概率。

因此，测量不确定度可视为报告结果值的上下变异程度，在判断扩展不确定度时将其量化为 U ，我们可以预期“真实”结果落在 U 的范围之内。

2 食品法典工作中一定要估算测量不确定度吗？

是的。食品法典委员会已采纳 ISO/ IEC 17025:2005 标准中的一项规定作为参照：“分析结果须估算测量不确定度，并且如有要求应提供不确定度”。食品法典委员会制定的准则 CAC/GL 27-1997 要求：“参与食品进出口监控的实验室应符合 ISO/ IEC 17025 标准”。由于食品法典委员会对国际贸易商品的关注，我们可以预期将会有估算测量不确定度的规定出台。

3 采样和分析都有测量不确定度吗？

测量不确定度适用于整个测量过程。但是，本准则只考虑分析过程中的测量不确定度。

很多情况下，采样的不确定度与分析过程的测量不确定度一样大，有时会更大。采样不确定度往往是达标评定程序的最主要因素。《采样通用准则》中规定的采样程序，其设计已经考虑到采样不确定度。

4 测量不确定度、分析结果、获得结果所用方法之间是什么关系？

测试结果的不确定度与分析方法没有关联。然而，方法验证和/或质量控制中测算出的分析性能特性，在某些情况下可用来估算结果的不确定度。人们常常忽视分析结果的测量不确定度与方法验证精度之间的差异。已验证分析方法的精度（重复性或再现性的标准偏差），不能无条件地作为估算测量不确定度的唯一依据。其他因素也应纳入考虑，比如与偏倚、基质效应、实验室能力相关联的不确定度。

5 估算测量不确定度的程序

有许多程序可用于估算结果的测量不确定度。食品法典准则中未推荐任何特定方法，但重要的是无论采用哪一种，该程序都必须科学可信。只要采用的程序恰当可信，就不能说某种方法优于另一种方法，也就是说此类程序不存在所谓“等级”。

一般而言，此类程序可基于逐个分析要素（“自下而上”）的方法，也可基于“自上而下”法，后者采用的是来自协作试验、能力验证、验证研究或实验室内质量控制样品方面的数据或以上数据的组合。

《参与食品进出口监控的实验室能力评估准则》（Codex GL 27-1997）规定须使用经过验证的方法，因此直接采用方法验证研究数据比其他方法（即逐个分析要素法）更具成本效益。

使用验证数据时应注意验证研究中未包含或仅部分包含的不确定度来源有³：

- 采样
- 前处理

³ EURACHEM/CITAC 《达标评估中不确定度信息使用指南》 EURACHEM 秘书处，BAM, Berlin, 2007。该文件可从以下网站免费下载：<http://www.eurachem.org/>

- 方法偏倚
- 条件变化
- 样品基质变化
- 测算方法不精确或实验室偏倚

如果所用验证方法的应用未超出其指定范围，且核查阶段显示验证研究结果中已经包含所有已发现的不确定度来源，或者其余未包含来源的作用可以忽略不计，那么可重复性的标准偏差 s_R 即可作为合成标准不确定度（如有必要应根据浓度进行调整）。

普遍认为，目前正在开发制定更多测量不确定度的估算程序，并且随着形势发展，也会出现更多认可程序方面的建议。比如说，我们可以预料以后会开发出一些基于能力验证项目结果的程序。

6 食品法典工作中估算测量不确定度的考虑因素

应当注意的是不确定度估算规定不应给实验室带来任何不必要的额外工作量。

在食品法典工作中，选择不确定度估算程序时应注意，食品法典委员会已经批准通过了一些质量保证方面的正式措施，而监控实验室必须实施这些措施。具体来说，监控实验室应当：

- 符合国际公认标准（目前为 ISO/IEC 17025:2005 标准）；同时辅以内部质量控制程序，
- 参加能力验证项目，
- 采用已验证的方法。

各实验室在估算测量不确定度时一定要使用上述规定措施实施过程中所获得的信息，以避免不必要的重复工作。食品法典中着重强调使用“已验证”的分析方法，即已经通过协作试验验证的方法；试验中获得的信息还可以用于食品法典工作中的其他多种情况。

另外，从内部质量控制程序中获得的信息在某些情况下也可用于估算不确定度。

这里再次强调分析人员不要重复工作。

7 测量不确定度估算的价值

分析人员往往不提供预期测量不确定度的规定信息。分析数据的用户和数据检测实验室的客户经常要求提供测试结果的预期不确定度水平信息。他们担心一些实验室低估不确定度，向客户报告的不确定度小到不切实际。

在化学分析中，我们可以利用协作试验 s_R 值，对实验室报告的（扩展）不确定度做出如下合理预期：

标示浓度	典型扩展不确定度	结果预期范围*
100g/100g	4%	96 to 104g/100g
10g/100g	5%	9.5 to 10.5g/100g
1g/100g	8%	0.92 to 1.08g/100g
1g/kg	11%	0.89 to 1.11g/kg
100mg/kg	16%	84 to 116mg/kg
10mg/kg	22%	7.8 to 12.2mg/kg
1mg/kg	32%	0.68 to 1.32mg/kg
< 100µg/kg	44%	0.56 x 浓度~1.44 x 浓度 µg/kg

* 意即落在这些范围内的数值均可视为来自同一分析总体。

我们可以预期，对于任何“分析控制”得当的实验室，其测量不确定度报告值应该都不会显著超出相应浓度下基于 s_R 得出的估算值。如果定期从事某项特定分析，非常有经验的实验室得到的不确定度会小于上表所列数值。

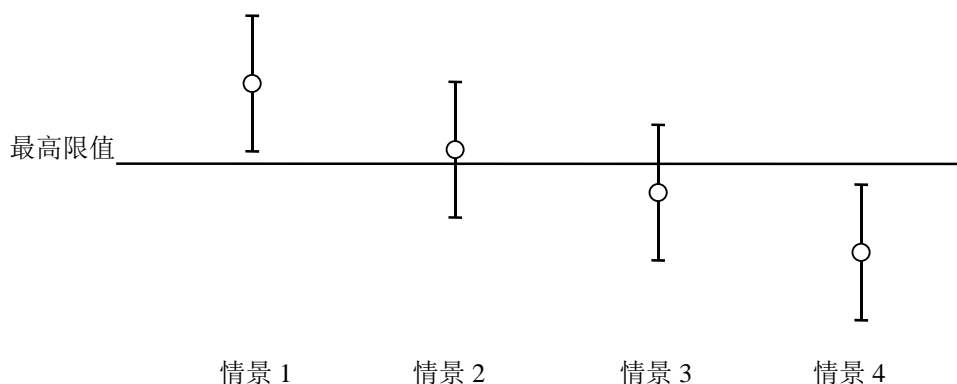
8 分析结果、测量不确定度与回收率之间的关系

本节简要说明分析结果及其相关测量不确定度与回收率的意义。

8.1 测量不确定度

在确定样本是否符合规格时应考虑测量不确定度。涉及到直接健康危害时可能不必考虑。这样做的意义可以通过下图所示例子来说明，图中显示的是基于单一测试样本做出决定的简化情况。

图中所示的例子是测试结果与规定最高限值之间的比较。该图说明在解读某个测试样品的结果时如何看待测量不确定度概念。



该图演示了明确设定准则以便在测量不确定度方面无歧义地解读分析结果的重要性。

情景 1 分析结果减去扩展测量不确定度之差超出最高限值。该结果表明试验样品中的被测分析物超过了规定值。

情景 2 分析结果超出最高限值，且差值小于扩展测量不确定度。

情景 3 分析结果小于最高限值，且差值小于扩展测量不确定度。

情景 4 分析结果小于最高限值，且差值大于扩展测量不确定度。

8.2 回收率

食品法典委员会已采纳 IUPAC 《回收率信息使用准则》作为参照（见 CAC/GL 37-2001）。

在适当及相关时，分析结果应以回收校正后的形式表示，并应标明已经做过回收校正。

如果结果做过回收校正，还应说明校正方法。同时应尽可能标出回收率。测量不确定度应包括与回收校正相关联的不确定度，或与回收率一同给出。

设定标准时应说明，达标检查所用分析方法的测量结果是否以回收校正后的形式表示。

9 参考文献

以下文献资料仅供参考。

测量不确定度估算方面的指南

Guide 98, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) ISO, Geneva (1995)

EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (Second Edition), EURACHEM 2000。可从以下网站免费下载：<http://www.eurachem.org/>

Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry “Uncertainty of Measurement - Implications of its use in Analytical Science”, *Analyst*, 1995, 120 (9), 2303-2308

ISO 21748:2010 Guidance for the Use of Repeatability, Reproducibility and Trueness estimates in Measurement Uncertainty Estimation, ISO, Geneva (2010)

NIST Technical note 1297 (1994 Edition): “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”

NMKL Procedure No. 5, 2nd edition (2003): “Estimation and Expression of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis”

UKAS (United Kingdom Accreditation Service) 2000 The Expression of Uncertainty in Testing Edition 1, UKAS Publication ref: LAB 12

Eurolab technical Report No. 1/2007. Measurement Uncertainty Revisited: Alternative Approaches to Uncertainty Evaluation。可从以下网站免费下载：www.eurolab.org

Nordtest report TR 537. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories。可从以下网站免费下载：www.nordtest.org（尽管该手册针对的是环境分析，但其中所述方法和例证也适用于食品和饲料的检测分析结果）。

分析方法验证和方法性能验证程序

“Precision of Test Methods”, Geneva, 1994, ISO 5725, Previous editions were issued in 1981 and 1986。（食品法典委员会未批准通过）

“Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies”, ed. W. Horwitz, *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 33 1-343（食品法典委员会已经批准通过）

European Commission Decision 2002/657/EC implementing directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results, Off J Eur Comm, L22 1 (2002) 8-36

Validation of Chemical Analytical Methods. NMKL Procedure No 4, 4th Version, 2010

资格认证等

ISO/IEC 17025:2005, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, ISO, Geneva (2005)

EURACHEM Guidance Document No. 1/WELAC Guidance No. WGD 2: “Accreditation for Chemical Laboratories: Guidance on the Interpretation of the EN 45000 series of Standards and ISO/IEC Guide 25”

Z., Ben-David, H., Mates, A. 2001 Proficiency testing as tool for ISO 17025 implementation in National Public Health Laboratory: a mean for improving efficiency. *Accreditation & Quality Assurance*, 6: 190- 194

NMKL Procedure No. 3 (1996) “Control charts and control samples in the internal quality control in chemical food laboratories” Örnemark, U., Boley, N., Saeed, K., van Berkel, P.M., Schmidt, R., Noble, M., Mäkinen, I., Keinänen, M., Uldall, A., Steensland, H., Van der Veen, A., Tholen, D. W., Golze, M., Christensen, J.M., De Bièvre, P., De Leer, W. B (ed). 2001

Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology, and laboratory medicine – working group discussions on current status, problems, and future directions. *Accreditation & Quality Assurance*, 6: 140-146

合规性

EURACHEM/CITAC Guide on the Use of uncertainty information in compliance assessment EURACHEM, 2007。可从以下网站免费下载：<http://www.eurachem.org/>

术语

ISO (2nd ed., 1993) VIM “International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology”. Geneva

ISO Guide 99, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 3rd Ed., VIM3, ISO, Geneva (2008)