

第九章 內部品質管制檢查及頻率

有關內部品質管制之查核，包括(1)製備空白分析(2)檢量線校正及製作(3)樣品重覆分析(4)查核樣品分析(5)添加標準品分析(6)方法偵測極限建立。

於日常進行實際樣品分析前需先核算品管樣品總數，圖 9-1 是以本實驗室品管樣品代碼及以比色法檢驗為例。若以目前檢驗方法並未有特殊品管要求時，則以每批次（十個樣品）執行空白、查核、重覆、添加樣品分析。

品管要求	頻率	分析數
檢量線	每批次	BLK STD1 STD2 STD3 STD4
方法偵測極限樣品	每一年	MDL1 MDL2 MDL3 MDL5 MDL6 MDL7
實驗室空白	每次	BLK
查核樣品	每批次	RS
實驗樣品	每批次	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10)
重覆分析	每批次	DUP
添加標準樣品	每批次	SPK

圖 9-1 品管樣品總數核算(比色法)

以一批次 10 個樣品為例，檢量線一般包括實驗室空白及四種不同濃度之標準液，方法偵測極限樣品每年必須測定一次以上，實驗室空白每次均需測定，查核樣品、添加標準樣品及重覆分析為每批次分析一次。

9.1 空白分析

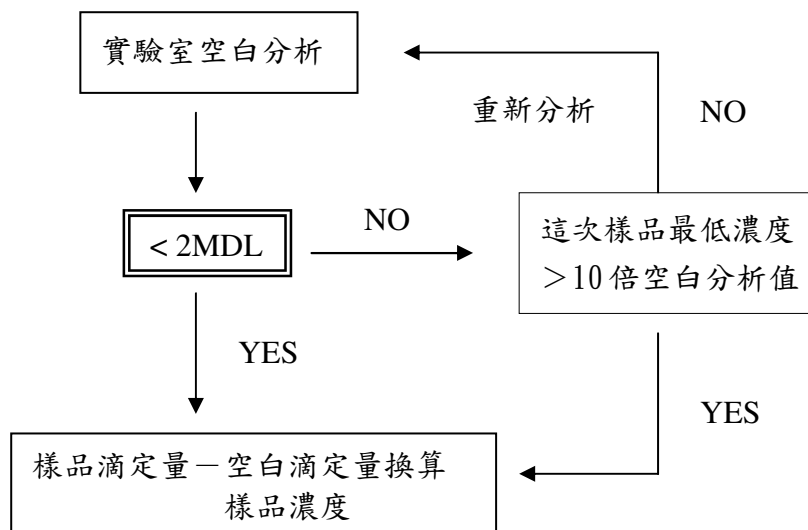
空白樣品是一種為監視檢測過程中是否會導入人為污染而設計之人造樣品。以溶液樣品為例，試劑水即可用來做為樣品之空白基質。以固體樣品而言，因為沒有一個能適合所有基質之空白樣品因此較不常使用。空白樣品依其監視之目的不同有不同種類，常見空白值有：

(一) 空白分析或實驗室空白 (Laboratory Blank) 或稱試劑空白樣品 (Preparation Blank)。主要是檢測樣品在前處理及分析過程中是否受到污染。實驗室空白樣品係以試劑水為樣品，經過與待測樣品相同之前處理及分析步驟檢驗所得之測定值為實驗室空白值。有關空白分析品管措施如下：

(二) 本檢驗室品管要求每次需進行實驗空白分析。

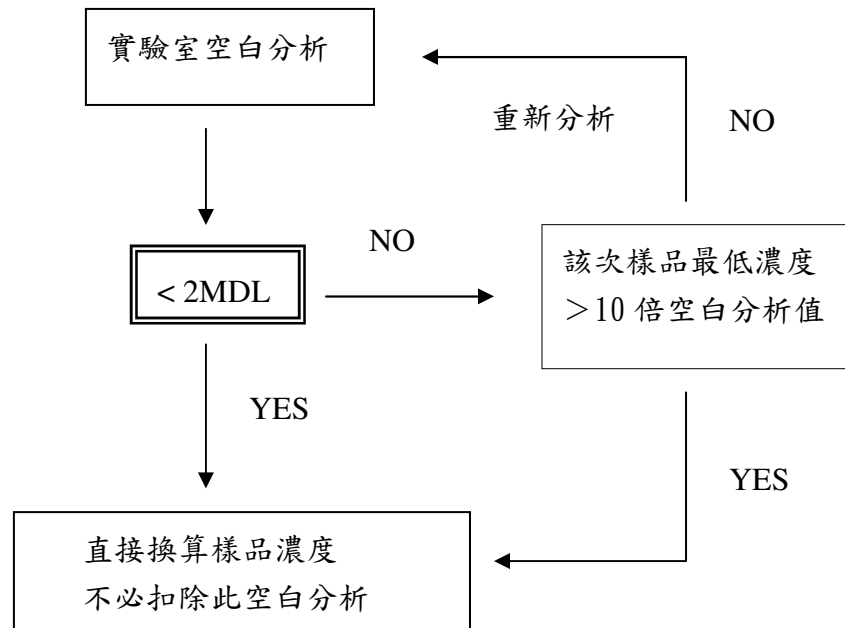
1. 實驗室空白值管範圍如下：

(1) 滴定法：



※重新分析若情況一樣，則由品管師召開品管小組檢討會。

(2)其他方法：



9.2 檢量線製作

檢量線上標準溶液之濃度，必須以檢驗方法上所規定之方式製備，包括一個實驗室空白及數個不同濃度之標準液，進行樣品分析前應先進行標準溶液分析，將結果登錄於分析記錄表上，原子吸收光譜以 mg/L 表示，而空氣則以 mL(L)表示，利用直線最小平方式(Linear Least Square Eqation)求得最佳線性檢量線，作出 $y=ax+b$ 的直線方程式，標示於 xy 座標圖，並以計算機或電腦計算出其相關係數 r 值。

品質措施如下：

- (一)r值可接受值應 ≥ 0.995 ，分析記錄請記錄至小數點後四位，第五位後一律捨去。
- (二)低濃度標準溶液或易於衰退之標準溶液，每批次使用時應重新配製。
- (三)每批次分析時，均須重新製作檢量線。
- (四)檢量線上最低濃度標準液(實驗室空白除外)必須接近但稍高於偵測

極限值，則應配製較低濃度標準液定量之 ($r \geq 0.995$)，若小於方法偵測極限值，在分析記錄表上記錄實際反應強度，而檢驗結果摘要上則以N.D表示，在備註欄標示方法偵測極限值。

9.3 樣品重覆分析

重覆分析之目的在確定操作之再現性(精密性)及可靠性，其管制圖表建立方式如下：

(一)重覆樣品之測定值應為正之樣品，於每批次樣品檢驗時，同時執行重覆樣品之檢驗，其測定值應登錄於管制樣品記錄表。

1.重覆樣品之測定值，依下式計算其差異百分比 R:

$$\bar{R} = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \times 100\%$$

X_1, X_2 為同一樣品作二重覆時，所得之測定值

2.累積 10 個 R 值，計算其平均值 \bar{R} 。

3.依下式計算標準偏差 S:

$$S = \sqrt{\sum (\bar{R} - R)^2 / (N - 1)}$$

R=個別重覆樣品之差異百分比

\bar{R} =重覆樣品差異百分比之平均值

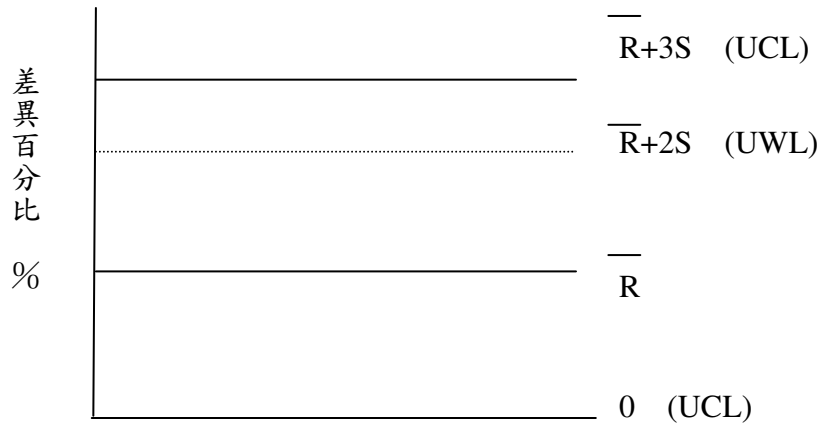
N=測定值數目

4.依下式分別計算警告上限值(UWL)、管制上限值(UCL)以及管制下

$$\begin{aligned} \text{限值(LCL): } \quad UWL &= \bar{R} + 2S \\ UCL &= \bar{R} + 3S \\ LCL &= 0 \end{aligned}$$

5.審查步驟 2.所使用之 R 值，若有大於 UCL 者，應加剔除，並重新依步驟 4.及 5.，計算 UWL、UCL、LCL。

6.依下圖建立重覆分析管制圖。



品管措施如下：

- (1) 重覆分析管制圖每年應重新建立，使用前一年平均重覆樣品之測定值，依步驟 2.至 6.，建立管制圖表。
- (2) 其餘品管措施與查核樣品同。

9.4 查核樣品分析

查核樣品分析之目的主要在長期觀察檢驗室對各分析方法檢測之穩定性，包括儀器校正程序、人員分析技術及對實際樣品分析值之確認，可由購買經確認濃度之樣品或自行由資深人員配製已知適當濃度之樣品，本檢驗室大部分是自行配製反應強度約為檢量線最高濃度 80% 之濃度樣品充當之，於每批次實際樣品分析時共同分析，並建立管制圖表來瞭解分析穩定性，管制圖表建立如下：

- (一) 分析員每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之檢驗，其測定值應登錄於品管樣品檢驗記錄表。
- (二) 最後 20 個品管樣品之測定值，由品管員計算其平均值 \bar{X} 。
- (三) 依下式計算標準偏差 S ：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (R-R)^2}{(N-1)}}$$

\bar{X} = 查核樣品個別測定值

$\bar{\bar{X}}$ = 查核樣品測定值之平均值

N = 測定值數目 = 20

(四) 依下式分別計算警告上限值(UWL)、警告下限值(LWL)、管制上限值(UCL)以及管制下限值(LCL)。

$$UWL = \bar{\bar{X}} + 2S$$

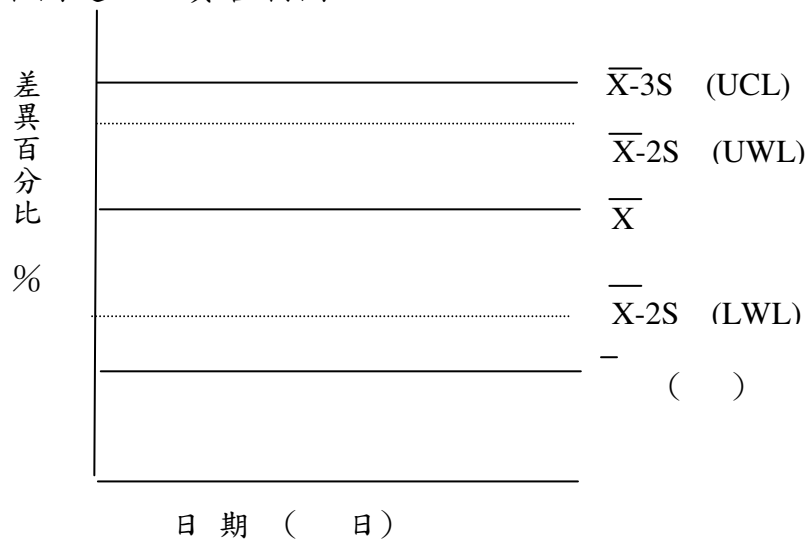
$$LWL = \bar{\bar{X}} - 2S$$

$$UCL = \bar{\bar{X}} + 3S$$

$$LCL = \bar{\bar{X}} - 3S$$

(五) 審查步驟(2)所累積之測值，若大於UCL或小於LCL限值應加以剔除，並再累積不 數，重新依步驟(3)及(4)，計算UWL、LWL、UCL及LCL。

() 依下圖建立品質管制圖



品管措施如下：

- (1) 每年管制圖需重新建立，平均本次前 10 個查核樣品之測值，建立新管制圖。
- (2) 後每批次查核樣品之測定值應立即登錄於品管樣品檢驗記錄表，並於管制圖上。

- (3) 一點 出上、下管制 限應即 查原因，並處理之。
- (4) 一點 出上、下警告 限應加以 原因。
- (5) 出現 點在中 線一，表示品管 可能出現，應 分析， 查原因，並處理之。
- (6)對於異常批次分析樣品，於查出原因或 正常時，應重新再 分析確認之。

9.5 添加標準品分析

添加標準品分析之目的在於確認樣品中有 基質 或所用之分析是否適當，本檢驗室添加標準品樣品 原樣品 量加上檢量線最大濃度標準液 量，使添加之濃度為檢量線最大濃度 0%，其管制圖表建立方式如下：

(1)每批次樣品檢驗時，同時執行添加標準品樣品檢驗，其測定值應登錄於管制樣品記錄表。

(2)依下式計算 收率

$$P = 100(M-B)/T$$

T= 目標值，即添加於樣品中之標準液之濃度

M= 添加於樣品中標準品之測定濃度

B= 樣品中待測 之 濃度，本檢驗室為重覆樣品濃度

(3)平均10個添加標準品 收率，由品管員計算其平均值P。

(4)依下式計算標準偏差S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (P-\bar{P})^2}{(N-1)}}$$

P= 收率個別測定值

\bar{P} = 收率測定值之平均值

N= 測定值數目 10

(5)依下式分別計算警告上限值(UWL)、警告下限值(LWL)、管制上限值(UCL)以及管制下限值(LCL)

$$UWL = \bar{P} + 2S$$

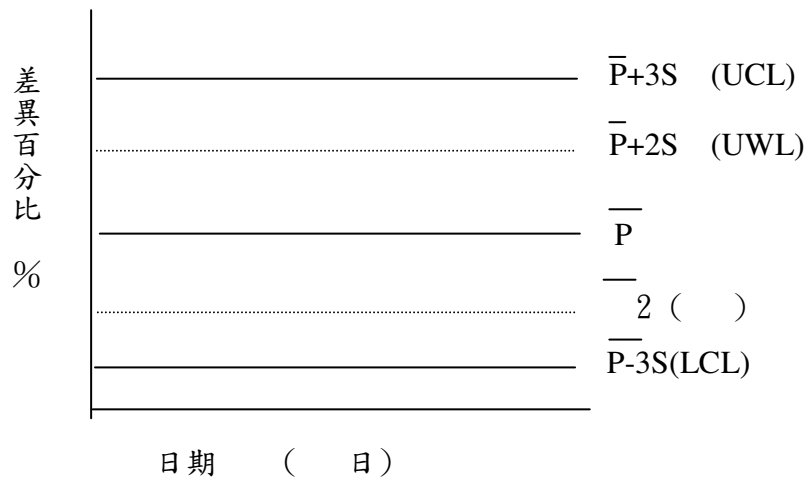
$$LWL = \bar{P} - 2S$$

$$UCL = \bar{P} + 3S$$

$$LCL = \bar{P} - 3S$$

(6)審查步驟(2)所累積之 收率，若大於UCL或小於LCL限值應加以剔除，並再累積不 數，重新依步驟(4)及(5)，計算UWL、LWL、UCL及LCL。

(7)依下圖建立品質管制圖



品質措施如下：

- (1) 添加標準品樣品每年至 需重新配製一次，管制圖 需重新建立，平均本次前 20 個添加標準品樣品 收率，建立新管制圖。
- (2) 後每批次添加標準品樣品之 收率應立即登錄於品管樣品檢驗記錄表，並 於管制圖上。
- () 一點 出上、下管制 限應即 查原因，並處理之。
- () 一點 出上、下警告 限應加以 原因。

9.6 偵測極限建立

偵測極限是一個以濃度(或量)為表示 位的數 ， 的定 為 待測 (或)能 分析人員量測出之最低濃度，此最低濃度在 計 上必須 空白樣品(即基質)有 不同，依不同 可分為下 常見 種偵測極限。

- (1) 儀器偵測極限(Instrument Detection Limit) 稱 IDL，儀器能在 之上，可偵測得之最小可靠 ，其所代表之待測 濃度值(或量)為該儀器之偵測極限。
- (2) 方法偵測極限(Method Detection Limit) 稱 MDL， 在一 特定基質之樣品中，在 99%可 度(Confidence)內，可偵測到待測 的最低的濃度。

本檢驗室品管要求必須建立方法偵測極限值，其建立程序如下：

- (1) 利用下 方法之 先次序 計偵測極限值。

上次所得方法之偵測極限值

儀器偵測極限

儀器最小 度

檢量線上 點

SIGNAL/NOISE 之比值 2.5~5 倍

- (2)方法偵測極限(MDL) 其製作方法如下：製備方法偵測極限樣

品，其相當濃度為上 計值 1~5 倍。依樣品添加濃度配製檢量線，配製 個相同之添加標準品濃度，經過 分析步驟，所得標準偏差為 S_a ，再依 S_a 之約三倍濃度配製添加標準品，依 分析步驟，所得標準偏差為 S_b ，若 S_a^2/S_b^2 (或 S_b^2/S_a^2) 小於 3.05，以再依下 式計算出 MDL:

$$Spooled = \left[\frac{6Sa^2 + 6Sb^2}{12} \right]^{1/2}$$

合 的標準偏差(Pooled Standard Deviation,Spooled)

$$MDL=2.681*(Spooled)$$

品管措施如下:

- (1) 每年需測得方法偵測極限一次以上。
- (2) 每年 1、4、7 及 10 需與 表一同 核。
- () 同一分析 目若有數種分析方法，需各別求得方法偵測極限。
- () 實際樣品分析值若低於 MDL，在分記錄表 實記錄，但在結果 告 上必須以 N.D.表示，並備註該方法之 MDL 值。