

環境檢驗檢量線製備及查核指引

93 年 10 月 4 日環署檢字第 0930072069C 號公告修正

93 年 11 月 29 日環署檢字第 0930087470 號函勘誤

自 94 年 1 月 15 日起實施

NIEA-PA103

一、目的

提供環境檢驗室執行環境樣品檢測，於進行檢量線製備及檢量線查核時之依循。

二、適用範圍

- (一) 本指引適用於環境檢驗室以電極法、比色法（分光光度法）、原子吸收光譜法、氣相層析法、氣相層析/質譜法、液相層析法、離子層析法、感應耦合電漿原子發射光譜法、感應耦合電漿質譜法等執行環境樣品檢測，進行各檢測項目檢量線製備及檢量線查核。
- (二) 環境檢驗檢量線製備及查核應依據本署公告之相關檢測方法及本指引之規定為之。

三、檢量線製備

- (一) 檢量線製備，係以檢測儀器測定一系列已知濃度標準品之訊號（例如：毫伏特、波高、波峰面積、光吸收量、光放出量、質量等），求出標準品濃度與訊號之關係，製備成曲線或計算其校正因子或感應因子。此項程序應在儀器量測樣品待測物含量之前建立，稱為初始校正（Initial calibration）。
- (二) 檢量線均由校正最低點與校正最高點之間構成「校正範圍」（Calibration range）。使用時，不得使用外插法（Extrapolation method），亦即不得在校正範圍外之區域作量測使用，因為此類所得之數據均不可靠，但可將樣品經稀釋或濃縮，使其含量在此校正範圍內再量測。當製備檢量線時，應依個別檢測方法所規定之步驟，使用適當濃度範圍的標準溶液或標準氣體。
- (三) 製備檢量線之一般規定：
 - 1、製備檢量線時，應包括至少 5 種不同濃度的標準溶液或標準氣體。
 - 2、最低一點標準品的濃度應宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當。
 - 3、其他的濃度則應在偵測器的線性濃度範圍內，或涵括預期的真實待測樣品濃度，且在偵測器的線性濃度範圍內。
 - 4、通常樣品中待測物之濃度應於檢量線最高濃度之 20% 至 80% 間之濃度為適當。

(四) 因各種儀器之特性，其校正之檢量線種類，可為二大類：

- 1、線性模式 (Linear model)，又分為直線通過原點校正 (Straight line through the origin; $y = ax$) 或直線未通過原點校正 (Linear not through the origin; $y = ax + b$) 兩種。
- 2、非線性模式 (Nonlinear model)，為非直線性校正 (Nonlinear Calibration; $y = ax^2 + bx + c$ 或更高次方程式關係)，又稱為二次或更高次校正 (Second order or higher order calibration)。

依據上述之說明，將實際使用之檢量線製備，分述如下。

(五) 線性模式

- 1、線性迴歸校正法 (Linear regression)

此為線性模式，利用統計技術，製備最適直線之檢量線 (Best straight calibration line)，最常用者為最小平方方法 (Least squares method)，求得各測定值之最適迴歸線，此校正公式可使電腦化儀器能直接將濃度數據讀出，同時以校正之最適公式 (Goodness-of-Fit equation) 作為定量之量測。

迴歸線之最適性，以其相關係數 (Correlation coefficient) r 評估，此值介於 1 和 0 之間，以 1 為最大之相關。原則上，上述迴歸線之線性相關係數 r 應大於或等於 0.995 (水中真色色度可為 0.990)。

- 2、校正因子 (Calibration factor) 與感應因子 (Response factor) 之校正方法

亦即分別為外標準品與內標準品之校正方法，不論使用外標準品法或內標準品法，將每一標準品以及真實待測樣品導入儀器中時，都須使用相同的步驟。下述為一般校正規範。

- (1) 外標準品校正 (校正因子校正法)

外標準品校正為利用各校正標準品測得的訊號 (A_s) 與各校正標準品中待測物的量或濃度 (W_s) 的比值，稱為校正因子 (Calibration factor, CF)，其公式如下：

$$CF = \frac{A_s}{W_s}$$

平均校正因子之公式如下：

$$\overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n}$$

而樣品中待測物濃度之計算，係將測得的樣品中待測物訊號 (尖峰面積或高度) 與待測物初始校正得到的平均校正因子比較而得。

- (2) 內標準品校正 (感應因子校正法)

指利用於樣品注入儀器前，將固定量之內標準品加入於樣品或樣品萃取液再檢測，則樣品或樣品萃取液中待測物所對應的尖峰面積或高度 (A_s) 與樣品或樣品萃取液中內標準品所對應的尖峰面積或高度 (A_{is}) 之比值，除以每一校正標準品中待測物的量或濃度 (C_s) 與其中之內標準品的量或濃度 (C_{is}) 之比值，此比值即為感應因子 (Response factor, RF)，有些方法中另稱為相對感應因子 (Relative response factor, RRF)。其計算公式如下：

$$RF = \frac{A_s / A_{is}}{C_s / C_{is}}$$

平均感應因子之公式如下：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

內標準品法使用的內標準品為：與待測物類似但不太可能出現在環境樣品中的化合物。若檢測方法中未建議適當的內標準品，則檢測員需自行選擇與待測物性質相近，且不會出現在樣品中的化合物做為內標準品。

不論何種內標準品，分析員皆須驗證內標準品的檢測不會受方法中的待測物、擬似標準品或基質干擾的影響。通常，對非質譜儀偵測器的氣相層析儀和高效能液相層析儀的檢測方法，內標準品校正較不適用，因在層析分析法中許多內標準品都無法與待測物完全分離。內標準品校正在使用質譜儀偵測器時較適用，因內標準品與待測物在質譜儀上可區分。

(3) 校正方法之評估與修改

評估初始校正的線性關係，應先求出各標準品校正因子或感應因子之相對標準偏差 (Relative standard deviation, RSD)，其公式分別如下：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100$$

或

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100$$

其中：n：不同濃度校正標準品的數目

除檢測方法另有規定外，若上述求得之相對標準偏差 $\leq 20\%$ ，則校正曲線可假設為通過原點的直線。在理想狀況，校正因子或感應因子不會隨導入儀器中的校正標準品之濃度不同而改變。但實際上，會有一些改變，故其相對標準偏差在0-20%之間。

若在校正範圍內的各校正標準品校正因子或感應因子求出的相對標準偏差大於20%，則不可假設校正曲線為通過原點的直線。此時，有下列四種方式可供選擇修改：

- A、將儀器調整或進行維修保養，直至使校正因子或感應因子的RSD能符合品質管制規範的小於20%。
- B、檢討相對標準偏差大於20%，並非因任何一個校正標準品的儀器訊號、校正因子或感應因子之結果所造成，如發現為某一校正標準品所造成，則此一校正標準品應重新檢驗，並且重新計算RSD。
- C、將校正濃度範圍縮減，使儀器訊號在此縮減範圍內呈現線性關係，此時應注意最低校正點如造成改變，則方法定量極限也會跟隨改變。
- D、使用不通過原點的線性校正曲線，此時應注意低於校正最低點之結果不應提出結果報告。

(六) 非線性模式

此為非線性校正方法，因為大部分之儀器及分析系統提供使用之校正範圍均為線性關係，除檢測方法另有規定外，應排除使用二次或更高次之校正模式。

(七) 檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品（若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品）進行分析作確認，其分析結果應合於四（四）之規定範圍。但使用市售戴奧辛類（含平面狀多氯聯苯）標準品，且濃度經原廠確認，直接導入儀器製備檢量線者，不在此限。

(八) 檢量線相關紀錄必須註明製備日期、檢測項目、標準品來源、標準品濃度、配製流程及儀器感應訊號值等資料。

(九) 電極法、比色法（分光光度法）、原子吸收光譜法、感應耦合電漿原子發射光譜法、感應耦合電漿質譜法等，應於每工作日執行檢量線製備。

四、檢量線查核

除檢測方法另有查核規定外，應依下列規定執行檢量線查核：

(一) 初始校正時所建立之檢量線，必須作週期性之查核，其分析結果

介於可接受範圍時才可持續性地使用該檢量線。檢量線查核必須於以每批次或每 12 小時為週期之樣品分析工作前執行之。

- (二) 若分析當日製備檢量線，且樣品量超過一批次或樣品分析時間超過 12 小時者，應自第二批次或第 12 小時起，於每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前執行檢量線之查核。
- (三) 完成樣品分析後應再執行檢量線之查核。
- (四) 檢量線查核標準品（使用濃度可約為檢量線之中點濃度）分析結果之可接受範圍如下：

- 1、檢測方法有規定時，應依該方法規定之相對誤差值判定之。
- 2、電極法之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。
- 3、比色法（分光光度法）之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。
- 4、氣相層析法之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。
- 5、氣相層析/質譜法之相對誤差值宜在 $\pm 20\%$ 以內。
- 6、液相層析法之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。
- 7、離子層析法之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。
- 8、火焰式原子吸收光譜法之相對誤差值宜在 $\pm 10\%$ 以內。
- 9、汞冷蒸氣原子吸收光譜法與砷化氫原子吸收光譜法之相對誤差值宜在 $\pm 20\%$ 以內。
- 10、石墨爐式原子吸收光譜法之相對誤差值宜在 $\pm 10\%$ 以內。
- 11、感應耦合電漿原子發射光譜法之相對誤差值宜在 $\pm 10\%$ 以內。
- 12、感應耦合電漿質譜法之相對誤差值宜在 $\pm 10\%$ 以內。

相對誤差值計算如下：

$$\text{相對誤差值(\%)} = \frac{\text{計算所得濃度} - \text{配製濃度}}{\text{配製濃度}} \times 100\%$$

如為校正因子或感應因子的確認時，將上式之濃度使用校正因子或感應因子替換，而得如下：

$$\text{相對誤差值(\%)} = \frac{CF - \overline{CF}}{\overline{CF}} \times 100\%$$

$$\text{或} = \frac{RF - \overline{RF}}{\overline{RF}} \times 100\%$$

- (五) 待測物的訊號（或計算所得的濃度）與初始校正的訊號間的偏差大於上述範圍時，初始校正可能已無效。發生此種情況時，立即檢查儀器的操作條件及/或進行儀器的維護保養，並取另一份校正查核標準品或檢量線查核標準品注入儀器分析之，若待測物的訊號，仍無法落在上述範圍以內，則須重新製備檢量線。

五、參考資料

- (一) Roy-Keith Smith, Handbook of Environmental Analysis, pp 138 - 155, 4th edition, Genium Publishing Corporation, Schenectady NY, USA, 1999.
- (二) U.S. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical / Chemical Methods, SW - 846. Method 8000B Determinative Chromatographic Separations, December 1996.
- (三) U.S. Environmental Protection Agency, Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods, Chapter 3: Quality Control Requirements, Washington DC, December 1996.