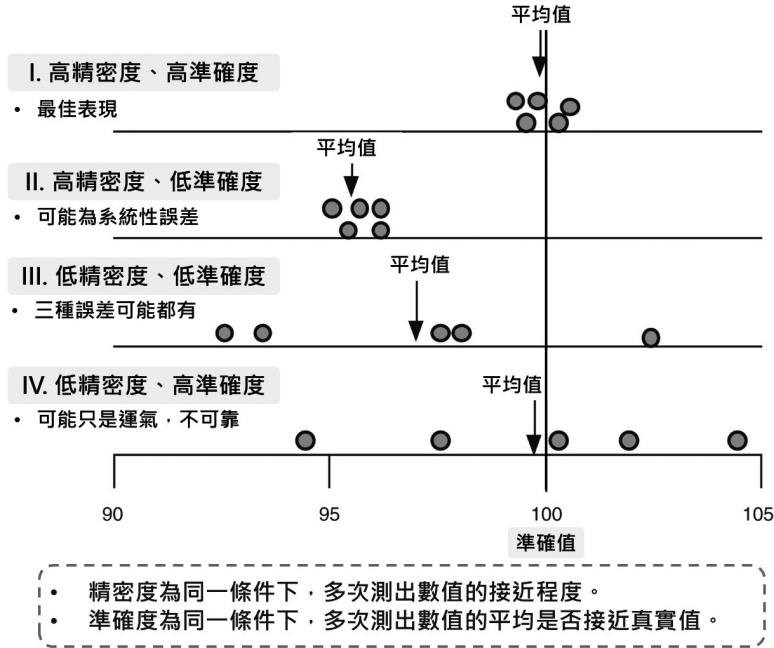


## 一、分析緒論 (Introduction of Analysis)

### A. 控管分析時的誤差

1. 分析的誤差分為粗略性誤差、系統性誤差、隨機性誤差。

- (1) 粗略性誤差：分析過程中的重大出錯，如稀釋錯誤、儀器故障等。
- (2) 系統性誤差：整體結果產生偏移，如儀器未先校正等。
- (3) 隨機性誤差：無法避免的極小誤差，如玻璃器皿的容量微小差異。



2. 精密度 (Precision)

精密度常以相對標準差 (Relative standard deviation, RSD) 來表示，相對標準差越小，精密度越高。

$$\text{相對標準差 (RSD)} = \frac{\text{測量標準差 (s)}}{\text{測量平均值 } (\bar{x})} \times 100\%$$

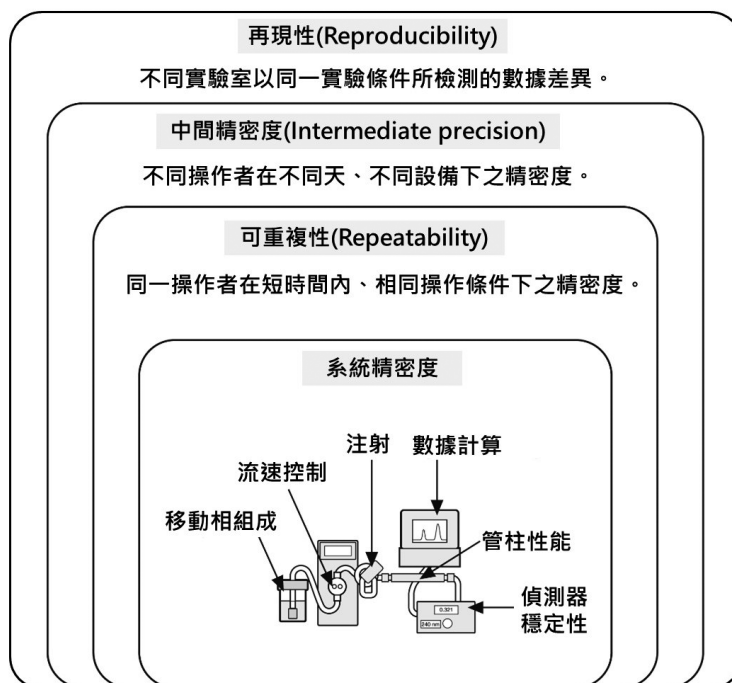
3. 準確度 (Accuracy)

準確度常以回收率 (Recovery) 來表示，回收率越接近 100%，準確度越高。

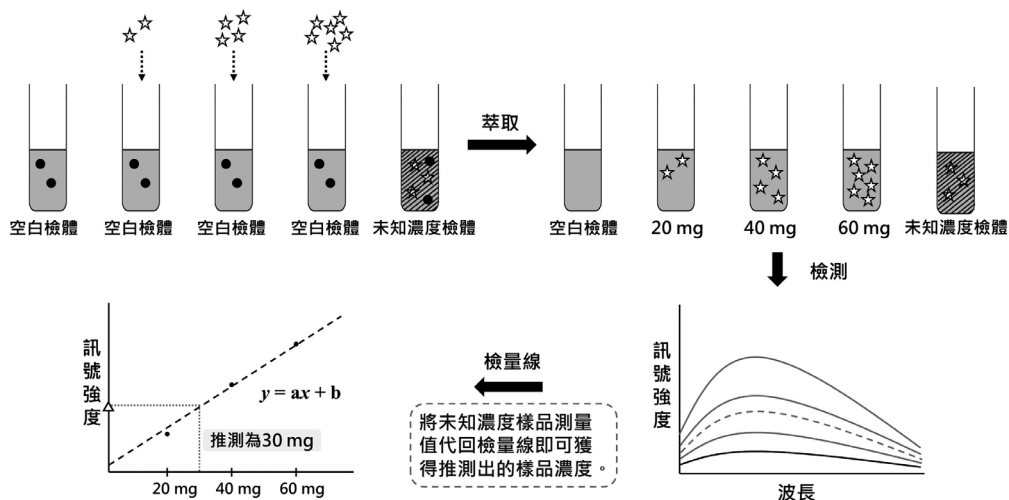
$$\text{回收率 (Recovery)} = \frac{\text{測得值}}{\text{實際值}} \times 100\%$$

- 就大部分分析目的而言，四個有效數字就足夠，即最低至  $0.001 = 0.1\%$ 。
- 計算過程中可保留五個有效數字，結果再四捨五入為四個有效數字。

## B. 分析確效 (Validation)



## C. 定量檢測之術語



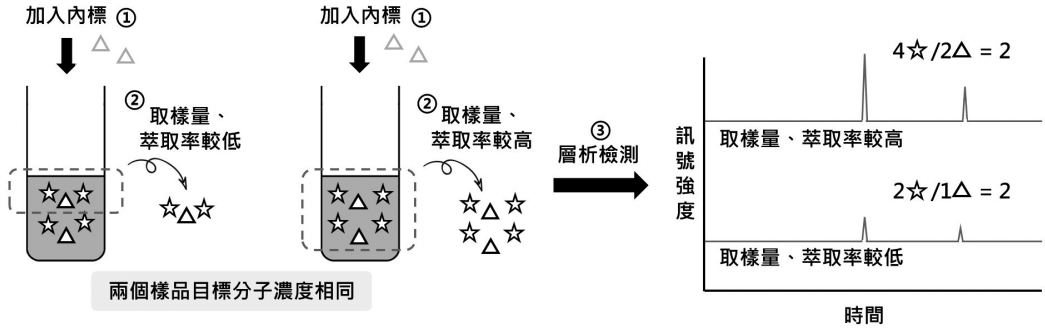
1. 空白檢體 (Analytical blank)：確認檢測之基質效應影響程度。
2. 外部標準品 (External standard)：即上圖的星星，用於建立該分子的檢量線。
3. 檢量線 (Calibration curve)：用於建立濃度與訊號強度之相關性方程式，將未知樣品的訊號強度帶回即可計算推測未知樣品的濃度。

4. 內部標準品 (Internal standard, IS) :

多用於層析技術，用於校正萃取率或取樣誤差，提高精密度與準確度。

- 內標的選擇：
  1. 與目標分子有相似的性質、安定性好。
  2. 和樣品中的任何成分都能分離。
  3. 應與目標分子有相似的偵測敏感度。

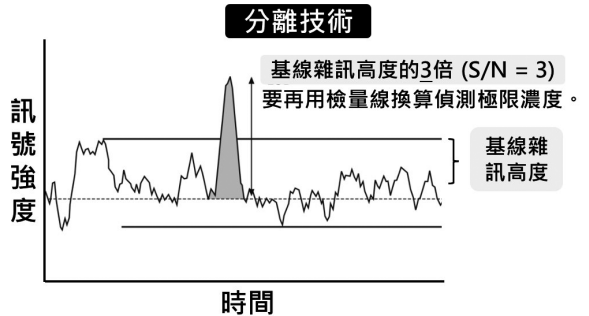
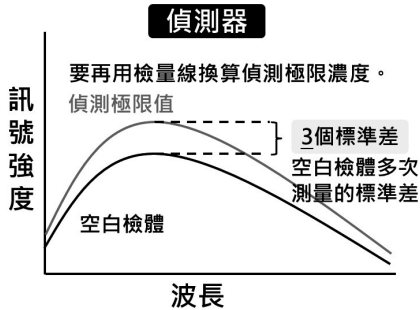
層析結果以目標分子波峰/內標波峰計算。結果中兩相同濃度樣品測出的比值相同，說明加入內標並以比值計算結果可校正多種誤差，提升精密度與準確度。



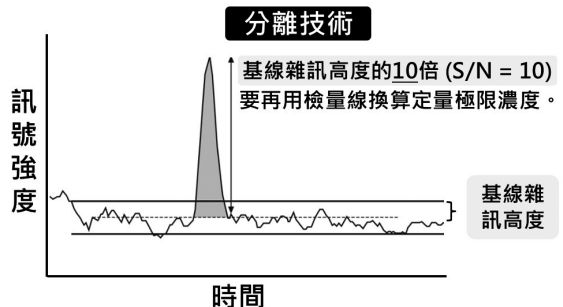
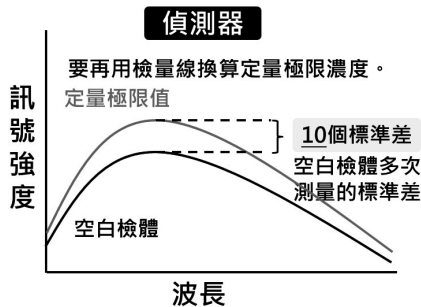
5. 偵測極限 (Limit of detection, LOD)、定量極限 (Limit of quantification, LOQ)

- (1) 常和靈敏度搞混，靈敏度注重於檢量線斜率。
- (2) 偵測器 (如分光光度計、螢光儀等) 的偵測極限、定量極限計算參考左圖。
- (3) 分離技術 (如液相層析、毛細管電泳等) 的偵測極限、定量極限計算參考右圖。

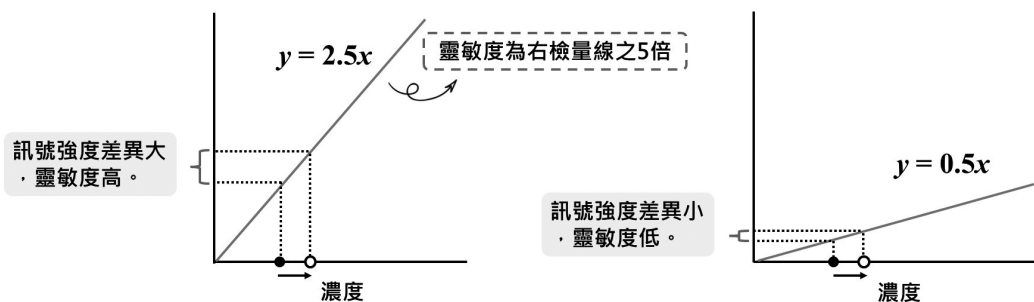
偵測極限(Limit of detection, LOD)



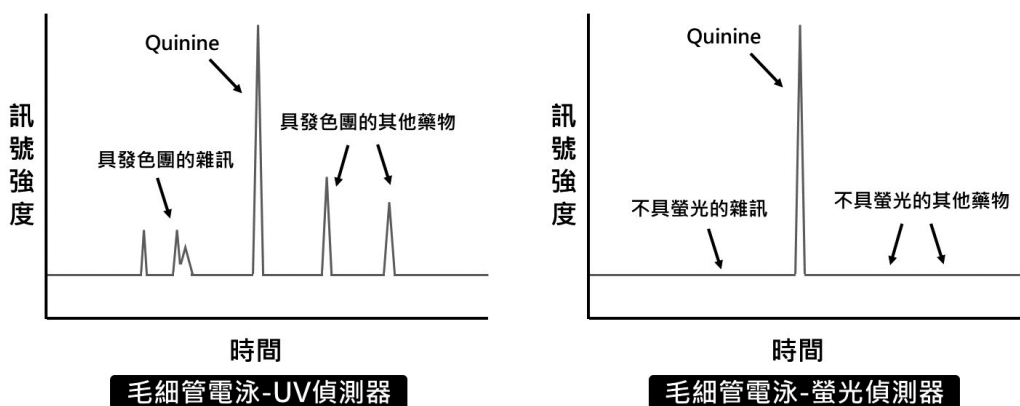
定量極限(Limit of quantification, LOQ)



6. 靈敏度 (Sensitivity)：分析方法對目標分子濃度的微小改變的反應程度。



7. 選擇性 (Selectivity)：分析方法不受其他分子干擾，單獨檢測目標分子的能力。



會偵測到一些具發色團的雜訊，但是同時也可以偵測到具發色團的其他藥物。因此使用UV偵測的選擇性較差。

不易偵測到其他的雜訊，但是也沒辦法同時偵測其他沒有螢光特性的藥物(具螢光特性的藥物為非常少數)。因此使用螢光偵測的選擇性較佳。

8. 穩固性 (Robustness)：

分析方法禁得起條件些微改變的能力，如溶液 pH 值微小變化、組成比例等。

## 題 目

- (C) 1. 某抗生素之最低抑菌濃度 (MIC) 為  $10 \mu\text{g/mL}$ ，當血中濃度高於  $50 \mu\text{g/mL}$  時有肝毒性之疑慮。若欲使用 HPLC 監測其療效濃度時，下列測試濃度範圍何者最恰當？ 112 (二)
- (A)  $0.01\sim 10,000 \mu\text{g/mL}$   
 (B)  $0.1\sim 1,000 \mu\text{g/mL}$   
 (C)  $1\sim 100 \mu\text{g/mL}$   
 (D)  $20\sim 50 \mu\text{g/mL}$

【詳解】測試濃度範圍要包含有效範圍濃度，但不能超過或低於太多，以免因太高或太低濃度的訊號影響所需濃度範圍的線性關係。

- (C) 2. 關於精密度 (precision) 與準確度 (accuracy) 的敘述，下列何者錯誤？ 112 (二)
- (A) 精密度高，未必準確度高  
 (B) 準確度高，未必精密度高  
 (C) 儀器經校正無誤，實驗結果必準確  
 (D) 擊發後靶上的彈孔集中在紅心，為兼具高精密度與準確度

【詳解】人為誤差還是會導致結果不準確。

- (D) 3. 某藥品含量的分析結果與其 relative standard deviation (RSD, %) 的表示，下列何者正確？ 112 (一)
- (A)  $99.2 \pm 0.22 (\%)$  ;  $\text{RSD} = 0.22$   
 (B)  $101.15 \pm 0.35 (\%)$  ;  $\text{RSD} = 0.35$   
 (C)  $1.0051 \pm 0.0063 (\% \text{ w/w})$  ;  $\text{RSD} = 0.63$   
 (D)  $1.784 \pm 0.124 (\mu\text{g/mL})$  ;  $\text{RSD} = 7.0$

【詳解】(A) 有效位數前後不相同所以不是。大部分分析有四個有效數字就足夠，即最低至 0.1%，因此 RSD 只需標示到小數點後一位。(不過多篇學術論文都有標示到小數點第二位。)

- (D) 4. 中華藥典中有關含量測定之檢品取量，若敘述為「精確取量約 250 mg」，則下列取量何者不當？ 111 (二)
- (A) 226.5 mg (B) 250.0 mg  
(C) 265.2 mg (D) 278.3 mg

【詳解】就找跟 250 mg 差最多的就是答案。

- (A) 5. 在分析確效 (validation) 中，回收率 (recovery) 與下列何者有關？ 111 (二)
- (A) accuracy  
(B) precision  
(C) linearity  
(D) system suitability

【詳解】回收率 =  $\frac{\text{測得值}}{\text{實際值}} \times 100\%$ ，因此是準確度的指標。

- (C) 6. 容量分析器皿依其用途可分為轉移 (deliver) 或裝載 (contain) 定量液體之容器，下列何項容器非屬轉移用器皿？ 111 (一)
- (A) 滴定管 (burette)  
(B) 球型吸管 (bulb pipette)  
(C) 容量瓶 (volumetric flask)  
(D) 刻度吸管 (graduated pipette)

【詳解】容量瓶為裝載定量液體之容器。

- (B) 7. 關於 GC-MS 定量方法確效的敘述，下列何者錯誤？ 111 (一)
- (A) 利用重複注射檢體，評估分析方法的重複性  
(B) 將樣品在不同天進行定量，比較定量結果的差異，以評估分析方法的再現性  
(C) 利用添加標準品評估分析方法的準確度  
(D) 添加內標準品可提升此定量方法的準確度與精密度

【詳解】不同天在同一實驗室為評估中間精密度。

- (A) 8. 一個分析方法適用之檢品濃度範圍與下列何者有關？ 110 (二)
- (A) 靈敏度 (sensitivity)  
(B) 選擇性 (selectivity)  
(C) 重覆性 (repeatability)  
(D) 再現性 (reproducibility)

【詳解】雖然靈敏度跟檢量線斜率比較有關係，但是沒有更好的答案了。

- (C) 9. 下列有關精密度 (precision) 與準確度 (accuracy) 的敘述，何者錯誤？ 109 (一)
- (A) 精密度高，準確度未必高
  - (B) 精密度低，準確度未必低
  - (C) 儀器校正無誤，準確度必定高
  - (D) 分析數據高度集中，表示精密度高

【詳解】不同操作人員的訓練程度還是會影響準確度。

- (A) 10. 承上題，為了評估此方法的靈敏度，將不同濃度的 (S)-lansoprazole 標準品添加入空白製劑中，實驗結果發現 300 ng/mL (S)-lansoprazole 的訊號相對於基線標準差之比值為 15 (已確認 (S)-lansoprazole 下方並無雜訊干擾)，下列何者最接近此方法的定量下限？ 109 (一)
- (A) 200 ng/mL (B) 250 ng/mL (C) 300 ng/mL (D) 350 ng/mL

【詳解】層析之定量下限以 S/N (Signal/noise) 計算，定量下限為  $S/N = 10$ ，偵測下限為  $S/N = 3$ 。在 300 ng/mL 時其 S/N 為 15，因此在其定量下限  $S/N = 10$  時等比換算其濃度應為 200 ng/mL，偵測下限  $S/N = 3$  時則為 60 ng/mL。

- (B) 11. 評估新方法是否在不同分析人員都能得到接近的分析結果，係指下列何項確效指標？ 107 (二)
- (A) 準確度 (accuracy)
  - (B) 再現性 (reproducibility)
  - (C) 選擇性 (selectivity)
  - (D) 線性 (linearity)

【詳解】若為同實驗室不同分析人員的話為中間精密度，不同實驗室不同分析人員為再現性。

- (B) 12. 以高效液相層析法分析生物檢體中的乳酸 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ) 濃度時，下列何種化合物為最適當之內部標準品？ 107 (一)
- (A) 丙醛 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ )
  - (B) 丙酸 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ )
  - (C) 丁酸 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ )
  - (D) 甲基乙二醛 ( $\text{CH}_3\text{COCHO}$ )

【詳解】待測物為酸，因此內部標準品最好也是酸類，丁酸跟待測物只差一個 OH，會太難分離，因此選丙酸。

- (D) 13. 取標示為 30 mg pseudoephedrine 感冒糖漿，經萃取後將乾燥抽提物溶於 100 mL 層析動相中，以 HPLC 分析，得其波峰面積為 1,100。用相同層析條件分析濃度為 30.00 mg/100 mL 的標準品溶液，得波峰面積為 1,000。則此感冒糖漿的 pseudoephedrine 實際含量為標示含量的多少 % ?
- (A) 95  
(B) 100  
(C) 105  
(D) 110

---

【詳解】實際含量百分比 =  $\frac{\text{檢品溶液測出之結果}}{\text{標準品溶液測出之結果}} \times 100\% =$

$$\frac{1,100}{1,000} \times 100\% = 110\%。$$

---