

環境檢驗方法偵測極限測定指引

93 年 10 月 04 日環署檢字第 0930072069G 號公告修正
自 94 年 01 月 15 日起實施
NIEA-PA107

一、目的

提供各環境檢驗室進行方法偵測極限測定之依循。

二、適用範圍

本指引適用於環境檢驗室執行空氣、水質水量、飲用水、地下水、土壤、廢棄物、毒性化學物質及環境用藥等各檢測類別，利用各項檢測方法於各種基質樣品之方法偵測極限測定。測定程序應依據本署公告之相關檢測方法及本指引規定為之。

三、方法偵測極限之測定

(一) 測定步驟

1、以下述任一方式預估 MDL

- (1) 可產生相當於儀器訊噪比 (S/N) 為 2.5 至 5.0 之待測物濃度。
- (2) 待測物於試劑水、適當溶劑或基質中，儀器重複測定值之標準偏差的 3 倍濃度。
- (3) 待測物檢量線於低濃度時，斜率呈明顯變化之濃度。
- (4) 已知相當於 IDL 濃度值。
- (5) 曾經測得之 MDL。

2、試劑水基質中待測物之 MDL

- (1) 準備試劑水，試劑水中不得有待測物或干擾物之干擾（即待測物或干擾物之濃度應低於 MDL）。
- (2) 於試劑水中添加待測物配製成 7 個待測樣品，使其濃度為預估 MDL 之 1 至 5 倍。
- (3) 分析 7 個待測樣品（分析步驟與檢測方法中待測物之分析步驟完全一樣），並將測得之結果依檢測方法規定之計算方法求得濃度。
- (4) 如下計算 7 次測定值之標準偏差 S：

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1}$$

其中：X_i = 待測樣品之個別測定值
X̄ = 待測樣品測定值之平均值
n = 測定次數（7 次）

- (5) 如下計算方法偵測極限 (MDL)：

$$MDL=3\times S$$

$$\text{【}MDL = t(n-1, 1-\alpha=0.99)\times S\text{,}$$

$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 為當自由度為 $n-1$ ，可信度為 99% 之 students' t value， $n=7$ 時】

3、非試劑水基質中待測物之 MDL

- (1) 選擇適當基值之空白樣品或其待測物濃度至少小於預估偵測極限 5 倍濃度之樣品。
- (2) 如樣品中待測物之濃度為預估 MDL 之 1 至 5 倍，依上述三(一) 2 測定試劑水中待測物之 MDL 步驟 (3)、(4)、(5)，求得 MDL。
- (3) 如樣品中待測物之濃度小於預估 MDL，添加待測物於樣品中使其濃度為預估 MDL 之 1 至 5 倍，依上述三(一) 2 測定試劑水中待測物之 MDL 步驟 (3) (4) (5)，求得 MDL。
- (4) 如樣品中待測物之濃度大於預估 MDL 之 5 倍，若可能宜另選一含待測物濃度較低之樣品，依上述三(一) 2 測定試劑水中待測物之 MDL 步驟 (3) (4) (5)，求得 MDL。不過通常樣品中待測物之濃度不超過以試劑水基質方式測得之 MDL 的 10 倍，仍可用來測定 MDL。

4、確認 MDL 預估值及後續 MDL 之合理性

- (1) 如係依據預估 MDL 值所測得之 MDL，須添加由步驟三(一) 2 或三(一) 3 計算得到的 MDL 相當濃度 (1~2 倍濃度) 之待測物至樣品基質中，執行第二次 MDL 之測定。
- (2) 如係第二次或之後執行之 MDL 之測定，則利用本次 MDL 之 S^2 值與前次 MDL 之 S^2 ，計算 F 比值。F 比值之計算係將前述較大之 S^2 值做分子，稱為 S_A^2 ，另一個 S^2 值做分母，稱為 S_B^2 ，兩者相除而求之。若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，則利用下述公式計算共同標準偏差 (Pooled standard deviation, S_{pooled})：

$$S_{pooled} = \left[\frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2}$$

若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，則重新添加相當於本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品基質中，重複執行 MDL 之測定至 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ 為止。

- (3) 如添加本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品中，仍無法得到定性之結果，則 MDL 可能介於本次與前次求得可得到定性結果 MDL 之間的濃度，由檢驗室就之間濃度自行擇定適當濃度作為 MDL。
- (4) 利用三(一) 4 (2) 計算得到之 S_{pooled} 值，依下述公式計算最

後之 MDL 值：

$$MDL = 2.681 \times S_{pooled}$$

【式中 2.681 係等於 $t(12, 1-\alpha=0.99)$ 值】

(註：若預估值 MDL 值太高或多成分之檢測方法中各待測物之靈敏度差異大時，執行 MDL 確認程序，常不易一次或多成分同時確認通過。故建議應審慎預估 MDL 值，並執行至少一次之 MDL 確認，且對確認結果應檢討評估作成書面紀錄，以確實了解 MDL 製作現況。)

(二) 方法偵測極限結果報告方式

MDL 結果報告時，必須以適當之濃度單位表示之，應註明所使用檢測方法之方法編號或方法名稱。若檢測方法允許選擇不同測試條件，但此測試條件可能會影響 MDL 值時，在 MDL 結果報告中時必須註明測試條件。此外，測試 MDL 時所選擇的樣品基質亦須註明。

四、參考資料

- (一) Appendix B to 40 CFR Part 136, Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 1.11.
- (二) Puget Sound Water Quality Action Team, General QA/QC Consideration for Collecting Environmental Samples in Puget Sound, pp.101-108, Appendix F: EPA Region 10 Procedure for Determination of Detection and Quantitation Levels for Inorganic Analyses, Olympia WA, USA, 1997.
- (三) APHA, 1010C. Glossary and 1030E. Method Detection Limit, Standard Methods, 18th Edition, 1992.