

# 行政院環境保護署環境檢驗所

## 環境檢測標準方法驗證注意事項

中華民國 101 年 9 月 3 日核定實施

### 1.適用範圍

- 1.1 單一檢驗室進行方法驗證時，可參考本注意事項，依檢測方法需求選擇適用之項目進行驗證。

### 2.儀器設備之整理與準備

#### 2.1 採樣設備校正程序與頻率訂定：

驗證方法使用之採樣設備應依該方法之規定，訂定校正項目、頻率及程序，如方法內未規定者，檢驗室可自行研訂。

#### 2.2 分析儀器之校正頻率與程序訂定：

驗證方法使用之儀器應依該方法規定，訂定校正項目、頻率及程序，如方法內未規定者，檢驗室可參考 USEPA SW-846 相關檢測方法之分析儀器之校正頻率與程序訂定。

### 3.檢量線建立

#### 3.1 檢量線製備：

參考「環境檢驗檢量線製備及查核指引」(NIEA-PA103)之規範，以標準溶液(或儲備標準溶液或標準氣體)配製至少 5 種不同濃度之校正用標準溶液(或標準氣體)，其中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，其餘濃度應選擇適當範圍。

#### 3.2 線性關係訂定：

研定可接受的檢量線線性相關係數。

#### 3.3 濃度適用範圍：

探討檢量線可呈線性關係之最大濃度範圍。

### 3.4 檢量線確認：

以一與檢量線不同來源或批次之標準品確認檢量線之適用性。分析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），以確認檢量線，其可接受範圍與每日校正可接受範圍相同。

## 4. 方法偵測極限（MDL）之測定

4.1 方法偵測極限之定義：依檢測方法執行檢測，可測得待測物之最低濃度，該濃度應大於 0 且落在 99% 信賴區間內（Confidence）。

4.2 方法偵測極限值之建立及確認：

參考「環境檢驗方法偵測極限測定指引」（NIEA-PA107），以涵蓋方法適用範圍之基質樣品建立方法偵測極限值。

## 5. 品保/品管規範建立

5.1 準確度和精密度建立：

購買與樣品基質及濃度相近之標準參考物質（SRM），若無已商品化之標準參考物質，可自行配製與樣品基質及濃度相近之標準品，進行至少 5 次之重複分析，但必須在不同天分析之，數據結果可以統計方式得到方法準確度及精密度。

依據 USEPA SW-846，方法準確度可由平均回收率和回收率（percent recovery）的標準偏差表示，因此準確度  $\bar{X}$ （%）可由下列公式計算得之：

$$S = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2}{(n-1)} \right]^{1/2}$$
$$\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$
$$\bar{X}(\%) = \left( \frac{\bar{X}_n \pm 2S}{C} \right) \times 100\%$$

其中  $X_i$  為個別分析結果， $n$  為分析次數， $\bar{X}_n$  為分析結果平均

值， $S$  為標準偏差， $C$  為參考標準物質或標準樣品濃度。

精密度可由 RSD (Relative Standard Deviation) 來估算，計算式為：

$$RSD(\%) = \frac{S}{X_n} \times 100\%$$

#### 5.2 滯留時窗的測試：

利用檢量線中間點濃度之標準溶液連續 3 天每天分析 1 次，由 3 次的滯留時間統計得到平均滯留時間及其標準偏差 (SD; Standard Deviation)，可接受的滯留時窗即為平均滯留時間  $\pm 3$  SD 內。

#### 5.3 儲備標準品穩定性測試：

配製一儲備標準溶液並依該溶液之保存方式存放，在不同的期限內 (1 個月、2 個月、3 個月及 6 個月)，另行配製一新的儲備標準溶液及檢量線以查核舊的儲備標準溶液，若其回收率結果在每日檢量線查核的範圍內，則此舊的儲備標準溶液仍可使用。

#### 5.4 分析人員能力測試：

購買有確認值之標準品，若無則自行利用與檢量線不同來源或批次之標準品配製標準溶液，重複分析 4 次，計算其平均回收率及標準偏差，並審核是否在檢驗室訂定的可接受範圍內。

### 6. 真實樣品採樣與分析

#### 6.1 真實樣品測試：

每類基質採取 3 組不同來源之真實樣品，每一組真實樣品至少須重複分析 3 次，且應同時分析一個空白和一個 QC 樣品，必要時須進行至少 3 次添加分析。

#### 6.2 說明基質干擾的影響：

進行真實樣品分析時，若基質影響到分析結果，須說明其影響程度和解決之方法。

#### 6.3 樣品保存及穩定性測試：

執行樣品保存及穩定性測試時，各方法須依該方法之保存規定儲

存樣品；毒物類及廢棄物類，可以真實樣品或添加已知濃度之真實樣品執行測試；空氣類樣品可依該不同採樣方法之採樣規定以氣態方式直接添加於吸收液、吸附劑與採樣容器中，再依 48 小時、7 天、14 天或更長保存期限進行分析。

#### 6.4 方法差異說明:

執行方法驗證時，若與原參考方法或原 C 類方法有差異時，須詳實加註說明。

### 7.參考資料

1. U.S.EPA, Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, 40CFR Part136 Appendix B, 2011.
2. U.S.EPA, Methods for the Determination of Organic Compounds in Industrial and Municipal Wastewater Discharges, 40CFR Part136 Appendix A, 2011.
3. U.S.EPA, Field Validation of Pollutant Measurement from Various Waste Media, 40CFR Part63 Appendix A, Method 301, 1992.
4. U.S.EPA, SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Quality Control, 1996.
5. U.S.EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846, Choosing the Correct Procedure, 2007.
6. U.S.EPA, Test Methods for Evaluation Solid Waste, SW-846 Method 8000B,1996.

## 驗證方法簡要資料表

項 目	原方法資料	單一檢驗室驗證結果
一、方法依據		
二、檢測類別項目		
三、適用範圍及偵測極限		
四、法規管制標準		
五、干擾		
六、分析儀器		
七、採樣方式		
八、樣品保存條件及時間		
九、品質管制		
十、準確度		
十一、精密度		

## 驗證方法簡要資料表(範例)

項目	原方法資料	單一檢驗室驗證結果
一、方法依據	USEPA Method 1618	USEPA Method 1618
二、檢測類別項目	水質及固體檢測類：四氯丹、蓋普丹	水質檢測類：四氯丹、蓋普丹
三、適用範圍及偵測極限	----	偵測極限值：四氯丹 0.864 $\mu$ g/L、蓋普丹 0.624 $\mu$ g/L
四、法規管制標準	----	不得檢出
五、干擾	1.溶劑、試藥及玻璃器皿的干擾。 2.塑膠管或器皿的干擾	1.溶劑、試藥及玻璃器皿的干擾。 2.塑膠管或器皿的干擾
六、分析儀器	GC/ECD (毛細管柱)	GC/ECD (毛細管柱)
七、採樣方式	玻璃瓶	玻璃瓶
八、樣品保存條件及時間	1. 4 $^{\circ}$ C 保存。 2. 72 小時或調 pH 5.0 至 9.0 可保存 7 天	1. 4 $^{\circ}$ C 保存 2. 採樣時調整 pH 值至小於 2.0
九、品質管制	每批次或 10 個樣品須執行 1 組空白、添加及品管樣品分析	每批次或 10 個樣品須執行 1 組空白、添加及品管樣品分析
十、準確度	無	四氯丹：76.8 $\pm$ 10.2% 蓋普丹：76.8 $\pm$ 11.0%
十一、精密度	無	四氯丹：13% (20% 以內) 蓋普丹：14% (20% 以內)

## 單一檢驗室內方法驗證程序

---

### 程序一

#### 儀器設備之整備

- 1.訂定採樣設備與分析儀器之校正程序及頻率。
- 2.執行校正並留存紀錄

### 程序二

#### 檢量線建立

- 1.建立檢量線
- 2.線性關係之訂定
- 3.釐清濃度適用範圍
- 4.執行檢量線確認
- 5.分析數據與圖譜等相關紀錄

### 程序三

#### 建立方法偵測極限 (MDL)

1. 建立及確認方法偵測極
2. 分析數據與圖譜等相關紀錄

### 程序四

#### 品保品管規範建立

- 1.建立準確度與精密度
- 2.滯留時窗的測試
- 3.儲備標準品穩定性測試
- 4.分析人員能力測試
- 5.分析數據與圖譜等相關紀錄

### 程序五

#### 真實樣品採樣與分析

- 1.真實樣品測試
  - 2.說明基質干擾的影響
  - 3.樣品保存期限測試
  - 4.採樣及分析數據與圖譜等相關紀錄
-