

自來水中三鹵甲烷經常性分析之探討 —吹捕法

Studies on Routine Analysis of Trihalomethanes in Finished Waters using Purge and Trap Method

簡宗昌* 阮懿娜** 黃麗正***

壹、前言

自從美國環境保護署 (U.S.EPA) 在 1972 年報告：路易西安那州內的密西西比河取得淨化後的飲用水中，發現數種有毒的有機物後，在 1974 年並公布在新紐奧良的自來水中有 82 種有機化合物檢出。由是美國環境保護署在 1974 年 11 月開始全國飲水中各種有機物含量程度之總調查 (即 National Organics Reconnaissance Survey 簡稱 NORS) ⁽¹⁾⁽²⁾，結果發現在 80 個受調查城市的飲水中絕大部份 (79 城市) 均發現有四種三鹵甲烷 (THMs)，即氯仿 (CHCl₃)、一溴二氯甲烷 (CHBrCl₂)、二溴一氯甲烷 (CHBr₂Cl) 及溴仿 (CHBr₃) 等之存在，且大部份為水中加氯消毒後所產生的。

於是美國國內⁽³⁾⁽⁴⁾及世界各國⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾的研究單位相繼對其國內經加氯消毒後之飲用水，調查檢驗三鹵甲烷含量及分布情形，接著各國管制機關也尋求訂定其飲水中三鹵甲烷含量之最高容許標準⁽⁸⁾⁽⁹⁾以為管制，而同時從各方面著手研究除去或減低三鹵甲烷的技術^{(10)~(16)}。我國國內一些學術單位及政府機構也開始從事基本調查研究⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾，以及如何除去或減少其在飲水中含量等相關研究^{(19)~(23)}，前者可作為現狀參考，以及標準訂定之依據，而後者為如何改善之措施尋求，減少對國人健康之危害。

由上述之發展中，其最重要的一環，就是檢驗分析工作，只有正確可靠的分析，才能使各種調查、研究和決策的結果有意義。而此類微量有機物分析為利用氣相層析儀 (Gas chromatography 簡稱 GC) 作分離、定性及定量的檢驗，但在樣品進入 GC 之前，除使用直接將水樣注入 GC 之方法 (Direct aqueous injection method 簡稱 DAI 法) ^{(24)~(28)} 以外，其他為利用各種原理使水樣產生預濃縮結果 (Effect of preconcentration)，以及減少基底物質干擾 (Interferences of matrix) 而使提高檢測感度 (Sensitivity of detection) 等之水樣前處理步驟，此有使用簡單設備或已商業化的整套裝置，可類別為：(1) 上空間法 (Static headspace method 簡稱 HS 法) ^{(29)~(31)}——此為利用簡單的密閉系統 (即一定量之小瓶子) 在某一溫度，一定時間使氣液相之間呈一定比值的平衡關係原理，取一定量的氣相打入 GC 之方法；(2) 液相抽提法 (Liquid-liquid extraction method 簡稱 LLE 法) ^{(32)~(36)}——使用有機溶劑 (Hexane 或 Pentane 等) 將水樣中微量分析物萃取 (通常為有機溶媒比水樣容積等

* 簡宗昌：台灣省環境保護局北部檢驗室技正

** 阮懿娜：台灣省環境保護局北部檢驗室技士

*** 黃麗正：台灣省環境保護局北部檢驗室臨時技工

於1比5)，生分離、濃縮後，再以微量注射器取出有機相注入GC的方法；(3)吸附沖提法(Adsorption elution method)⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾——此通常使水樣通過充填好XAD-2等樹脂(Resin)之管柱，使分析物吸附管柱充填物上後，再以吡啶沖提(Elution)分離、濃縮後注入GC方法；(4)蒸餾法(Distillation)——此為利用蒸餾之分離濃縮後，再打入GC；(5)吹捕法(Purge and trap method 簡稱PT法或GS法)^{(36)~(42)}——將惰性氣體吹氣經水樣(使用1/16"小管或氣液分散板frit)，然後吸附在充填適當吸附劑(Sorbent, 通為Tenax GC)之吸附管(Trap column)，吹氣完全後，將吸附管迅速加熱使有機物脫附(desorption)，並進入GC中分析之方法。

上述水樣前處理方法，各有其優劣點，必須視檢驗室設備和經費、水樣濃度範圍、檢驗數據精密度和最低可測值的要求、分析的目的、以及水樣來源種類等諸因素綜合考慮而決定。美國採用吹捕法和液相抽提法為標準檢驗法，取其感度好、精密度高而方便操作之長，日本則以上空間法和液相抽提法為標準分析法，使不需額外設備也可檢驗之好處。

從各國文獻所發表之檢驗方法加以比較，除去額外設備費不談，以吹捕法最好，無論是分析上的精密度(Precision)、避免基底物質干擾、最低可測限度(Limit of detection)、以及百分比回收率之準確度(Accuracy of percent recovery)等均比其他方法好，故作為水質之經常性分析或監測分析的檢驗品質保證計畫(Quality assurance program of laboratory performance)，以至可靠的檢驗數據要求(Requirements of valid data)均很方便、簡單而容易執行。

本篇為利用探討最基本的吹捕樣品處理器(Purge and trap Sampler)各種最適使用條件的尋找、GC條件的配合、利用定性用的每日滯留時間平均值(Daily averaging of retention times)求恰當的各種波峯滯留時間窗大小(Window of retention time)、標準曲線之製作、初步精密度和準確度的分析(Initial Analysis of accuracy and precision)、決定最低可測值(Limit of Detection簡稱LOD)、特殊水樣之方法可行性(Method Applicability of specific sample)、經常性檢驗品管的要求(Systematic daily quality control check)，以致最後水樣分析等檢驗運作品質管制(Quality control of laboratory performance)的一些基本步驟之探討和分析。

貳、研究方法與步驟

一、使用器材(Apparatus and materials)

1. 取樣容器——使用容量為40毫升的玻璃瓶，附Teflon面的矽膠襯墊之中空螺旋蓋。
2. 吹捕裝置——為HP7675A，吸附管為充填TenaxGC60/80，管長12公分，外徑6.4mm(¼")、內徑4.0mm，內部氣體管線加熱為150°C，吸附管脫附為200°C，升溫烘淨(Bakeout)為250°C，各種加溫均有指示燈、附兩個氣動閥一為八孔(吸附反沖改變用)、另一為六孔(脫附進入GC用)，吸附管冷卻使用空氣冷卻。
3. 氣相層析儀——使用HP5840A，並附HP5840A Terminal作為積分、參數設定、畫

層析圖、打出結果報告及分析中改變條件設定 (Time programing) 之功能。有昇溫計畫裝置 (Temperature programming)，打入 GC 為 on column 注射。使用分離管柱為 10 呎 \times $\frac{1}{8}$ " 之不銹鋼管，充填劑為 1% SP-1000 / carboxpack B 60/80，升溫程式為 $40^{\circ}\text{C} \xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180°C 到第 25 分鐘停止操作。檢測器使用電子捕捉器 (ECD)。

4. 微量注射器—— $10\mu\text{l}$ ， $25\mu\text{l}$ ， $100\mu\text{l}$ 配製標準以及標準添加 (Spike) 時用。
5. 標準瓶 1 毫升 (附 Miniert valves) 方便標準溶液貯存及連續取用。
6. 可變移液器 (Variable pipettor)—— $200\mu\text{l} \sim 1000\mu\text{l}$ 及 $20\mu\text{l} \sim 200\mu\text{l}$ 各一支，使用在取水樣及稀釋不同比例水樣時用。
7. 玻璃瓶—— 15ml 附 Teflon 面之矽膠墊之中空螺旋蓋作標準溶液貯存用。
8. 電子天平——配製標準原液用。
9. 量瓶—— 25ml 、 50ml 、 100ml 、 250ml 、 500ml 及 1000ml 。

三試藥 (Reagents)

1. 配製用水 (Reagent water)——即不含有機物水 (Organic-free water)，使用剛蒸餾出之水，經 Milli Q 純水機處理後，取 2 公升燒杯盛裝，置於電爐加熱至沸騰，將電爐關小，使保持微沸騰，使用經分子篩 5 A 及活性炭濾器過濾後之氮氣來沖曝除去有機物。
2. 去氯劑——硫代硫酸鈉 ($2.5 \sim 3\text{mg}/40\text{ml}$ 水樣) 即取 3% 溶液 0.1 毫升加入。
3. 吸附管充填料 (Trap material)——Tenax GC 60/80。
4. 甲醇——殘餘農藥檢驗用者 (Pesticide quality)。
5. 原始標準液——使用 10 毫升量瓶，先加入約 9.8 毫升甲醇，放置約 10 分，使內壁附着之甲醇揮發，以電子天平稱重 (天平內此時放置裝有甲醇液之小燒杯，避免量瓶中甲醇繼續揮發，重量改變。)，以 $100\mu\text{l}$ 微量注射器取參考標準原液 (Assayed reference material) 至少為 96% 以上，迅速並直接加 3~6 滴至量瓶內之甲醇上，再稱重，其後加甲醇至標線，將量瓶加蓋緩慢顛倒三次使混合，計算其濃度，貼上附配製日期、濃度、內容物、使用溶劑、及配製人之標籤，以多個小玻璃瓶分裝，並在冰箱冷凍室內保存。
6. 二次標準液——將上液以甲醇稀釋至約為 $0.1 \sim 0.2\text{mg}/\text{ml}$ ，或直接由國外廠商買入 (例如 Supelco 為 $0.2\text{mg}/\text{ml}$ 、Chem Service 為 $0.1\text{mg}/\text{ml}$ 此等 Mixture 的四種三鹵甲烷濃度一樣)。
7. 校正標準液——由二次標準液以 $10\mu\text{l}$ 或 $25\mu\text{l}$ 微量注射器取出，利用 50、100 或 200 毫升量瓶以調製用水加以稀釋至標線得所需濃度。
8. Spike 用濃縮液 (Spike concentrate)——將二次標準液以甲醇稀釋之，使 Spike 至 1 毫升水樣中為取 $5\mu\text{l}$ 或 $10\mu\text{l}$ 之量，此時之稀釋度為 200 倍和 100 倍，即為 Spike 後之濃度的 200 倍或 100 倍做為濃縮液之濃度，儲存於冰箱冷凍室內保存。
9. 內標準溶液——使用一氯一溴甲烷 (Bromochloromethane) 做為內標準此之配法和上濃縮液相同，並以 Spike 之方式加入 1 毫升待沖氣水樣中。

三採樣 (Sampling)

1. 水樣瓶須裝滿，但不可含氣泡（此已預先加入去氣劑），加蓋封緊後，混合之。
2. 自給水栓採樣時，先放水使水溫一定後，再調整流量至 500 毫升/分再取樣。
3. 水樣空白 (Sample blank 或 Trip Sample) —— 將水樣瓶裝滿調製用水，攜至採樣點後，和其他水樣一起送回檢驗，作為有無受污染之鑑定。
4. 採樣後，15 天內檢驗之。
5. 此次採樣地點為淡海、板新、浦雅、新山等四處其濃度為低、中、高等三類，以便求精確度。

四、檢驗方法：

1. 每日操作步驟：

- (1) 將 trap 加熱，並升高 oven 溫度約 10 分鐘後，冷卻吸附管，將 oven 溫度降低至 40°C 約 15 分鐘後，此時 G C 已準備好。同時檢查 purge flow 及 carrier gas flow 是否為平常所用之流量。
- (2) 跑一支水樣空白看有無污染。
- (3) 跑一次品管檢查用的 2 ppb 濃度之 spike 標準液。
- (4) 開始分析水樣，即取一毫升水樣入沖提管 (Purge vessel) 內，如將 Spike 加入分析水樣或調製用水、或加入內標準時，則直接以微量注射器將 Spike 濃縮液或內標準溶液加入至沖提管內水樣中，並迅速拉出，使 Spike 之量一致。塑膠頭 (Tip) 使用一次換一支，分析高濃度水樣後，需將沖提管以調製用水洗 2 ~ 3 次，沖提管每日使用後，須以清潔劑洗之，再以自來水沖乾淨後，再以調製用水沖洗 3 次後，置入 105°C 烘箱中，一小時後取出置入本實驗專用之乾燥器內備用。
- (5) 由波峯面積知為非綫性範圍內之水樣，則稀釋後，再測。

2. 分析使用條件：

- (1) G C 條件——注入口溫度 180°C、管析管升溫程式 $40^{\circ}\text{C} \xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}} 180^{\circ}\text{C}$ (7.5 分)、E C D 溫度 250°C、載送氣體流速 35 毫升/分。
- (2) 吹捕裝置條件——Purge 氣體流速 15 毫升/分、Purge 時間 9 分鐘，加熱脫附反沖入 G C 之時間 4 分鐘、升溫將吸附管烘淨時間 6 分鐘、空氣冷卻脫附管時間 10 分鐘、脫附溫度 200°C，所有氣體管路加熱為 150°C。

叁、研究結果及討論

微量有機物的分析主要誤差來源及其鑑別方法：(1) 污染——採樣至分析中間均可能發生，此時可利用水樣空白之分析鑑定，如有污染現象，再以檢驗室空白 (Lab blank) 分析區別為採樣污染或檢驗操作污染；(2) 干擾——即水樣基底物質干擾，此用百分比回收率加以分辨；(3) 漏失——從取樣、運送、儲存、以至分析諸過程均可能生漏失，此可用內標準當做 Surrogate 加入後做為鑑定，如所加量生改變，表示可能有漏失，除非水樣對內標準有干擾，故下述之研究結果含有上述之用意。

在經常性檢驗最重要的工作便是品質保證作業，數據的可靠否，均依賴此類作業之確實與健全否。而品質保證之步驟可依序分為：(1)檢驗室之一般要件是否健全，即水電氣供應品質、儀器之平常維護保養、試藥之管理、玻璃器皿校正清洗、溶劑之管理、以及工作環境維護等為實施品質管制最基本變異數控制。(2)使用經許可之標準方法，此類方法均有求出其精確度及感度，作為分析者之分析運作準則 (Lab performance criteria)。(3)開始檢驗運作能力之證明 (Initial demonstration of lab performance capability)，首先找出此方法之最佳條件，利用求標準曲線、精確度、檢測限值，以此和方法上記載之精確度及感度比較，證明是否已有能力利用此方法作分析工作。(4)證明此方法用在某類水樣之可行性 (Verify method applicability for specific sample)，運用水樣之 spike 求其百分比回收率，而決定方法是否可用。(5)使用品質管制圖 (Q.C. daily control chart) 鑑定分析水樣是否正確，即在管制內或管制外 (In control or out of control)，並且可進一步提早知道分析數值是否有某一種傾向 (Trend) 或循環 (cycle)。(6)利用標準參考物 (Standard reference material) 或品質管制檢查物於每季或二個月一次檢查 (check) 是否檢驗值為真實值之 $\pm 20\%$ 內，否則必須重新檢討檢驗過程。前面(1)(2)兩項假設已可接受，其他則於下述分類加以研究討論。

一、開始分析能力之證明：

1. 方法上最佳條件之尋找——在未瞭解吹捕裝置最適分析三鹵甲烷條件前 (即回收效率 Recovery efficiency) 按文獻設定操作條件，以常見水樣濃度相同之校正標準 (THMs 均為 20ppb) 加以試驗，因吹捕裝置其 purge 完全否和 purge 容積有關，故以不同 purge flow 配合相當的 purge 時間，使總 purge 容積約相等。試驗使用那一個 purge 條件最好，其結果以 purge flow 15 毫升 / 分，而 purge 時間 9 分鐘最好，請參閱表一。由表中知道：(1)當 purge flow 15 毫升 / 分，purge 時間 9 分時，其波峯面積數據最大表示回收效率高。(2)其 CV 值除 CHBr_2Cl 外，均為最小表示變異 (Variation) 小。氣相層析儀升溫條件最初以 40°C (3 分) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C (8 分) 發現四種分析物解析度 (Resolution) 和波峯形狀 (Peak geometry) 均不錯，只是沖出的時間較慢，故將開始保持時間 (Initial holding time) 改為零分鐘，發現一樣無干擾也分離很好，但後來分析水樣時，有些波峯無法分開，故將升溫速率改為 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2. 由表二知在不同升溫速率下，於 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 時其波峯面積大很多，感度較好，且除 CHCl_3 與 CHBr_3 此外，二種情況的變異差不多。

3. 在氣相層析法以滯留時間 (Rt) 作為定性之決定，有時很容易發生誤判，故必須將每日分析的 Rt 值變化加以整理求出 \bar{X} 、SD 及 R (範圍)，作成表以便隨時對照。且每日結束實驗後，將每日之 Rt 值整理求出 \bar{X} 、SD 及 R 值，發現有無錯誤。同時原有統計數值表 (\bar{X} 、SD、R) 需隨時因管柱老化或其他因素加以補新 (update)，並於平常注意四個分析物彼此間距離之特性，對於定性之鑑定非常重要，且此類也是積分器決定波峯之窗門 (Rt window) 大小之依據，參閱表三之紀錄表。此表可由其傾向預知管柱老化或幫助作定性確認，如有懷疑可利用 Spike 加以確認。

4. 本研究在分析不同濃度校正標準時，發現滯留時間隨濃度增加有些微向前移動，此為因

分離之波峯非為對稱型 (symmetry) , 有一點拖尾 (Tailing) 之故, 如果此種現象愈明顯, 則表示管柱已經老化 (即液相 bleeding 而支持物暴露出之故) , 此時如同時注意其精確度之變化情形, 如已超過許可規定範圍, 則須換管柱。此情形可參閱表四, 而各別範圍值 (R) 為 CHCl_3 , 0.06 ; CHBrCl_2 , 0.14 ; CHBr_2Cl , 0.15 ; CHBr_3 , 0.09 , 其中以 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 較明顯差異。

5. 開始分析時, 簡單知道再現性之方法, 可以利用分析常見濃度之標準, 由此單一濃度經 4 次分析, 視其再現性如何, 求其 \bar{x} 和 RSD 值作為辨別是否需調整分析過程。
6. 上述之相同濃度標準, 多次配製並分析之, 其間之差異如何, 加以觀察, 如差異太大, 表示標準配製有問題, 需檢討原因。
7. 製作標準曲線共取 8 點, 包括近 LOD 之濃度在內, 求出綫性關係範圍, 即可用工作範圍 (Working range) 之上下限。參閱圖一、二、三、四為本分析之四種分析物的標準曲線。
8. 利用 Spike 濃縮液加入調製用水, 配成各種濃度, 求出百分比回收率 (Percent recovery) 以及標準偏差 (Standard deviation) 。參閱表五。
9. 關於實際水樣分析例子, 參閱表六, 其中總三鹵甲烷: 新山為 $27.2 \mu\text{g}/\ell$, 板新為 $14.1 \mu\text{g}/\ell$ 、浦雅為 $16.4 \mu\text{g}/\ell$, 而淡海為 $3.9 \mu\text{g}/\ell$, 此淨水場之水可能受海水污染, 在比例上含有較高三溴甲烷。

肆、結論與建議

一本檢驗方法為屬微量有機物分析, 故對於各種誤差來源均必須加以注意, 運用適當的品質管制, 則污染、干擾、漏失在檢驗中隨時可以發現其是否發生。

二經常性檢驗如能做到前述各步驟的要求, 則可使檢驗運作在控制內, 得到可信賴的數據, 反之, 也可馬上知道, 而採取必須措施。

三本分析使用電子捕捉器作為檢測器, 因感度太好, 無法測定較高濃度, 可以稀釋方式檢驗, 對於高濃度之檢測吹捕裝置之條件必須重新尋找, 惟吹氣沖出之總體積一樣 (即 $\text{purge flow} \times \text{purge time}$ 等於定值), 加以測試, 當氣體 purge 之流量率較大時, 則會生直接通過吸附管 (Breakthrough) , 無法吸住; 反之, 太小時, 則生 purge 不完全, 再現性不好, 所需時間較長之缺點。

四本分析方法可應用在美國環境保護署之方法 601 內的 29 種揮發性有機物, 但吸附管必須較長為 25 公分, 避免生直接通過, 或容易飽和, 檢測範圍狹窄之缺點。而且其充填物也不一樣, 需增加矽膠乾燥劑或活性炭幫助吸附完全。

五沖提 (purge) 的原理可分二種, 一種使用試管型 (purge tube type) , 中間附一支吹氣管, 管外徑為 $1/16''$ ss, 吹氣管出口離瓶底必須小於 5 公厘, 此在換裝水樣較方便, 但 purge 效率較差; 另一種為附有氣液分散板 (sparge frit type) , purge 效率較好, 也比較氣閉。但如為經常性分析使用, 可以試管型較方便。

六在分析上有時易生干擾，而不易定性，此時可考慮加裝八孔爐內用（In oven）的轉換閥（Switching valve），同時接二支管柱，一支為極性較強，另一支為非極性，可做更肯定的確認步驟，而隨時均可對可疑加以檢查。

七有時利用 splitter 將管柱分離出之物質依某一比例分開至二種檢測器，利用二檢測器對某分析物之反應比值為某一定值做定性，如果其比值有差異則表示尚有其他化合物在同一滯留時間，未被解離。最好的方法為在濃度夠高時，以 GC / MS 設備做獨一無二的（Unequivocal）鑑定。

八使用內標準法之分析最好，不但水樣注入量有差異時不生影響，而且 GC 條件生浮動變化時也不受影響，避免人為及儀器引起之誤差。雖然本實驗也使用外標準法分析，此因此部 GC 的條件，可隨時叫出看有無變化，隨時加以改正，而且水樣之取量，也以 1 毫升的移液器，則取量之差異較小，而塑膠頭（Tip）每用一次即更換也不會生相互污染（Cross contamination），故其檢驗結果也相當可靠。

九檢驗的正確否，完全靠一系列的品質管制步驟，先能確實按此些步驟進行，才有可能避免各種誤差影響，而且隨時知道誤差的存在。

伍、誌 謝

本項分析研究，承蒙台灣省環境保護局北部檢驗室同仁的協助，始能順利完成，謹此誌謝。

陸、參考文獻

1. Symons, J.M. et al., National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics Jour. AWWA. 67:11:634 (Nov. 1975) 。
2. Singer, P.C.; Lawler, D.F.; Babcock, D.B. Notes & Comments on the National Organics Reconnaissance Survey. Jour. AWWA. 68:8:452 (Aug. 1976) 。
3. National Organics Monitoring Survey (NOMS), Tech Support Div., Office of Drinking Water, USEPA (1978) 。
4. Scriven, Trihalomethane formation in North Carolina Drinking water, Jour AWWA. 73:392 (1978) 。
5. National Survey for Halomethanes in Drinking Water, Health and Welfare Canada, 77- EHD- 9, 1977 。
6. 森田昌敏、中村弘、三村秀一：河川水及井水中有機物分析法及其含量有關研究〔第Ⅲ報〕氯化烴類環境污染（譯名）東京衛研年報，25，399-403（1974）。
7. 同上〔第Ⅱ報〕利用GC/MS對自來水中有機物的定性（譯名）東京衛研年報，25，393-397（1974）。
8. National Interim Primary Drinking Water Regulations; Control of Trihalomethanes in Drinking Water; Final Rule. Fed. Reg. 44:231 (Nov. 29.1979) 。
9. 厚生省水道環境部水道整備課：自來水中總三鹵甲烷的對策（譯名），水道協會雜誌，No. 56, 76 (1981) 。
10. " Interim Treatment guide for the Control of Chloroform and Other Trihalomethanes", Office of Research and Development, Water Supply Research Division, Municipal Environmental Research Laboratory, USEPA, 1976.
11. Barry, Oliner and John Lacurrence, Haloforms in Drinking Water: A Study of Precursors and Precursors Removal. Jour. AWWA. 71:101 (1979) 。
12. J.E. Quinn and V.L. Snoeyink, Jour. AWWA. 8:483 (Oct. 1980) 。
13. P.H. Boeing et al., Jour. AWWA. 1:54 (Jan. 1980) 。
14. P.A. Chadik and G.L. Amy, ibid. 10:532 (Oct. 1983) 。
15. R.W. Tuthill and G.S. Moore, ibid. 10:570 (Oct. 1980) 。
16. G.D. Reed, ibid. 8:426 (Aug. 1983) 。
17. 林坤金、蔡秋華：台灣省自來水三鹵甲烷之調查研究，台灣環境衛生第14卷第1期（1982）。
18. 吳美惠：台灣西部主要地面水源及其供水系統中三鹵甲烷之調查與研究，自來水會刊雜誌，第17期（1986.2）。
19. 黃金旺：自來水中三鹵甲烷類化合物之分析及處理研究，國科會計畫編號NSC74-0410-E033-01（1985）。

- 20.於幼華、李肖宗：台北市飲用水源中三鹵甲烷類化合物之探測與處理研究，台灣大學工學院環境工程研究所報告No.17，(1980, 8)。
- 21.黃耀德：台北市自來水加氯處理之影響調查與研究，台灣大學環境工程研究所碩士論文。(1979.7 ~ 1980.6)。
- 22.陳耀仁：飲用水採二氧化氯消毒以減低氯仿生成量之研究，台灣大學環境工程研究所碩士論文。(1979.7 ~ 1980.6)。
- 23.陳宗銘：混凝劑對水中氯仿減低之研究，台灣大學研究所碩士論文(1979.7 ~ 1980.6)。
- 24.1983 Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.02, D2908 Practice for Measuring Volatile Organic Matter in Water by Aqueous-Injection Gas Chromatography.。
- 25.Pfaender, F.K., Jonas, R.B., Stevens A.A., moose L., Hass J.R., Evaluation of Direct Aqueous Injection Method for Analysis of chloroform in Drinking Water, Environ. Sci. Technol. 12 (4), 438-41 (Apr. 1978)。
- 26.Simmonds P. G. and Edward kerns, Jour. of Chromato., 186 (1979)。
- 27.Nicholson, A. A., Meresz O., Lewyk, B., Anal. Chem., 49:6:814 (Jun. 1977)。
- 28.Rook, J.J., Formation of Holoforms during Chloiration of National water, Jour. Water Treat. Exam., 21, 259-75 (1974)。
- 29.Vitenberg, A. G., Joffe, B. V., Borisov, V.N., Chromatographia, 7, 610 (1974)。
- 30.Cowen, W. F., Cooper, W. J., Highfill, J. W., Anal. Chem., 47, 2483 (1975)。
- 31.Michael, L. C., et al., Anal. Chem., 52, 1836 (1980)。
- 32.Mieure, J. P., Jour. AWWA., 69, 60-2 (1977)。
- 33.Richard, J.J., Junk, G.A., ibid., pp62-4。
- 34.Brass, H.J. ibid., 2, 107 (1982)。
- 35.Otson, R., Williams, D. T., Jour. of Chromatogr., 212, 187 (1981)。
- 36.Grob, K. Jr., Grob, G., ibid, 106, 299 (1975)。
- 37.Kissinger, L.D., Fritz, J. S., Jour. AWWA, 68, 435 (1976)。
- 38.Renbery, L., Anal, Chem., 50, 1836 (1978)。
- 39.Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., Jour. AWWA, 66:12:739-44 (Dec. 1974)。
- 40.Ouimoy, B. D., Delaney, M.F., Udenand, P. C., Barnes, R. M., Anal, Chem., 51:7:875 (Jul. 1979)。
- 41.Coleman, W.E., Melton, R. G., Slater, R. W., Kopfler, F.C., Voto, S. J., Aller. W. K., Aurand, T. A., Jour. AWWA, 1, 119 (1981)。
- 42.Dreich, F. A., Munson, T. O., Jour. of Chromatogr., 21, 3 (1983)。
- 43.1984 Annul Book of ASTM Standards, Vol 11.02, D3871-79 Standard Test Method for Purgeable Organic Compounds in Water using Headspace Sampling.
- 44." The Analysis of Trihalomethanes in Finished Waters by purge and Trap method ", USEPA, EMSL, Cincinnati, ohio.(Set. 1977)。

45. " Test method : Purgeable Halocarbons- method 601, " USEPA, EMSL, Cincinnati, Ohio 45268 (Jul. 1982) ◦
46. " Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water," Federal Register, 44:231: 68672-87 (Nov. 29, 1979) ◦
47. " Halogenated Methanes and Ethanes by Purge and Trap, " 514 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, and WPCF. Washington, D.C. (16 th ed. 1985) pp591-602 ◦
48. " Purgeable Halocarbons - Method 601 ", Federal Register, 44:233:69468-73 (Dec 3, 1979) ◦
49. US Environmental Protection Agency, Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories. 1979. Publ. EPA-600/4-79-019, Cincinnati, Ohio.
50. APHA intersociety Committee : Methods of Air Sampling and Analysis 2nd edition, part 1 (25) pp153-167 (1977) ◦
51. APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 16th edition, Part 100 (104) pp20- 32 (1985) ◦
52. 1984 Annual Book of ASTM standards, Vol 11.01, ASTM D 3856-80, Standard Guide for Evaluating Laboratories Engaged in Sampling and Analysis of water and Wastewater.
53. 1984 Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01, ASTM D 2777-77, Practice for Determination of Precision and Bias of Methods of Committee D-19 on Water.
54. 1984 Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01 ASTM D 4210-82, Practice for Interlaboratory Quality Control Procedures and a Discussion on Reporting Low-level Data.

表一 以 20 ppbTHMs 標準求最適 purge 條件之比較

分析物	purge 條件	PR15 ⁽¹⁾ 毫升/分×9分 (n ⁽³⁾ =6)			PR20 毫升/分×7分 (n=5)			PR25 毫升/分×7分 (n=5)		
		\bar{X} ⁽²⁾	SD ⁽²⁾	CV	\bar{X}	SD	CV	\bar{X}	SD	CV
CHCl ₃		734.0	22.4	3%	594	35.1	5.9%	646.6	70.0	10.8%
CHBrCl ₂		2297.7	48.7	2.1%	2139.6	78.5	3.7%	2217.4	76	3.4%
CHBr ₂ Cl		2480.7	132	5.3%	2186.6	66.1	3.0%	2318.4	93.1	4.0%
CHBr ₃		1406.8	77.5	5.5%	1066	65.3	6.1%	1251.2	192.9	15.4%

(1) PR 表示 Purge flow rate。

(2) 表內 \bar{X} 及 SD 之值為 peak area counts $\times 10^{-4}$ 之數值。

(3) n 表示分析次數。

表二 在 20 ppb 時不同升溫速率其波峯面積比較

分析物	升溫速率	8°C/分			10°C/分		
		\bar{X}	SD	CV	\bar{X}	SD	CV
CHCl ₃		844.4	48.3	5.7%	734	22.4	3%
CHBrCl ₂		2789.6	72.2	2.6%	2297.7	48.7	2.1%
CHBr ₂ Cl		2913.2	168	5.7%	2480.7	132	5.3%
CHBr ₃		1539	43.7	2.8%	1406.8	77.5	5.5%

註：表內 \bar{X} 及 SD 之值為 peak area counts $\times 10^{-4}$

表三 每日滯留時間變化之整理表

日期	次數 (n)	CHCl ₃		CHBrCl ₂		CHBr ₂ Cl		CHBr ₃	
		\bar{X}	SD	\bar{X}	SD	\bar{X}	SD	\bar{X}	SD
8/11	6	10.74	0.03	13.41	0.067	16.13	0.085	18.96	0.080
8/12	5	10.71	0.037	13.46	0.023	16.16	0.02	18.92	0.02
8/13	5	10.63	0.05	13.29	0.075	16.0	0.09	18.77	0.06
8/16	4	10.71	0.06	13.44	0.03	16.15	0.04	18.92	0.03
8/18	9	10.75	0.03	13.42	0.06	16.12	0.06	18.95	0.026
8/19	9	10.78	0.05	13.46	0.08	16.16	0.08	19.02	0.03
8/20	8	10.75	0.02	13.42	0.03	16.13	0.04	18.97	0.01

註：表內之單位為分（時間）

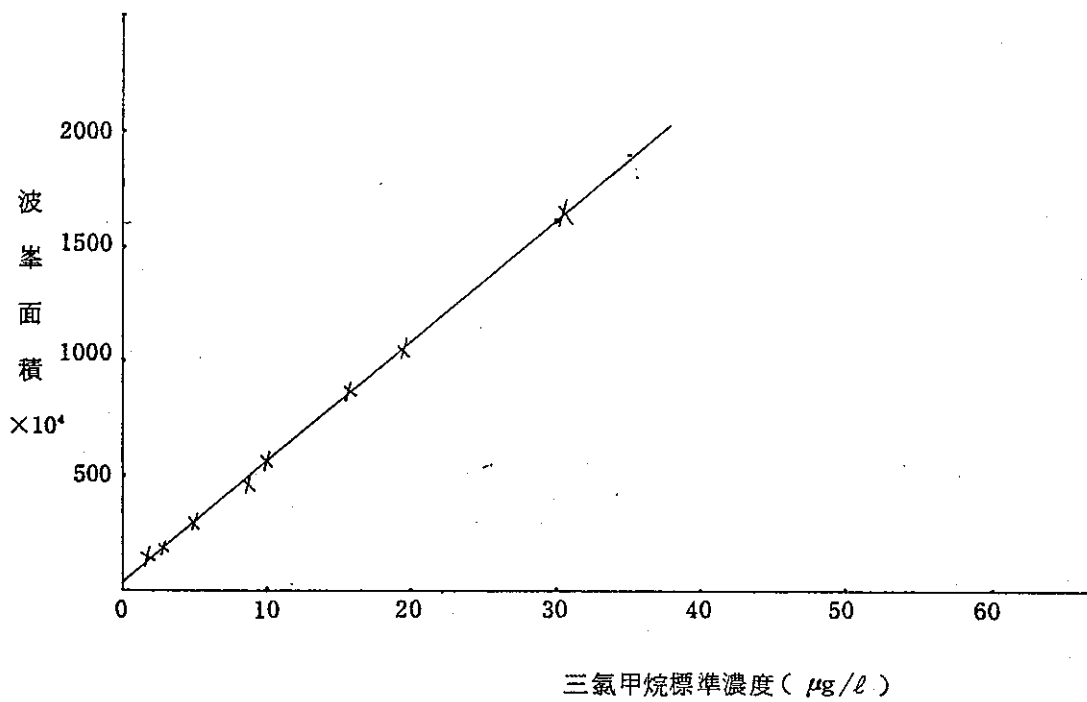
表四 同一日內分析各種濃度校正標準時它的滯留時間移動

分析物	Rt	不同濃度				
		$\bar{X}^{(1)}$ 40 ppb n ⁽³⁾ = 4	\bar{X} 20 ppb n = 3	\bar{X} 10 ppb n = 2	\bar{X} 5 ppb n = 2	\bar{X} 2 ppb n = 1
CHCl ₃		9.27 ⁽²⁾	9.32	9.33	9.33	9.33
CHBrCl ₂		11.41	11.43	11.47	13.55	11.55
CHBr ₂ Cl		13.59	13.62	13.66	13.74	13.74
CHBr ₃		16.12	16.20	16.21	16.22	16.21

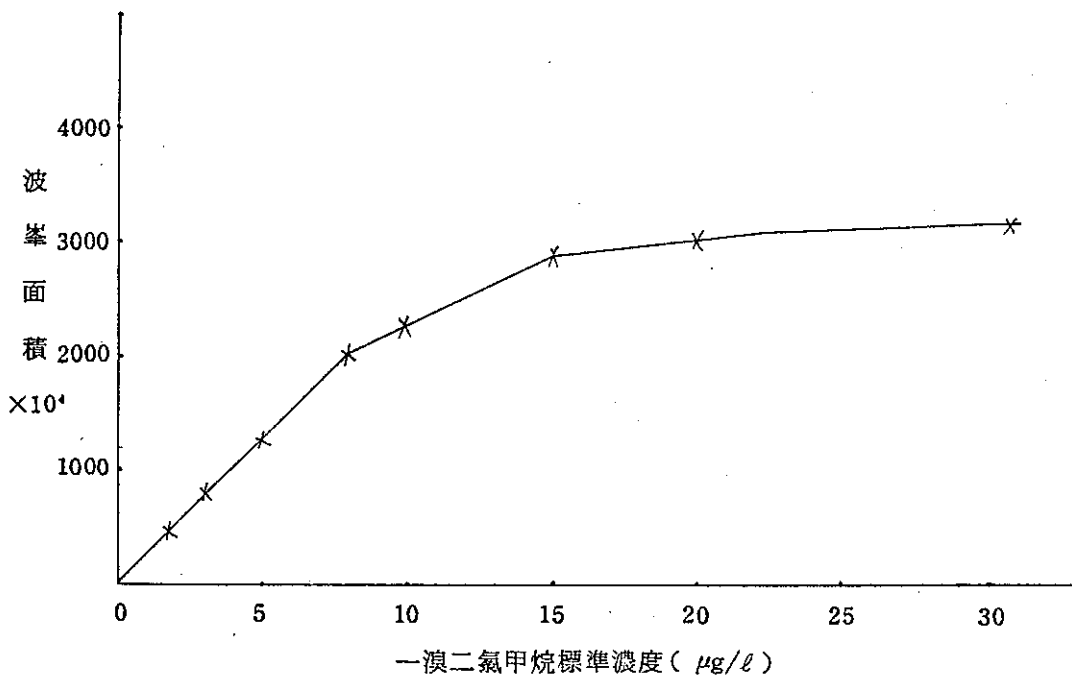
註：(1) \bar{X} 表為平均值。

(2) 表內之單位為分（時間）。

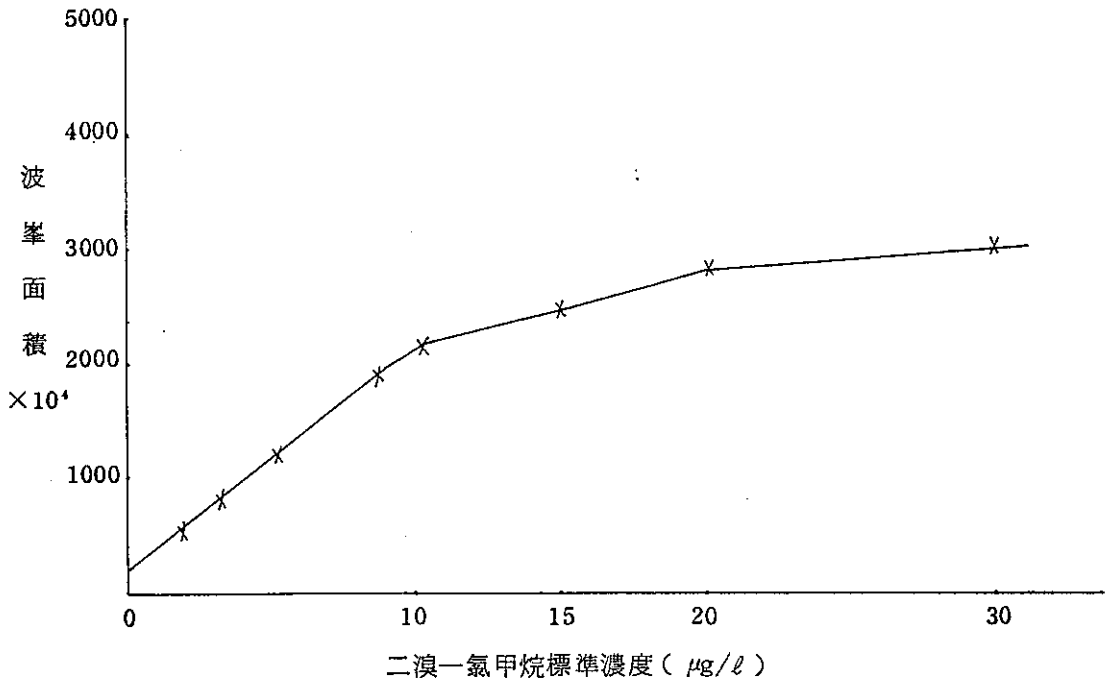
(3) n 表示分析次數。



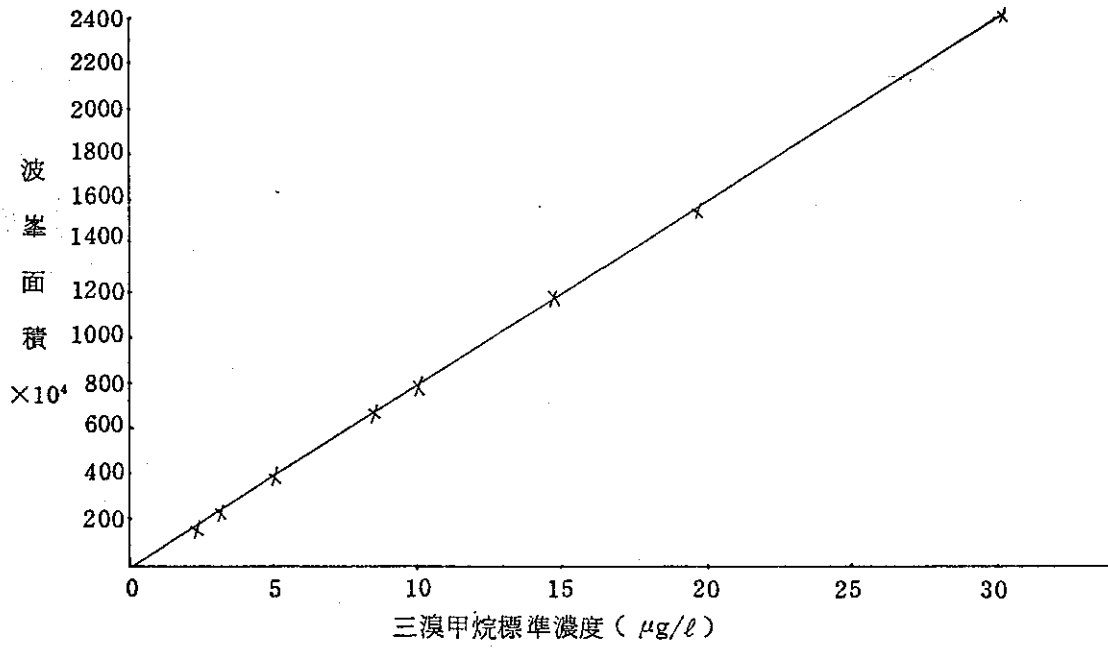
圖一 三氯甲烷校正標準曲線



圖二 一溴二氯甲烷校正標準曲線



圖三 二溴一氯甲烷校正標準曲線



圖四 三溴甲烷校正曲線

表五 使用添加法求精確度*

分析物	回收率百分比 (%) \bar{R}	變動係數 (%) S	添加濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	檢驗次數
CHCl_3	91.0	12.7	10	8
CHBrCl_2	97.5	3.7	10	6
CHBr_2Cl	98.7	3.7	10	6
CHBr_3	103.0	5.6	10	8

*：此使用的基底物質種類 (Matrix type) 為調製用水。

表六 實際水樣分析之例子

分析物 \ 淨水場	淡 海 n = 4		滴 雅 n = 4		板 新 n = 4		新 山 n = 4	
	\bar{X}	SD	\bar{X}	SD	\bar{X}	SD	\bar{X}	SD
CHCl_3	0.48	0.06	9.7	0.26	1.3	0.50	14.6	0.85
CHBrCl_2	0.45	0.04	5.0	0.16	3.1	0.23	8.6	0.48
CHBr_2Cl	1.5	0.06	1.5	0.02	0.5	0.07	3.6	0.39
CHBr_3	1.5	0.36	0.16	0.06	0.19	0.02	0.36	0.04
TTHM	3.9		16.4		14.1		27.2	

註：表中 \bar{X} 及SD之單位為 $\mu\text{g}/\ell$ 。