

國立臺灣大學公共衛生學院環境衛生研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Health

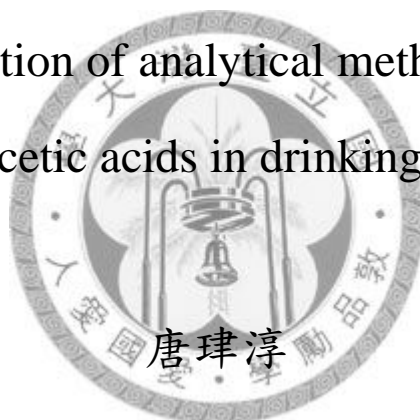
College of Public Health

National Taiwan University

Master Thesis

飲用水中含鹵乙酸分析方法評估

Evaluation of analytical methods for
haloacetic acids in drinking water



Chin-Chun Tang

指導教授：馬一中博士

Advisor: Yee-Chung Ma, Ph.D.

中華民國 97 年 10 月

October, 2008

致謝

比別人多花好幾個月的時間才結束了研究生的生活，對此，也只能苦笑自己能力與程度的不足。兩年半的碩士生涯對我而言絕對不只兩年半而已，每天一早就待在碩研室看書、上課、實驗、上網、哈拉...一直到午夜的鐘聲響起才提起背包回去那陌生的小窩，結束一天的疲憊...即使假日，颱風天，口試結束後也是如此。不知不覺對學校的感覺，有如認識四、五年以上的朋友。同學們一直很納悶為何我能忍受如此枯燥乏味的作息？雖然我對外總是宣稱因家裡沒有網路所以才刻意留這麼晚，但實際的理由或許是不曾品味台大的生活，也渴望能在短短的時間儘可能與朋友們相處、分享彼此的喜悅與悲傷，讓自己在有限的時間裡多感受、體會這裡的點點滴滴，苦悶的研究生生活似乎添加點色彩。

謝謝馬一中老師讓我在研究上可以像小朋友一樣，拆解大玩具探索內部的奧妙，也感謝林嘉明老師與王根樹老師在論文口試上的任何指教。一直以來家人背後默默的支持，特別是老姐能在家照顧老媽與經濟上的支助，讓我專心當一個學生，這輩子的恩情真的難以回報。謝謝過去同學的噓寒問暖讓我不覺得彼此距離的遙遠，以及感謝遭遇困境時肯伸出援手的人們...真的很謝謝你們。

最後感謝因緣分而一塊生活的研究所同學，這兩年多的生活真的很快樂阿...小雞，跟妳相處讓我不感覺異性的拘束，讓彼此可以像小朋友一樣玩得很開心。宜婷，人際關係的討論讓我有進一步的省思。進偉，與你共進晚餐的那段時光讓人非常享受與愉悅。阿啡，善良天真(?)的妳總是讓人不經易地感受小小的溫暖。雅如，看到妳很有元氣的樣子與開朗的笑容讓我一掃不如意的心情。PaPa，回家的路途有妳的陪伴讓我不感到寂寞，對妳有太多太多的感謝...

午夜的鐘聲再度響起，輕輕扣起門把關好碩研室的大門，熟悉的環境頓時感到異常的寧靜，輕柔的腳步聲似乎在耳邊訴說一股淡淡的哀傷。

肆淳 謹誌

民國九十七年十一月

摘要

自來水加氯消毒會產生共九種的含鹵乙酸消毒副產物，而目前的分析方法，如美國環保署 method 552.3，及台灣 NIEA W533.51B 是用化學衍生搭配氣相層析分析，對其中之含溴三鹵乙酸的衍生不完全與高溫注射口裂解的問題。故本研究參考美國環保署 method 552.3 前處理方法，使用氣相層析/質譜儀分析含鹵乙酸，探討兩種替代方法：使用管柱直接系統分析及直接分析不經衍生之含溴三鹵乙酸其裂解產物含溴三鹵甲烷。

於不分流系統，當汽化管不填充玻璃棉即可大幅減少含溴三鹵乙酸甲酯的裂解。另比較不分流模式與管柱直接注射系統，結果顯示使用管柱直接注射系統分析含鹵乙酸的訊號反應優於不分流系統，但不顯著。另外，若添加濃度 0.6-30 $\mu\text{g/L}$ 含鹵乙酸於水樣，管柱直接注射系統與不分流系統所得之方法偵測極限介於 0.12-6.7 $\mu\text{g/L}$ 與 0.2 -5.90 $\mu\text{g/L}$ 。添加濃度 6-200 $\mu\text{g/L}$ 的含鹵乙酸於二次水中，管柱直接注射系統與不分流系統所得的添加回收率介於 92.79-115.62% 與 100.07-128.80%，另外相對標準偏差分別介於 2.30-12.39% 與 1.36-19.44%。

由於含溴三鹵乙酸通過高溫注射口即轉變成含溴三鹵甲烷，故若欲直接分析水中的含溴三鹵乙酸，可能會受水中既存之三鹵甲烷所影響。因此本實驗配置濃度 50 $\mu\text{g/L}$ 含溴三鹵甲烷與 0.1 $\mu\text{g/L}$ 含溴三鹵乙酸於二次水中，經氮氣吹除 15 分鐘後萃取，不分流系統下直接分析含溴三鹵乙酸裂解為含溴三鹵甲烷，所得方法偵測極限介於 0.11-0.24 $\mu\text{g/L}$ 。添加濃度 3 $\mu\text{g/L}$ 所得的添加回收率介於 79.06-98.16%，另外相對標準偏差分別介於 6.18-17.62%。

結論，本研究建議若欲分析含鹵乙酸可使用不分流模式之注射系統搭配汽化管不填充玻璃棉，或使用管柱直接注射系統減少含溴三鹵乙酸甲酯高溫裂解。另外，可採用含溴三鹵乙酸直接分析的方式，以降低含溴三鹵乙酸甲酯於注射口高

溫的裂解，增加分析時的感度。

關鍵字：含鹵乙酸、含溴三鹵乙酸、氣相層析質譜儀、管柱直接注射系統、不分
流系統



Abstract

Nine haloacetic acids (HAAs) in drinking water are disinfection by-products. The method of analyze haloacetic acids are United States Environment Protection Agency method 552.3 and Taiwan Environment Protection Agency NIEA W533.51B, which using esterification and analyzing them by gas chromatography. Because bromocontained trihaloacetic acid esters decompose at high temperature injection port and the esterification efficiency of bromocontained trihaloacetic acids are bad, the analytical methods of haloacetic acids are still not clear. Therefore, we referred to the sample preparation methods of USEPA method 552.3,* and using GC/MS to analyze haloacetic acids for investigating the sensitivity of bromocontained trihaloacetic acid esters analysis by using cool on column mode injection or analyzing bromocontained trihaloacetic acids that decomposed bromocontained to methanes at high temperature injection port.

In splitless mode injection, it would decrease the situation of thermal decomposition of bromocontained trihaloacetic acid esters when liner did not packed glass wool. For comparing the analysis of haloacetic acids by the two injection systems, we used cool on column mode injection to analyze haloacetic acids was better than used splitless mode injection to do so; however, it was not apparent. Besides, adding 0.6-30

$\mu\text{g/L}$ concentrations of haloacetic acids into double deionized reagent water, the range of detection limit of haloacetic acids was 0.12-6.7 $\mu\text{g/L}$ in cool on column mode injection, and 0.2-5.9 $\mu\text{g/L}$ in splitless mode injection. And we adding 6-200 $\mu\text{g/L}$ concentrations of haloacetic acids into double deionized reagent water, the range of mean recovery of haloacetic acids was 92.79-115.62% in cool on column mode injection, and 100.07-128.80% in splitless mode injection. The range of relative standard diversion of haloacetic acids was 6.18-17.62% in cool on column mode injection, and 1.36-19.44% in splitless mode injection.

Due to the high injection port temperature, bromocontained trihaloacetic acids decomposed to bromocontained methanes easily, thus, analysis of bromocontained trihaloacetic acids may be interfered with the bromocontained methanes that existed in drinking water. For this reason, 50 $\mu\text{g/L}$ bromocontained methanes and 0.1 $\mu\text{g/L}$ bromocontained trihaloacetic acids added to double deionized reagent water. After purging bromocontained methanes 15 minutes by nitrogen gas, the range of detection limit of bromocontained trihaloacetic acids that decomposed bromocontained methanes was 0.11-0.24 $\mu\text{g/L}$. And we adding 3 $\mu\text{g/L}$ concentrations of bromocontained trihaloacetic acids into double deionized reagent water, the range of mean recovery of bromocontained trihaloacetic acids that decomposed bromocontained methanes was 92.79-115.62% . The range of relative standard diversion of bromocontained

trihaloacetic acids that decomposed to bromocontained methanes was 6.18-17.62%.

In conclusion, we recommended that using splitless mode injection without glass wool or using cool on column mode injection that decreased the thermal decomposition of bromocontained trihaloacetic acid esters. Besides, directly analyzing bromocontained trihaloacetic acids that decomposed bromocontained to methanes to avoid the decomposition of bromocontained trihaloacetic acid esters at a high injection port temperature and increase the sensitivity of analysis.

Key words: haloacetic acids, bromocontained trihaloacetic acids, GC/MS, cool on column, splitless



目錄

致謝.....	III
摘要.....	iv
Abstract.....	vi
第一章 前言.....	1
1.1 序論.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	8
2.1 飲用水消毒副產物介紹.....	8
2.2 含鹵乙酸介紹.....	10
2.3 含鹵乙酸危害.....	12
2.4 含鹵乙酸管制.....	12
2.5 含鹵乙酸的 분석.....	12
2.5.1 前處理.....	13
2.5.1.1 前處理-萃取.....	13
2.5.1.2 前處理-衍生.....	16
2.5.1.3 前處理-酸類的分離.....	18
2.5.2 分析儀器.....	18
第三章 研究方法.....	20
3.1 藥品.....	20
3.2 儀器設備.....	21
3.2.1 管柱直接注射系統 (cool on column) 簡介.....	23
3.2.2 前管柱 (pre column) 簡介.....	24

3.2.3 玻璃棉 (glass wool) 簡介.....	24
3.3 實驗內容.....	24
3.3.1 實驗-不同注射口溫度及玻璃棉有無分析含溴三鹵乙酸甲酯	25
3.3.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間.....	25
3.3.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速	26
3.3.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度	26
3.3.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式	26
3.3.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較	26
3.3.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較	27
3.3.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同含水量	27
3.3.9 實驗-水中含溴三鹵甲烷吹除時間.....	27
3.3.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限	28
3.3.11 實驗-含溴三鹵乙酸直接分析之檢量線與方法偵測極限	31
3.4 前處理步驟 (修改自 USEPA METHOD 552.3)	32
3.4.1 樣本萃取.....	32
3.4.2 酸性甲醇衍生.....	32
3.5 質譜儀偵測模式.....	33
3.6 數據分析	34
第四章 研究結果.....	35
4.1 實驗-不同注射口溫度及玻璃棉有無分析含溴三鹵乙酸甲酯.....	35
4.1.1 汽化管無玻璃棉分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品.....	35
4.1.2 汽化管有玻璃棉分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品.....	44
4.1.3 汽化管無玻璃棉經前處理過程，分析含溴三鹵乙酸標準品.....	53
4.1.4 汽化管有玻璃棉經前處理過程，分析含溴三鹵乙酸標準品.....	62
4.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間.....	71

4.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速.....	77
4.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度.....	82
4.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式.....	88
4.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較.....	95
4.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較.....	98
4.7.1 含鹵乙酸甲酯標準品分析比較.....	98
4.7.2 經前處理含鹵乙酸標準品分析比較.....	102
4.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同含水量.....	106
4.9 實驗-水中三鹵甲烷吹除時間.....	117
4.9.1 吹除水中含溴三鹵甲烷.....	117
4.9.2 水中含溴三鹵乙酸吹除測試.....	119
4.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限.....	122
4.11 實驗-以不分流系統分析含溴三鹵乙酸之檢量線與方法偵測極限.....	126
第五章 討論.....	127
5.1 實驗-不同注射口溫度分析含溴三鹵乙酸甲酯.....	127
5.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間.....	128
5.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速.....	129
5.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度.....	129
5.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式.....	130
5.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較.....	130
5.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較.....	130
5.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同的含水量.....	131
5.9 實驗-水中三鹵甲烷吹除時間.....	132
5.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限.....	132
5.10.1 檢量線.....	133

5.10.2 添加回收率.....	133
5.10.3 相對標準偏差.....	134
5.10.4 方法偵測極限.....	134
5.11 實驗-含溴三鹵乙酸直接分析之檢量線與方法偵測極限.....	138
5.12 其它限制.....	139
5.13 標準方法流程圖.....	139
第六章 結論.....	142
參考文獻.....	143
附錄.....	146



圖目錄

圖 1.1	研究架構.....	1
圖 1.2	管柱直接注射系統分析參數.....	1
圖 1.3	不分流模式，不同注射口溫度分析.....	1
圖 1.4	含溴三鹵乙酸直接分析.....	1
圖 2.1	各種消毒副產物於不同消毒方法所佔比例.....	9
圖 2.2	九種含鹵乙酸結構型態.....	10
圖 2.3	含鹵乙酸於不同溫度下的衍生效率.....	17
圖 3.1	注射針與層析管柱連接圖.....	23
圖 4.1	三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（無玻璃棉）.....	38
圖 4.2	三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 （無玻璃棉）.....	38
圖 4.3	二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（無玻璃棉）.....	39
圖 4.4	二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊 號比較圖（無玻璃棉）.....	39
圖 4.5	二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（無玻璃棉）.....	40
圖 4.6	二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比 較圖（無玻璃棉）.....	40
圖 4.7	三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（有玻璃棉）.....	47
圖 4.8	三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 （有玻璃棉）.....	47
圖 4.9	二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（有玻璃棉）.....	48
圖 4.10	二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊 號比較圖（有玻璃棉）.....	48
圖 4.11	二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖（有玻璃棉）.....	49

圖 4.12 二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉).....	49
圖 4.13 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)56	
圖 4.14 三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉).....	56
圖 4.15 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉).....	57
圖 4.16 二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉).....	57
圖 4.17 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉).....	58
圖 4.18 二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉).....	58
圖 4.19 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)65	
圖 4.20 裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉).....	65
圖 4.21 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉).....	66
圖 4.22 裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉).....	66
圖 4.23 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉).....	67
圖 4.24 裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉).....	67
圖 4.25 注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯相對訊號趨勢.....	73

圖 4.26	注射針停留管柱內 0 秒分析含鹵乙酸之圖譜.....	76
圖 4.27	注射針停留管柱內 3 秒分析含鹵乙酸之圖譜.....	76
圖 4.28	不同氣體流速之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢.....	79
圖 4.29	烘箱不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢.....	84
圖 4.30	不同初始升溫程式之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢.....	90
圖 4.31	含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射系統的反應訊號相對值.....	96
圖 4.32	含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物於不同注射系統的反應訊號相對值.....	96
圖 4.33	含鹵乙酸甲酯於不同注射系統反應訊號相對值.....	100
圖 4.34	含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統反應訊號相對值.....	104
圖 4.35	含 0% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	108
圖 4.36	含 0.1% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	108
圖 4.37	含 0.5% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	109
圖 4.38	含 1% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	109
圖 4.39	含 2% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	110
圖 4.40	含 5% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜.....	110
圖 4.41	於不分流系統直接分析含鹵乙酸標準品之圖譜.....	111
圖 4.42	於管柱直接注射系統直接分析含鹵乙酸標準品之圖譜.....	111
圖 4.43	管柱直接注設系統注射口溫度 40°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	113
圖 4.44	管柱直接注設系統注射口溫度 60°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	113
圖 4.45	管柱直接注設系統注射口溫度 80°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	113
圖 4.46	管柱直接注設系統注射口溫度 100°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	114
圖 4.47	管柱直接注設系統注射口溫度 120°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	114
圖 4.48	管柱直接注設系統注射口溫度 140°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	114
圖 4.49	管柱直接注設系統注射口溫度 160°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	115
圖 4.50	管柱直接注設系統注射口溫度 180°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	115

圖 4.51	管柱直接注設系統注射口溫度 200°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	115
圖 4.52	管柱直接注設系統注射口溫度 220°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	116
圖 4.53	管柱直接注設系統注射口溫度 240°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜.....	116
圖 4.54	不經吹除之三鹵甲烷層析圖譜.....	117
圖 4.55	吹除 5 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜.....	117
圖 4.56	吹除 10 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜.....	118
圖 4.57	吹除 15 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜.....	118
圖 4.58	吹除 20 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜.....	118
圖 4.59	濃度 0.6 µg/L 含溴三鹵乙酸不經衍生過程直接分析裂解產物含溴三鹵甲 烷經氮氣吹除與否之比較圖.....	120
圖 4.60	濃度 5 µg/L 含溴三鹵乙酸不經衍生過程直接分析裂解產物含溴三鹵甲 烷經氮氣吹除與否之比較圖.....	121
圖 5.1	標準方法流程圖.....	1



表目錄

表 2.1	含鹵乙酸之物理性質.....	11
表 2.2	前處理-萃取方法	15
表 2.3	分析儀器.....	19
表 3.1	GC/MS 分析參數	22
表 3.2	含鹵乙酸檢量線的配置、添加及方法偵測極限濃度.....	30
表 3.3	直接分析含溴三鹵乙酸之檢量線的配置、添加及方法偵測極限濃度.....	31
表 3.4	選擇性離子偵測模式之設定.....	33
表 4.1	汽化管不填充玻璃棉不同注射口溫度之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與 內標品訊號反應相對值.....	36
表 4.2	當汽化管無填充玻璃棉，分析含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度	37
表 4.3	無添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定.....	41
表 4.4	事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物（無玻璃棉）.....	43
表 4.5	汽化管填充玻璃棉不同注射口溫度之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內 標品訊號反應相對值.....	45
表 4.6	當汽化管填充玻璃棉，分析含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度	46
表 4.7	添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定.....	50
表 4.8	事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物（有玻璃棉）.....	52
表 4.9	汽化管不填充玻璃棉不同注射口溫度之經前處理過程之含溴三鹵乙酸甲 酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值.....	54
表 4.10	當汽化管無填充玻璃棉，分析經前處理過程的含溴三鹵乙酸甲酯其裂解 物所對應水中濃度.....	55
表 4.11	無添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定（經前處理）.....	59

表 4.12	事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物 (無玻璃棉).....	61
表 4.13	汽化管填充玻璃棉不同注射口溫度經前處理過程之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值.....	63
表 4.14	當汽化管填充玻璃棉，分析經前處理過程的含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度.....	64
表 4.15	添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定 (經前處理)...	68
表 4.16	事後檢定不同溫度下含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物 (有玻璃棉).....	70
表 4.17	注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值	72
表 4.18	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於注射針停留管柱內不同時間之統計值.....	74
表 4.19	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於注射針停留管柱內不同時間之事後檢定值	75
表 4.20	不同氣體流速之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值.....	78
表 4.21	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於攜帶氣體不同流速之統計值.....	80
表 4.22	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於攜帶氣體不同流速間之事後檢定值.....	81
表 4.23	烘箱不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值.....	83
表 4.24	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於烘箱不同初始溫度之統計值.....	85
表 4.25	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於烘箱不同初始溫度間之事後檢定值.....	87
表 4.26	不同初始升溫程式之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值.....	89
表 4.27	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同初始升溫程式之統計值.....	91
表 4.28	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同初始升溫程式間之事後檢定值.....	93
表 4.29	含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物於不同注射系統反應訊號相對值.....	95
表 4.30	含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射系統訊號相對值之統計分析.....	97
表 4.31	含鹵乙酸甲酯於不同注射系統反應訊號相對值.....	99
表 4.32	含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同注射系統之統計值.....	101
表 4.33	含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統反應訊號相對值.....	103
表 4.34	含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統之統計值.....	105

表 4.35	不同含水量之含鹵乙酸甲酯反應訊號相對值.....	107
表 4.36	不同注射系統九種含鹵乙酸之檢量線範圍.....	123
表 4.37	不同注射系統含鹵乙酸之回收率.....	124
表 4.38	不同注射系統含鹵乙酸之方法偵測極限.....	125
表 4.39	直接分析含溴三鹵乙酸之檢量線範圍.....	126
表 4.40	直接分析含溴三鹵乙酸之添加回收率.....	126
表 4.41	直接分析含溴三鹵乙酸之方法偵測極限.....	126
表 5.1	不同注射系統九種含鹵乙酸之檢量線範圍.....	135
表 5.2	ECD 分析含鹵乙酸之回收率與偵測極限.....	136
表 5.3	各研究檢量線、方法偵測極限之比較.....	137



第一章 前言

1.1 序論

飲用水消毒副產物 (disinfection by-products, DBPs) 含鹵乙酸 (haloacetic acids, HAAs) 為九種含鹵乙酸的總稱。於加氯消毒方法，含鹵乙酸約佔飲用水消毒副產物總量的 12% [1]。而飲用水消毒副產物的產生受水中有機前質、種類、濃度、水中溫度、酸鹼值、季節與消毒方式等影響 [2]。飲用水的消毒早期以加氯消毒為主要方式。目前研究已知三鹵甲烷與含鹵乙酸為飲用水加氯消毒產生的主要副產物 [3]。國際癌症研究中心 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 將二氯乙酸列為 Group 2B，對人類可能有其致癌性，三氯乙酸則列為 Group C。相關文獻也指出，含鹵乙酸對人體、動物可能有神經、生殖毒性等影響 [4-8]。部分研究則認為含溴物質對人體、動物健康危害大於含氯物質。

美國環保署 (United States Environment Protection Agency, USEPA) 公佈之第一階段消毒副產物管制標準 (stage 1 disinfection by product rule)，水中消毒副產物含鹵乙酸的管制為五種含鹵乙酸 (HAA5)：一氯乙酸 (monochloroacetic acid, MCAA)、一溴乙酸 (monobromoacetic acid, MBAA)、二溴乙酸 (dibromoacetic acid, DBAA)、二氯乙酸 (dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA) 於飲用水年平均異動值不得超過最大許可容量 (maximum contaminant level, MCL) 60 µg/L。剩餘四種含鹵乙酸，一溴一氯乙酸 (bromochloroacetic acid, BCAA)、三溴乙酸 (tribromoacetic acid, TBAA)、二氯一溴乙酸 (dichlorobromoacetic acid, DCBAA)、二溴一氯乙酸 (dibromochloroacetic acid, DBCAA) 尚不列為管制，可能原因是上述四種副產物的產量相對偏低，且人體、動物健康危害有不確定性，以及處理和分析上較為困難。我國研究顯示臺灣外島飲用水處理廠其消毒副產物含鹵乙酸，與本島飲用水處理廠相比，其含溴物種濃度較高 [9]，使得含溴鹵乙酸

影響人體健康可能性大於含氯鹵乙酸。

現今，我國對含鹵乙酸並無相關的規範，但環保署已計畫將其列為飲用水消毒副產物的管制項目。

含鹵乙酸於水中呈現解離型態 (>99.9%)、具低揮發性、極親水性、存在飲用水可偵測濃度不高 (ppb) 等性質 [10]，因此不適合以氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 直接分析。如以氣相層析儀分析含鹵乙酸得經適當前處理，如萃取、濃縮、衍生步驟轉變成含鹵乙酸甲酯，方可分析。即便美國環保署標準方法 method 552 系列經過幾次改良，含鹵乙酸整體處理效率仍非十分完善，其缺點包括前處理過程所需時間冗長 (如衍生時間至少 2 小時)，處理步驟繁雜樣本易流失、相關溶劑耗費量多及含溴三鹵乙酸衍生效率不佳 [10-12]。因此，含鹵乙酸可能的前處理與分析方法需持續地探討、發展與改良。



1.2 研究目的

過去研究顯示台灣外島飲用水處理場的飲用水消毒副產物含鹵乙酸與本島相比，含溴物種有偏高的現象 [9]。海島型國家由於四面環海，地方水資源如運用不當使沿海或外島地區有海水入侵的可能。水體鹽化可能造成地方水資源蘊含大量鹵素離子。文獻曾指出水中溴離子濃度增加時，三鹵甲烷與含鹵乙酸的產生有增加的趨勢，也影響消毒副產物產生的種類 [4,13-16]，如含溴消毒副產物的增加。文獻也提及相同條件下，溴離子的存在比氯離子更易反應生成對應的消毒副產物。

本研究主要延續江氏的實驗結果。江氏研究的重點為含溴三鹵乙酸之衍生物質含溴三鹵乙酸甲酯，於高溫注射口熱裂解成對應的產物，如三溴乙酸甲酯脫溴裂解成二溴乙酸甲酯，造成分析儀器對含溴三鹵乙酸甲酯可偵測的訊號強度降低，間接低估三溴乙酸可能的健康風險危害。部分研究指出含鹵乙酸的前處理過程，濃縮、萃取與衍生步驟繁雜，使含鹵乙酸於處理過程增加流失的機會，特別是含溴三鹵乙酸的衍生效率一直不佳 [17]。另外，江氏與其它文獻也記載 [18-20] 未經處理的含鹵乙酸，部分物質於高溫注射口轉變成三鹵甲烷 (trihalomethanes, THMs)。如含溴三鹵乙酸未經衍生過程直接分析之，則含溴三鹵乙酸於高溫注射口裂解轉變成對應含溴三鹵甲烷；三溴乙酸變成三溴甲烷 (tribromomethane, Bromoform)，二溴一氯乙酸變成二溴一氯甲烷 (dibromochloromethane, DBCM)，二氯一溴乙酸變成二氯一溴甲烷 (dichlorobromomethane, DCBM)。因此利用此特性，不經衍生過程而直接分析含溴三鹵乙酸，以避免前處理樣本的流失與其衍生效率不佳的情況。

一般而言，研究含鹵乙酸的分析方法大致可分成兩部分，改良前處理方法與使用不同分析儀器。前處理方法改良所面對的問題為處理效率（前處理所需時間、衍生效率）。分析儀器的選擇得考量儀器敏感度、物質分離能力、儀器操作的親和性與儀器本身價格。因此分析儀器的選擇一直無法完全取代現存的分析方法。

本研究將探討：

1. 一般注射模式不分流系統 (splitless) 填充玻璃棉的有無下，瞭解不同注射口溫度對含溴三鹵乙酸甲酯與相對裂解產物的情形，尋找主要影響分析的條件。
2. 針對含溴三鹵乙酸甲酯於高溫注射口熱裂解的發生，研究管柱直接注射系統 (cool on column, COC) 分析的可行性。找尋適合分析含鹵乙酸的參數條件，並與一般不分流系統作比較。
3. 含溴三鹵乙酸不經衍生處理直接分析之會在高溫注射口裂解為對應的含溴三鹵甲烷，因此利用此特性探討含溴三鹵乙酸直接分析的可行性。

研究架構流程如圖 1. 1-圖 1. 4 所示。整體而言，此研究期望改良一般檢驗、研究人員分析含鹵乙酸的方法，解決部分分析上的問題，期望在實際環境中運行。



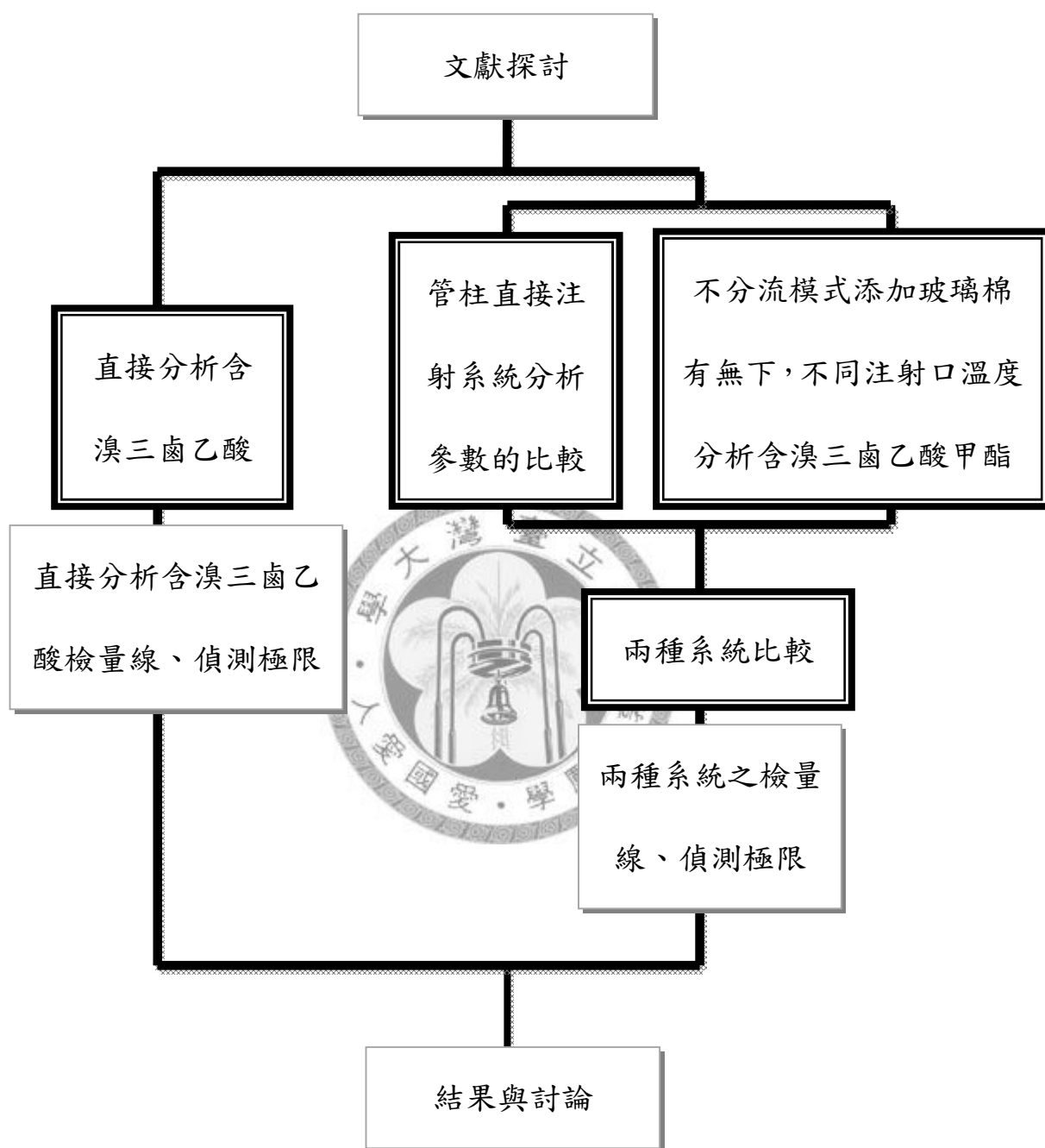


圖 1.1 研究架構

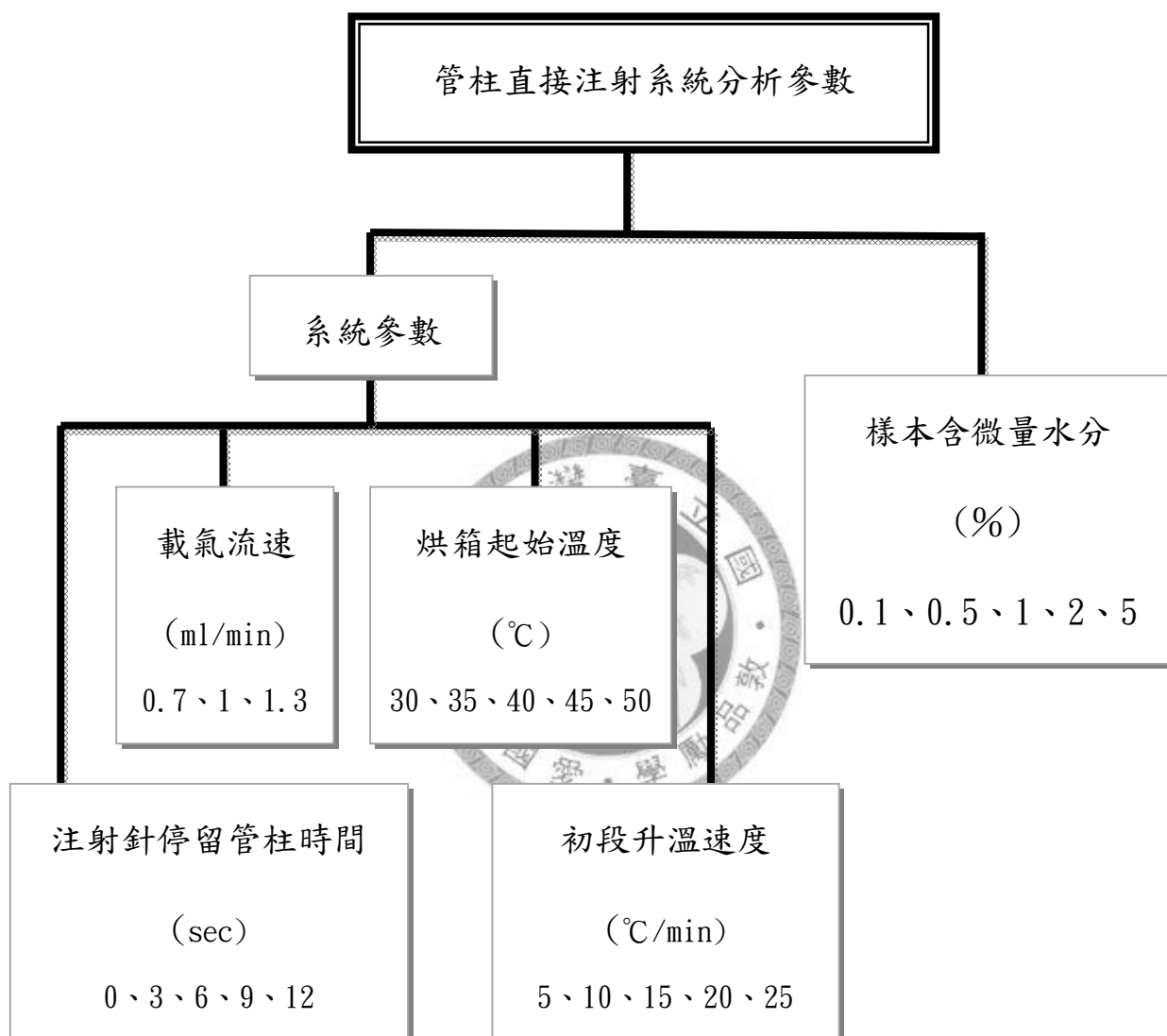


圖 1.2 管柱直接注射系統分析參數

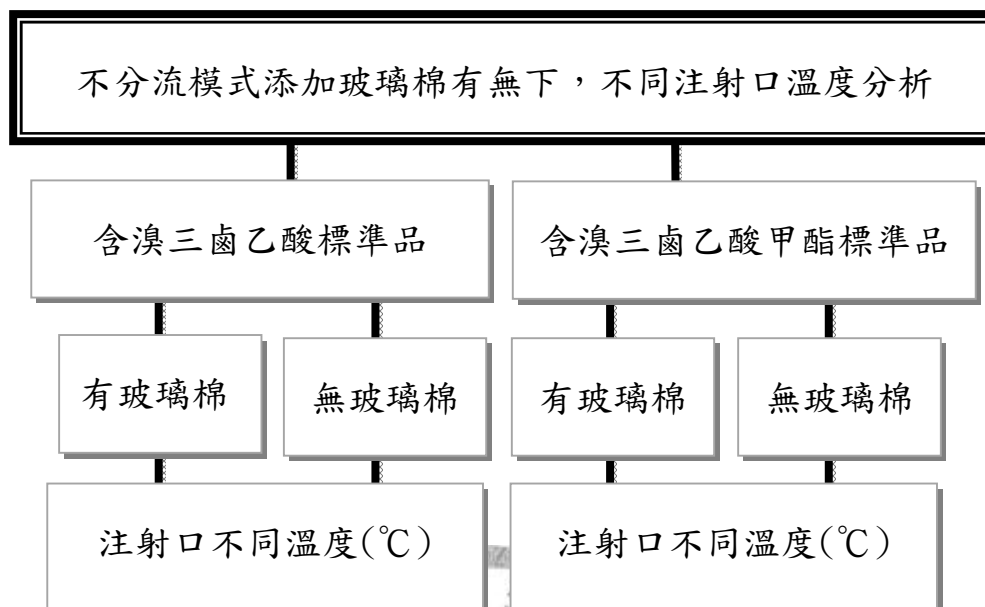


圖 1.3 不分流模式，不同注射口溫度分析

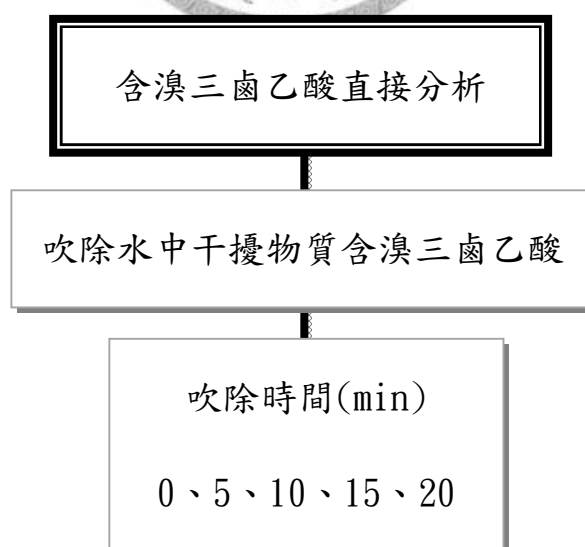


圖 1.4 含溴三鹵乙酸直接分析

第二章 文獻回顧

2.1 飲用水消毒副產物介紹

1970 年代，Rook 等人發現飲用水加氯消毒誘發三氯甲烷等消毒副產物的產生 [21]，引起相關學者們對此投入不少的研究。不同消毒副產物的種類、形成機轉與過程逐漸被人們發現與瞭解 [2,13,22,23]。隨著分析技術的改良與儀器的進步，飲用水消毒副產物可偵測種類與濃度也較過去精準。飲用水加氯過去為普遍的消毒方式，價格便宜、消毒迅速，餘氯的產生防止飲用水於輸送過程再次被微生物感染。加氯消毒的缺點為使自來水帶有「氯味」影響口感，並會產生對人體有健康危害的消毒副產物。其它消毒方法，臭氧、氯胺、UV 等方式也被各國廣為使用。

1970 年代發現至今，飲用水消毒副產物相關研究已過十幾年，但已知的消毒副產物其種類只佔全部 50% 不到。以加氯消毒為例，目前已知種類的產量以三氯甲烷為大宗約 30%，含氯乙酸約 12% [1]。三氯甲烷過去一直是人們關心的消毒副產物，降低三氯甲烷的可能方法也一直被人們探討。但文獻顯示減少三氯甲烷的產生也可能會增加其它消毒副產物，如水中不同 pH 值，也會影響三氯甲烷與含氯乙酸產生的趨勢 [16]。煮沸飲用水也是降低三氯甲烷的方法，但對去除含氯乙酸的效果並不明顯，不過有文獻指出飲用水經煮沸的過程對二氯乙酸有增加的趨勢 [3,24]。使用不同消毒方法也影響消毒副產物的組成，如圖 2.1 [1]。不同的消毒方法使三氯甲烷於總消毒副產物所佔比率改變很大，另外也顯示使用不同的消毒方法對含氯乙酸改變的情形較三氯甲烷小。

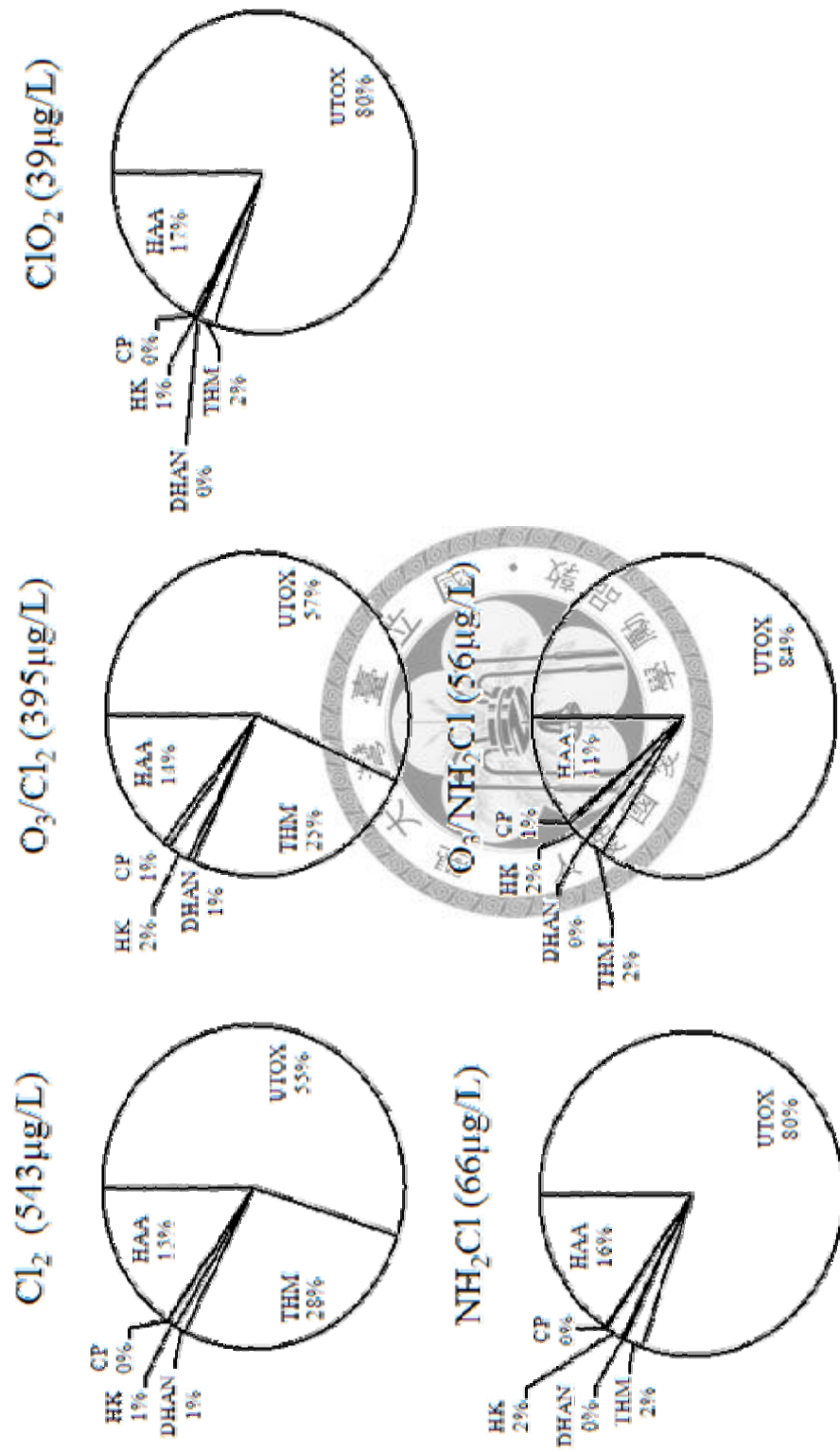


圖 2.1 各種消毒副產物於不同消毒方法所佔比例

註：參考 G.H. Hua, D.A. Reckhow 所得結果 [1]

2.2 含鹵乙酸介紹

飲用水消毒副產物含鹵乙酸為九種含鹵乙酸的統稱，分成三類：單鹵乙酸類 (monohaloacetic acid) 包括一氯乙酸 (monochloroacetic acid, MCAA)、一溴乙酸 (monobromoacetic acid, MBAA)；二鹵乙酸類 (dihaloacetic acid) 包括二氯乙酸 (dichloroacetic acid, DCAA)、二溴乙酸 (dibromoacetic acid, DBAA)、一溴一氯乙酸 (bromochloroacetic acid, BCAA)；三鹵乙酸類 (tribromoacetic acid) 包括三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA)、三溴乙酸 (tribromoacetic acid, TBAA)、二溴一氯乙酸 (dibromochloroacetic acid, DBCAA) 及二氯一溴乙酸 (dichlorobromoacetic acid, DCBAA)。

含鹵乙酸具極性與親水性，沸點大多為 200 度以上的非揮發性物質。以離子型態存在於自然水體中 [10]，其結構型態與物理性質如圖 2.2 與表 2.1 所示。

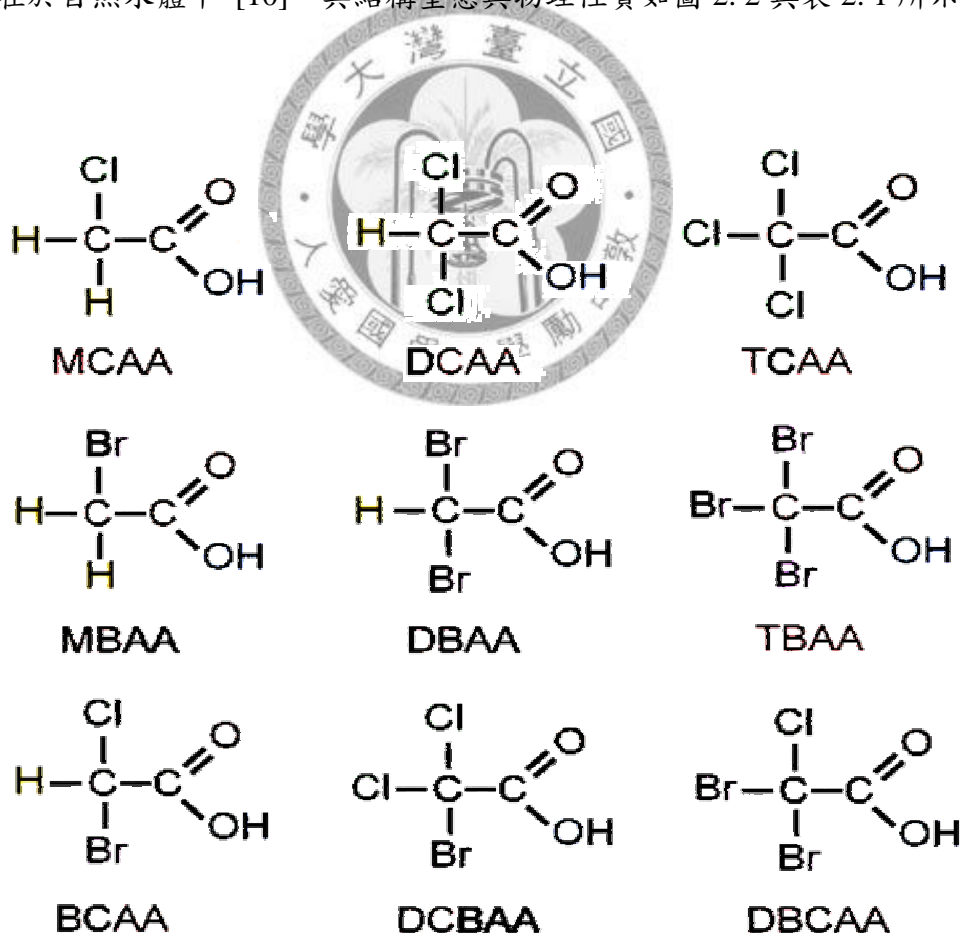


圖 2.2 九種含鹵乙酸結構型態

表 2.1 含鹵乙酸之物理性質

分析物質	分子量	酸類		酯類
		溶點 (°C)	沸點 (°C)	沸點 (°C)
一氯乙酸 (MCAA)	94	61-63	189	130
一溴乙酸 (MBAA)	139	50	208	144-145
二氯乙酸 (DCAA)	129	10	194	143
二溴乙酸 (DBAA)	218	39-41	250	182-183
一氯一溴乙酸 (BCAA)	173	38	215	155
三氯乙酸 (TCAA)	163	57-58	196	152-153
三溴乙酸 (TBAA)	297	129-135	245	220-222
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	208	70.5-74.5	215	200-203
二溴一氯乙酸 (DBCBA)	252	95-98	232-234	180-182



2.3 含鹵乙酸危害

九種含鹵乙酸對人體危害未十分明確 [4]，但不少研究與動物實驗指出含鹵乙酸對人體、動物可能有神經、發育、生殖毒性、致突變性、致癌性 [4-8]。二氯乙酸與三氯乙酸被認為有動物致癌性，國際癌症研究中心將二氯乙酸與三氯乙酸分別列為 Group B2 與 Group C 物質。

2.4 含鹵乙酸管制

美國環保署管制五種含鹵乙酸 (HAA5) 存在飲用水的濃度包括一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、二溴乙酸和三氯乙酸，於第一階段飲用水消毒副產物管制法規定年平均異動值的最大濃度不超過 60 $\mu\text{g/L}$ [25]。由於二氯乙酸與三氯乙酸被認為有動物致癌性，世界衛生組織 (WHO) 也限制兩種物質於水中濃度需小於 50 $\mu\text{g/L}$ 與 100 $\mu\text{g/L}$ [3]。其餘四種含鹵乙酸，三氯乙酸、三溴乙酸、二氯一溴乙酸、二溴一氯乙酸不是美國環保署管制的項目。早期含鹵乙酸研究重點與分析項目，對此四種物質較少著墨 [26,27]。隨著分析方法的改良、儀器的進步與危害的認知，此四種物質雖未列入管制，但環保署相關組織建議研究、分析檢驗人員一併納入飲用水消毒副產物分析項目，含鹵乙酸研究分析也擴及全部九種 [17,28]。各國對含鹵乙酸管制標準有不同考量，雖然我國對含鹵乙酸無相關規範，但相關單位已計畫將其列為飲用水消毒副產物的管制項目。

2.5 含鹵乙酸的分析

含鹵乙酸的研究以氣相層析儀為最普遍的分析方法。考量含鹵乙酸存有以氣相層析儀分析的不利性質，於水中呈現離子型態 (>99.9%)、高沸點（幾乎為 200°C）、非揮發性及親水極性，存在飲用水的濃度偏低 [10]。因此需經適當前處理過程，萃取、濃縮與衍生步驟，轉變成適合氣相層析儀分析的性質，方能偵測。

2.5.1 前處理

美國環保署建立 method 552 系列為含鹵乙酸標準分析方法。method 552 系列的演進主要為前處理萃取方式，減少樣本及溶劑的使用量。從 1990 年開始公佈的 method 552.1 液相-液相萃取，1992 年 method 552.1-1 離子交換液相-固相萃取，一直到 2003 年 method 552.3 液相-液相微萃取。衍生步驟使用溶劑從早期有致癌性的重氮甲烷 (diazomethane) 改成酸性甲醇 (acid methanol)。由於電子捕捉偵測器 (gas chromatography electron capture detection, GC/ECD) 對鹵素物質有良好敏感度，所以標準分析方法建議使用的儀器為電子捕捉偵測器 [17]。我國目前分析含鹵乙酸的標準方法為 NIEA W533.51 B 固相萃取濃縮/氣相層析/電子捕捉偵測器 [26]。回顧含鹵乙酸標準分析方法的改良，無非希望建立確實、低危害及減少環境污染的可行方法。

雖然標準分析方法 method 552 系列經過幾次改版，現階段或許可滿足部分研究分析人員的要求，但其前處理所需時間過長、使用有毒溶劑、整體分析效率過低還是無法滿足人們的期待 [29-31]。

2.5.1.1 前處理-萃取

含鹵乙酸具極性與親水性，以離子型態存在於水中，因此 method 552.3 建議添加定量的無水硫酸鈉 (Sodium sulfate) 增加水層的離子強度，迫使含鹵乙酸進入有機層萃取液，另外無水硫酸鈉的添加也減少萃取液的溶水能力，增加含鹵乙酸的萃取效率。method 552.3 系列主要使用的萃取溶液為甲基第三丁基醚 (Methyl tert-butyl ether, MTBE) 與甲基第三戊基醚 (Tert-amyl methyl ether, TAME)，文獻 [17] 研究得知使用 TAME 作為含鹵乙酸的萃取液，其前處理效率優於使用 MTBE，但使用 TAME 付出的成本比使用 MTBE 高五倍以上。因此一般實驗萃取液的選擇還是以 MEBE 為主。早期使用的萃取方法，如索氏萃取 (soxhlet

extraction)、液相-液相萃取 (liquid-liquid extraction)，耗時費力，大量溶劑的使用造成環境污染。現行萃取方法追求特點為快速、簡便、低溶劑。這類的分析方法包括液相微萃取 (liquid-liquid microextraction) [28]、固相微萃取 (solid phase microextraction) [32]、膜萃取 (membrane extraction) [12,30] 等。萃取相關的特點整理於表 2.2。

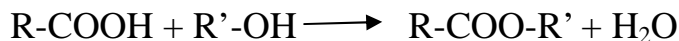


表 2.2 前處理-萃取方法

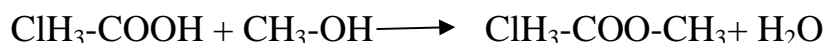
前處理方法	描述	優點	缺點	參考文獻
液相-液相萃取 (liquid-liquid extraction)	利用溶劑與分析物化學性質，及親和力不同做分離	原理、操作簡單	需耗費大量溶劑，其有污染環境及危害健康的可能	[27]
固相萃取 (solid phase extraction)	以吸附劑吸附分析物質後，以特定溶劑洗出分析物	相對於液相萃取使用的溶劑可能較少	時間長，吸附劑之間的孔隙可能阻塞，回收率低	[11,33]
液相-液相微萃取 (liquid-liquid microextraction)	以少量溶劑與分析物化學性質，親和力的不同做分離	少量溶劑，有濃縮效果	溶劑的使用	[28]
固相微萃取 (solid phase microextraction)	分析物質於樣本與吸附劑之間平衡分佈	無需溶劑，快速，簡便	價格高，競爭效應，萃取吸附層易受損，使用壽命短	[32]
膜萃取 (membrane extraction)	膜對分析物質的吸附作用	前處理步驟較少，使用溶劑少，選擇性佳	分析物質受膜材料限制大	[12,30]

2.5.1.2 前處理-衍生

經萃取過程後，將內含鹵乙酸的萃取液做衍生。主要的衍生方式是酯化衍生，所謂的酯化衍生，即是對含鹵乙酸的羧基做甲基酯化。反應如下：



例如使用酸性甲醇作酯化衍生試劑與一氯乙酸作用反應生成一氯甲酯：



除了使用酸性甲醇做酯化衍生的溶劑外，偶氮甲烷的使用也是常見方法。method 552.1 與 method 6251B 也曾使用偶氮甲烷作為標準衍生試劑 [34]，特點為酯化反應快速，此反應如下：



由於偶氮甲烷是帶有顏色的黃色物質，當反應完全時顏色會消失，所以能很「清楚」知道酯化反應是否已結束。但因偶氮甲烷是具毒性之致癌物質、爆炸性，且對於含溴三鹵乙酸的衍生效率又低 [12,17]，現今標準方法已不考慮使用。酸性甲醇為現今標準方法使用的衍生溶劑 [35]，與偶氮甲烷相比，毒性較低，對部分含鹵乙酸有不錯的衍生效率。考量九種含鹵乙酸衍生所需時間與溫度，標準分析方法 method 552.3 建議於溫度 50°C 下，衍生時間至少要兩個小時，甚至超過建議時間，含溴三鹵乙酸衍生效率可能還不完全 [17,28]。圖 2.3 [17] 為九種含鹵乙酸於不同溫度的衍生效率，含溴三鹵乙酸在三種不同溫度下的衍生效率幾乎都低於 50%，因此儀器對其訊號反應有偏低趨勢。

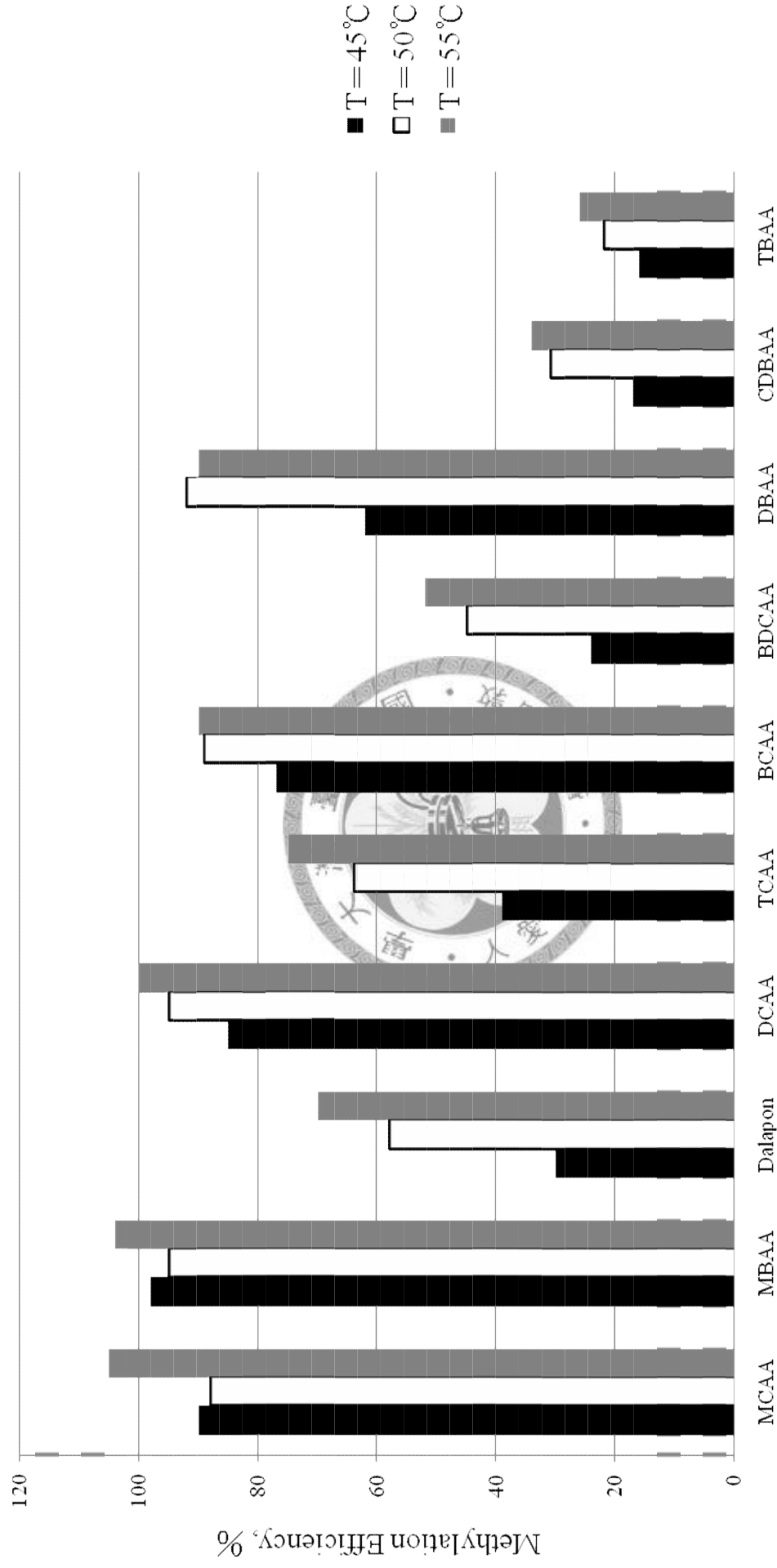


圖 2.3 含鹵乙酸於不同溫度下的衍生效率

註：參考 M.M. Domino, B.V. Pepich, D.J. Munch, P.S. Fair 所得結果 [17]

2.5.1.3 前處理-酸類的分離

酯化萃取液內含高濃度的硫酸，如直接分析會傷害管柱，影響分析。所以會經去酸過程。method 552.3 去酸過程所用的溶液為固定濃度的硫酸鈉水溶液與飽和碳酸氫鈉水溶液，將酯化的萃取液與去酸溶液混合均勻，萃取液內的酸類易溶於去酸溶液，靜至分層後取上層萃取液分析之。

2.5.2 分析儀器

分析含鹵乙酸的儀器主要以氣相層析儀搭配電子捕捉偵測器或質譜儀 (gas chromatography mass spectrometric detection, GC/MS) [28]，但使用氣相層析儀分析含鹵乙酸須經過萃取、濃縮與衍生處理步驟。考量含鹵乙酸整體前處理效率（如衍生效率或特定物種受熱裂解），學者們一直探討可能改善的方法。離子層析儀 (ion chromatography)、液相層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC)、電灑游離質譜儀 (electrospray ion mass spectrometric detection, ESI/MS) 與毛細電泳 (capillary electrophoresis, CE) 也是相關研究曾使用的儀器。表 2.3 為各種分析儀器的特點比較。

表 2.3 分析儀器

分析儀器	優點	缺點	參考文獻
氣相層析/電子捕捉器	普遍，操作簡單，含鹵素物質有良好的敏感度，背景雜訊較為乾淨	需前處理，部分物質會熱裂解，需知道各物質的滯留時間，才能判斷不同分析物質，	[26,28]
(GC/ECD)			
氣相層析/質譜儀	根據呈現的質荷比判斷未知物質，有選擇性，	需前處理，特定物質受熱裂解，對含鹵素物	[19,36]
(GC/MS)	普遍，大眾化，操作簡單，於 SIM 模式下，背景雜訊較為乾淨，較少受其它物質干擾	質其敏感度比電子捕捉偵測器低	
液相層析儀	不太需要前處理過程，防止物質受熱裂解，花費相對的便宜	偵測極限高，需溶劑作為載體，廢液後續的處理	[12]
(HPLC/UV)			
電灑游離質譜儀	高敏感度，偵測極限低，有選擇性，只需萃取步驟，少量樣本	特定樣本需前處理，儀器價格昂貴，現階段難成為一般實驗室的主流方法	[29]
(ESI/MS)			
離子層析儀	無須前處理過程，因此所耗費前處理時間相對	易受陰離子、背景雜訊的干擾，如不經濃縮	[29,31,37]
(IC)	少	過程則偵測濃度很高	
毛細電泳	無需衍生	需經過濃縮、萃取等步驟，偵測極限高	[11,33,38]
(CE)			

第三章 研究方法

3.1 藥品

本研究使用的藥品分為前處理相關藥品、含鹵乙酸標準品與三鹵甲烷標準品，詳細資料如下：

1. 含鹵乙酸（皆購於 Supelco）

- (1) 九種含鹵乙酸 (EPA 552.2 Acids Calibration Mix, 200-2000 $\mu\text{g/ml}$)
- (2) 三溴乙酸 (Tribromoacetic acid ; TBAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (3) 二溴一氯乙酸 (Dibromochloroacetic acid ; DBCAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (4) 二氯一溴乙酸 (Dichlorobromoacetic acid ; DCBAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。

2. 含鹵乙酸甲酯（皆購於 Supelco）

- (1) 九種含鹵乙酸甲酯 (EPA 552.2 Ester Calibration Mix, 200-2000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (2) 三溴乙酸甲酯 (Methyl Tribromoacetic acid ; Methyl TBAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (3) 二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl Dibromochloroacetic acid ; Methyl DBCAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (4) 二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl Dichlorobromoacetic acid ; Methyl DCBAA, 1000 $\mu\text{g/ml}$)。

3. 烷類標準品（皆購於 Supelco）

- (1) 二氯一溴甲烷標準品 (Dichlorobromomethane ; DCBM, 5000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (2) 二溴一氯甲烷標準品 (Dibromochloromethane ; DBCM, 5000 $\mu\text{g/ml}$)。
- (3) 三溴甲烷標準品 (Tribromomethane ; Bromoform, 5000 $\mu\text{g/ml}$)。

4. 其它標準品 (皆購於 Supelco)

- (1) 內標準品：1, 2, 3-三氯丙烷 [1,2,3-Trichloropropane ; Internal Standard (IS), 1000 $\mu\text{g/ml}$]。
- (2) 擬似標準品：2-溴丁酸 [2-Bromobutyric acid ; Surrogate Standard (SUR), 1000 $\mu\text{g/ml}$]。
- (3) 酯化擬似標準品：2-溴丁酯 [Methyl 2-Bromobutyrate ; Methyl Surrogate Standard (Methyl SUR), 1000 $\mu\text{g/ml}$]。

5. 其它藥品

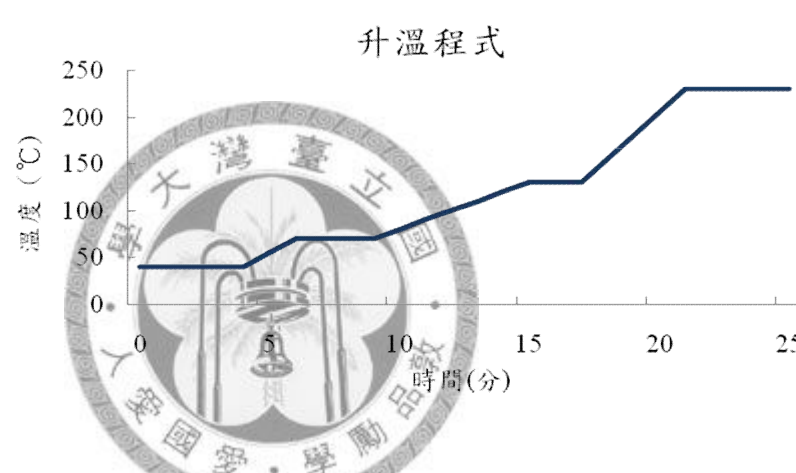
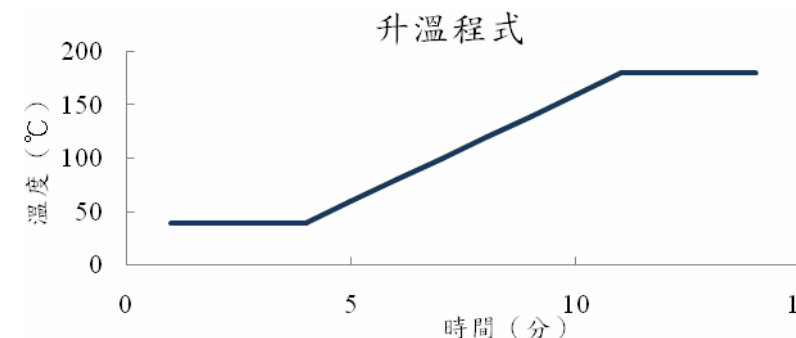
- (1) 甲基第三丁基醚 (Methyl tert-butyl ether, 99.8% ; Riedel-de Haën)。
- (2) 甲醇 (Methanol, Reagent Residue ; J. T. Baker)。
- (3) 硫酸 (Sulfuric acid, 95-97% ; J. T. Baker)。
- (4) 碳酸氫鈉 (Sodium bicarbonate, 99.7% ; Riedel-de Haën)。
- (5) 無水硫酸鈉 (Sodium sulfate, 99% ; Riedel-de Haën)。

3.2 儀器設備

前處理使用的儀器，標準品所配置水樣以 Milli-Q(Millipore) 純化系統製造，衍生使用的水浴機為 WDG-21(Cherng hue1)，萃取過程用以震盪器 Vortex-2 Genie9 (Scientific industries) 萃取，吹氮去除水中含溴三鹵甲烷的儀器為 N-EVAP 112 (Organomation Association)。

本研究使用的分析儀器為氣相層析儀 Agilent 6890(Agilent Technologies) 搭配質譜儀 Agilent 5973(Agilent Technologies)。雖然偵測器非標準方法所建議的電子捕捉偵測器，但質譜儀可偵測樣本離子碎片加強分析物質的選擇與判斷，以及避免其它物質的干擾。儀器操作的分析條件主要參考江氏建議參數 [18]，詳細條件與參數如下表 3.1。

表 3.1 GC/MS 分析參數

注射模式：不分流		
管柱	層析管柱	前管柱
規格	型號：DB1 長度：60 m 內徑：0.25 mm 膜厚：0.25 μm	長度：1 m 內徑：0.25 mm
注射口溫度	180°C	
升溫程式 (含鹵乙酸)	40°C ——— 70°C ——— 130°C ——— 230°C 4 分 15°C/分 3 分 10°C/分 2 分 25°C/分 4 分	
	 <p>升溫程式</p>	
升溫程式 (直接分析含溴三鹵乙酸轉變為含溴三鹵甲烷)	40°C ——— 180°C 4 分 20°C/分 4 分	
	 <p>升溫程式</p>	
介面溫度	250°C	
攜進氣體	He	
固定流速	1 ml/min	

註：參考江氏建議條件 [18]

3.2.1 管柱直接注射系統 (cool on column) 簡介

管柱直接注射系統用於分析熱不穩定物質以減少樣本分析時因高溫注射口裂解為其它物質。而一般注射模式 [分流 (split) / 不分流 (splitless) 系統] 其分析樣本會因高溫注射口汽化成氣體進入層析管柱。管柱直接注射系統設計為樣本注射針與管柱連接，樣本不經汽化過程直接進入層析管柱，如圖 3.1，確保分析樣本於低溫下完全進入層析管柱。文獻 [39] 建議，為了減少樣本對管柱的耗損，管柱直接注射系統適合「乾淨」的樣本，如飲用水的分析或揮發性物質。江氏 [18] 研究指出水中消毒副產物含鹵乙酸，尤其是含溴三鹵乙酸甲酯，經衍生轉變後，於高溫注射口易裂解成對應產物。因此本研究參考江氏所建議的不分流系統分析條件與本研究所使用管柱直接注射系統分析條件，比較含鹵乙酸甲酯於兩系統分析結果。預期管柱直接注射系統能減少含溴三鹵乙酸甲酯於高溫注射口的裂解。

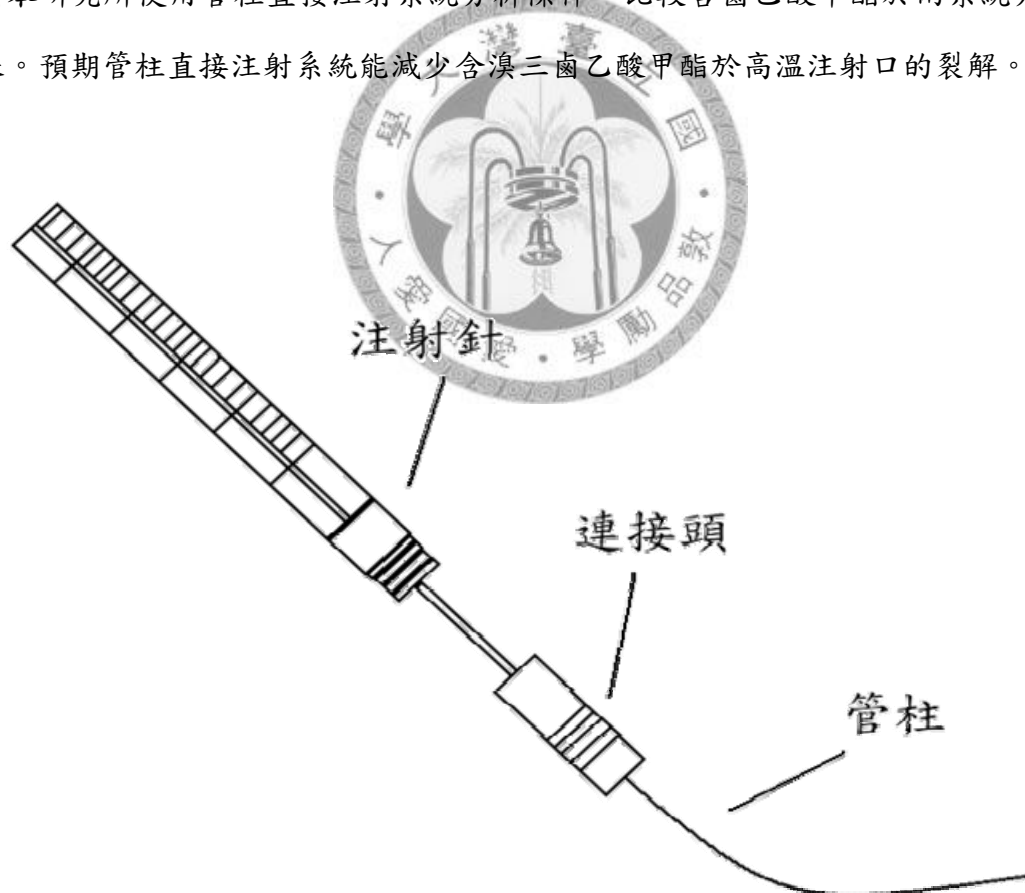


圖 3.1 注射針與層析管柱連接圖

3.2.2 前管柱 (pre column) 簡介

由於管柱直接注射系統直接將分析樣本注入層析管柱，大量樣本直接進入層析管柱可能會損傷管柱或使圖譜呈現不佳。廠商及文獻 [39-41] 建議使用管柱直接注射系統時，於層析管柱前端連接前管柱 (pre column) 防止分析樣品直接傷害層析管柱，也減少圖譜分叉現象增加樣品分析的準確度及精確度。文獻 [40] 也指出，使用前管柱與管柱直接注射系統可促使「溶劑效應」的發生，降低圖譜波峰變寬。考量樣本滯留時間及為能同時比較不分流注射系統與管柱直接注射系統，本研究於不同注射系統都連結前管柱。

3.2.3 玻璃棉 (glass wool) 簡介

為了增加分析樣本的汽化效率與防止空氣粉塵、樣本雜質或注射口橡膠墊片 (septa) 碎片的影響 [如鬼峰 (ghost peak) 的出現]，一般實驗通常會在汽化管填充玻璃棉 (glass wool)，但使用玻璃棉對易熱裂解物質之分析，極有可能有較大的影響。本研究也探討汽化管玻璃棉填充的有無，對含溴三鹵乙酸甲酯所造成的影響，而本研究使用標準去活化的玻璃棉。

3.3 實驗內容

實驗內容主要分為兩部分，由於過去研究顯示含溴三鹵乙酸甲酯於高溫注射口容易裂解成對應產物，降低分析時的訊號反應。但降低注射口溫度得考量分析物質的汽化效率，因此使用管柱直接注射系統分析含鹵乙酸甲酯與使用不分流系統做比較，是否以管柱直接注射系統分析能有效的減少含溴三鹵乙酸甲酯的裂解。另一部份則是含溴三鹵乙酸的衍生效率一直不佳，但含溴三鹵乙酸遇熱會裂解所對應的含溴三鹵甲烷，因此含鹵乙酸前處理過程不進行衍生步驟，於不分流系統下直接分析含溴三鹵乙酸熱裂解所對應的含溴三鹵甲烷。另外，為了與不同

批次不同實驗能做對照，以及長時間的分析所降低儀器對物質的感度，因此於樣本內添加內標準品，將分析物與內標準品的分析結果做相對值，校正長時間分析時儀器感度降低所造成的誤差，

3.3.1 實驗-不同注射口溫度及玻璃棉有無分析含溴三鹵乙酸甲酯

參考江氏配置的濃度將含溴三鹵乙酸甲酯標準品配置為濃度 20 $\mu\text{g/ml}$ 三溴乙酸甲酯、10 $\mu\text{g/ml}$ 二溴一氯乙酸甲酯與 10 $\mu\text{g/ml}$ 二氯一溴乙酸甲酯，並將各樣品加入濃度為 5 $\mu\text{g/ml}$ 的內標品 1, 2, 3-三氯丙烷。注射模式為不分流系統，汽化管玻璃棉填充的有無及於注射口不同溫度 160 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$ 與 250 $^{\circ}\text{C}$ ，以 10 μl 的微量注射針分別注射三種含溴三鹵乙酸甲酯 1 μl ，比較酯化後含溴三鹵乙酸不同條件下的反應結果。並參考美國環保署 method 552.3 含鹵乙酸標準分析步驟，取二次水 30 ml，個別加入三種含溴三鹵乙酸，配置上述濃度，經前處理，萃取、濃縮與衍生等流程，比較不同條件下，含溴三鹵乙酸甲酯的反應結果。此實驗主要探討汽化管填充玻璃棉的有無及注射口不同溫度下含溴三鹵乙酸甲酯的訊號反應。

3.3.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間

注射針注入樣本時會與管柱直接連結，由於注射口處於低溫狀態，故分析樣本注入管柱時為液態，與不分流模式下注入樣本時呈現的型態不同。考量樣本分析時於注射口流失的可能，本實驗注射濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 $\mu\text{g/ml}$ 內標品與酯化擬似標準品 1 μl ，比較注射針停留管柱內不同時間 0 秒、3 秒、6 秒、9 秒與 12 秒含鹵乙酸甲酯訊號反應大小。由於使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速

由於氣體攜帶流速影響分析物質於質譜儀偵測的頻率與物質間的分離效果，因此分別於 0.7 ml/min、1 ml/min 及 1.3 ml/min 三種流速下，注射濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 μ g/ml 內標品與擬似標準品 1 μ l，比較不同流速下物質分離效果與含鹵乙酸甲酯的訊號反應大小。由於使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度

烘箱的初始溫度影響分析物質分離效果也影響訊號的反應程度，因此烘箱初始溫度 30°C、35°C、40°C、45°C 與 50°C，注射濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 μ g/ml 內標品與酯化擬似標準品 1 μ l，比較不同烘箱初始溫度下含鹵乙酸甲酯的分離效果與其訊號反應大小。因使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式

初始升溫影響分析物質分離效果與訊號反應程度。分別於不同初始升溫程式 5°C/min、10°C/min、15°C/min、20°C/min 與 25°C/min，注射濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 μ g/ml 內標品與酯化擬似標準品 1 μ l，比較不同初始升溫程式下含鹵乙酸甲酯分析的效果與訊號反應大小。另外，使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

江氏 [18] 建議之不分流模式的參數條件與本研究測試而得之管柱直接注射系統的參數條件將 20 μ g/ml 三溴乙酸甲酯、10 μ g/ml 二溴一氯乙酸甲酯與 10 μ g/ml

二氯一溴乙酸甲酯，加入濃度 5 µg/ml 內標品 1, 2, 3-三氯丙烷，使用兩種注射系統個別分析含溴三鹵乙酸甲酯。個別比較含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射系統裂解的情況。

3.3.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

江氏 [18] 建議之不分流模式的參數條件與本研究測試而得之管柱直接注射系統的參數條件，分別注射固定濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 µg/ml 內標品與酯化擬似標準品 1 µl，比較兩系統間含鹵乙酸甲酯訊號反應結果。而使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同含水量

含鹵乙酸一般的前處理過程包括萃取、濃縮與衍生，整體流程可能因微量水分的進入而使含鹵乙酸甲酯水解成原本的含鹵乙酸，影響含鹵乙酸酯化的效率。本實驗以管柱直接注射系統注射濃度 1/100 倍的含鹵乙酸甲酯標準品，內含 1 µg/ml 內標品與酯化擬似標準品 1 µl，並個別添加去離子水配置為 0.1%、0.5%、1%、2% 與 5% 含水量的含鹵乙酸甲酯標準品後進行分析。使用的標準品為混合型標準品，所以個別觀察相同的物質於不同條件的改變。

3.3.9 實驗-水中含溴三鹵甲烷吹除時間

因飲用水可能已存有消毒副產物含溴三鹵甲烷，而既存的含溴三鹵甲烷會隨含鹵乙酸前處理萃取步驟而一併萃取出來，所以萃取液含有含溴三鹵乙酸與含溴三鹵甲烷。如不經適當處理而直接分析萃取液，可能影響含溴三鹵乙酸於注射口高溫轉變為含溴三鹵甲烷的定量。另外，此分析方法只觀察層析圖譜為含溴三鹵乙酸高溫脫酸所對應的含溴三鹵甲烷，因此選用的烘箱升溫程式只需考慮含溴三

鹵甲烷與內標品的分離效果。

實驗將去離子水添加固定濃度的含溴三鹵甲烷 50 µg/L (三鹵甲烷於第二階段消毒副產物管制標準為 40 µg/L)，以玻璃材質的吹管用氮氣作為吹除用氣體，分別於水中吹除 0、5、10、15 與 20 分鐘，再依循含鹵乙酸前處理萃取流程，分析不同吹除時間所殘留的含溴三鹵甲烷，選擇可去除水中含溴三鹵甲烷的時間。此外，以固定吹除時間 10 分鐘，作為吹除水中含溴三鹵乙酸的時間 (配置水中含溴三鹵乙酸濃度 5 µg/ml 與 0.6 µg/ml)，水樣經氮氣吹除與不吹除的過程，判斷加入此步驟是否影響含溴三鹵乙酸的分析。

3.3.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限

本實驗之前處理方法請見 3.4 節，後以質譜儀做為偵測器。因主要目的為比較兩種系統分析含鹵乙酸所得效果，另外所用的標準品為九種含鹵乙酸的混合標準品 (20-2000 µg/ml)，由於物質彼此濃度的不同，為了同時配置九種含鹵乙酸檢量線的便利性，九種含鹵乙酸添加於二次水使其在水中濃度五點檢量線範圍介於 0.5-2000 µg/L。另外配置七個水樣其九種含鹵乙酸於二次水中濃度介於 6-200 µg/L (九種含鹵乙酸所配置的濃度皆在檢量線內)，分別以管柱直接注射系統與不分流系統測得平均回收率與相對標準偏差。測得添加回收率的目的為表示實驗所用的檢量線可確實顯示出分析物的實際濃度，意指準確度要好，而計算相對標準偏差的目的為表示有同樣濃度的樣本，其分析結果盡量能一致，意指精確度要好。此外，由於所添加進去的水樣為二次水，空白樣本的分析顯示無含鹵乙酸的出現，因此添加回收率的計算為檢量線計算所得濃度除以所添加的濃度。

$$R = \frac{(A - B)}{C}$$

R=添加回收率

A=檢量線計算添加濃度

B=檢量線計算水中既存濃度，B=0

C=添加濃度

$$RSD = \frac{SD}{X} \times 100\%$$

RSD=相對標準偏差

SD=標準偏差

X=平均值

再配置七個小於檢量線最低點或其 1/2 到 1/3 倍的九種含鹵乙酸，於二次水濃度範圍為 0.2-30 µg/L 的水樣，作為九種含鹵乙酸之方法偵測極限所添加的濃度，比較兩種系統下所得方法偵測極限。所謂的偵測極限一般分為儀器偵測極限與方法偵測極限。儀器偵測極限為標準品不經過前處理流程直接分析之，將分析所得結果計算其標準偏差，而三倍的標準偏差即為儀器偵測極限。與儀器偵測極限的不同，在於方法偵測極限為配置定量的標準品添加於水樣，經過一般的前處理流程，濃縮、萃取與衍生步驟，進入儀器分析之，並將分析所得結果計算其標準偏差，而三倍的標準偏差即為方法偵測極限。因此對於環境樣本的分析，使用方法偵測極限所得結果會比較接近實際的情況。

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

X_i =樣本個別測定值

X=樣本平均測定值

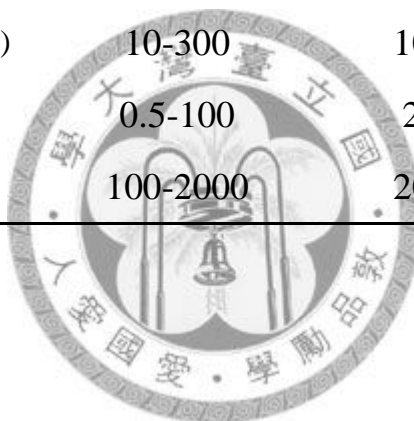
n=測定樣本數 (7 個)

方法偵測極限=3×SD

九種含鹵乙酸檢量線、添加回收率與方法偵測極限的詳細配置範圍以表 3. 2 呈現。

表 3.2 含鹵乙酸檢量線的配置、添加及方法偵測極限濃度

分析物質	水中檢量線濃度 ($\mu\text{g/L}$)	添加回收率 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	偵測極限添加 濃度 ($\mu\text{g/L}$)
一氯乙酸 (MCAA)	1.5-60	6	0.6
一溴乙酸 (MBAA)	1-40	40	0.4
二氯乙酸 (DCAA)	1.5-60	60	0.6
二溴乙酸 (DBAA)	1-60	20	0.5
一溴一氯乙酸 (BCAA)	1-40	40	0.4
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	4-120	40	4
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	10-300	100	10
三氯乙酸 (TCAA)	0.5-100	20	0.2
三溴乙酸 (TBAA)	100-2000	200	30



3.3.11 實驗-含溴三鹵乙酸直接分析之檢量線與方法偵測極限

使用 3.3.9 節所得之氮氣吹除時間，吹除水中濃度 50 $\mu\text{g/L}$ 的含溴三鹵甲烷，並參照 3.4 節前處理步驟，將所得萃取液直接分析。層析圖譜以含溴三鹵甲烷為分析目標與內標訊號反應相比其訊號較低，故將內標準品濃度改為 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 。表 3.3 為本實驗配置 8 點於二次水中的檢量線、回收率與方法偵測極限所添加之濃度。實驗添加的偵測極限濃度為小於檢量線最低點 1/2 倍濃度。

表 3.3 直接分析含溴三鹵乙酸之檢量線的配置、添加及方法偵測極限濃度

分析物質	水中濃度	添加回收率 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	偵測極限添加 濃度 ($\mu\text{g/L}$)
	檢量線 ($\mu\text{g/L}$)		
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	0.2-50	3	0.1
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	0.2-50	3	0.1
三溴乙酸 (TBAA)	0.2-50	3	0.1

3.4 前處理步驟 (修改自 USEPA method 552.3)

實驗的前處理方法為參考美國環保署 method 552.3 含鹵乙酸標準處理流程，惟針對樣本及溶劑的使用量稍做調整。

3.4.1 樣本萃取

- 1、取 30 ml 的水樣放入 40 ml 的褐色樣本瓶。
- 2、將針頭置於液面下加入濃度 100 µg/ml 的擬似標準品 15 µl。
- 3、加入 1.5 ml 濃硫酸，使水樣的 pH 值小於 0.5。隨即加入 13.5 g 的硫酸鈉，立即搖晃，用硫酸的餘熱使其全部溶解。
- 4、加入內含濃度 0.5 µg/ml 內標品的 3 ml MTBE，劇烈搖晃三分鐘。
- 5、水樣靜置約五分鐘，使有機層與水層完全分離。

3.4.2 酸性甲醇衍生

- 1、用拋棄式玻璃滴管取上層 MTBE 2 ml 至 5 ml 的褐色瓶。
- 2、加入 10% 酸性甲醇 2 ml 於褐色瓶。蓋好蓋子並以石蠟膜封好。
- 3、小心將褐色瓶放入 50°C ± 2°C 水浴機加熱兩個小時。
- 4、衍生結束後把褐色瓶移出水浴機，打開瓶蓋前先冷卻至室溫，再移至 15 ml 離心管。
- 5、加入濃度 150 g/L 的 5.25 ml 硫酸鈉溶液 (sodium sulfate solution) 於每個離心管混合均勻，靜置分層。
- 6、將下層親水溶液移除，使下層溶液殘留不超過 0.3 ml。
- 7、加入 0.75 ml 的飽和碳酸氫鈉溶液，搖晃數秒混和均勻，至少四次。每次搖晃後打開瓶蓋，讓飽和碳酸氫鈉溶液所產生的 CO₂ 釋出。
- 8、取上層溶液 1 ml 到自動注射樣品瓶分析之。

3.5 質譜儀偵測模式

質譜儀的偵測方式有兩種，總離子掃描模式 (full scan mode) 與選擇性離子偵測 (selected ion monitoring)。使用總離子掃描模式可以幫助判斷分析物質與未知物，以及樣本中各種物質的分離程度。而選擇性離子偵測只針對分析物質特定的離子碎片進行偵測。使用選擇性離子偵測，因離子掃描的範圍只有選定的離子，所以特定時間下對某特定離子掃描的次數會高於使用全離子掃描模式。因此，使用選擇性離子偵測，其離子碎片的反應會比全離子掃描模式增加許多。本研究考量含鹵乙酸存在水中的濃度偏低以及其它物質干擾的可能，因此使用的分析模式為選擇性離子偵測。另參考相關文獻 [9,18,32,36]，本實驗選擇質荷比 m/z 為物質反應強度最大與有其特異性，詳細如下表 3.4 所示。

表 3.4 選擇性離子偵測模式之設定

分析物質	定性離子	定量離子
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	64、66、77、79	77
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	93、95	93
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	83、85	83
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	171、173、175	117
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	127、129	129
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	117、119	117
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	173、251、253	173
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	161、163、209	163
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	205、207、209	207
1, 2, 3-三氯丙烷 (IS)	75、110	75
2-溴丁酯 (Methyl SUR)	101、123、152、154	152
三溴甲烷 (Bromoform)	171、173、175	173
二溴一氯甲烷 (DBCM)	83、85、87	83
二氯一溴甲烷 (DCBM)	127、129、131	129

3.6 數據分析

將質譜儀偵測所得圖譜資料以化學工作站資料處理系統 Enhanced Data Analysis(Agilent Technologies) 求得圖譜訊號值，並轉換成文字檔，以 office excel 2007(Microsoft Corporation) 做相關數據的分類與整理。因參數改變所得實驗數據會有所差異，但參數改變所得的貢獻與差異有時可能並不是很明顯，因此配合統計軟體 SAS 8.2 版或 SPSS 13.0 版進行統計分析，加強判斷參數選擇的可能。由於研究樣本分析次數偏低，如果樣本小於 30 以下，一般建議直接以無母數統計作為分析。因此，獨立樣本檢定方法採取 Wilcoxon Ranks test，其它統計檢定如單因子變異數分析則不進行事前檢定，直接選擇無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 作為多重比較的方法，判斷參數方法的改變是否會影響分析結果，並搭配 Games-Howell test 作為無母數事後檢定，觀察分析結果的改變主要由哪些參數方法所導致。



第四章 研究結果

4.1 實驗-不同注射口溫度及玻璃棉有無分析含溴三鹵乙酸甲酯

本實驗探討不同注射口溫度與汽化管填充玻璃棉的有無，對含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物之訊號強弱影響。

4.1.1 汽化管無玻璃棉分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品

表 4. 1 為汽化管無填充玻璃棉，不同注射口溫度直接分析含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的訊號反應比值。三溴乙酸甲酯與其裂解物二溴乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.946-0.865 與 0.018-0.026；二溴一氯乙酸甲酯與其裂解物一溴一氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.523-0.462 與 0.006-0.009；二氯一溴乙酸甲酯與其裂解物二氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.621-0.630 與 0.003-0.007。

表 4. 2 為裂解物質經適當轉換所對應的水中濃度，分析物三溴乙酸甲酯於水中對應濃度 2000 µg/L，其裂解物二溴乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 29.2-42.5 µg/L，所以 100 單位的三溴乙酸甲酯約產生 1.5-2 單位的二溴乙酸甲酯；分析物二溴一氯乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物一溴一氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 6.8-9.8 µg/L，所以 100 單位的二溴一氯乙酸甲酯約產生 0.68-0.98 單位的二溴乙酸甲酯；分析物二氯一溴乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物二氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 4.2-10.9 µg/L，所以 100 單位的二氯一溴乙酸甲酯約產生 0.42-1.09 單位的二氯乙酸甲酯。

圖 4. 1-圖 4. 6 為不分流系統下，汽化管無填充玻璃棉，直接分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品之訊號反應。以 250°C 分析所得訊號反應為基準值，在 160°C、180°C、

220℃含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應隨注射口溫度的上升反應略降，但整體訊號反應改變的程度上並不明顯。對應的裂解物因注射口溫度的上升而訊號反應增強。就160℃與250℃溫度之間的訊號比值差異，三溴乙酸甲酯為1.09倍，其裂解物二溴乙酸甲酯為0.69倍；二溴一氯乙酸甲酯為1.13倍，其裂解物一溴一氯乙酸甲酯為0.72倍；二氯一溴乙酸甲酯為0.99倍，其裂解物二氯乙酸甲酯為0.48倍，顯示注射口高溫分析所得含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應的減少量並無太大差異。整體而言，汽化管不填充玻璃棉，不同注射口溫度對含溴三鹵乙酸甲酯訊號改變的程度並不顯著（皆小於10%），但裂解產物差異較明顯。

表 4.1 汽化管不填充玻璃棉不同注射口溫度之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值

分析物質	注射口溫度			
	160℃	180℃	220℃	250℃
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.946	0.917	0.858	0.865
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.018	0.019	0.022	0.026
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.523	0.493	0.486	0.462
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.006	0.007	0.008	0.009
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.621	0.603	0.610	0.630
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.003	0.003	0.005	0.007

註：注射 1μl 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 5 μg/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 10 μg/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μg/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μg/ml)。

表 4.2 當汽化管無填充玻璃棉，分析含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度

注射口溫度	裂解物質相當於水中的濃度 (μg/L)		
	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)
160°C	29.2	6.5	4.2
180°C	30.9	7.6	4.2
220°C	35.9	8.7	7.5
250°C	42.5	9.8	10.9

註：原始物質三溴乙酸甲酯分析量 20 μg/ml 相當於水中濃度 2000 μg/L；原始物質二溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L；原始物質一溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L。裂解物的相對值經適當的轉換代入以下方程式：DCAA 為 $y=84.19x-0.599$ ；BCAA 為 $y=114.2x-0.549$ ；DBAA 為 $y=187.0x-0.791$ 。

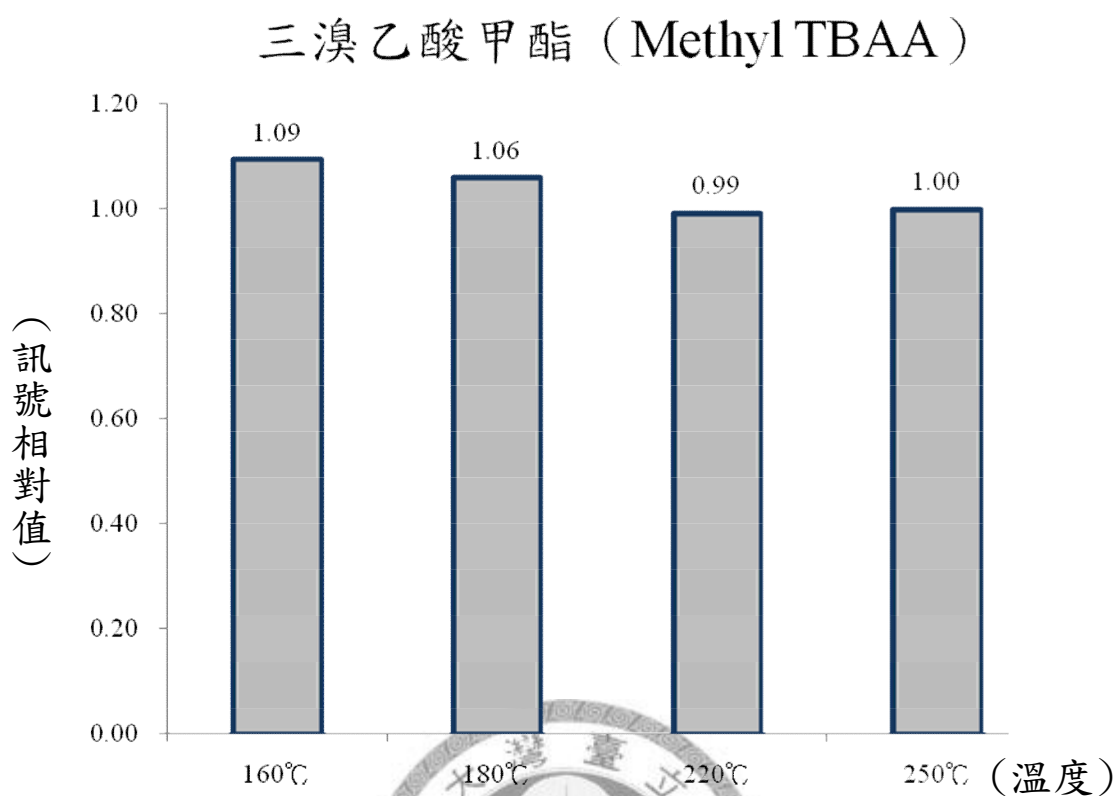


圖 4.1 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

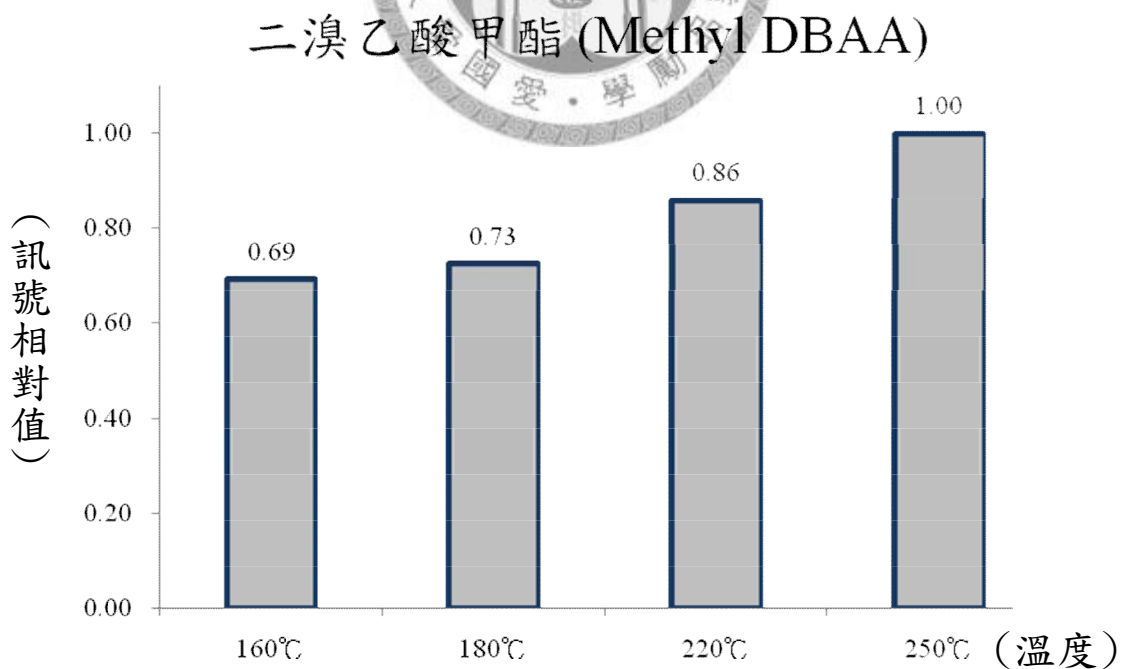


圖 4.2 三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)

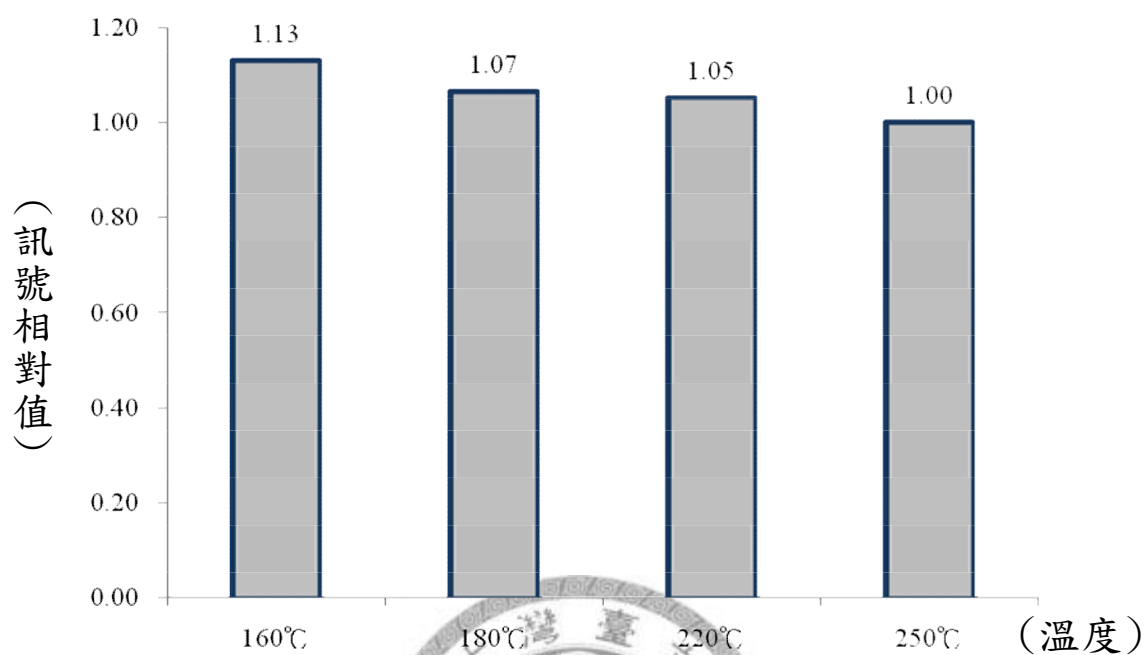


圖 4.3 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)

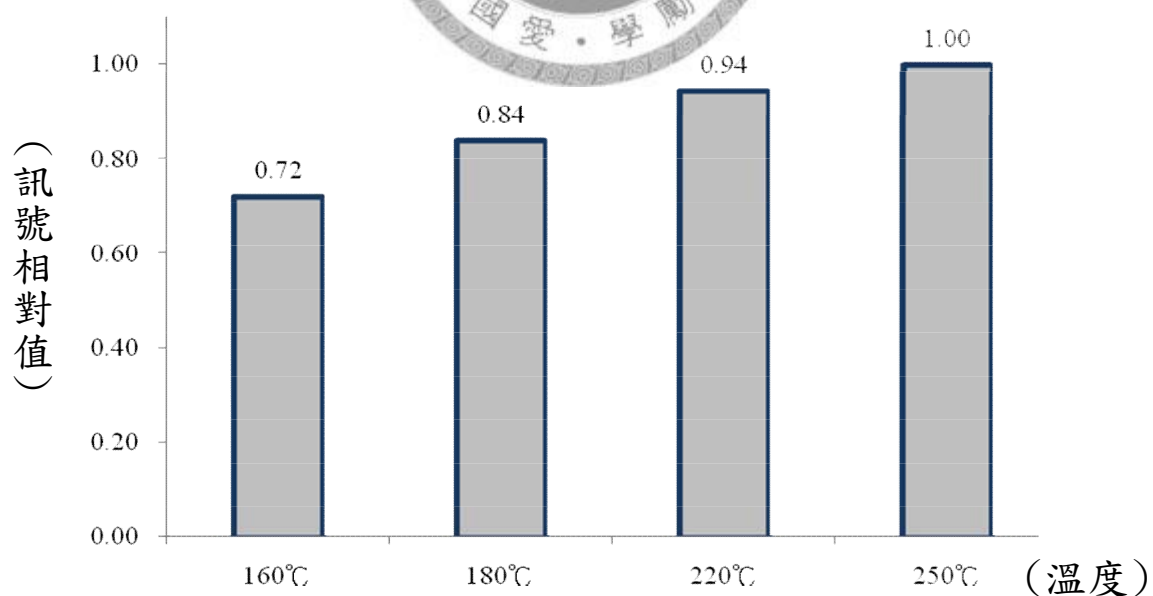


圖 4.4 二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)

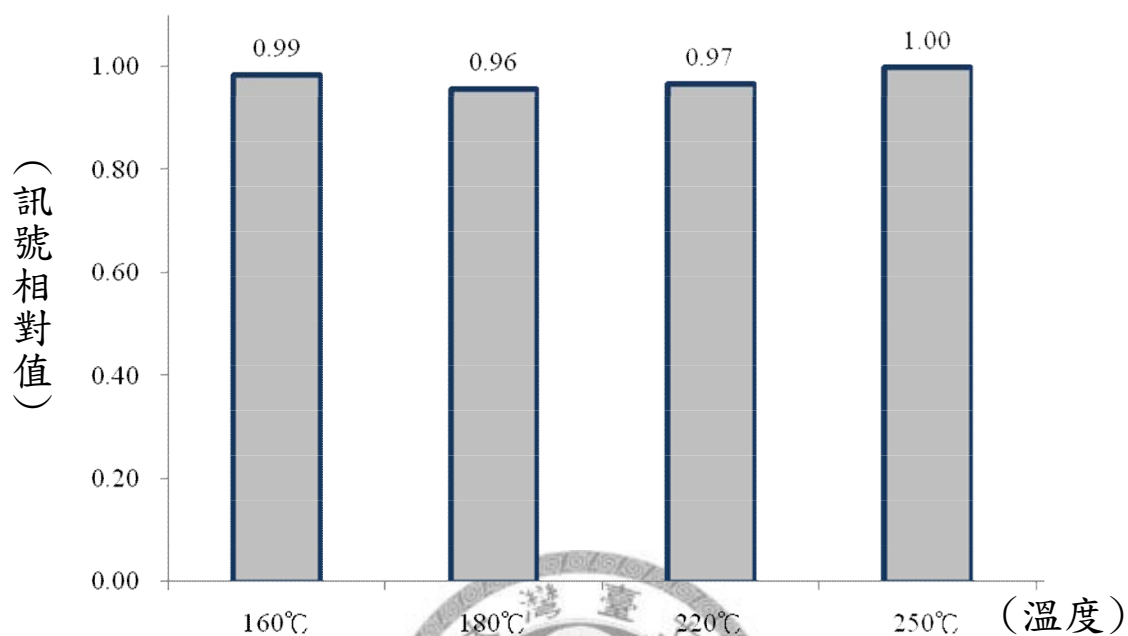


圖 4.5 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)

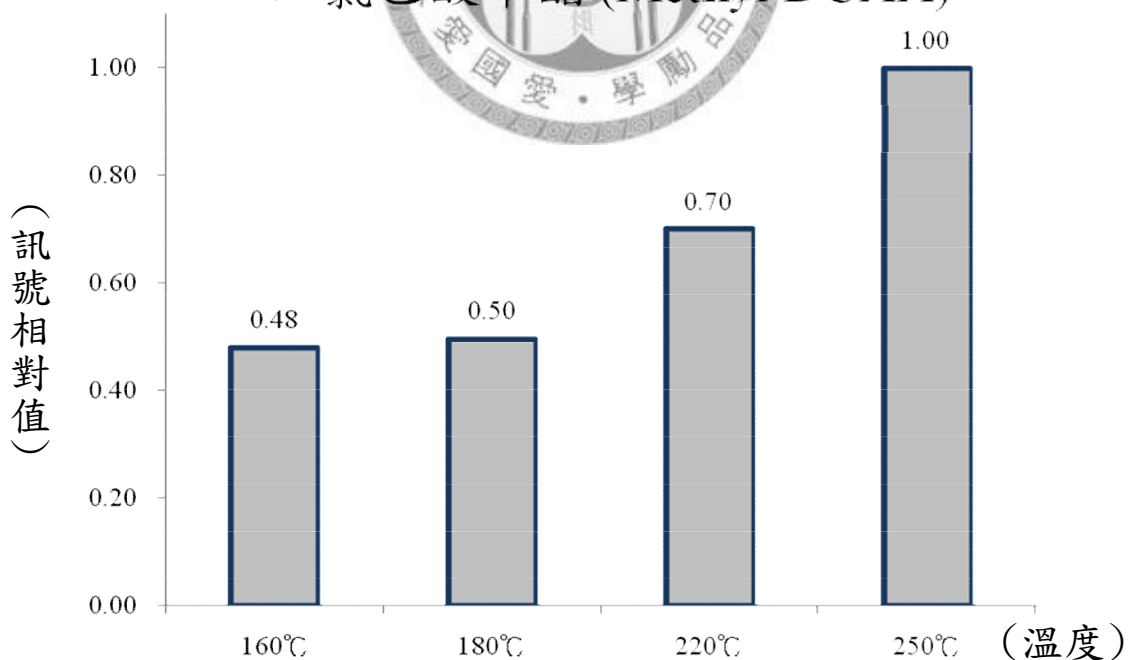


圖 4.6 二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (無玻璃棉)

將不同注射口溫度分析所得含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的反應訊號比值，以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行檢定，結果如表 4. 3。三溴乙酸甲酯與其裂解產物二溴乙酸甲酯於汽化管無添加玻璃棉時，不同注射口溫度間所得反應訊號比值有顯著性差異 ($p < 0.05$)，二溴一氯乙酸甲酯與其裂解產物一溴一氯乙酸甲酯的統計結果， p 值為 0.033 與 0.019，顯示不同注射口溫度間所得相對反應訊號有顯著性差異 ($p < 0.05$)。二氯一溴乙酸甲酯與其裂解產物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度的統計結果， p 值為 0.147 與 0.031，顯示僅裂解產物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度下則有顯著性差異 ($p < 0.05$)。

因此，含溴三鹵乙酸甲酯與其對應的裂解產物，除了二氯一溴乙酸甲酯外，不同的注射口溫度會影響分析結果。而前面數值顯示低溫的注射口可減少含溴三鹵乙酸甲酯裂解的現象。

表 4.3 無添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定

分析物質	p 值	分析物質	p 值
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.023*	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.033*
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.022*	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.019*
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.147		
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.031*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指注射口溫度的改變會影響分析結果。

表 4. 4 為經 Kruskal-Wallis test 檢定後，於不同注射口溫度下反應訊號比值有統計差異的含溴三鹵乙酸甲酯，再以 Games-Howell test 進行事後檢定之統計結果。含溴三鹵乙酸甲酯與其對應裂解產物於不同注射口溫度間的比較，三溴乙酸甲酯僅 160°C 與 220°C 之訊號比值達統計上顯著差異，其 p 值為 0.017，所以這兩個溫度所得分析結果是有差異的；二溴一氯乙酸甲酯 160°C 與 180°C、160°C 與 250°C 之訊號比值有統計差異，其 p 值分別為 0.017 及 0.043，兩組溫度所得分析結果是有差異的，其餘溫度間之訊號比值均無統計上顯著差異 ($p > 0.05$)，因此分析結果並無差異。於各裂解物部分，二溴乙酸甲酯僅 160°C 與 180°C 之訊號比值未達統計上顯著差異 ($p = 0.458 > 0.05$)，意指這分析結果並無差異，其餘組別之 p 值均小於 0.05 達統計差異，指不同注射口溫度使用可能影響分析結果。一溴一氯乙酸甲酯除了 180°C 與 220°C 及 220°C 與 250°C 間之訊號比值未達統計上顯著差異 (p 值分別為 0.077 及 0.362)，兩組溫度的分析結果並無差異，其餘組別 p 值皆小於 0.05 達統計差異，所得分析結果有差異。二氯乙酸甲酯 160°C 與 250°C 及 180°C 與 250°C 之訊號比值有統計差異，其 p 值分別為 0.044 及 0.048，兩組不同溫度間所得分析結果有差異，其餘不同注射口溫度反應訊號比值則無統計差異 ($p > 0.05$)，分析結果並無差異。

以上結果大致上可將注射口溫度分成低溫組 (160°C 與 180°C) 與高溫組 (220°C 與 250°C)，不同溫度組別的使用會影響含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的分析結果。

表 4.4 事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物（無玻璃棉）

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
160°C		0.458	0.003*	0.000*	160°C
180°C		0.125	0.013*	0.001*	180°C
220°C		0.017*	0.050	0.008*	220°C
250°C		0.104	0.243	0.989	250°C
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)
160°C		0.042*	0.010*	0.005*	160°C
180°C		0.017*	0.077	0.032*	180°C
220°C		0.092	0.893	0.362	220°C
250°C		0.043*	0.205	0.361	250°C
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	
160°C					
180°C		0.989			
220°C		0.240	0.278		
250°C		0.044*	0.048*	0.195	

註： Games-Howelly test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指不同注射口溫度所得分析結果是有差異的。

4.1.2 汽化管有玻璃棉分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品

表 4. 5 為汽化管填充玻璃棉，不同注射口溫度直接分析含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的訊號反應比值。三溴乙酸甲酯與其裂解物二溴乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 1.180-0.391 與 0.159-0.644；二溴一氯乙酸甲酯與其裂解物一溴一氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.684-0.323 與 0.034-0.188；二氯一溴乙酸甲酯與其裂解物二氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.808-0.615 與 0.014-0.124。

表 4. 6 為裂解物質經適當轉換所對應的水中濃度，分析物三溴乙酸甲酯於水中對應濃度 2000 µg/L，其裂解物二溴乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 264.1-1072.1 µg/L，所以 100 單位的三溴乙酸甲酯約產生 13.2-53.6 單位的二溴乙酸甲酯；分析物二溴一氯乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物一溴一氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 37.0-204.7 µg/L，所以 100 單位的二溴一氯乙酸甲酯約產生 3.7-20.4 單位的一溴一氯乙酸甲酯；分析物二氯一溴乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物二氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 22.5-205.8 µg/L，所以 100 單位的二氯一溴乙酸甲酯約產生 2.2-20.5 單位的二氯乙酸甲酯。

圖 4. 7-圖 4. 12 為不分流系統下，汽化管填充玻璃棉，直接分析含溴三鹵乙酸甲酯標準品之訊號反應。以 250°C 分析所得訊號反應為基準值，在 160°C、180°C、220°C 含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應隨溫度的上升而降低，對應的裂解物因注射口溫度的上升而反應增加。三種含溴三鹵乙酸甲酯反應訊號改變的程度以三溴乙酸甲酯改變最大，其 160°C 與 250°C 注射口溫度間的訊號比值差異為 3.02 倍，其裂解物二溴乙酸甲酯為 0.25 倍、二溴一氯乙酸甲酯則為 2.12 倍，其裂解物一溴一氯乙酸甲酯為 0.18 倍。另外，二氯一溴乙酸甲酯為 1.31 倍，其裂解物二氯乙酸甲酯為 0.12 倍。整體而言，一旦汽化管填充玻璃棉，不同注射口溫度使含溴三鹵乙酸甲酯訊號改變程度顯著。

表 4.5 汽化管填充玻璃棉不同注射口溫度之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值

分析物質	注射口溫度			
	160°C	180°C	220°C	250°C
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	1.180	1.074	0.656	0.391
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.159	0.202	0.420	0.644
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.684	0.634	0.473	0.323
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.034	0.046	0.107	0.188
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.808	0.822	0.723	0.615
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.014	0.020	0.058	0.124

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 5 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 10 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)。

表 4.6 當汽化管填充玻璃棉，分析含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度

注射口溫度	裂解物質相當於水中的濃度 (μg/L)		
	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)
160°C	264.1	37.0	22.5
180°C	335.7	50.1	32.5
220°C	689.9	116.5	95.8
250°C	1072.1	204.7	205.8

註：原始物質三溴乙酸甲酯分析量 20 μg/ml 相當於水中濃度 2000 μg/L；原始物質二溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L；原始物質一溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L。裂解物的相對值經適當的轉換代入以下方程式：DCAA 為 $y=84.19x-0.599$ ；BCAA 為 $y=114.2x-0.549$ ；DBAA 為 $y=187.0x-0.791$ 。

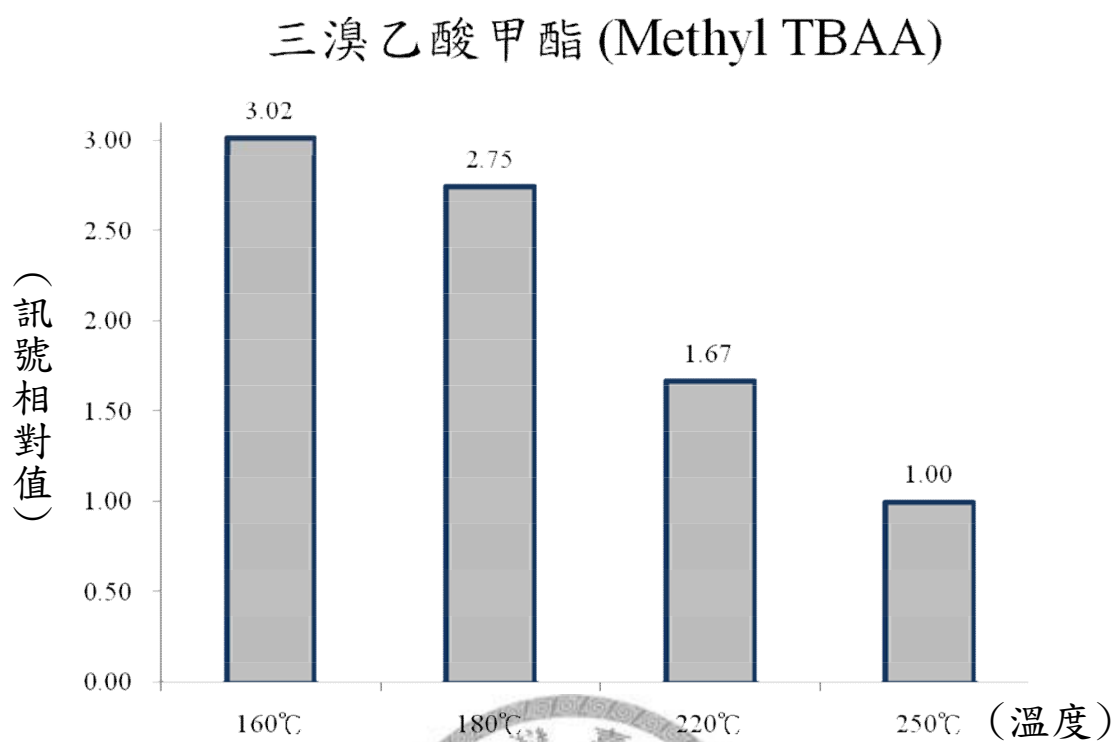


圖 4.7 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

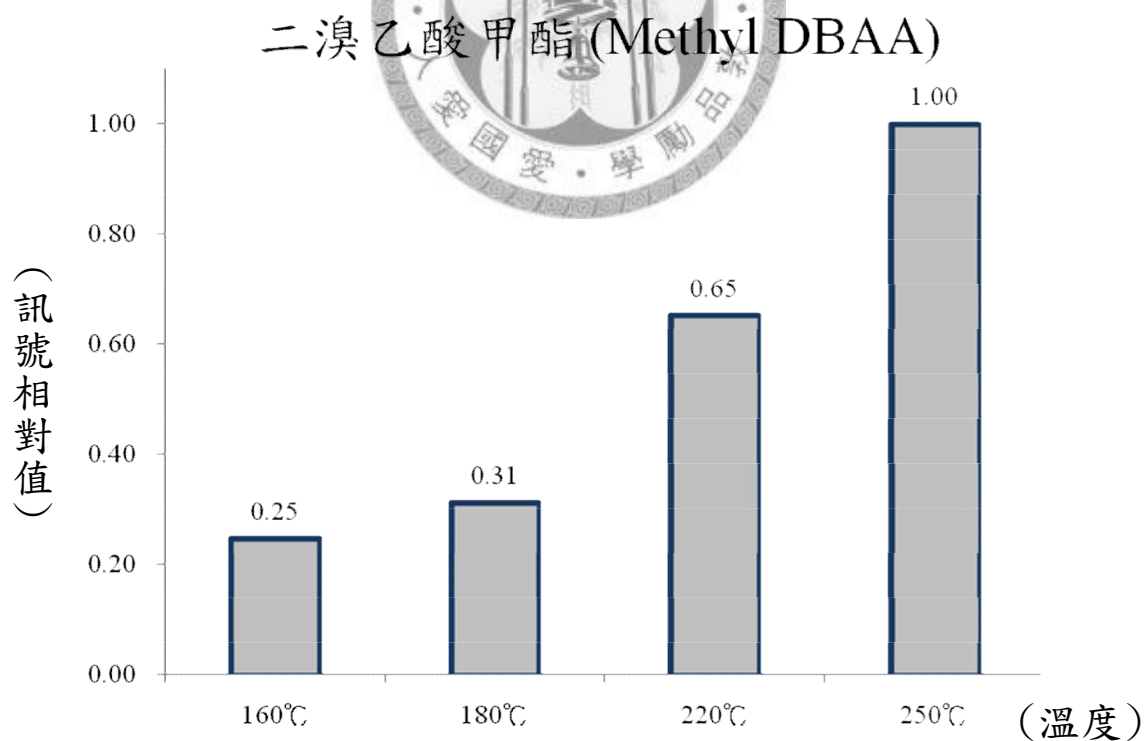


圖 4.8 三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)

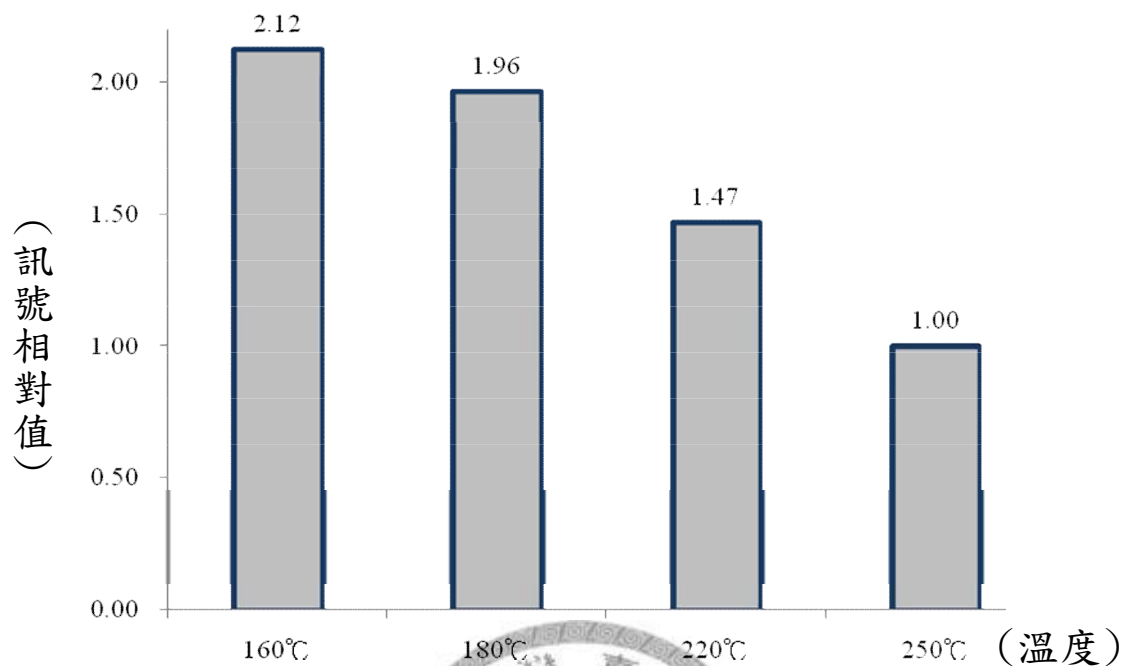


圖 4.9 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)

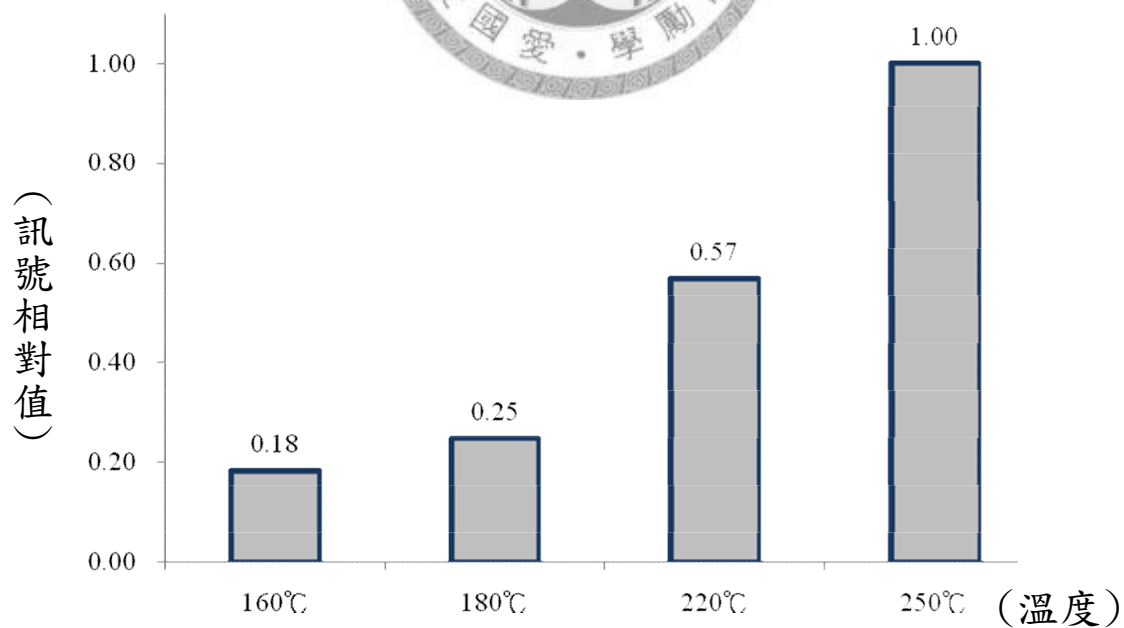


圖 4.10 二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)

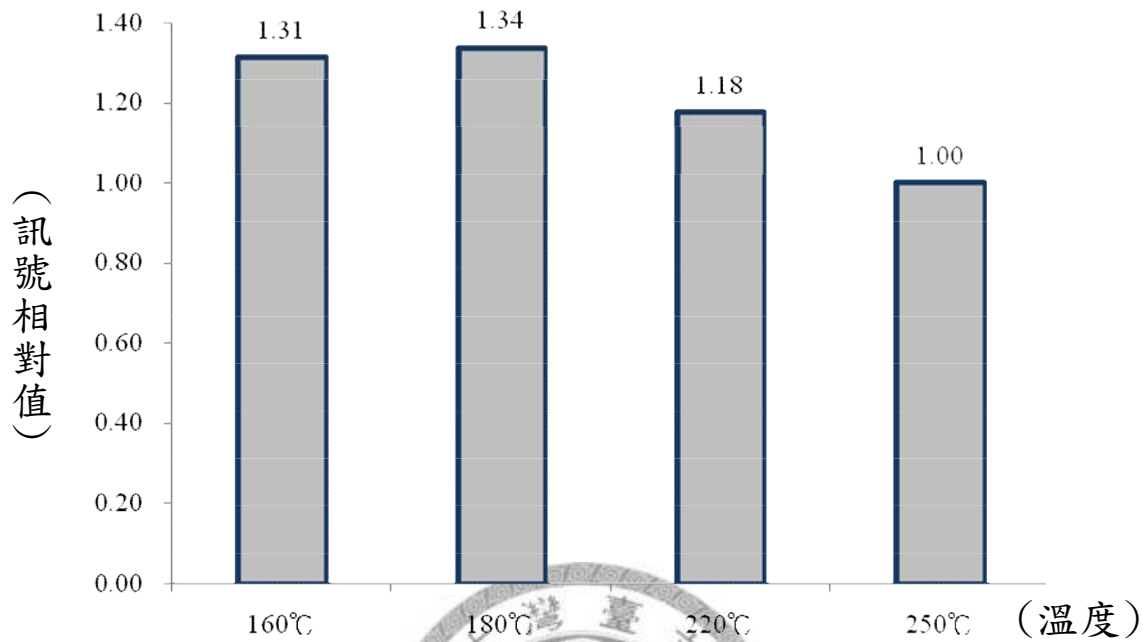


圖 4.11 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)

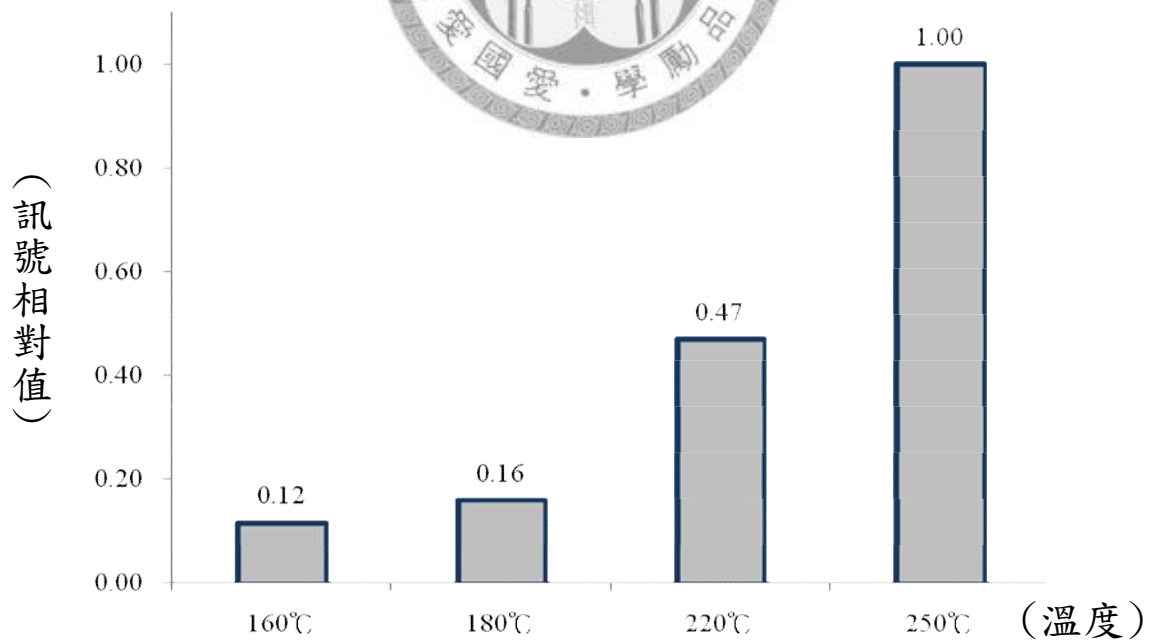


圖 4.12 二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (有玻璃棉)

將不同注射口溫度分析所得含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的反應訊號比值，以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 作為統計方法，結果如表 4. 7。在不同注射口溫度間的統計結果，三溴乙酸甲酯與其裂解產物二溴乙酸甲酯、二溴一氯乙酸甲酯與其裂解產物一溴一氯乙酸甲酯、二氯一溴乙酸甲酯與其裂解產物二氯乙酸甲酯，其 p 值皆小於 0.05，顯示不同注射口溫度所得反應訊號比值有顯著性差異。

因此，含溴三鹵乙酸甲酯與其對應的裂解產物，會因為不同的注射口溫度而影響分析結果。藉由前面數值顯示出低溫的注射口可減少含溴三鹵乙酸甲酯的裂解。

表 4. 7 添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定

分析物質	p 值	分析物質	p 值
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.016*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.024*
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.016*	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.016*
分析物質	p 值		
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.016*		
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.016*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值<0.05，有統計顯著意義，意指注射口溫度的改變會影響分析結果。

表 4. 8 為不同注射口溫度間有統計差異的含溴三鹵乙酸甲酯以 Games-Howell test 進行事後統計之結果。含溴三鹵乙酸甲酯與其對應裂解產物於不同注射口溫度間的比較下，三溴乙酸甲酯只有 160°C 與 180°C 的反應訊號比值未達統計上顯著差異 ($p=0.095 > 0.05$)，分析結果並無差異。其它溫度間的訊號比值比較下皆有統計差異 ($p < 0.05$)，其它溫度所得結果有差異。其裂解物二溴乙酸甲酯於 160°C 與 180°C 之間的訊號比值無統計差異外 ($p=0.065 > 0.05$)，兩種溫度的使用不造成分析結果的差異，其餘溫度間之訊號比值皆達統計上差異 ($p < 0.05$)，意指不同溫度間所得結果都有差異。二溴一氯乙酸甲酯與其裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度間的訊號比值皆達統計上顯著差異 ($p < 0.05$)，意指不同溫度之間的分析結果都有差異。二氯一溴乙酸甲酯則除了 160°C 與 180°C 以及 160°C 與 220°C 之訊號比值無統計顯著差異 ($p > 0.05$)，分析結果無明顯的變化，其餘變項間之訊號比值皆達統計差異 ($p < 0.05$)。分析結果有變化。其裂解物一溴一氯乙酸甲酯的訊號比值於不同注射口溫度間的訊號比值皆達統計上顯著差異 ($p < 0.05$)，分析結果有明顯不同。

以上結果大致上可將注射口溫度分成低溫組 (160°C 與 180°C) 與高溫組 (220°C 與 250°C)，不同溫度的使用會影響含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的分析結果。

表 4.8 事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物 (有玻璃棉)

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
160°C		0.065	0.000*	0.001*	160°C
180°C	0.095		0.001*	0.004*	180°C
220°C	0.003*	0.002*		0.012*	220°C
250°C	0.000*	0.000*	0.012*		250°C
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)
160°C		0.005*	0.000*	0.001*	160°C
180°C	0.021*		0.000*	0.001*	180°C
220°C	0.000*	0.002*		0.002*	220°C
250°C	0.000*	0.000*	0.002*		250°C
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)
160°C		0.001*	0.000*	0.002*	160°C
180°C	0.878		0.000*	0.002*	180°C
220°C	0.077	0.04*		0.005*	220°C
250°C	0.004*	0.002*	0.023*		250°C

註：Games-Howell test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指不同注射口溫度所得分析結果是有差異的。

4.1.3 汽化管無玻璃棉經前處理過程，分析含溴三鹵乙酸標準品

表 4. 9 為汽化管不填充玻璃棉，不同注射口溫度經前處理過程分析含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的訊號反應比值。三溴乙酸甲酯與其裂解物二溴乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.604-0.492 與 0.026-0.0054；二溴一氯乙酸甲酯與其裂解物一溴一氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.881-0.644 與 0.009-0.026；二氯一溴乙酸甲酯與其裂解物二氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 1.163-0.912 與 0.012-0.018。

表 4. 10 裂解物質經適當轉換所對應的水中濃度，分析物三溴乙酸甲酯於水中對應濃度 2000 µg/L，其裂解物二溴乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 45.5-89.2 µg/L，所以 100 單位的三溴乙酸甲酯約產生 2.2-4.4 單位的二溴乙酸甲酯；分析物二溴一氯乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物一溴一氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 9.8-28.3 µg/L，所以 100 單位的二溴一氯乙酸甲酯約產生 0.9-2.8 單位的一溴一氯乙酸甲酯；分析物二氯一溴乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物二氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 19.2-29.2 µg/L，所以 100 單位的二氯一溴乙酸甲酯約產生 1.9-2.9 單位的二氯乙酸甲酯。

圖 4. 13-圖 4. 18 為不分流系統下不同注射口溫度，汽化管無填充玻璃棉，含溴三鹵乙酸標準品經前處理過程轉變為酯類之訊號相對反應。以 250°C 分析所得訊號反應為基準值，在 160°C、180°C、220°C 含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應隨溫度的上升反應略降，但含溴三鹵乙酸甲酯整體訊號改變的程度並不明顯。三溴乙酸甲酯 160°C 與 250°C 之間訊號比值差異為 1.35 倍，其裂解物二溴乙酸甲酯為 0.48 倍；二溴一氯乙酸甲酯為 1.37 倍，其裂解物一溴一氯乙酸甲酯為 0.37 倍。另外，二氯一溴乙酸甲酯為 1.28 倍，其裂解物二氯乙酸為 0.63 倍，顯示注射口高溫含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應降低程度並不強烈。整體反應趨勢與 4.1.1 節直接分析含溴三鹵乙

酸甲酯標準品的反應類似。

表 4.9 汽化管不填充玻璃棉不同注射口溫度之經前處理過程之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值

分析物質	注射口溫度			
	160°C	180°C	220°C	250°C
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.604	0.508	0.518	0.492
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.026	0.029	0.042	0.054
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.881	0.682	0.630	0.644
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.009	0.009	0.016	0.026
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	1.163	0.912	0.878	0.912
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.012	0.009	0.010	0.018

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 5 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 10 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)。

表 4.10 當汽化管無填充玻璃棉，分析經前處理過程的含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度

注射口溫度	裂解物質相當於水中的濃度 (μg/L)		
	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)
160°C	45.5	9.8	19.2
180°C	47.5	9.8	14.2
220°C	19.2	17.4	15.9
250°C	89.2	28.3	29.2

註：原始物質三溴乙酸甲酯分析量 20 μg/ml 相當於水中濃度 2000 μg/L；原始物質二溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L；原始物質一溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L。裂解物的相對值經適當的轉換代入以下方程式：DCAA 為 $y=84.19x-0.599$ ；BCAA 為 $y=114.2x-0.549$ ；DBAA 為 $y=187.0x-0.791$ 。

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

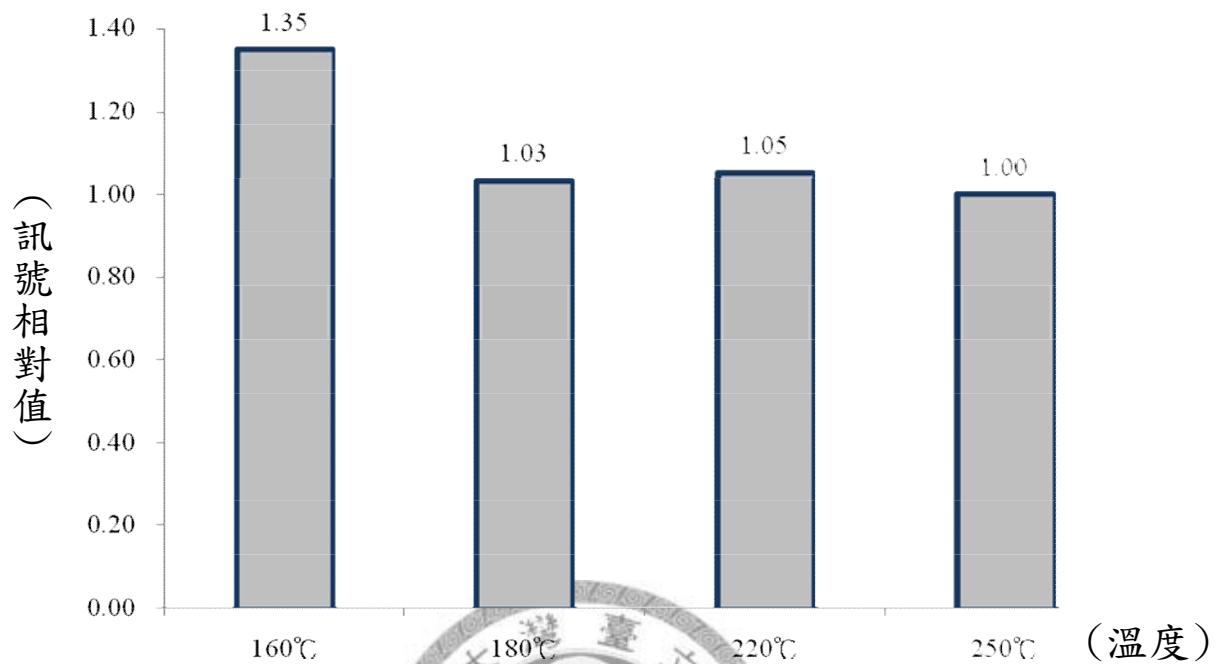


圖 4.13 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)

二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)

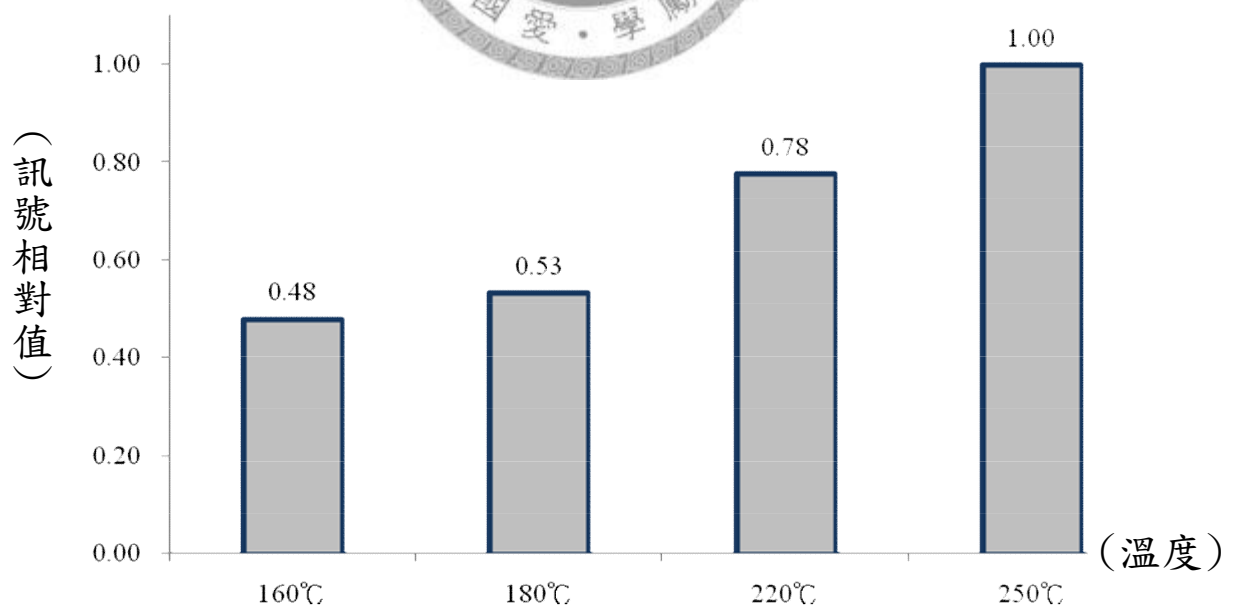


圖 4.14 三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖
(前處理、無玻璃棉)

二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)

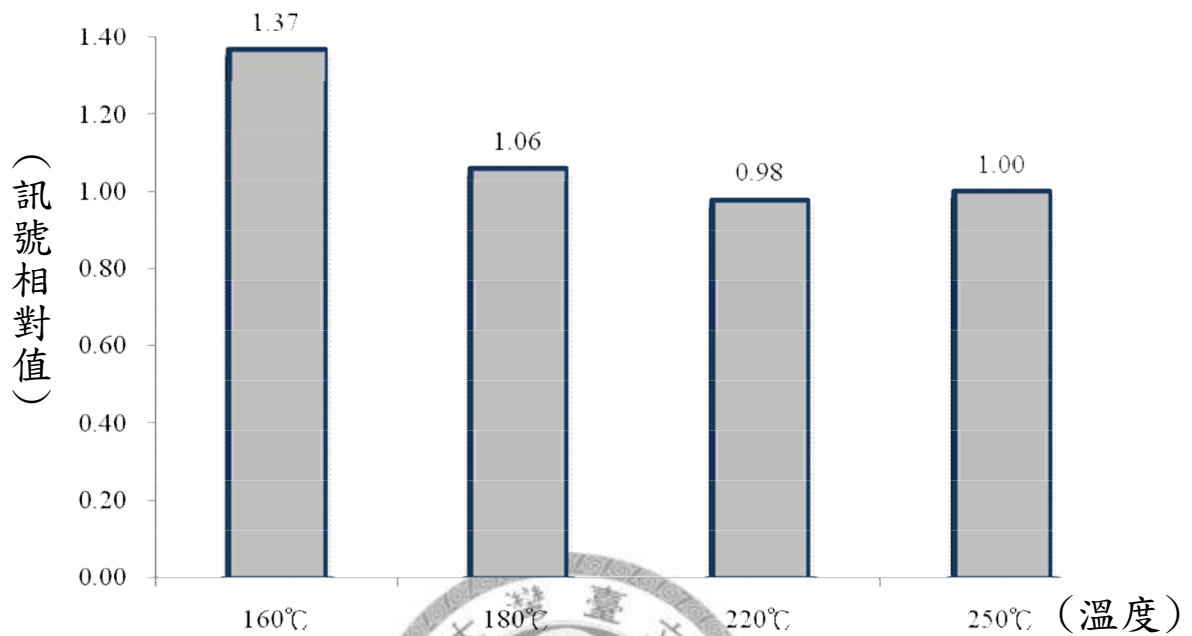


圖 4. 15 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)

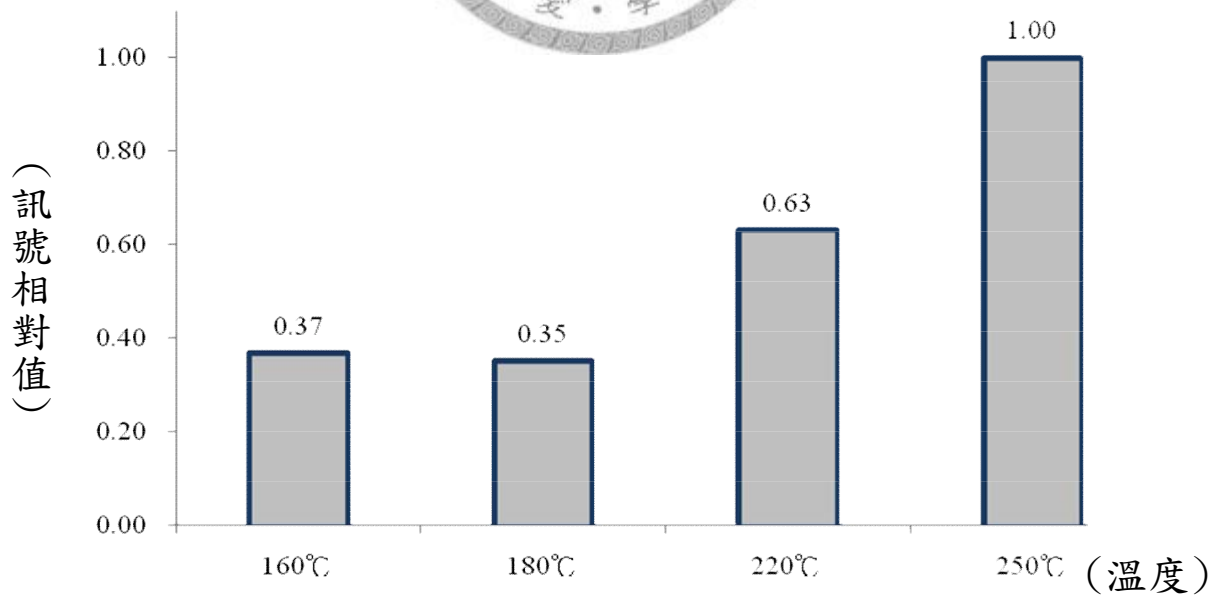


圖 4. 16 二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)

二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)

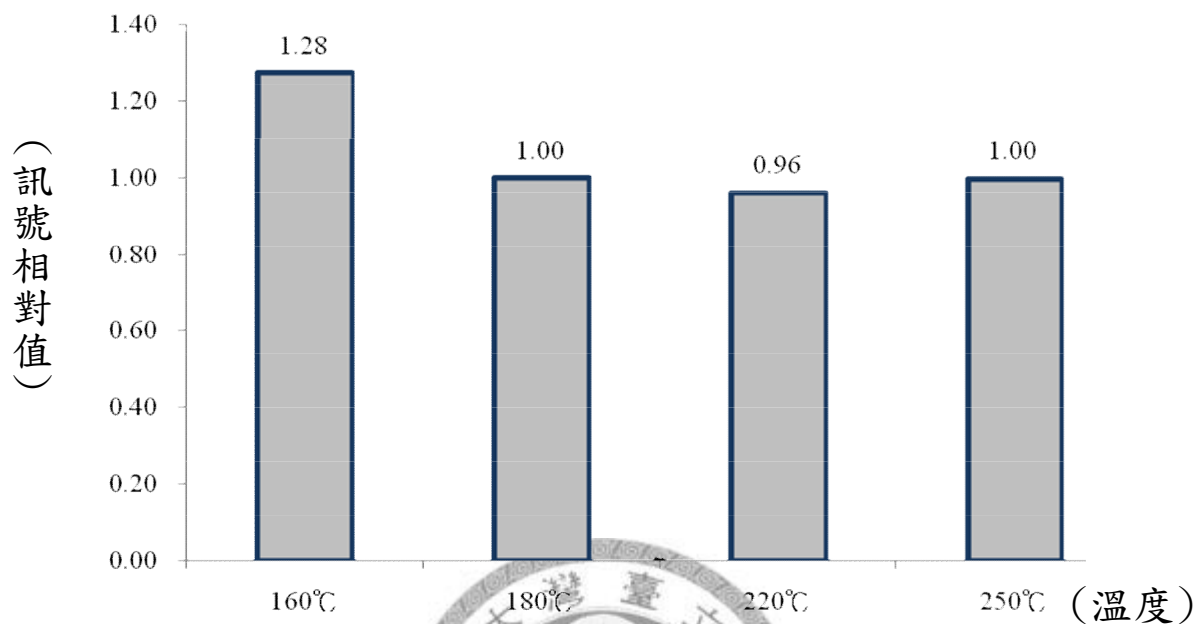


圖 4. 17 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)

二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)

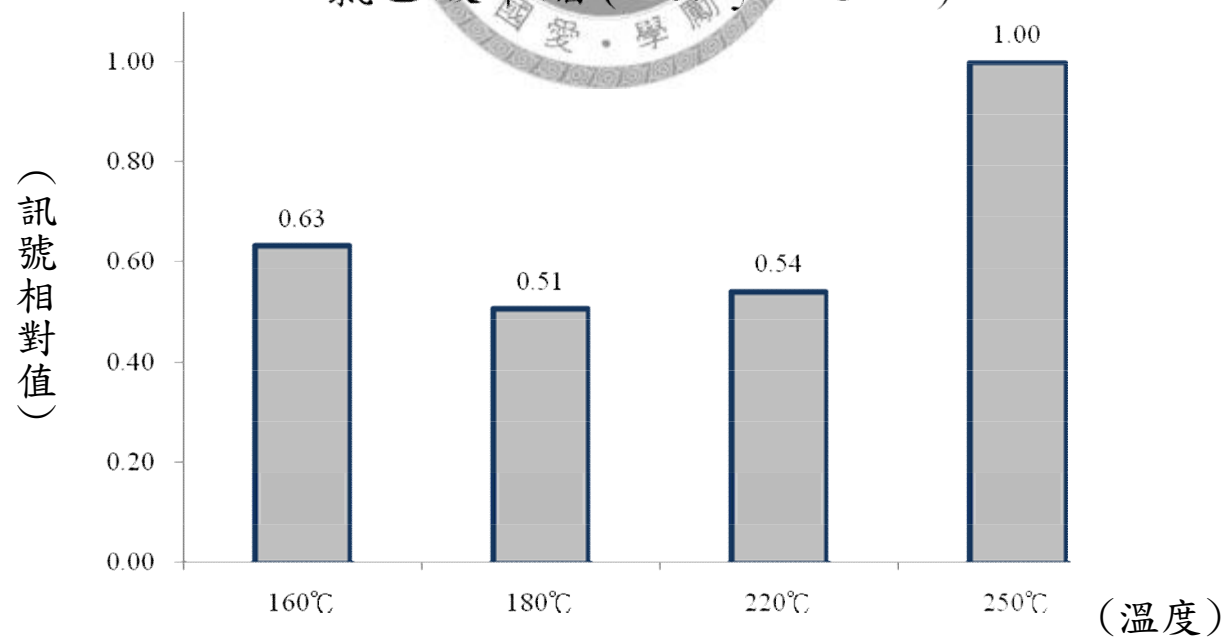


圖 4. 18 二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、無玻璃棉)

將不同注射口溫度分析所得含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物反應訊號比值，以無母數單因子變異數分析 Kruskal-Wallis test 進行統計分析，結果如表 4.11。三溴乙酸甲酯不同注射口溫度間之反應訊號比值無統計上顯著差異 ($p=0.814$)，指注射口溫度的改變不會影響分析結果；其裂解產物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之反應訊號比值則達統計差異 ($p=0.024<0.05$)，溫度的改變會影響分析結果。二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度間之反應訊號比值無統計差異，所以溫度的改變不影響分析結果，其裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度間之反應訊號比值達上顯著統計差異 ($p=0.024<0.05$)，分析結果會受注射口溫度的影響。二氯一溴乙酸甲酯與其裂解產物二氯乙酸甲酯不同溫度間反應訊號比值統計結果， p 值為 0.053 與 0.016，二氯一溴乙酸甲酯之反應訊號值無統計差異 ($p>0.05$)，因此分析結果不受溫度影響，其裂解產物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度下之訊號值則有顯著性差異 ($p<0.05$)，所以溫度的不同影響分析結果。所以以上結果指出含溴三鹵乙酸甲酯不會因注射口溫度的改變而影響結果，但其裂解產物會受注射口溫度改變的影響，溫度越高，裂解情況越大。

表 4.11 無添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定 (經前處理)

分析物質	p 值	分析物質	p 值
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.814	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.053
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.024*	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.016*
分析物質	p 值		
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.055		
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.024*		

註：以 Kruskal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計上顯著意義，意指注射口溫度的改變會影響分析結果。

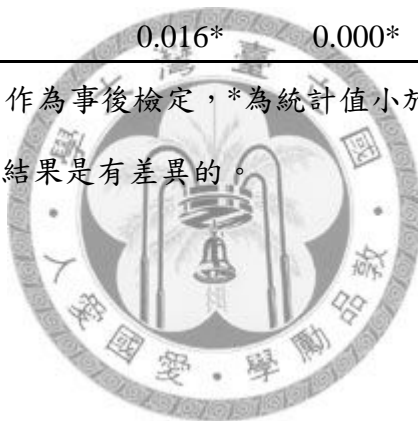
表 4. 12 為經 Kruakal-Wallis test 檢定，已知不同注射口溫度有統計差異的含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物，再進行事後統計之結果 (Games-Howell test)。於不同注射口溫度間的比較，裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之間訊號比值有統計差異的組別為 160°C 與 220°C、160°C 與 250°C、180°C 與 220°C、180°C 與 250°C，其 p 值分別為 0.001, 0.013, 0.001 及 0.013，三組之間的分析結果有明顯差異，其餘變項間則無統計差異 ($p>0.05$)，分析結果無明顯差異。裂解物一溴一氯乙酸甲酯分別於不同注射口溫度 160°C 與 220°C、160°C 與 250°C、180°C 與 220°C 及 180°C 與 250°C 其訊號比值達統計上顯著差異 ($p<0.05$)，分析結果有差異，其餘變項間的訊號比值未達統計差異，意指不同溫度間的分析結果無差異。裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之間，包括 160°C 與 250°C、180°C 與 250°C、220°C 與 250°C 其訊號比值有統計差異 ($p<0.05$) 之間的分析結果無差異，其它則無統計差異 ($p>0.05$)，所以分析結果無明顯差異。

所以，以上的統計結果大致將注射口溫度分成低溫組 (160°C 與 180°C) 與高溫組 (220°C 與 250°C)，而兩組不同溫度組別的使用是影響含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的分析結果改變的主要原因。

表 4.12 事後檢定含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物 (無玻璃棉)

二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)
160°C	1.000	0.866	0.003*	0.012*	160°C
180°C			0.000*	0.018*	180°C
220°C		0.001*		0.052	220°C
250°C		0.013*	0.051		250°C
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	
160°C					
180°C		0.165			
220°C		0.304	0.335		
250°C		0.016*	0.000*	0.001*	

註：以 Games-Howell test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指不同注射口溫度所得分析結果是有差異的。



4.1.4 汽化管有玻璃棉經前處理過程，分析含溴三鹵乙酸標準品

表 4.13 為汽化管填充玻璃棉，不同注射口溫度經前處理過程分析含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的訊號反應比值。三溴乙酸甲酯與其裂解物二溴乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.310-0.108 與 0.082-0.308；二溴一氯乙酸甲酯與其裂解物一溴一氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.515-0.311 與 0.044-0.173；二氯一溴乙酸甲酯與其裂解物二氯乙酸甲酯訊號反應比值於注射口溫度 160°C-250°C 分別為 0.701-0.665 與 0.020-0.114。

表 4.14 為裂解物質經適當轉換所對應的水中濃度，分析物三溴乙酸甲酯於水中對應濃度 2000 µg/L，其裂解物二溴乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 135.8-512.3 µg/L，所以 100 單位的三溴乙酸甲酯約產生 6.8-26.1 單位的二溴乙酸甲酯；分析物二溴一氯乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物一溴一氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 47.9-188.4 µg/L，所以 100 單位的二溴一氯乙酸甲酯約產生 4.7-18.8 單位的一溴一氯乙酸甲酯；分析物二氯一溴乙酸甲酯於水中對應濃度 1000 µg/L，其裂解物二氯乙酸於注射口溫度 160°C 到 250°C，所對應的水中濃度為 32.5-189.1 µg/L，所以 100 單位的二氯一溴乙酸甲酯約產生 3.2-18.9 單位的二氯乙酸甲酯。

圖 4.19-圖 4.24 為不分流系統下，汽化管填充玻璃棉，含溴三鹵乙酸標準品經前處理過程轉變為酯類之訊號反應。以 250°C 分析所得訊號反應為基準值，在 160°C、180°C、220°C 含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應隨溫度的上升而降低，對應的裂解物因注射口溫度的上升而反應訊號增加。三種含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應改變的程度以三溴乙酸甲酯最大，三溴乙酸甲酯 160°C 與 250°C 間訊號比值差異為 2.86 倍，其裂解物二溴乙酸甲酯為 0.27 倍、二溴一氯乙酸甲酯為 1.65 倍，其裂解物一溴一氯乙酸甲酯為 0.26 倍。另外，二氯一溴乙酸甲酯為 1.06 倍，其裂解物二氯乙酸甲酯為 0.17 倍。整體而言，汽化管填充玻璃棉，使含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度訊號反應改變的程度明顯。

表 4. 13 汽化管填充玻璃棉不同注射口溫度經前處理過程之含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物與內標品訊號反應相對值

分析物質	注射口溫度			
	160°C	180°C	220°C	250°C
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.310	0.311	0.195	0.108
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.082	0.095	0.182	0.308
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.515	0.548	0.471	0.311
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.044	0.050	0.095	0.173
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.701	0.779	0.746	0.665
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.020	0.026	0.052	0.114

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 5 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 10 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)。

表 4.14 當汽化管填充玻璃棉，分析經前處理過程的含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物所對應水中濃度

注射口溫度	裂解物質相當於水中的濃度 (μg/L)		
	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)
160°C	135.8	47.9	32.5
180°C	157.5	54.4	42.5
220°C	302.4	103.4	85.9
250°C	512.3	188.4	189.1

註：原始物質三溴乙酸甲酯分析量 20 μg/ml 相當於水中濃度 2000 μg/L；原始物質二溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L；原始物質一溴一氯乙酸甲酯分析量 10 μg/ml 相當於水中濃度 1000 μg/L。裂解物的相對值經適當的轉換代入以下方程式：DCAA 為 $y=84.19x-0.599$ ；BCAA 為 $y=114.2x-0.549$ ；DBAA 為 $y=187.0x-0.791$ 。

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

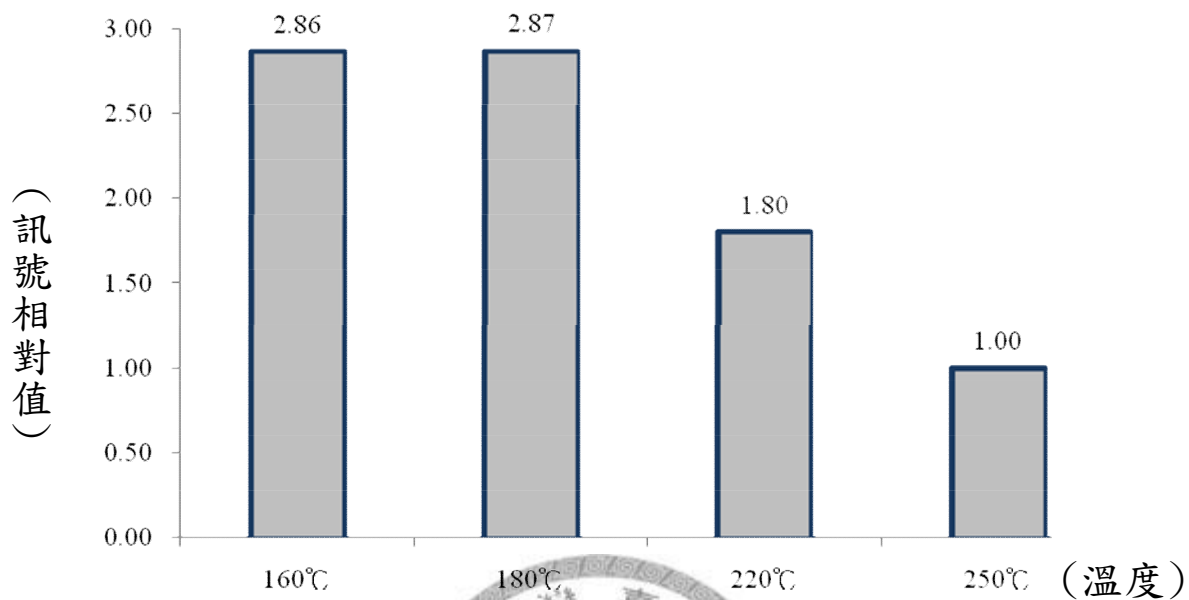


圖 4. 19 三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)

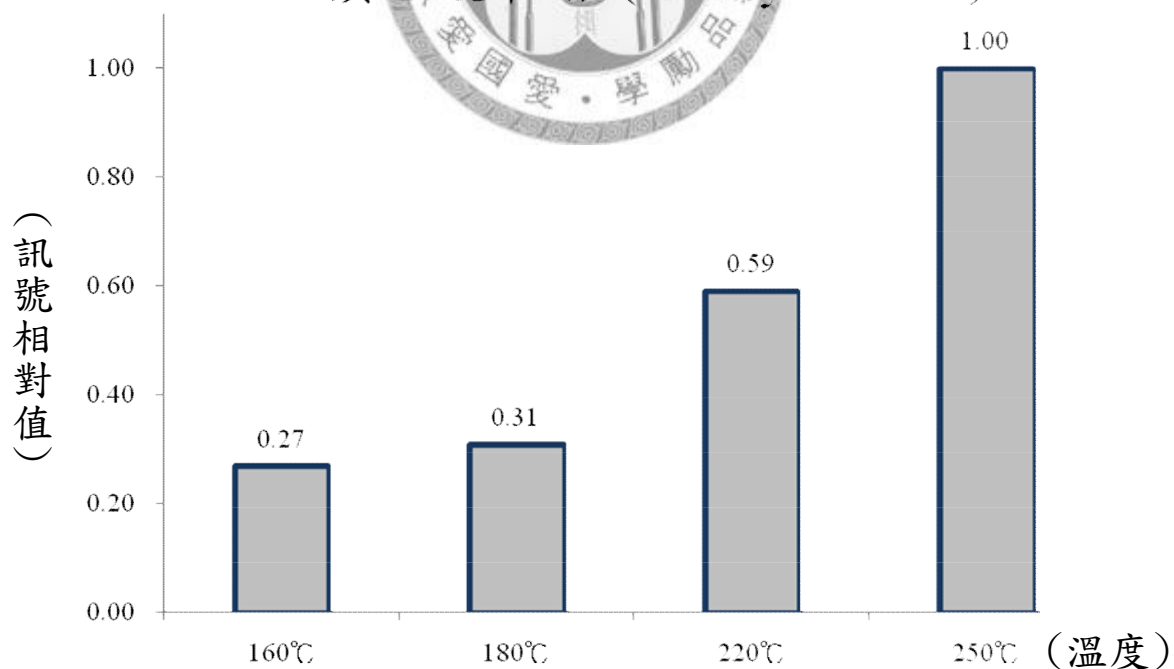


圖 4. 20 裂解物二溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)

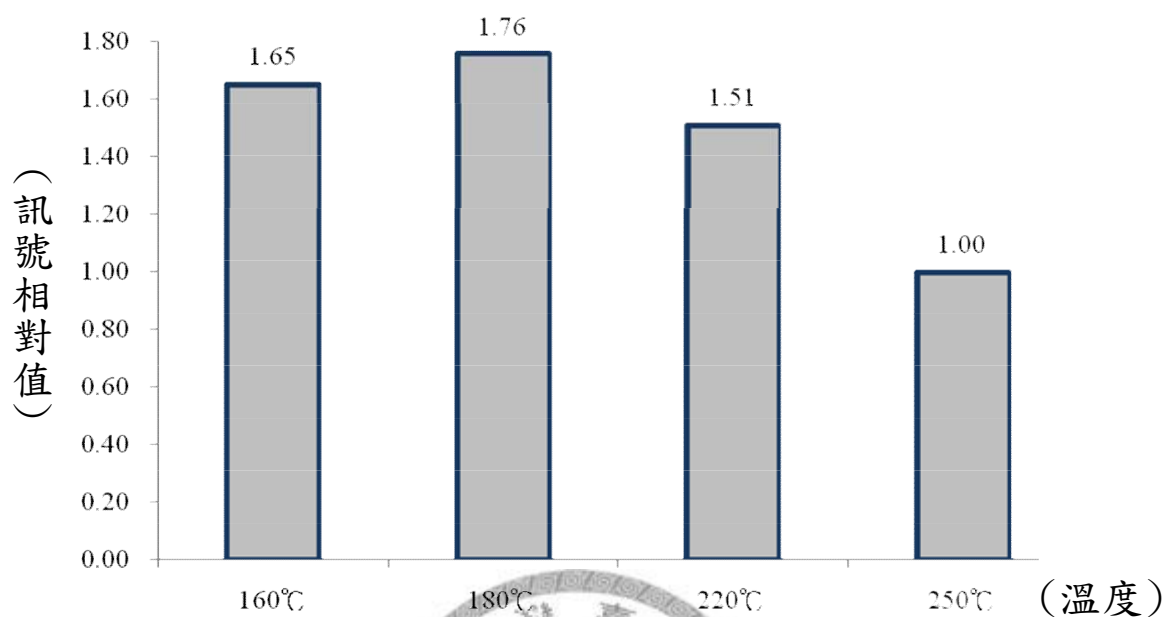


圖 4. 21 二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)

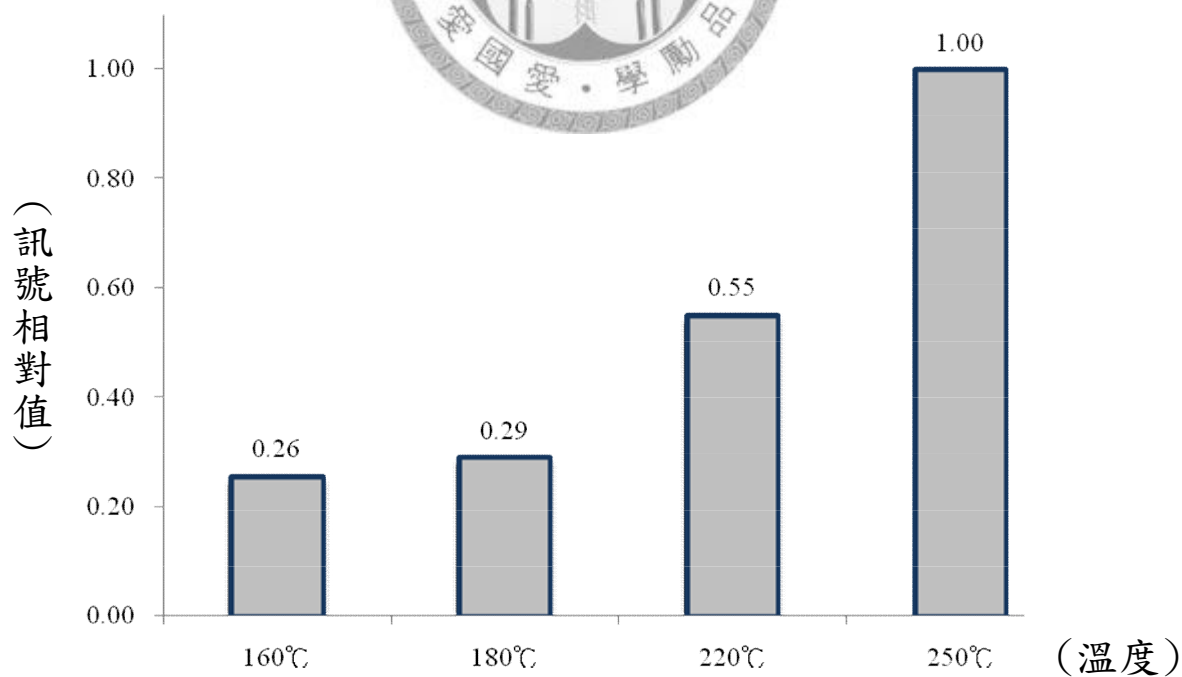


圖 4. 22 裂解物一溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)

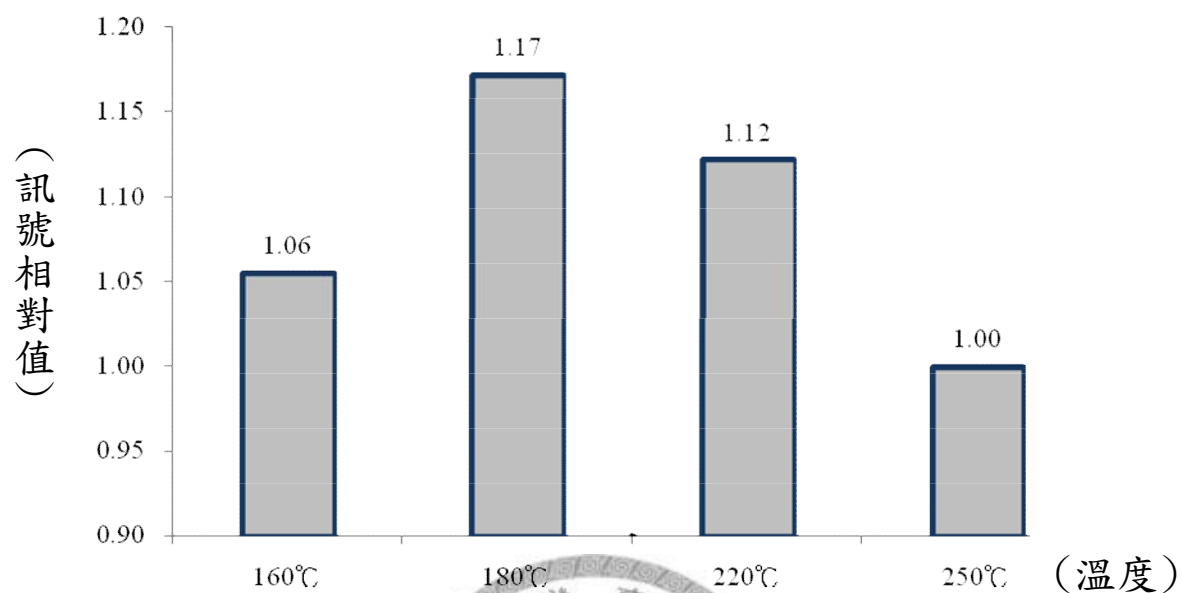


圖 4. 23 二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)

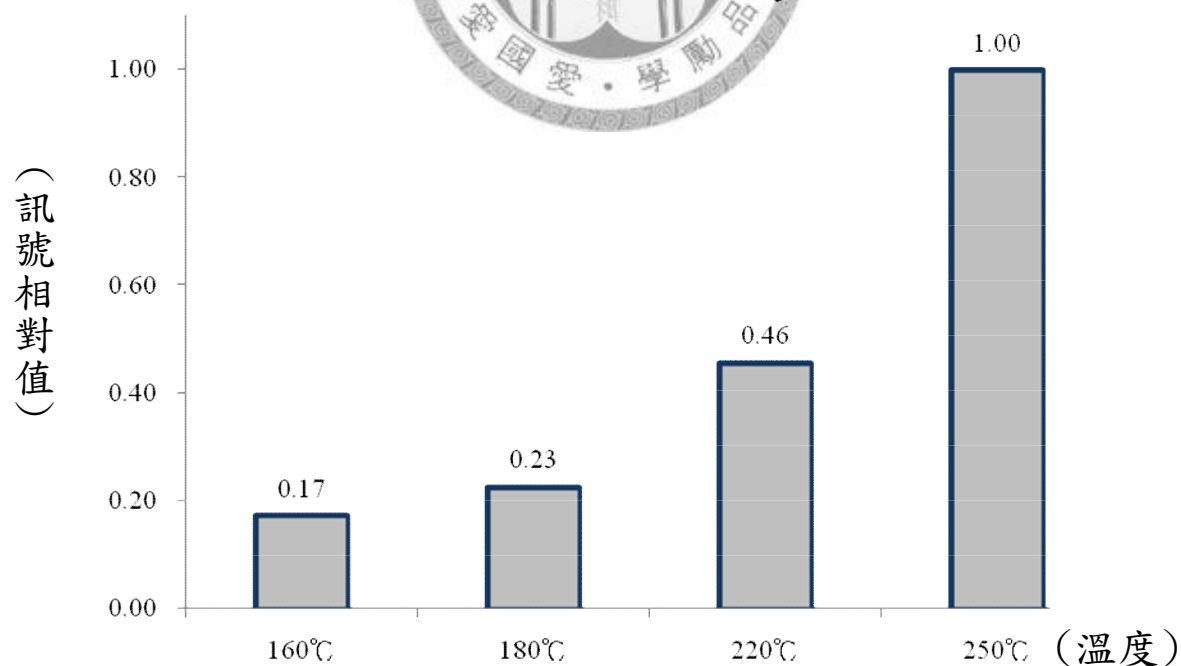


圖 4. 24 裂解物二氯乙酸甲酯於不同注射口溫度相對訊號比較圖 (前處理、有玻璃棉)

將不同注射口溫度分析所得含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的反應訊號比值，以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行統計分析，結果如表 4. 15。含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物於汽化管添加玻璃棉，不同注射口溫度間反應訊號比值皆達統計上顯著差異 ($p < 0.05$)。所以含溴三鹵乙酸甲酯的分析結果會隨不同注射口溫度的改變而受影響。溫度越高，增強其裂解。

表 4. 15 添加玻璃棉含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度之檢定 (經前處理)

分析物質	p 值	分析物質	p 值
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.024*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.029*
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.016*	二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.016*
分析物質	p 值		
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.016*		
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.016*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計上顯著意義，意指注射口溫度的改變會影響分析結果。

表 4. 16 為經 Kruakal-Wallis test 不同注射口溫度有統計差異的含溴三鹵乙酸甲酯，以 Games-Howell test 進行事後檢定之結果。含溴三鹵乙酸甲酯與其對應裂解產物於不同溫度間的比較下，三溴乙酸甲酯只有 160°C 與 180°C 的反應訊號比值未達統計上顯著差異 ($p=1.00 > 0.05$)，分析結果無差異，其餘變項間的 p 值皆有統計差異 ($p < 0.05$)，溫度的改變會造成分析結果不一樣。二溴一氯乙酸甲酯僅 160°C 與 180°C 的訊號比值未達統計顯著差異 ($p= 0.133$)，兩種溫度所得分析結果無明顯差異，其餘注射口不同溫度的訊號比值達顯著差異 ($p < 0.05$)，使分析結果有差異。二氯一溴乙酸甲酯則僅 160°C 與 220°C 之訊號比值有統計顯著差異 ($p=0.034 < 0.05$)，兩種溫度所得分析結果無差異，其餘溫度的分析結果有差異。各裂解物除了一溴一氯乙酸甲酯於 160°C 與 180°C 之間的訊號比值無統計差異外 ($p=0.358$)，這兩種溫度下的分析結果是有差異，其餘物質於不同注射口溫度的訊號比值皆有統計上顯著差異 ($p < 0.05$)，不同溫度會使分析結果有差異。

以上的結果可將注射口溫度分成低溫組 (160°C 與 180°C) 與高溫組 (220°C 與 250°C)。因此影響含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的分析結果，主要為這兩組溫度的使用。

表 4.16 事後檢定不同溫度下含溴三鹵乙酸甲酯及其裂解物 (有玻璃棉)

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
160°C	1.000	0.012*	0.012*	0.005*	160°C
180°C			0.016*	0.006*	180°C
220°C		0.018*	0.046*	0.004*	220°C
250°C		0.002*	0.011*	0.026*	250°C
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)
160°C	0.133	0.358	0.001*	0.000*	160°C
180°C			0.003*	0.001*	180°C
220°C		0.041*	0.009*	0.000*	220°C
250°C		0.001*	0.001*	0.000*	250°C
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	160°C	180°C	220°C	250°C	二氯乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
160°C	0.056	0.044*	0.000*	0.005*	160°C
180°C			0.000*	0.007*	180°C
220°C		0.034*	0.303	0.014*	220°C
250°C		0.610	0.089	0.206	250°C

註：以 Games-Howell test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義。意指不同注射口溫度所得分析結果是有差異的。

4.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間

表 4. 17 與圖 4. 25 為注射針停留管柱內不同時間下，含鹵乙酸甲酯與內標品訊號的反應相對值。注射針停留管柱內不同的時間對含鹵乙酸甲酯整體訊號相對值隨停留時間的增加，訊號相對值約略增加。停留時間從 0 秒到 5 秒，一氯乙酸甲酯訊號相對值為 2.06-2.41、一溴乙酸甲酯 0.93-1.12、二氯乙酸甲酯 4.67-5.49、二溴乙酸甲酯 0.74-0.89、一溴一氯乙酸為 2.09-2.5、三氯乙酸甲酯 0.93-1.14、三溴乙酸甲酯 4.2-5.55、二氯一溴乙酸甲酯 0.99-1.24 及二溴一氯乙酸甲酯 2.36-3.09。



表 4.17 注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值

分析物質	注射針注射樣本後停留管柱內的時間				
	0 秒	3 秒	6 秒	9 秒	12 秒
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	2.06	2.07	2.00	1.99	2.41
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.93	0.94	0.92	0.94	1.12
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	4.67	4.96	4.65	4.71	5.49
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.74	0.74	0.74	0.77	0.89
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	2.09	2.13	2.11	2.16	2.5
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.93	0.95	0.94	0.97	1.14
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	4.20	4.27	4.42	4.6	5.55
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.99	1.02	1.02	1.06	1.24
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	2.36	2.44	2.50	2.59	3.09

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

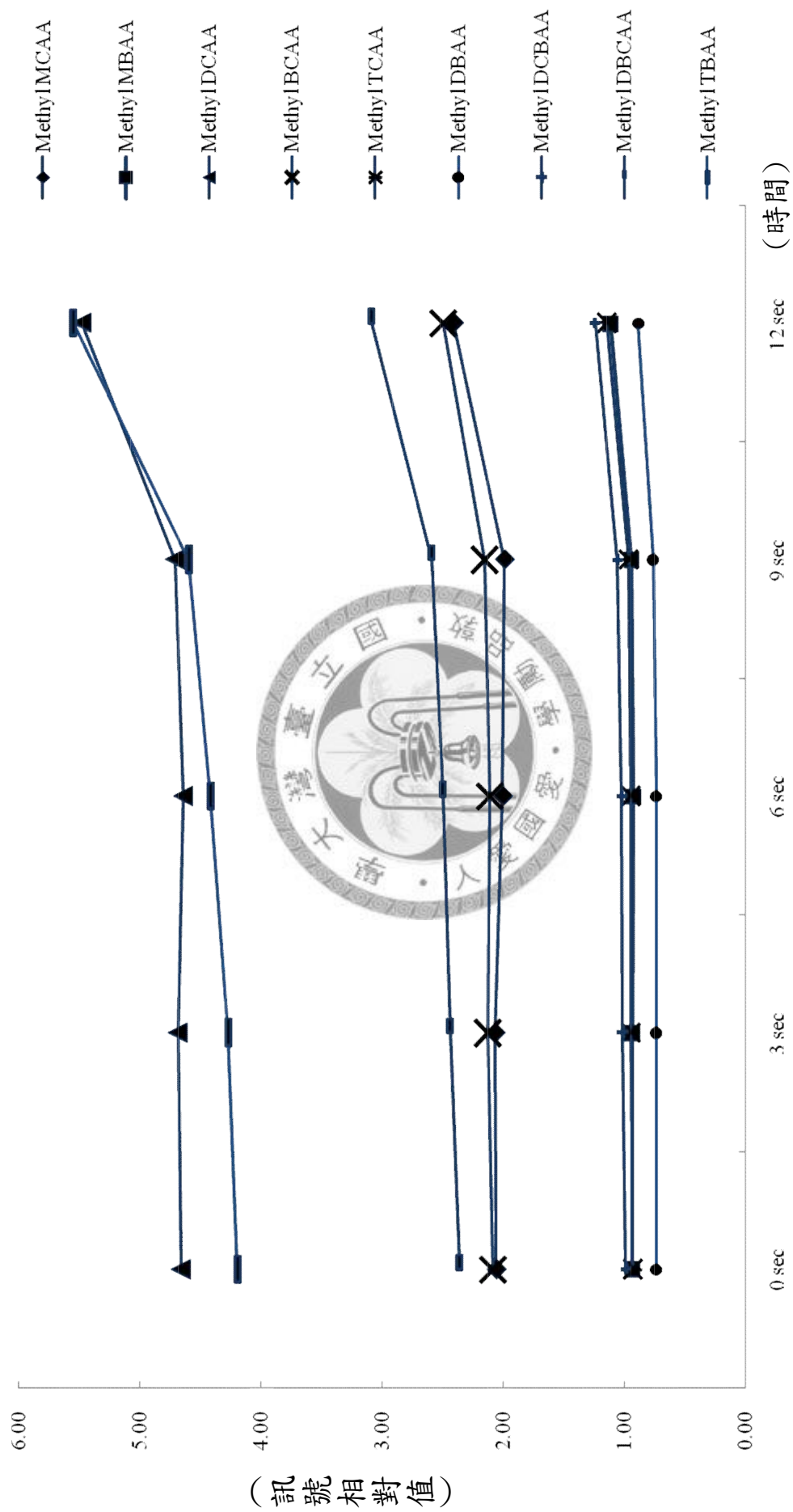


圖 4.25 注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯相對訊號趨勢

表 4.18 為注射針停留管柱不同時間，含鹵乙酸甲酯與內標品訊號相對值以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行統計分析，顯示出九種含鹵乙酸的訊號相對值於注射針停留管柱不同時間之統計 p 值，一氯乙酸甲酯為 0.033、一溴一氯乙酸甲酯為 0.045、三溴乙酸甲酯為 0.036 及二溴一氯乙酸甲酯為 0.027 達統計差異外 ($p < 0.05$)，指這四個物質分析結果會受注射針停留管柱內不同時間影響，其餘含鹵乙酸甲酯皆無統計差異 ($p > 0.05$)，分析結果不受停留時間的影響。

因此注射針停留管柱內不同時間只會影響一氯乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯、三溴乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯分析，其它則不受影響。

表 4.18 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於注射針停留管柱內不同時間之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.033*	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.060
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.086	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.036*
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.092	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.050
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.066	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.027*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.045*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指注射針停留管柱內不同時間會影響含鹵乙酸甲酯的分析結果。

經 Kruakal-Wallis test 進行統計分析達到顯著差異的一氯乙酸甲酯、三溴乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯，以 Games-Howell test 進行事後檢定，結果如表 4. 19。但結果顯示停留管柱內不同時間的訊號相對值並無統計差異 ($p>0.05$)。意指這四個物質分析結果不會受注射針停留管柱內不同時間而影響。

表 4. 19 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於注射針停留管柱內不同時間之事後檢定值

一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0 秒	3 秒	6 秒	9 秒	12 秒	一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)
0 秒		0.751	0.959	0.484	0.168	0 秒
3 秒	0.999		0.945	0.873	0.214	3 秒
6 秒	0.584	0.171		0.638	0.194	6 秒
9 秒	0.559	0.384	0.992		0.241	9 秒
12 秒	0.157	0.179	0.128	0.108		12 秒
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0 秒	3 秒	6 秒	9 秒	12 秒	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)
0 秒		0.989	0.508	0.157	0.115	0 秒
3 秒	0.758		0.910	0.489	0.114	3 秒
6 秒	0.439	0.882		0.708	0.163	6 秒
9 秒	0.162	0.350	0.732		0.226	9 秒
12 秒	0.134	0.172	0.200	0.272		12 秒

註：以 Games-Howell test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指含鹵乙酸甲酯於注射針停留管柱內不同時間所得分析結果是有差異的。

圖 4. 26 與圖 4. 27 為橡膠墊片注射次數超過 50 次以上的含鹵乙酸甲酯層析圖譜，分別為注射針停留管柱內 0 秒與 3 秒。而圖譜顯示三溴乙酸甲酯訊號強度分別為 220000 與 2400000。所以注射針停留管柱內 3 秒能增加含鹵乙酸甲酯的反應。

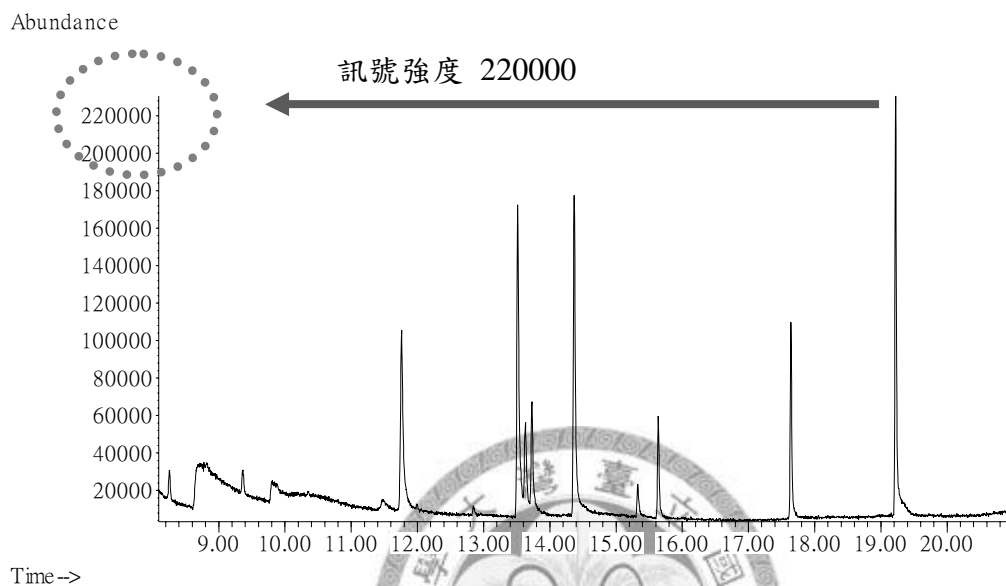


圖 4. 26 注射針停留管柱內 0 秒分析含鹵乙酸之圖譜

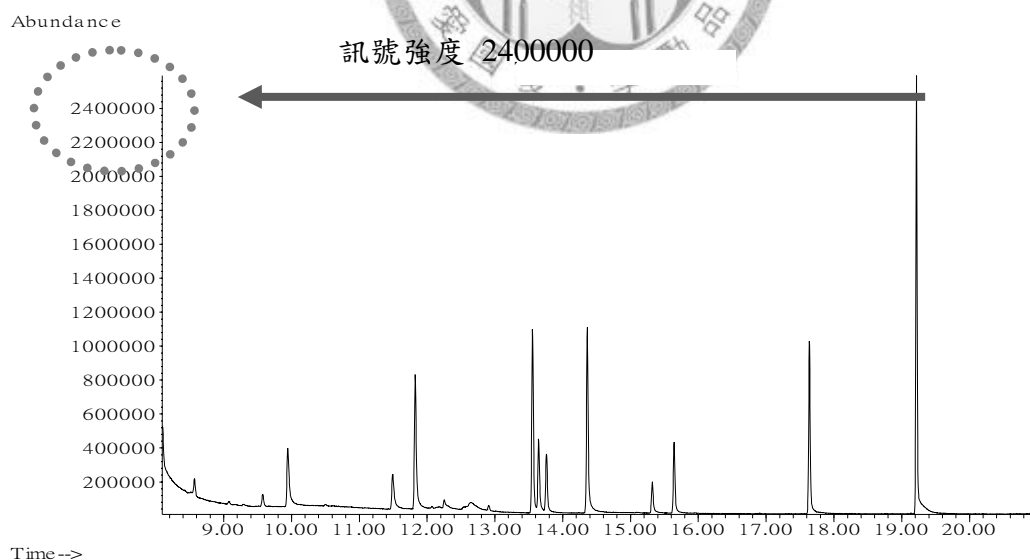


圖 4. 27 注射針停留管柱內 3 秒分析含鹵乙酸之圖譜

4.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速

表 4. 20 與圖 4. 28 為攜帶氣體不同流速下含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值。隨著攜帶氣體流速 0.7 ml/min 增加到 1.3 ml/min，一氯乙酸甲酯訊號相對值為 2.47-2.52、一溴乙酸甲酯 1.52-1.63、二氯乙酸甲酯 7.56-7.91、二溴乙酸甲酯 1.60-2.31、一溴一氯乙酸為 3.98-4.95、三氯乙酸甲酯 1.92-2.11、三溴乙酸甲酯 11.83-17.11、二氯一溴乙酸甲酯 2.40-3.27 及二溴一氯乙酸甲酯 6.61-9.05，整體訊號相對值大多呈現流速上升相對值增加。另外，不同攜帶氣體流速對含鹵乙酸甲酯分離效果並無明顯差異。



表 4.20 不同氣體流速之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值

分析物質	氣體流速		
	0.7 ml/min	1 ml/min	1.3 ml/min
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	2.47	2.59	2.52
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	1.52	1.62	1.63
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	7.56	7.76	7.91
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	1.60	1.96	2.31
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	3.98	4.69	4.95
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	1.92	1.88	2.11
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	11.83	14.49	17.11
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	2.40	2.9	3.27
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	6.61	7.87	9.05

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

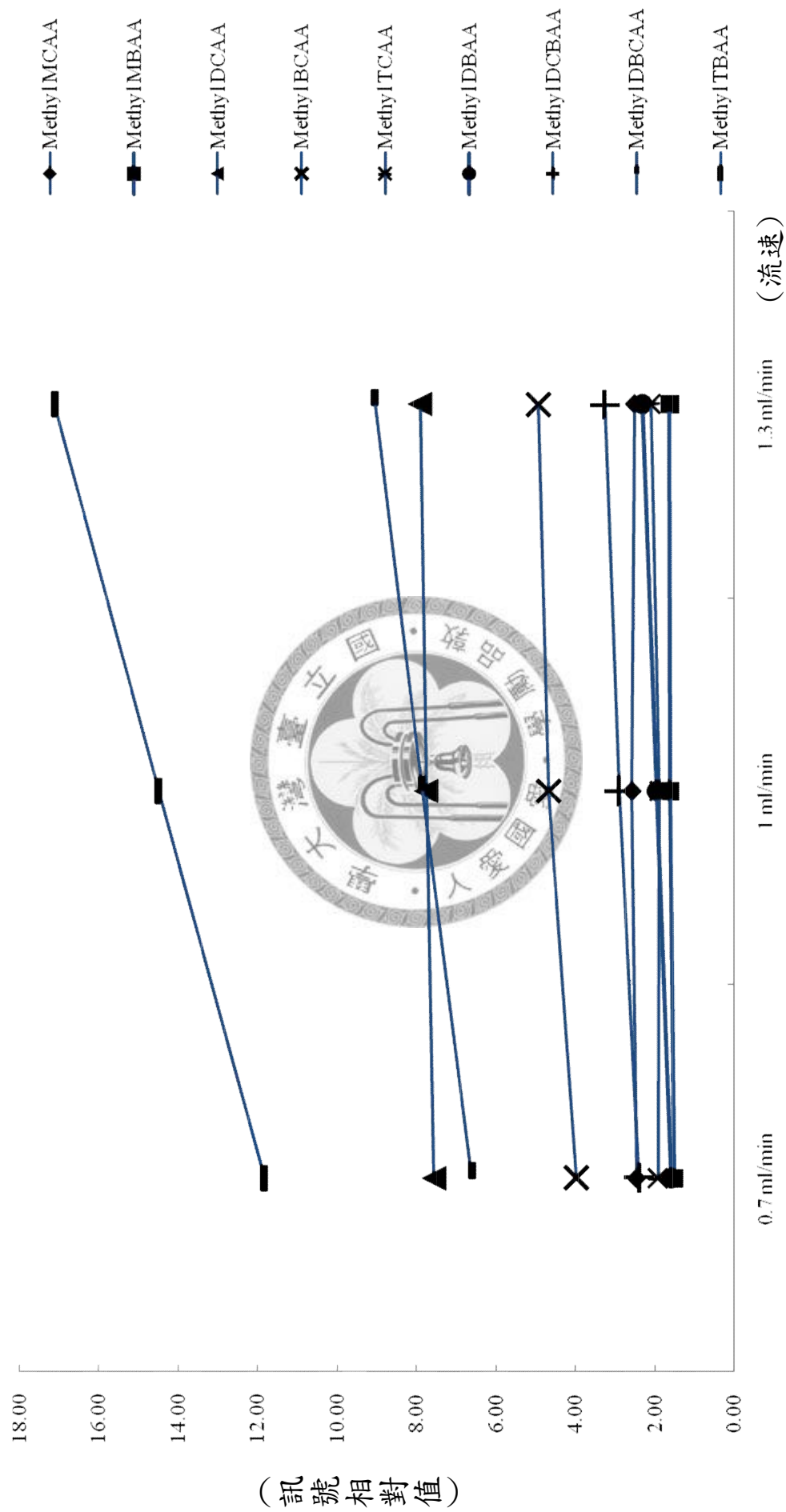


圖 4.28 不同氣體流速之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢

表 4.21 為攜帶氣體不同流速，含鹵乙酸甲酯與內標品的訊號相對值以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行統計分析。九種含鹵乙酸甲酯於不同攜帶氣體流速下，所得訊號相對值無統計上顯著差異者為一氯乙酸甲酯、一溴乙酸甲酯與三氯乙酸甲酯 ($p>0.05$)，指這三個物質的分析結果不受攜帶氣體流速的影響，其餘皆達統計上顯著差異 ($p=0.027 < 0.05$)，所以這些物質的分析結果會受攜帶氣體流速的影響。

因此，九種含鹵乙酸甲酯除了一氯乙酸甲酯、一溴乙酸甲酯與三氯乙酸甲酯的分析反應不受攜帶氣體流速的影響外，其餘六種含鹵乙酸會隨氣體流速的增加而增。

表 4.21 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於攜帶氣體不同流速之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.202	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.061
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.051	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.027*
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.027*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.027*
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.027*	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.027*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.027*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指攜帶氣體不同流速會影響含鹵乙酸甲酯的分析結果。

表 4.22 為二氯乙酸甲酯、二溴乙酸甲酯、二氯一溴乙酸甲酯、二溴一氯乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與三溴乙酸甲酯，其訊號相對值於不同流速下達統計顯著差異，後以 Games-Howell test 進行事後檢定。除了一溴一氯乙酸甲酯於 1 ml/min 與 1.3 ml/min 的訊號相對值無統計差異外 ($p=0.056>0.05$)，不同流速不造成其分析差異，其餘訊號相對值皆於不同流速達統計差異 ($p<0.05$)，意指受攜帶氣體流速影響分析結果。

所以，以上結果整合得知攜帶氣體不同流速，皆會影響二氯乙酸甲酯、二溴乙酸甲酯、二氯一溴乙酸甲酯、二溴一氯乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與三溴乙酸甲酯的分析。

表 4.22 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於攜帶氣體不同流速間之事後檢定值

二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.7 ml/min	1 ml/min	1.3 ml/min	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
0.7 ml/min		0.008*	0.001*	0.7 ml/min
1 ml/min	0.002*		0.001*	1 ml/min
1.3 ml/min	0.001*	0.031*		1.3 ml/min
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.7 ml/min	1 ml/min	1.3 ml/min	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)
0.7 ml/min		0.024*	0.004*	0.7 ml/min
1 ml/min	0.016*		0.005*	1 ml/min
1.3 ml/min	0.003*	0.012*		1.3 ml/min
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.7 ml/min	1 ml/min	1.3 ml/min	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)
0.7 ml/min		0.010*	0.002*	0.7 ml/min
1 ml/min	0.003*		0.001*	1 ml/min
1.3 ml/min	0.002*	0.058		1.3 ml/min

註：以 Games-Howell test 作為事後檢定，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指含鹵乙酸甲酯於攜帶氣體不同流速所得分析結果是有差異的。

4.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度

表 4.23 與圖 4.29 為烘箱不同起始溫度下，含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值。隨著烘箱初始溫度 30°C 增加到 50°C ，一氯乙酸甲酯訊號反應相對值為 1.75-1.79、一溴乙酸甲酯 0.85-0.85、二氯乙酸甲酯 4.04-4.00、二溴乙酸甲酯 0.81-0.92、一溴一氯乙酸甲酯為 2.02-2.26、三氯乙酸甲酯 0.94-0.93、三溴乙酸甲酯 6.77-6.47、二氯一溴乙酸甲酯 1.33-1.41 及二溴一氯乙酸甲酯 3.88-3.78。另外，不同烘箱初始溫度對含鹵乙酸甲酯分離效果並無明顯差異。



表 4.23 烘箱不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值

分析物質	不同烘箱初始溫度				
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	1.75	1.72	1.73	1.71	1.79
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.85	0.84	0.85	0.85	0.85
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	4.04	3.99	4.03	4.00	4.00
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.81	0.82	0.84	0.87	0.92
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	2.02	2.07	2.11	2.51	2.26
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.94	0.92	0.93	0.90	0.93
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	6.77	6.61	6.66	6.54	6.47
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	1.33	1.33	1.35	1.41	1.41
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	3.88	3.70	3.57	3.78	3.78

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

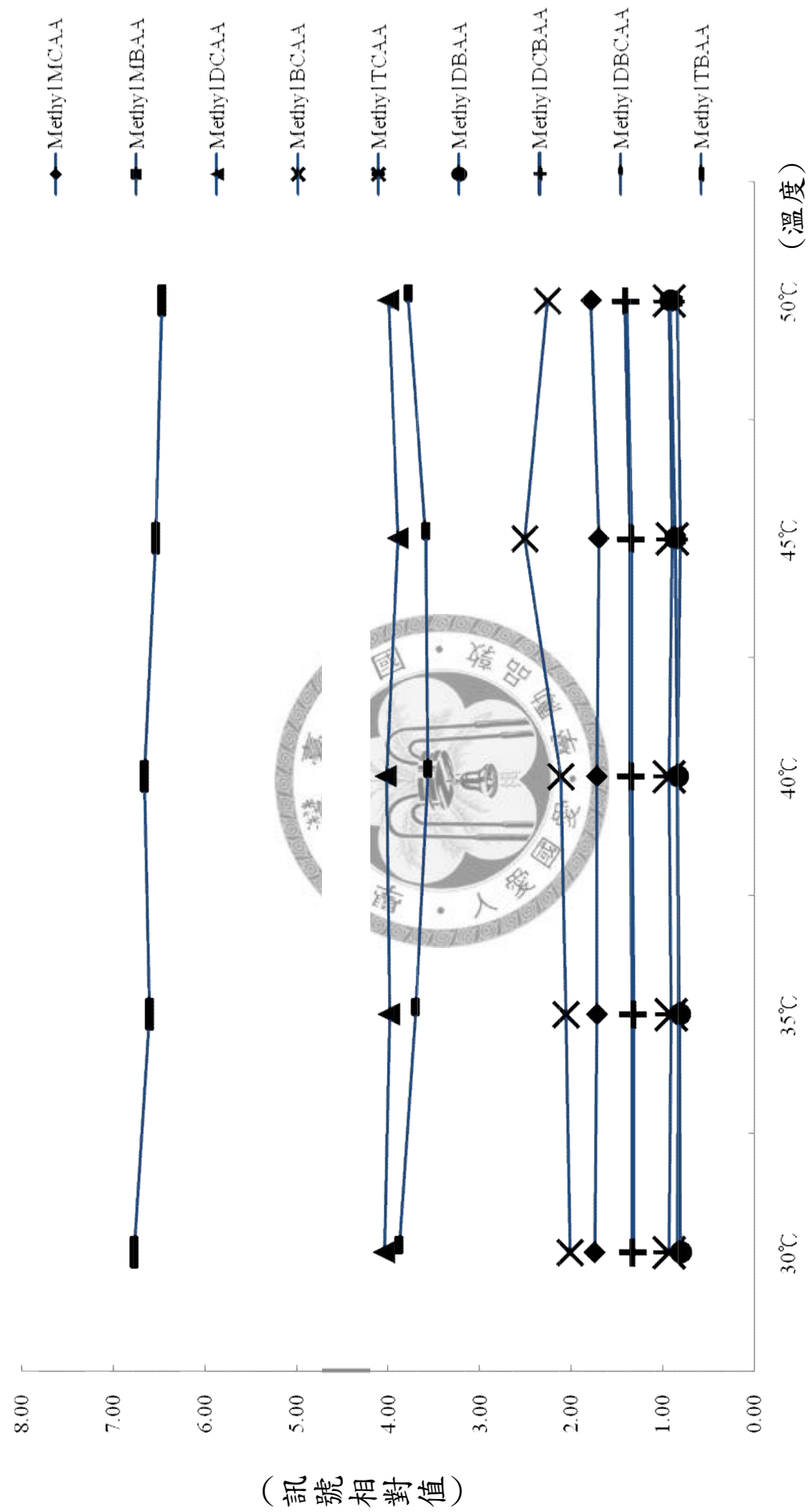


圖 4.29 烘箱不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢

表 4.24 為烘箱不同初始溫度，含鹵乙酸甲酯與內標品訊號相對值以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行統計分析。於烘箱不同起始溫度下所得訊號相對值，只有二溴乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯達統計差異，p 值分別為 0.012、0.011 與 0.035，意指受烘箱初始溫度的不同而分析結果有差異。所以，九種含鹵乙酸甲酯除了二溴乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯的分析反應受初始溫度改變影響外，隨溫度的上升而些許增加，其餘六種含鹵乙酸皆不受影響。

表 4.24 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於烘箱不同初始溫度之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.161	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.080
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.766	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.411
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.204	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.106
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.012*	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.035*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.011*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值<0.05，有統計顯著意義，意指烘箱不同初始溫度會影響含鹵乙酸甲酯的分析結果。

表 4.25 為二溴乙酸甲酯、二溴一氯乙酸甲酯與一溴一氯乙酸甲酯，三種訊號相對值達統計差異的物質以事後檢定 Games-Howell test 進行分析。二溴乙酸甲酯於烘箱不同初始溫度訊號相對值達統計差異僅 30°C 與 50°C ($p=0.006<0.05$)、35°C 與 50°C ($p=0.005<0.05$)、40°C 與 50°C ($p=0.009<0.05$)，三組溫度下所得分析結果是有差異，其餘皆無統計上顯著差異 ($p>0.05$)，意指分析結果是無差異。二溴一氯乙酸甲酯僅於 45°C 與 50°C 的相對訊號值達統計差異 ($p=0.019<0.05$)，分析結果有差異。一溴一氯乙酸甲酯則在 30°C 與 35°C、30°C 與 40°C、35°C 與 40°C 組無統計差異外 ($p>0.05$)，這些組別的分析結果無差異，其餘皆達統計上顯著差異 ($p<0.05$)，不同組別的分析結果有差異。

所以對二溴乙酸甲酯而言，初始溫度 50°C 所分析結果與 40°C 以下各組分析結果有差異；一溴一氯乙酸甲酯則是低溫組 (30°C 與 40°C) 組別與高溫組 (45°C 及 50°C) 之間的分析結果有差異；二溴一氯乙酸甲酯的分析結果只有 45°C 及 50°C 有差異而已。所以初始溫度的選擇可能偏於高溫。



表 4.25 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於烘箱不同初始溫度間之事後檢定值

二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)
30°C		0.280	0.069	0.102	0.613	30°C
35°C	0.937		0.303	0.646	0.615	35°C
40°C	0.215	0.284		0.991	0.211	40°C
45°C	0.105	0.145	0.478		0.019*	45°C
50°C	0.006*	0.005*	0.009*	0.163		50°C

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
30°C					
35°C	0.562				
40°C	0.094	0.488			
45°C	0.001*	0.001*	0.008*		
50°C	0.004*	0.018*	0.016*	0.008*	

註：事後檢定以 Games-Howell test 作為，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指含鹵乙酸甲酯於烘箱不同初始溫度間所得分析結果是有差異的。

4.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式

表 4.26 與圖 4.30 為不同初始升溫程式下含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值。隨著初始升溫程式的增加 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，一氯乙酸甲酯訊號相對值為 1.40-1.43、一溴乙酸甲酯 0.61-0.70、二氯乙酸甲酯 3.31-3.25、二溴乙酸甲酯 0.77-0.73、一溴一氯乙酸甲酯為 1.83-1.47、三氯乙酸甲酯 0.81-0.75、三溴乙酸甲酯 5.77-5.49、二氯一溴乙酸甲酯 1.18-1.11 及二溴一氯乙酸甲酯 3.15-2.91。另外，不同攜初始升溫程式對含鹵乙酸甲酯分離效果並無明顯差異。



表 4.26 不同初始升溫程式之含鹵乙酸甲酯與內標品訊號反應相對值

分析物質	初始升溫程式				
	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min	25°C/min
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	1.40	1.28	1.63	1.45	1.43
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.61	0.60	0.82	0.73	0.70
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	3.31	3.06	3.82	3.34	3.25
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.77	0.69	0.85	0.75	0.73
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	1.83	1.64	2.07	2.31	1.47
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.81	0.72	0.89	0.77	0.75
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	5.77	5.19	6.47	5.64	5.49
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	1.18	1.05	1.30	1.14	1.11
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	3.15	2.79	3.45	2.99	2.91

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

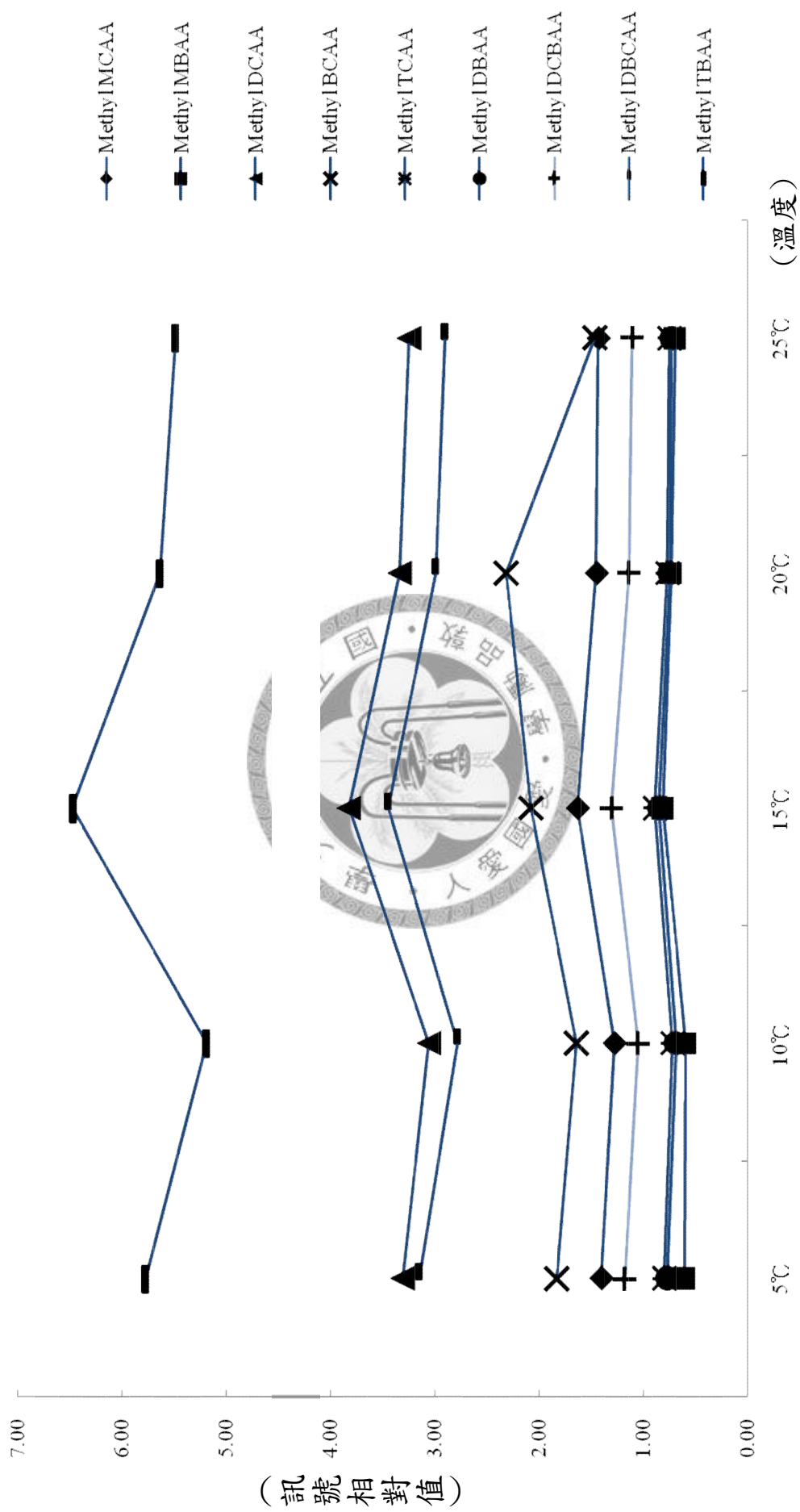


圖 4.30 不同初始升溫程式之含鹵乙酸甲酯訊號反應趨勢

表 4.27 為不同初始升溫程式，含鹵乙酸甲酯與內標品訊號相對值以無母數單因子變異數分析 Kruakal-Wallis test 進行分析。顯示出九種含鹵乙酸的訊號相對值於不同初始升溫程式皆達統計上顯著差異 ($p < 0.05$)。

所以九種含鹵乙酸甲酯於不同初始溫升溫程式的分析結果是有差異的。

表 4.27 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同初始升溫程式之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.014*	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.009*
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.012*	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.011*
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.017*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.017*
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.012*	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.015*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.011*		

註：以 Kruakal-Wallis test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指烘箱不同初始溫度會影響含鹵乙酸甲酯的分析結果。

表 4. 28 九種含鹵乙酸以 Games-Howell test 進行事後檢定之統計結果。一氯乙酸甲酯於不同初始升溫程式 5°C/min 與 15°C/min、10°C/min 與 15°C/min、15°C/min 與 20°C/min 及 15°C/min 與 25°C/min 的訊號相對值達統計差異 ($p < 0.05$)，指分析結果是有差異的。一溴乙酸甲酯於不同初始升溫程式 5°C/min 與 10°C/min 組、15°C/min 與 20°C/min、20°C/min 與 25°C/min 的訊號相對值無統計差異外 ($p > 0.05$)，意指其餘組別的 p 值皆小於 0.05 有統計上的差異，不同初始升溫程式會影響分析結果。二氯乙酸甲酯則於不同初始升溫程式 5°C/min 與 15°C/min、10°C/min 與 15°C/min、15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min、20°C/min 與 25°C/min 訊號相對值達統計差異 ($p < 0.05$)，不會影響分析結果。二溴乙酸甲酯於 10°C/min 與 15°C/min 組、15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min 統計 p 值小於 0.05，造成分析結果有差異。三氯乙酸甲酯的訊號相對值於不同初始升溫程式 5°C/min 與 15°C/min、5°C/min 與 25°C/min、10°C/min 與 15°C/min、15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min 達統計上顯著差異 ($p < 0.05$)，造成不同初始升溫程式的分析結果有差異。三溴乙酸甲酯於不同初始升溫程式僅 10°C/min 與 15°C/min、15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min 達統計上顯著差異，其餘組別皆無統計上差異，不會影響分析結果。二氯一溴乙酸甲酯於不同初始升溫程式 5°C/min 與 15°C/min、10°C/min 與 15°C/min、15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min 統計 p 值小於 0.05 達統計差異，意指初始升溫程式會影響分析結果。二溴一氯乙酸甲酯於不同初始升溫程式的訊號相對值僅 15°C/min 與 20°C/min、15°C/min 與 25°C/min 達統計差異 ($p < 0.05$)，所以初始升溫程式會影響分析結果，其餘不同初始升溫的訊號相對值皆無統計上顯著差異 ($p > 0.05$)，不會影響分析結果。一溴一氯乙酸甲酯於不同初始升溫程式僅 5°C/min 與 10°C/min、10°C/min 與 25°C/min 統計 p 值大於 0.05，不造成差異。其餘不同升溫程式的訊號相對值皆達統計差異 ($p < 0.05$)，會影響分析結果。

上面的統計的結果可發現，對九種含鹵乙酸分析結果主要的影響為初始升溫程式 15°C/min，訊號反應為最大。

表 4.28 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同初始升溫程式間之事後檢定值

一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	25 °C/min	一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)
5°C/min		0.942	0.025*	0.013*	0.044*	5°C/min
10°C/min	0.069		0.016*	0.022*	0.032*	10°C/min
15°C/min	0.007*	0.008*		0.219	0.090	15°C/min
20°C/min	0.356	0.052	0.001*		0.437	20°C/min
25°C/min	0.686	0.069	0.001*	0.189		25°C/min
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	25 °C/min	二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)
5°C/min		0.075	0.056	0.457	0.178	5°C/min
10°C/min	0.143		0.026*	0.190	0.347	10°C/min
15°C/min	0.027*	0.016*		0.003*	0.000*	15°C/min
20°C/min	0.968	0.122	0.000*		0.461	20°C/min
25°C/min	0.786	0.243	0.000*	0.011*		25°C/min
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	25 °C/min	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)
5°C/min		0.123	0.056	0.780	0.324	5°C/min
10°C/min	0.054		0.026*	0.215	0.423	10°C/min
15°C/min	0.040*	0.021*		0.002*	0.000*	15°C/min
20°C/min	0.202	0.247	0.000*		0.358	20°C/min
25°C/min	0.066	0.570	0.002*	0.154		25°C/min
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	25 °C/min	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)
5°C/min		0.093	0.075	0.283	0.094	5°C/min
10°C/min	0.134		0.035*	0.332	0.674	10°C/min
15°C/min	0.049*	0.031*		0.009*	0.002*	15°C/min
20°C/min	0.680	0.277	0.010*		0.484	20°C/min
25°C/min	0.200	0.575	0.002*	0.533		25°C/min

不同初始升溫程式間之含鹵乙酸訊號相對值事後檢定 (續)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	25 °C/min
5°C/min					
10°C/min	0.082				
15°C/min	0.036*	0.020*			
20°C/min	0.001*	0.001*	0.021*		
25°C/min	0.012*	0.124	0.000*	0.001*	

註：事後檢定以 Games-Howell test 作為，*為統計值小於 0.05，有統計意義，意指烘箱不同初始溫度會影響含鹵乙酸甲酯的分析結果。



4.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

不分流系統與管柱直接注射系統於適當條件，不分流系統注射口溫度 160°C 不添加玻璃棉，管柱直接注射系統注射針停留管柱時間 3 秒，流速 0.7 ml/min，其它條件不變下，比較含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統下的反應訊號相對值。

表 4. 29、圖 4. 31 與圖 4. 32 為兩種注射系統下的含溴三鹵乙酸甲酯反應訊號相對值，不分流系統與管柱直接注射系統的二氯一溴乙酸甲酯訊號相對值為 0.558 與 0.704，其裂解物二氯乙酸甲酯為 0.005 與 0.001、二溴一氯乙酸甲酯訊號相對值為 0.493 與 0.624，其裂解物二溴乙酸甲酯為 0.008 與 0.004 及三溴乙酸甲酯訊號相對值為 0.839 與 1.279，其裂解物二溴乙酸甲酯為 0.017 與 0.014。顯示含溴三鹵乙酸甲酯的訊號相對值於管柱直接注射系統高於不分流系統。

表 4. 29 含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物於不同注射系統反應訊號相對值

分析物質	注射模式	
	不分流	管柱直接注射系統
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.558	0.704
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.005	0.001
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.493	0.624
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.008	0.004
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.839	1.279
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.017	0.014

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 5 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 10 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)。

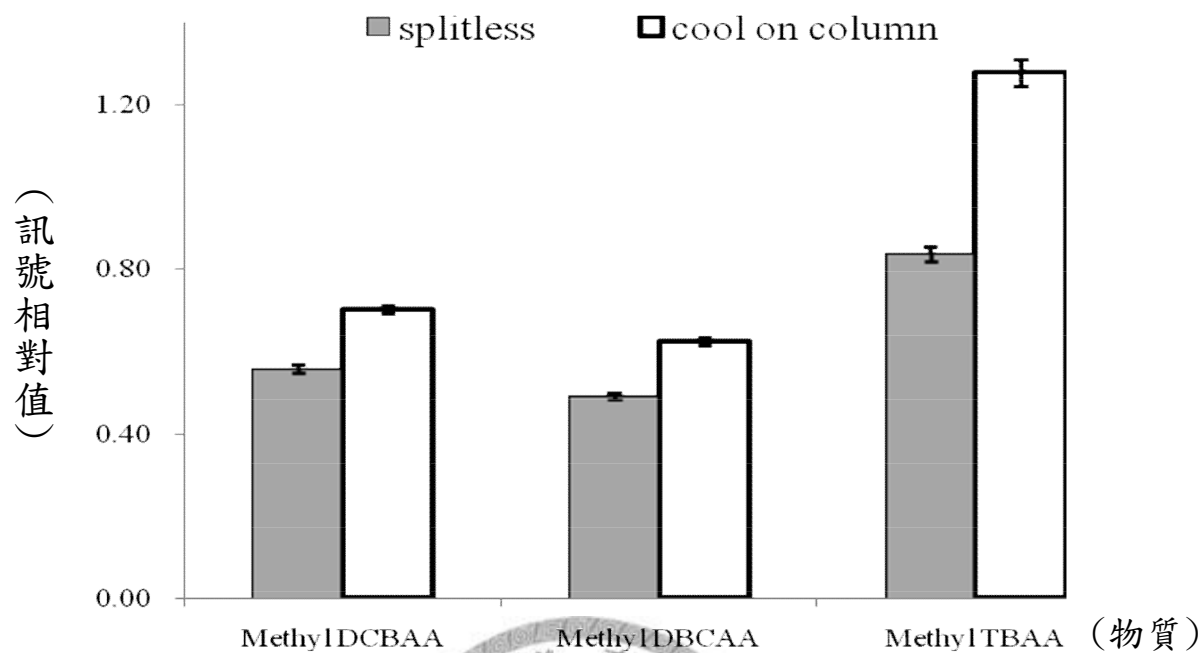


圖 4.31 含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射系統的反應訊號相對值

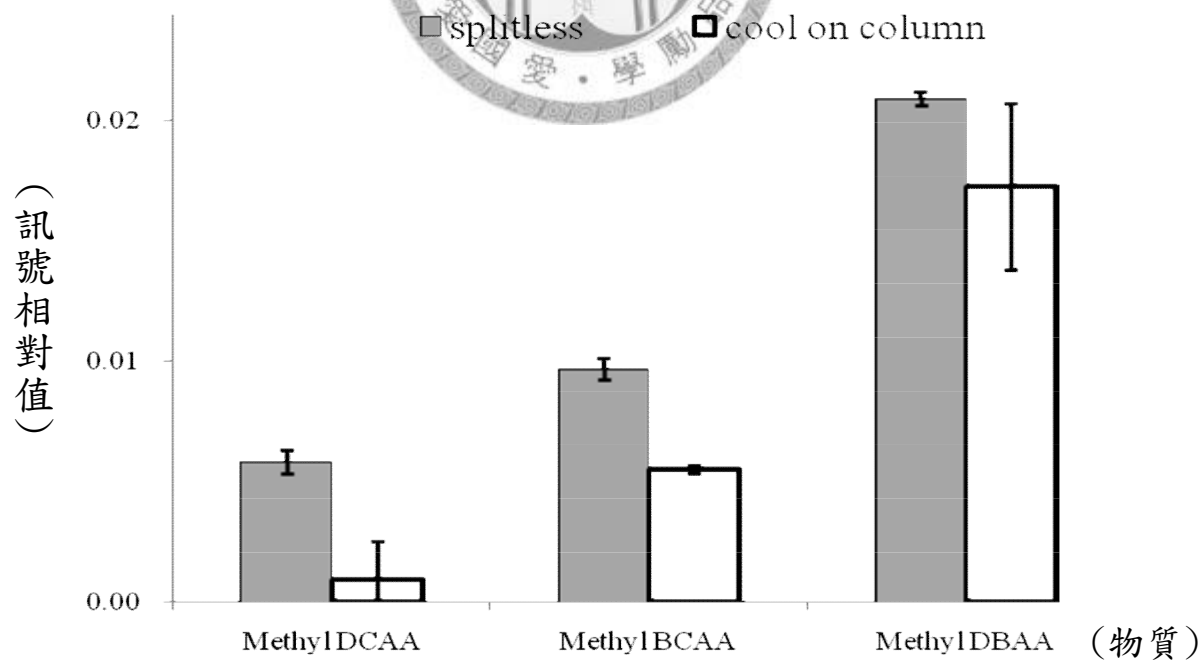


圖 4.32 含溴三鹵乙酸甲酯其裂解物於不同注射系統的反應訊號相對值

表 4. 30 以無母數 Wilcoxon Ranks test 作為含溴三鹵乙酸甲酯的反應訊號相對值於兩種注射系統進行統計分析，顯示含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物的反應訊號相對值於不同注射系統下皆無統計差異 ($p=0.345>0.05$)，意指兩種系統所得的含溴三鹵乙酸甲酯的分析結果並無明顯不同。

表 4. 30 含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射系統訊號相對值之統計分析

分析物質	p 值
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.345
裂解物：二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.345
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.345
裂解物：一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.345
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.345
裂解物：二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.345

註：以 Wilcoxon Ranks tes 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指不同注射系統裡含溴三鹵乙酸甲酯的分析結果是有差異的。

4.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

不分流系統與管柱直接注射系統於適當條件，不分流系統注射口溫度 160°C 不添加玻璃棉，管柱直接注射系統注射針停留管柱時間 3 秒，流速 0.7 ml/min，其餘條件不變下，比較含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統下的反應訊號相對值。

4.7.1 含鹵乙酸甲酯標準品分析比較

表 4.31 與圖 4.33 為兩種注射系統下的含鹵乙酸甲酯反應訊號相對值，不分流系統與管柱直接注射系統的一氯乙酸甲酯訊號相對值分別為 1.33 與 1.77、一溴乙酸甲酯為 0.59 與 0.83、二氯乙酸甲酯 3.24 與 4.02、二溴乙酸甲酯為 0.83、0.91、一溴一氯乙酸甲酯 1.78、2.10、三氯乙酸甲酯為 0.76、0.92、三溴乙酸甲酯為 3.06 與 5.90、二氯一溴乙酸甲酯為 0.82 與 1.22、二溴一氯乙酸甲酯為 1.91 與 3.15 及酯類擬似標準品為 0.70 與 0.88。以上數據皆顯示含鹵乙酸甲酯於管柱直接注射系統有較高的訊號相對值。



表 4.31 含鹵乙酸甲酯於不同注射系統反應訊號相對值

分析物質	注射模式	
	不分流系統	管柱直接注射系統
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	1.33	1.77
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.59	0.83
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	3.24	4.02
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.83	0.91
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	1.78	2.10
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.76	0.92
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	3.06	5.90
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.82	1.22
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	1.91	3.15
2-溴丁酯 (Methyl SUR)	0.70	0.88

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml)、2-溴丁酯 (Methyl SUR, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

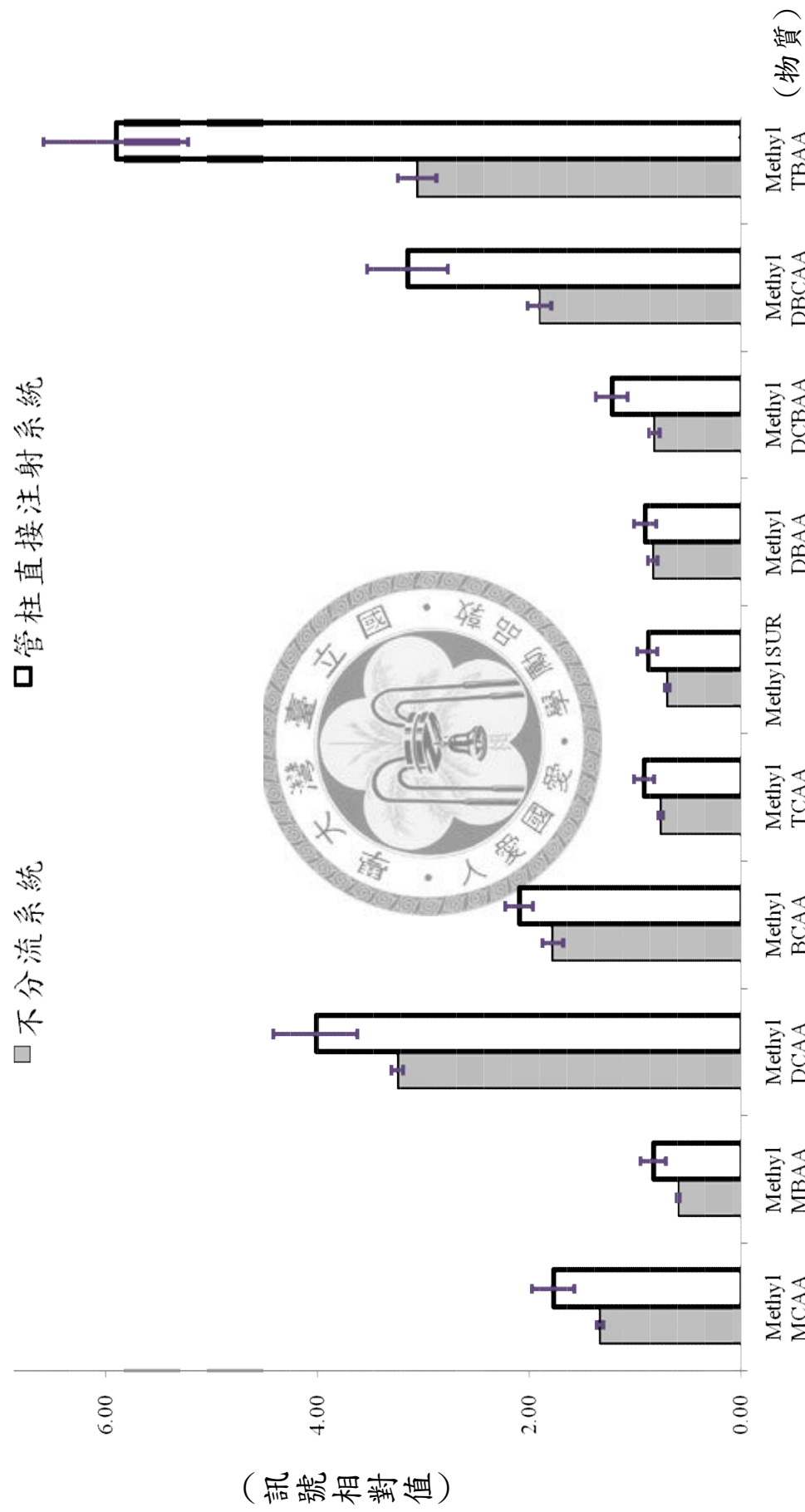


圖 4. 33 含鹵乙酸甲酯於不同注射系統反應訊號相對值

表 4. 32 以無母數 Wilcoxon Ranks test 進行含溴三鹵乙酸甲酯的反應訊號相對值於不同注射系統之統計分析，顯示九種含鹵乙酸甲酯中的一氯乙酸甲酯、二氯乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯、三溴乙酸甲酯及二溴一氯乙酸甲酯有統計上差異 ($p=0.028<0.05$)，意指這五種物質會受不同注射系統的分析而影響其分析結果。又以管柱直接注射系統所得分析結果優於不分流系統。

表 4. 32 含鹵乙酸甲酯訊號相對值於不同注射系統之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.028*	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.345
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.345	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.028*
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.028*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.345
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.345	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.028*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.028*	2-溴丁酯 (Methyl SUR)	0.345

註：以 Wilcoxon Ranks tes 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指不同注射系統的含鹵乙酸甲酯分析結果是有差異的。

4.7.2 經前處理含鹵乙酸標準品分析比較

表 4.33 及圖 4.34 為兩種注射系統下的含鹵乙酸經前處理轉變成酯類的反應訊號相對值，於不分流系統與管柱直接注射系統，一氯乙酸甲酯訊號相對值為 0.35 與 0.63、一溴乙酸甲酯為 0.17 與 0.42、二氯乙酸甲酯 1.28 與 3.22；二溴乙酸甲酯為 0.35、0.72、一溴一氯乙酸甲酯 0.74、1.62；三氯乙酸甲酯為 0.37、0.77；三溴乙酸甲酯為 1.56 與 3.32、二氯一溴乙酸甲酯為 0.47 與 0.89、二溴一氯乙酸甲酯為 1.10 與 2.42 及擬似標準品為 0.14 與 0.20。綜合以上結果顯示含鹵乙酸甲酯於管柱直接注射系統有較高的訊號相對值。



表 4.33 含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統反應訊號相對值

分析物質	注射模式	
	不分流模式	管柱直接注射系統
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.35	0.63
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.17	0.42
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	1.28	3.22
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.35	0.72
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.74	1.62
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.37	0.77
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	1.56	3.32
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.47	0.89
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	1.10	2.42
2-溴丁酯 (Methyl SUR)	0.14	0.20

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml)，與 2-溴丁酸 (SUR, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸經衍生轉成酯類：一氯乙酸 (MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸 (MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸 (DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸 (BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸 (TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸 (DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸 (DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸 (DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸 (TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。

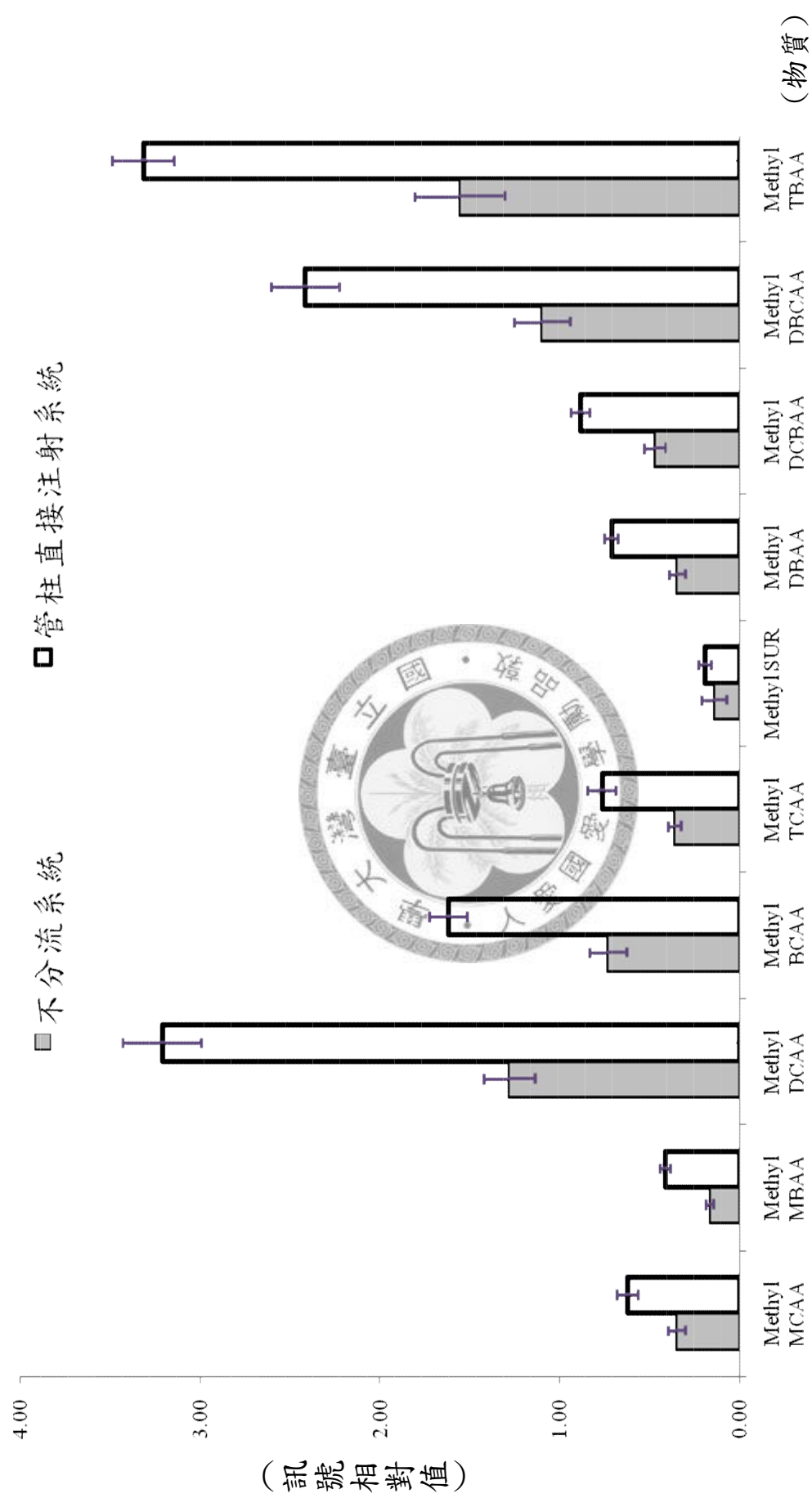


圖 4.34 含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統反應訊號相對值

表 4. 34 以無母數 Wilcoxon Ranks test 作為含鹵乙酸甲酯反應訊號相對值於不同注射系統的進行檢定，顯示九種含鹵乙酸中，除了二氯乙酸甲酯 ($p=0.028$)、二溴一氯乙酸甲酯 ($p=0.046$) 及三溴乙酸甲酯為 ($p=.028$) 達統計上的顯著差異外，指出這三種物質會受注射系統的不同而影響其分析結果。其它含鹵乙酸甲酯的訊號相對值於不同注射系統皆無統計差異 ($p>0.05$)，所以不受系統的不同而影響分析結果。

表 4. 34 含鹵乙酸經前處理轉變為酯類於不同注射系統之統計值

分析物質	p 值	分析物質	p 值
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	0.753	三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.345
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.345	三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	0.028*
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	0.028*	二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	0.345
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.345	二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	0.046*
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	0.345	2-溴丁酸甲酯 (Methyl SUR)	0.345

註：以 Wilcoxon Ranks test 作為統計檢定，*為統計值 <0.05 ，有統計顯著意義，意指不同注射系統的含鹵乙酸甲酯分析結果是有差異的。

4.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同含水量

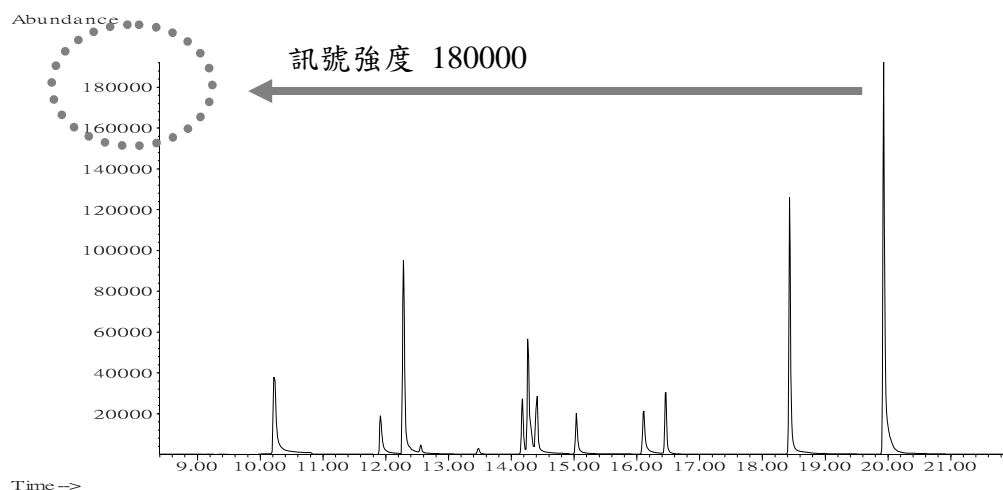
表 4.35 與圖 4.35-圖 4.40 為含鹵乙酸甲酯標準品內不同含水量下之反應訊號相對值與其層析圖譜。當標準品內含水量從 0% 增加到 5%，一氯乙酸甲酯的相對訊號值為 1.37-1.18、一溴乙酸甲酯為 0.65-0.52、二氯乙酸甲酯為 3.12-0.91、二溴乙酸甲酯為 0.87-0.63、一溴一氯乙酸甲酯為 2.04-1.55、三氯乙酸甲酯為 0.77-0.82、三溴乙酸甲酯為 4.60-2.20、二氯一溴乙酸甲酯為 1.02-0.60、二溴一氯乙酸甲酯為 2.57-1.65 與疑似標準品為 0.41-0.25。隨著含鹵乙酸甲酯標準品內的含水量增加，含鹵乙酸甲酯訊號反應強度下降。



表 4.35 不同含水量之含鹵乙酸甲酯反應訊號相對值

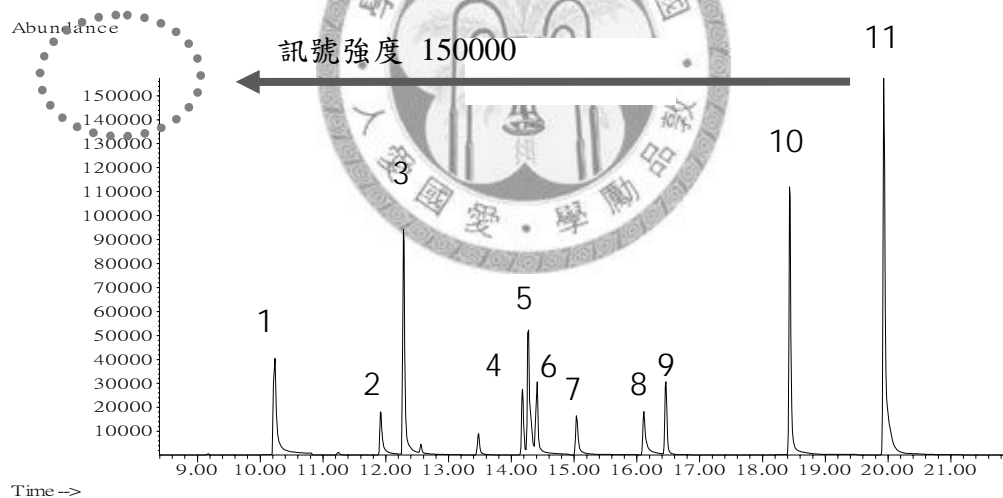
分析物質	含水量					
	0%	0.1%	0.5%	1%	2%	5%
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)	1.37	1.32	1.35	1.33	1.28	1.18
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	0.65	0.63	0.61	0.6	0.57	0.52
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	3.12	3.08	3.19	3.19	3.07	0.91
二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	0.87	0.81	0.79	0.76	0.71	0.63
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	2.04	2.05	2.14	2.13	2.03	1.55
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)	0.77	0.76	0.77	0.77	0.74	0.82
三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	4.60	4.26	3.55	3.18	2.97	2.20
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)	1.02	0.99	0.94	0.90	0.85	0.60
二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	2.57	2.47	2.30	2.18	2.05	1.65
2-溴丁酯 (Methyl SUR)	0.41	0.38	0.35	0.32	0.30	0.25

註：注射 1 μ l 內含 1, 2, 3-三氯丙烷 (IS, 1 μ g/ml)、2-溴丁酯 (Methyl SUR, 1 μ g/ml) 及含鹵乙酸甲酯：一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA, 6 μ g/ml)、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA, 4 μ g/ml)、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA, 6 μ g/ml)、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA, 4 μ g/ml)、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA, 2 μ g/ml)、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA, 2 μ g/ml)、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA, 4 μ g/ml)、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA, 10 μ g/ml) 與三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA, 20 μ g/ml)，使用的含鹵乙酸甲酯標準品其九種含鹵乙酸甲酯的原始配置濃度不一樣，因此分析的結果只比較同一物質。



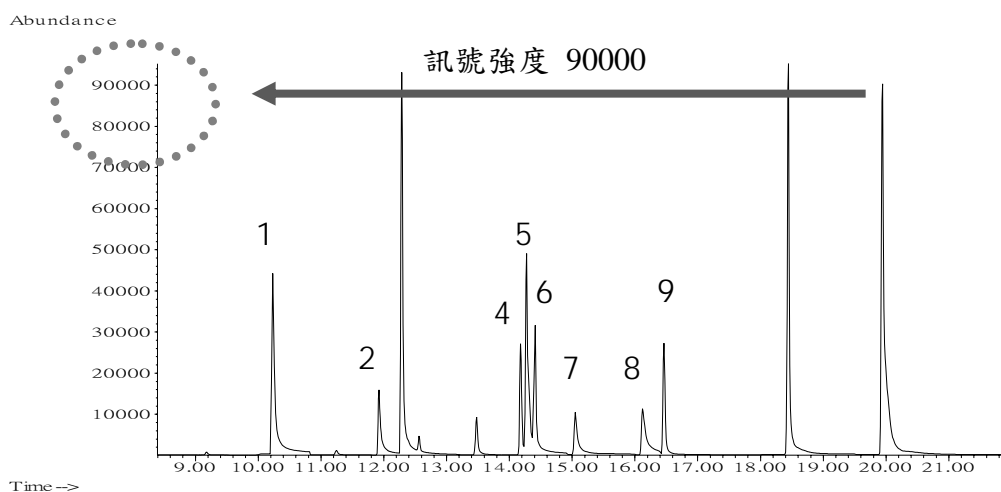
註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.35 含 0% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜



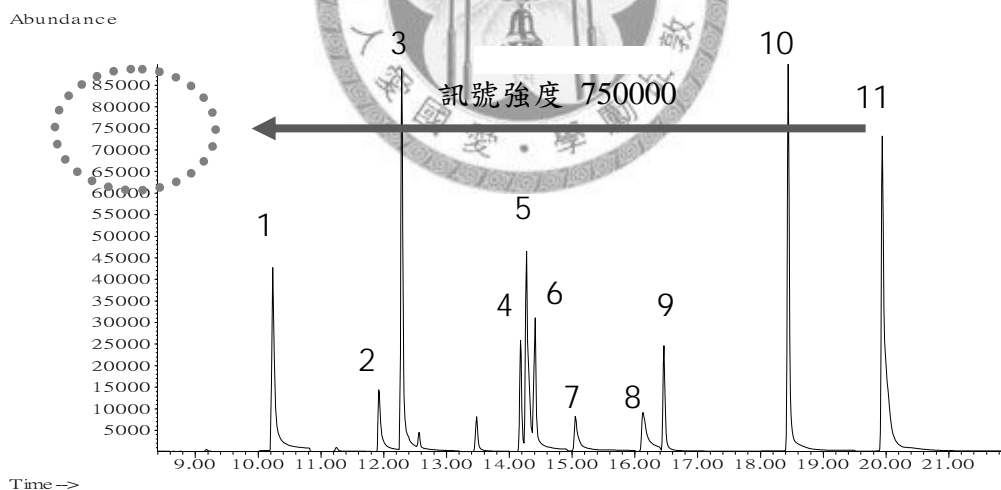
註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.36 含 0.1% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜



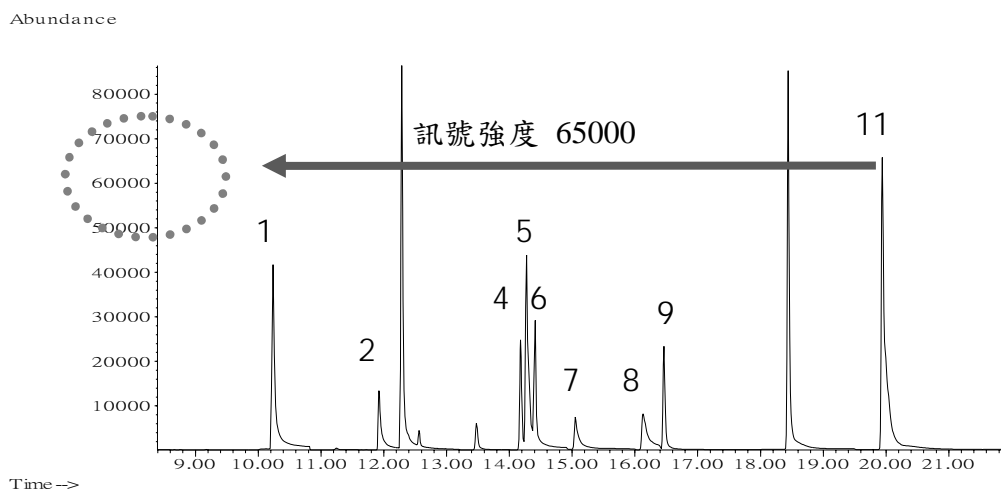
註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.37 含 0.5% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜



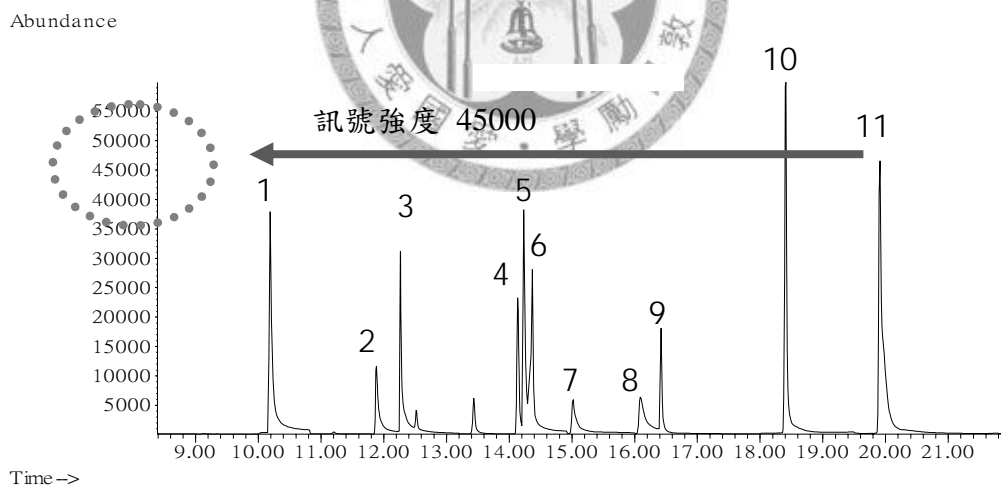
註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.38 含 1% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜



註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.39 含 2% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜



註：1、一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)，2、一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)，3、二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)，4、1, 2, 3-三氯甲烷 (IS)，5、一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)，6、三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)，7、2-溴丁酯 (Methyl SUR)，8、二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)，9、二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)，10、二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)，11、三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)

圖 4.40 含 5% 水量之含鹵乙酸甲酯層析圖譜

圖 4.41 與圖 4.42 分別為使用不分流系統與管柱直接注射系統分析含鹵乙酸所得層析圖譜，主要差異為使用不分流系統所得圖譜可明顯發現含溴三鹵甲烷的訊號反應，而含溴三鹵甲烷訊號反應的出現於管柱直接注射系統則不明顯。

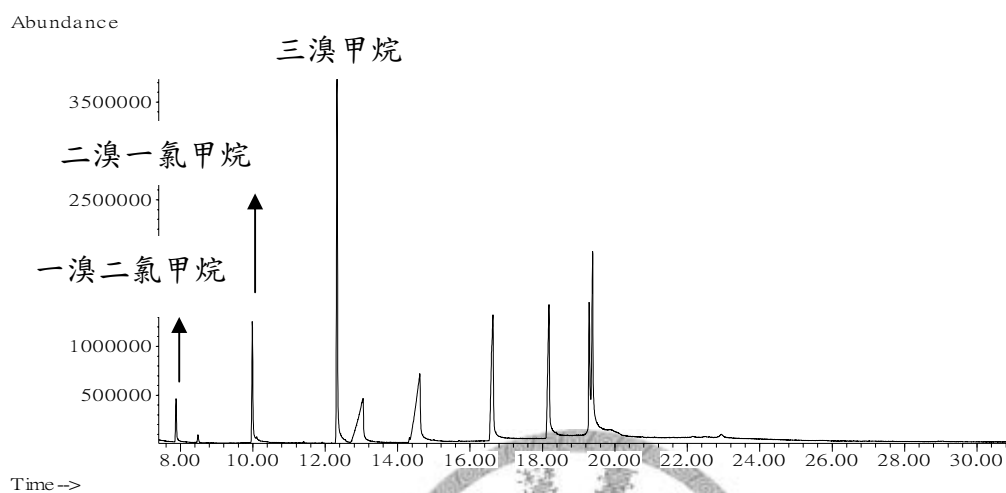


圖 4.41 於不分流系統直接分析含鹵乙酸標準品之圖譜

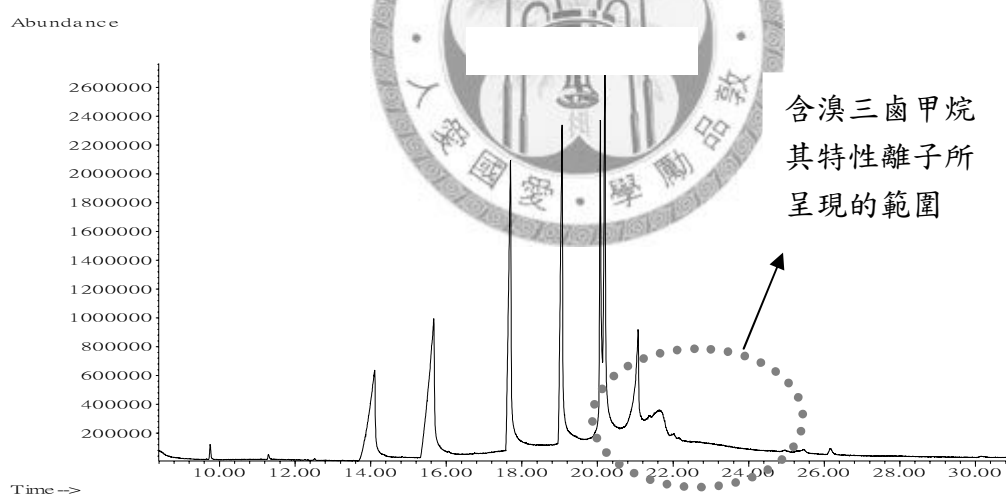


圖 4.42 於管柱直接注射系統直接分析含鹵乙酸標準品之圖譜

圖 4.43-圖 4.53 為使用管柱直接注射系統不同注射口溫度下分析含溴三鹵乙酸熱裂解轉變為含溴三鹵甲烷之層析圖譜。注射口溫度 40℃，三溴甲烷訊號強度為 1000；注射口溫度 60℃，三溴甲烷訊號強度 3000；注射口溫度 80℃，三溴甲烷訊號強度 7000；注射口溫度 100℃，三溴甲烷訊號強度 16000；注射口溫度 120℃，三溴甲烷訊號強度 45000；注射口溫度 140℃，三溴甲烷訊號強度 130000；注射口溫度 160℃，三溴甲烷訊號強度 220000；注射口溫度 180℃，三溴甲烷訊號強度 280000；注射口溫度 200℃，三溴甲烷訊號強度 360000；注射口溫度 220℃，三溴甲烷訊號強度 450000；注射口溫度 240℃；三溴甲烷訊號強度 450000。

含溴三鹵乙酸於注射口高溫裂解變成含溴三鹵甲烷隨溫度的上升裂解情況更大。另外，即使注射口溫度 40℃，含溴三鹵乙酸即裂解成含溴三鹵甲烷的情況出現。



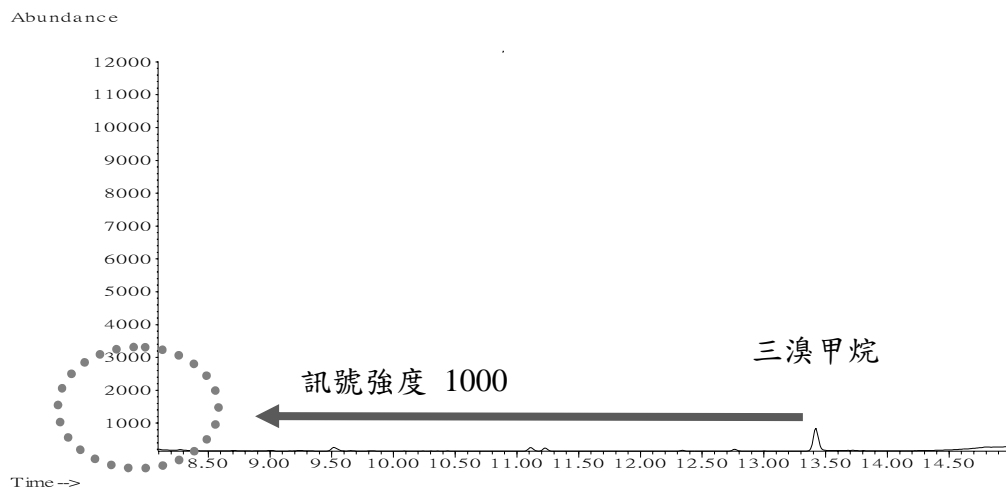


圖 4.43 管柱直接注設系統注射口溫度 40°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

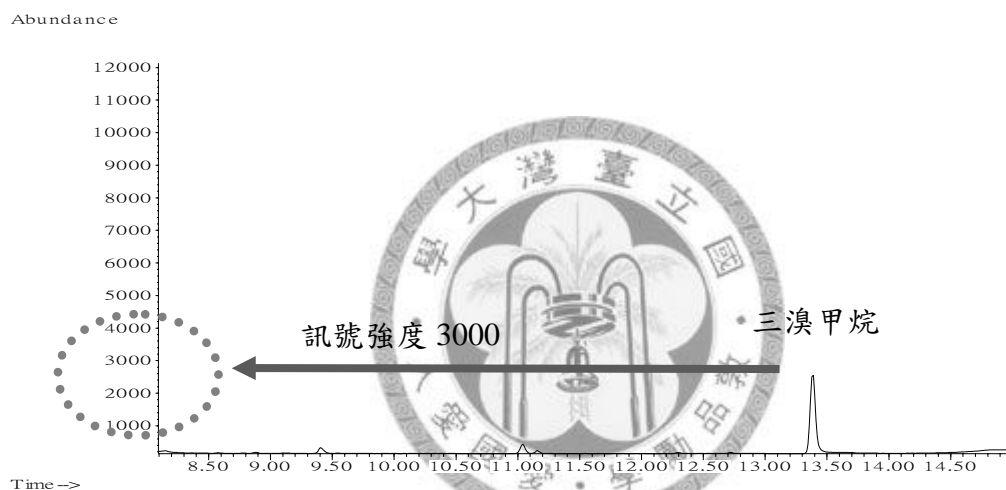


圖 4.44 管柱直接注設系統注射口溫度 60°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

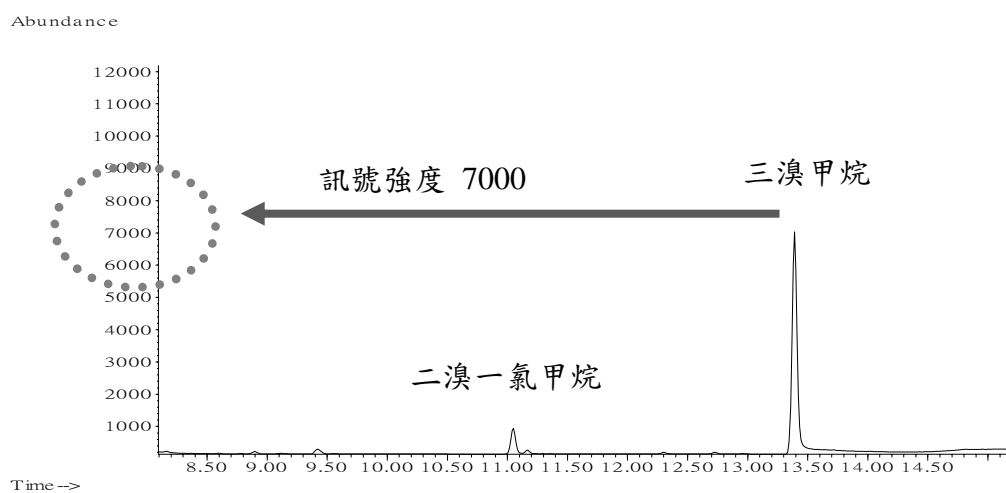


圖 4.45 管柱直接注設系統注射口溫度 80°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

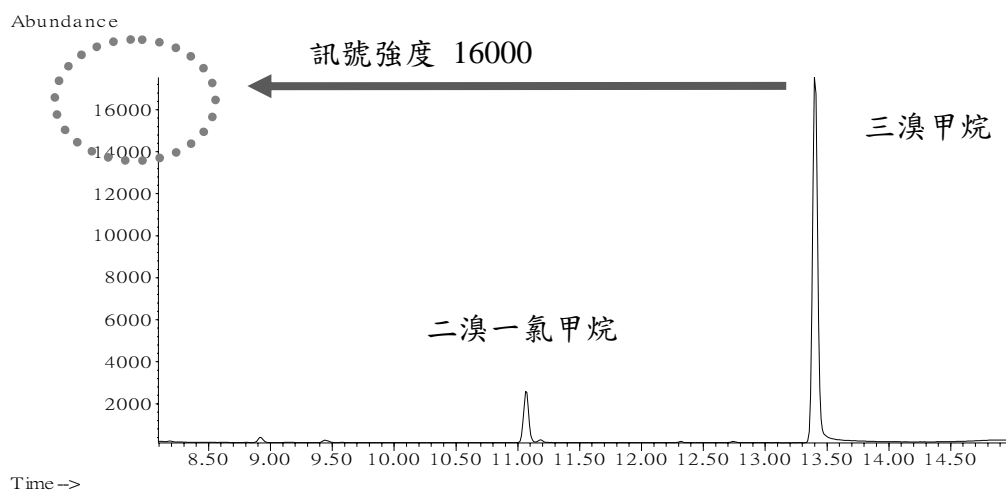


圖 4.46 管柱直接注設系統注射口溫度 100°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

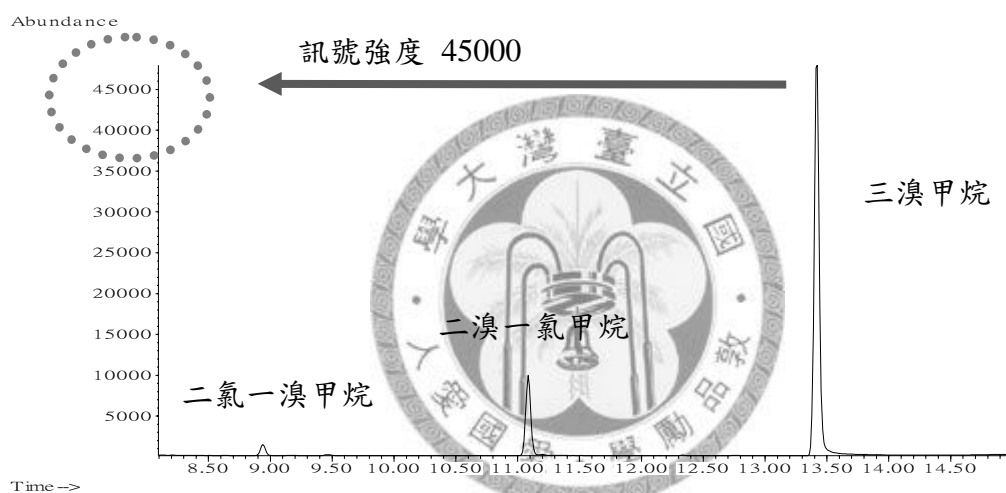


圖 4.47 管柱直接注設系統注射口溫度 120°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

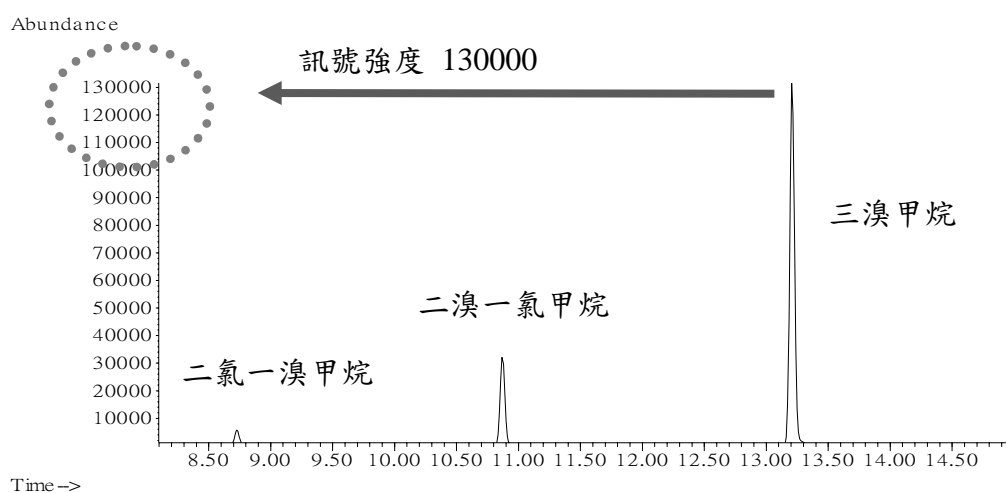


圖 4.48 管柱直接注設系統注射口溫度 140°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

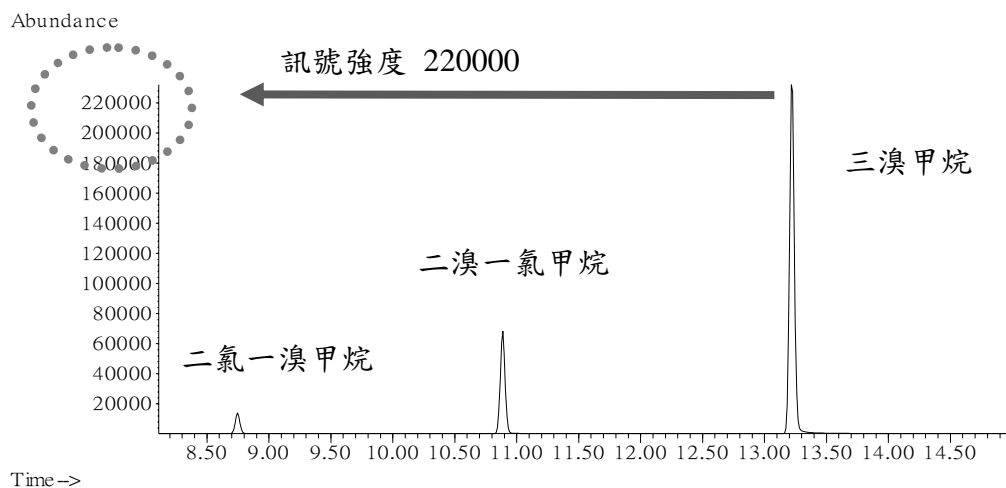


圖 4.49 管柱直接注設系統注射口溫度 160°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

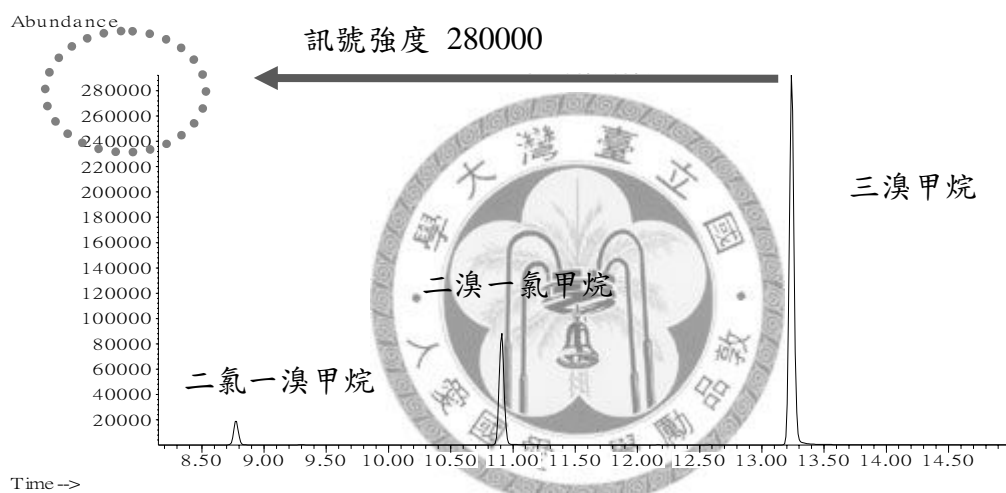


圖 4.50 管柱直接注設系統注射口溫度 180°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

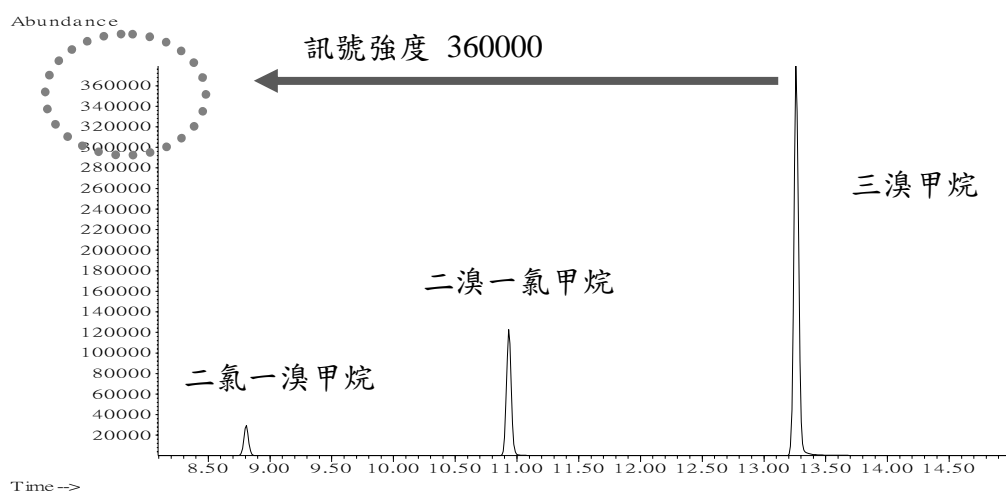


圖 4.51 管柱直接注設系統注射口溫度 200°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

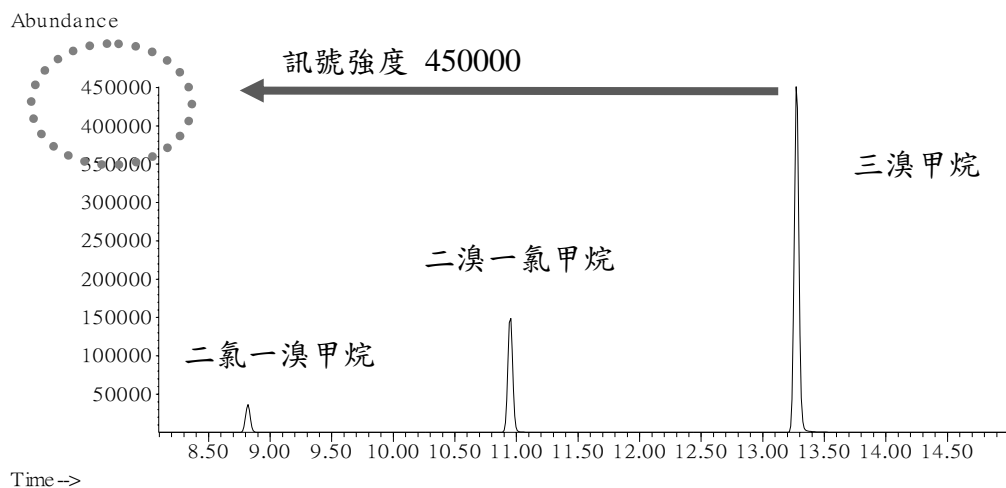


圖 4.52 管柱直接注設系統注射口溫度 220°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

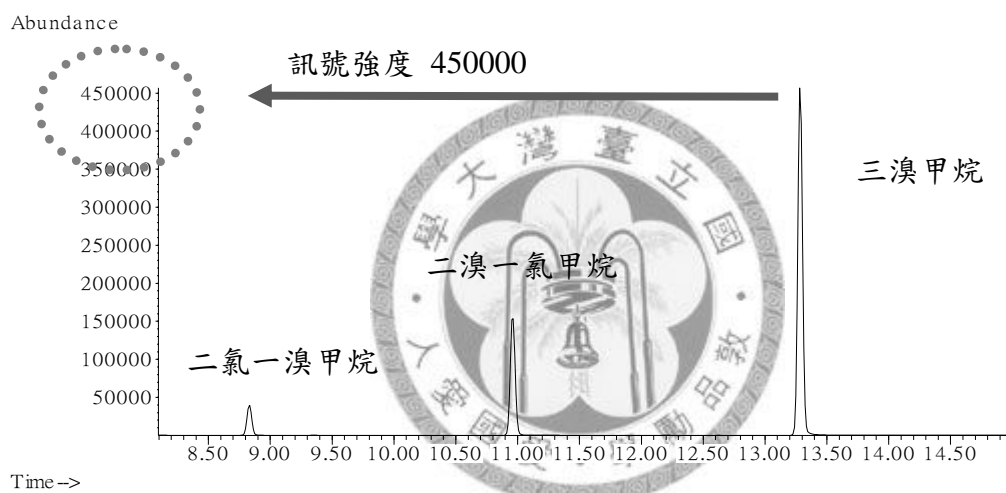


圖 4.53 管柱直接注設系統注射口溫度 240°C 分析含溴三鹵乙酸之圖譜

4.9 實驗-水中三鹵甲烷吹除時間

4.9.1 吹除水中含溴三鹵甲烷

圖 4. 54-圖 4. 58 為水中三鹵甲烷經氮氣吹除不同時間 0 分、5 分、10 分、15 分與 20 分之層析圖譜。水中濃度 50 $\mu\text{g/L}$ 的三鹵甲烷經氮氣 5 分鐘的吹除，二氯一溴甲烷已消失，二溴一氯甲烷與三溴甲烷反應訊號降低程度已小於內標品訊號值。經 10 分鐘的吹除，只剩三溴甲烷有微小的波峰，二氯一溴甲烷與二溴一氯甲烷已無訊號反應。經 15 分鐘以上的氮氣吹除，三種物質已消失。

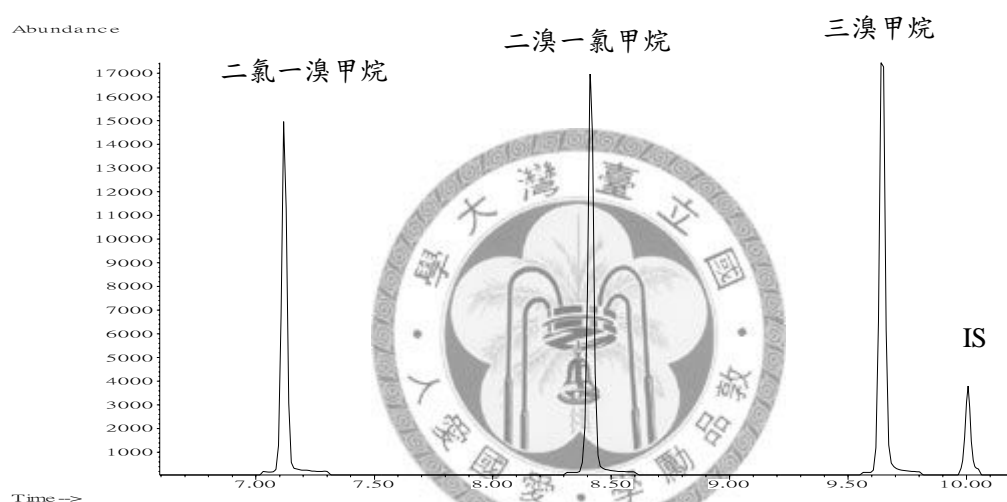


圖 4. 54 不經吹除之三鹵甲烷層析圖譜

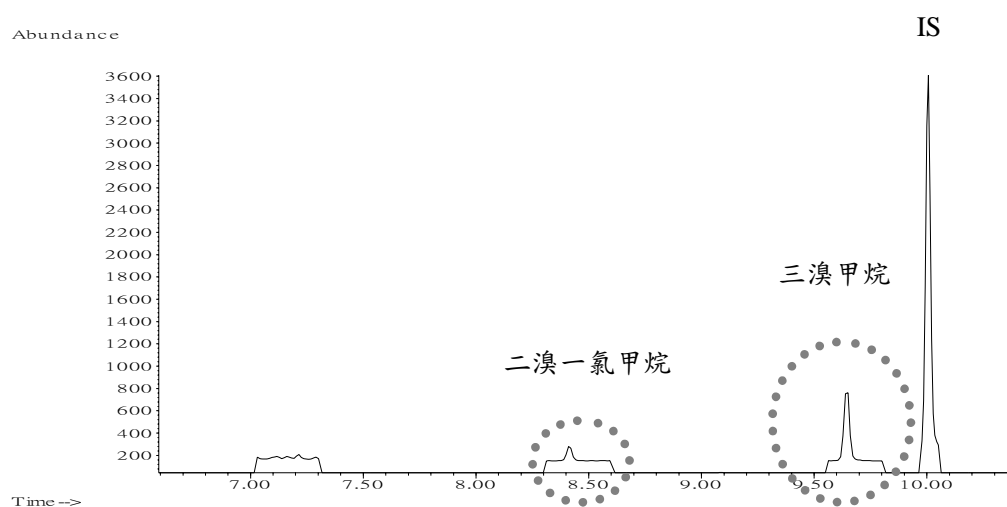


圖 4. 55 吹除 5 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜

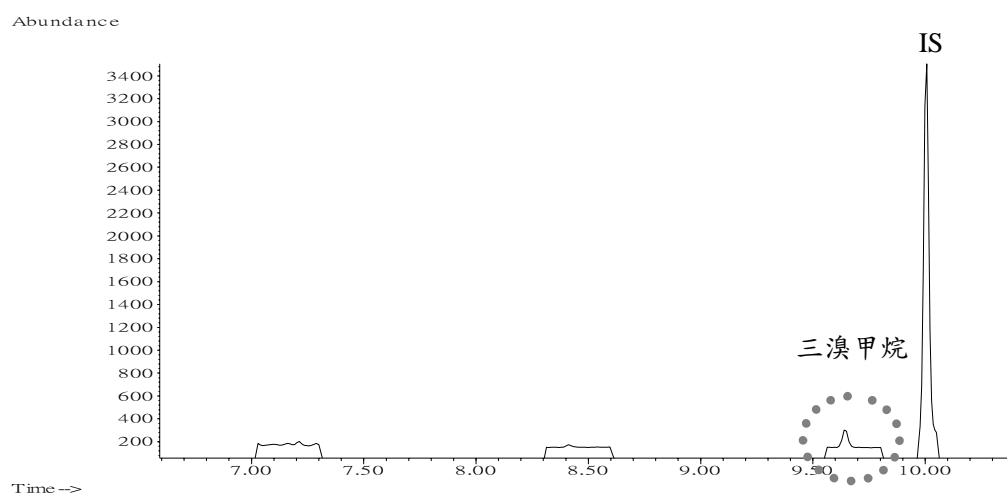


圖 4.56 吹除 10 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜



圖 4.57 吹除 15 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜

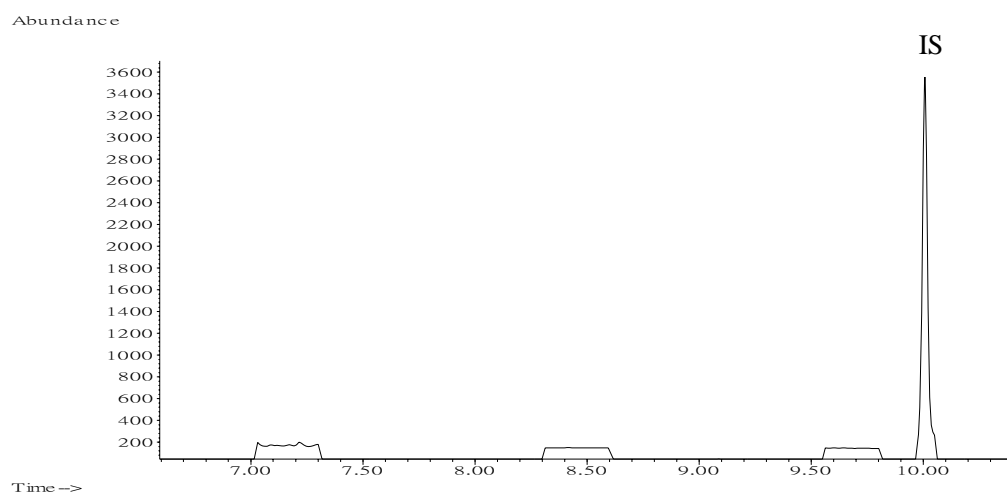


圖 4.58 吹除 20 分鐘之三鹵甲烷層析圖譜

4.9.2 水中含溴三鹵乙酸吹除測試

圖 4.59 與圖 4.60 為添加兩種不同水中濃度 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 與 $0.6\text{ }\mu\text{g/L}$ 的含溴三鹵乙酸，通過高溫注射口轉變成含溴三鹵甲烷之層析圖。兩種濃度的含溴三鹵乙酸樣本經 10 分鐘氮氣吹除與不經吹除的過程，皆呈現出含溴三鹵甲烷的訊號圖譜，不因加入氮氣吹除步驟而嚴重流失。



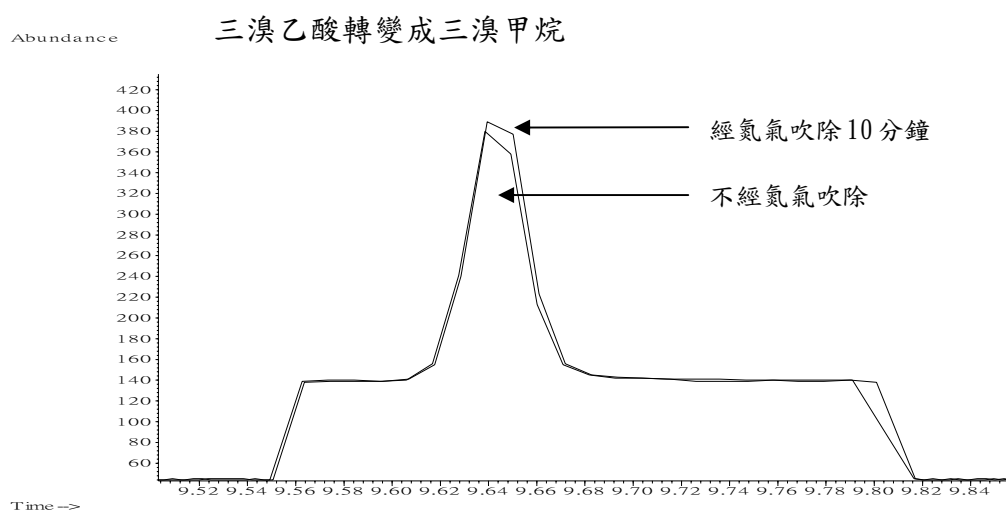
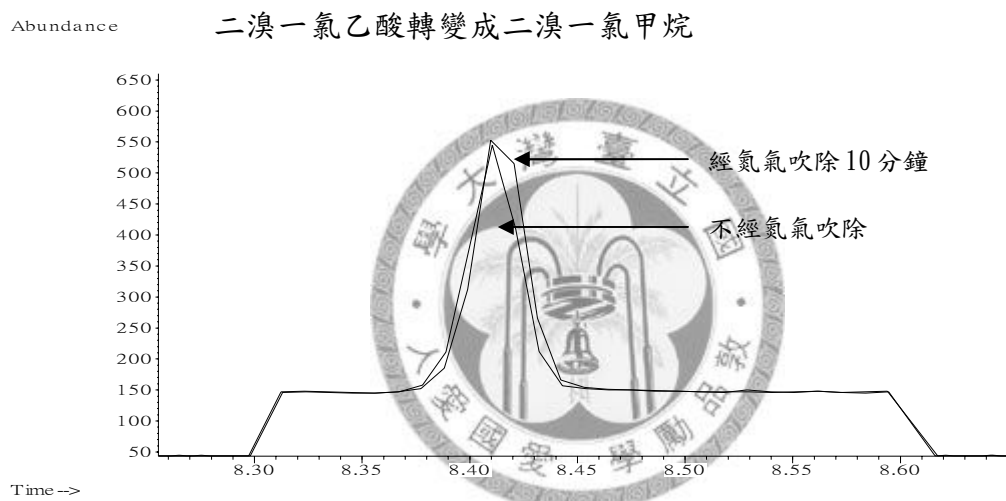
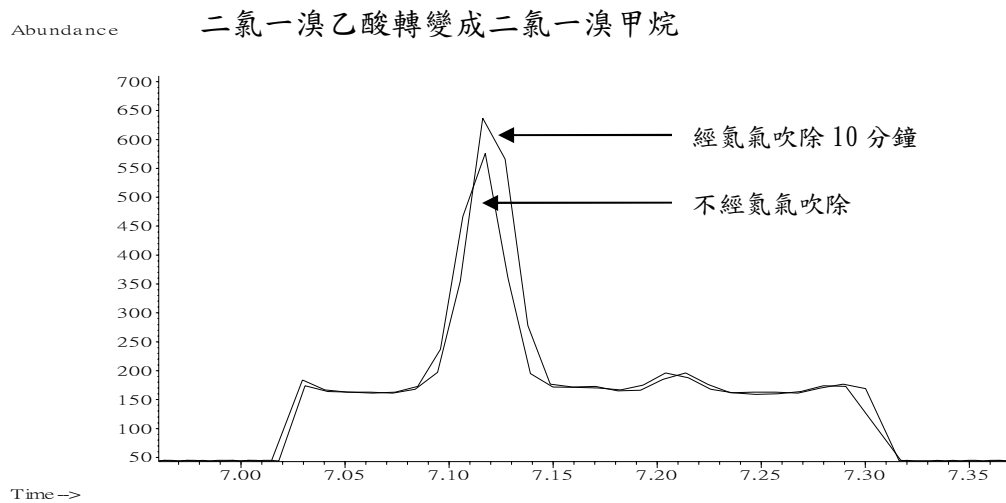


圖 4. 59 濃度 0.6 $\mu\text{g/L}$ 含溴三鹵乙酸不經衍生過程直接分析裂解產物含溴三鹵甲烷經氮氣吹除與否之比較圖

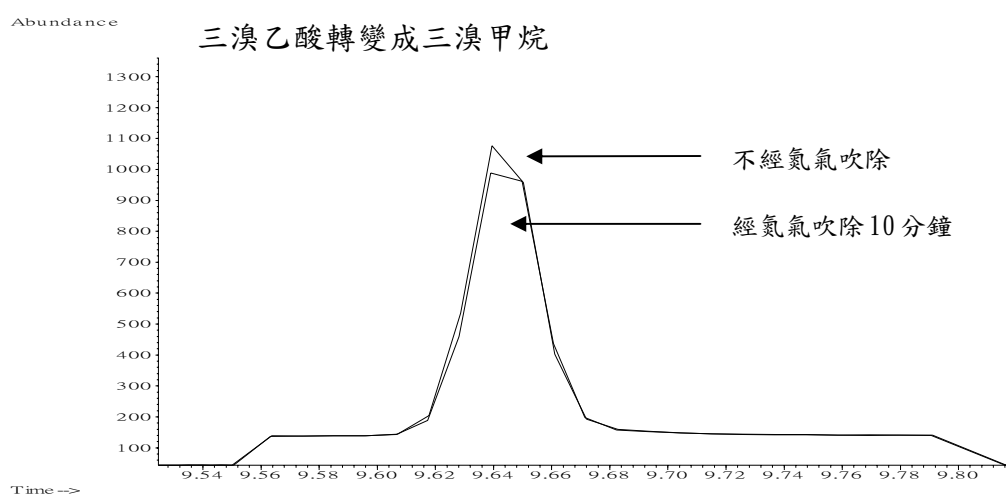
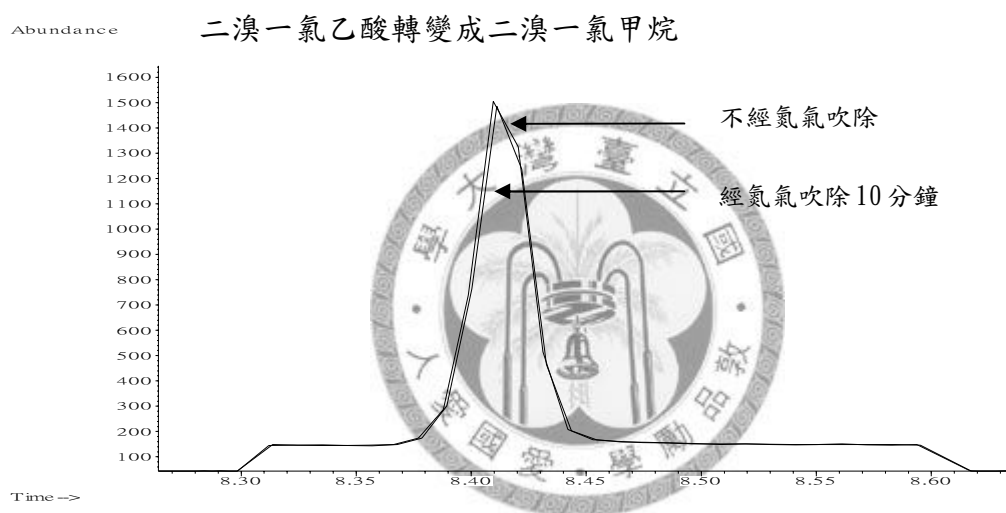
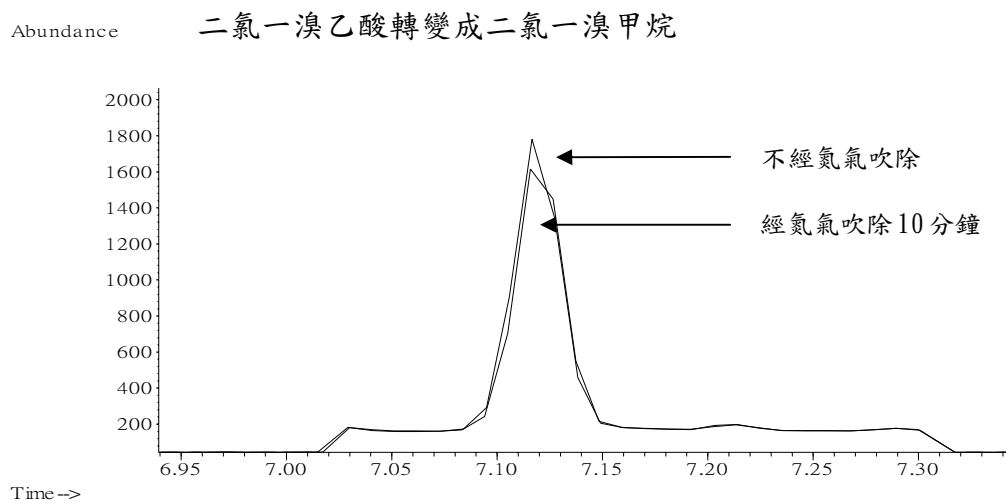


圖 4.60 濃度 5 $\mu\text{g/L}$ 含溴三鹵乙酸不經衍生過程直接分析裂解產物含溴三鹵甲烷
經氮氣吹除與否之比較圖

4.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限

表 4. 36、表 4. 37、表 4. 38 分別為兩種注射系統含鹵乙酸之檢量線、添加回收率與方法偵測極限。九種含鹵乙酸其 R^2 為 0.995 以上，九種含鹵乙酸於管柱直接注射系統之相對標準偏差最小為二氯乙酸 2.30%，最大為三氯乙酸 12.36%，不分流系統最小為一氯乙酸 1.36%，最大為三溴乙酸 19.44%。而九種含鹵乙酸平均回收率範圍於管柱直接注射系統為 92.67-115.62%，不分流系統為 100.07-128.8%。九種含鹵乙酸添加於水中濃度範圍為 0.2- 30 $\mu\text{g/L}$ ，九種含鹵乙酸的方法偵測極限於管柱直接注射系統與不分流系統分別為一氯乙酸 0.67 $\mu\text{g/L}$ 與 0.59 $\mu\text{g/L}$ 、一溴乙酸 0.23 $\mu\text{g/L}$ 與 0.42 $\mu\text{g/L}$ 、二氯乙酸 0.30 $\mu\text{g/L}$ 與 0.35 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙酸 0.52 $\mu\text{g/L}$ 與 0.64 $\mu\text{g/L}$ 、一溴一氯乙酸 0.12 $\mu\text{g/L}$ 與 0.21 $\mu\text{g/L}$ 、二氯一溴乙酸 0.20 $\mu\text{g/L}$ 與 0.34 $\mu\text{g/L}$ 、二溴一氯乙酸 0.86 $\mu\text{g/L}$ 與 0.47 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙酸 0.15 $\mu\text{g/L}$ 與 0.20 $\mu\text{g/L}$ 以及三溴乙酸 6.70 $\mu\text{g/L}$ 與 5.90 $\mu\text{g/L}$ ，三溴乙酸於兩種系統下的方法方法偵測極限皆為最高。



表 4. 36 不同注射系統九種含鹵乙酸之檢量線範圍

分析物質	水中濃度範圍 (µg/L)	管柱直接注射系統		管柱直接注射系統	
		檢量線	R ²	檢量線	R ²
一氯乙酸 (MCAA)	1.5-60	$y = 371.8x - 1.382$	0.995	$y = 337.6x + 0.521$	0.995
一溴乙酸 (MBAA)	1-40	$y = 376.8x + 0.300$	0.999	$y = 422.5x + 0.177$	0.995
二氯乙酸 (DCAA)	1.5-60	$y = 84.19x - 0.599$	0.995	$y = 83.9x + 0.511$	0.995
二溴乙酸 (DBAA)	1-60	$y = 187.0x = 0.791$	0.998	$y = 166.6x - 0.787$	0.999
一溴一氯乙酸 (BCAA)	1-40	$y = 114.2x - 0.549$	0.997	$y = 108.9x - 0.015$	0.995
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	4-120	$y = 292.3x - 1.177$	0.996	$y = 217.5x - 2.983$	0.998
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	10-300	$y = 355.6x + 5.597$	0.996	$y = 251.6x + 4.572$	0.997
三氯乙酸 (TCAA)	0.5-100	$y = 160.7x - 1.169$	0.995	$y = 156.2x - 0.954$	0.999
三溴乙酸 (TBAA)	100-2000	$y = 851.4x - 11.08$	0.996	$y = 712.7x - 27.61$	0.996

註：x 為含鹵乙酸與內標訊號比值，y 為含鹵乙酸水中濃度 (µg/L)

表 4. 37 不同注射系統含鹵乙酸之回收率

分析物質	添加於水中濃度 (µg/L)	管柱直接注射系統		管柱直接注射系統		不分流系統	
		相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)
一氯乙酸 (MCAA)	6	2.95	105.98	1.36	100.41		
一溴乙酸 (MBAA)	40	4.44	97.67	3.21	108.31		
二氯乙酸 (DCAA)	60	2.30	102.35	2.21	102.15		
二溴乙酸 (DBAA)	20	9.95	110.26	9.01	128.80		
一溴一氯乙酸 (BCAA)	40	4.09	92.79	5.39	107.13		
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	40	8.01	115.62	4.26	112.91		
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	100	6.14	102.89	7.64	107.58		
三氯乙酸 (TCAA)	20	12.36	111.63	3.57	121.23		
三溴乙酸 (TBAA)	200	11.29	108.76	19.44	100.07		

表 4.38 不同注射系統含鹵乙酸之方法偵測極限

分析物質	添加於水中濃度 (µg/L)	管柱直接注射系統		不分流系統	
		偵測極限 (µg/L)	偵測極限 (µg/L)	偵測極限 (µg/L)	偵測極限 (µg/L)
一氯乙酸 (MCAA)	0.5	0.67	0.67	0.59	0.59
一溴乙酸 (MBAA)	0.5	0.23	0.23	0.42	0.42
二氯乙酸 (DCAA)	0.5	0.30	0.30	0.35	0.35
二溴乙酸 (DBAA)	0.5	0.52	0.52	0.64	0.64
一溴一氯乙酸 (BCAA)	0.5	0.12	0.12	0.21	0.21
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	0.5	0.20	0.20	0.34	0.34
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	0.5	0.86	0.86	0.47	0.47
三氯乙酸 (TCAA)	0.5	0.15	0.15	0.20	0.20
三溴乙酸 (TBAA)	0.5	6.70	6.70	5.90	5.90



4.11 實驗-以不分流系統分析含溴三鹵乙酸之檢量線與方法偵測極限

以不分流系統直接分析水中含溴三鹵乙酸所測得的檢量線 (表 4. 39)、添加回收率 (表 4. 40) 與方法偵測極限 (表 4. 41)。三種含溴三鹵乙酸之 R^2 大於 0.995 以上，相對標準偏差分別為二氯一溴乙酸 12.56%、二溴一氯乙酸 17.62%、三溴乙酸 6.18%，平均回收率則為二氯一溴乙酸 80.92%、二溴一氯乙酸 79.06%、三溴乙酸 98.16%，添加於水中濃度 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，二氯一溴乙酸的方法偵測極限為 0.24 $\mu\text{g/L}$ 、二溴一氯乙酸為 0.11 $\mu\text{g/L}$ 、三溴乙酸為 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

表 4. 39 直接分析含溴三鹵乙酸之檢量線範圍

分析物質	水中濃度範圍 ($\mu\text{g/L}$)	檢量線	R^2
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	0.2-50	$y=177.8x+0.297$	0.996
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	0.2-50	$y=82.39x-0.672$	0.998
三溴乙酸 (TBAA)	0.2-50	$y=121.7x-1.480$	0.998

註：x 為含鹵乙酸與內標訊號比值，y 為含鹵乙酸水中濃度 ($\mu\text{g/L}$)

表 4. 40 直接分析含溴三鹵乙酸之添加回收率

分析物質	添加於水中濃度 ($\mu\text{g/L}$)	相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	3	12.56	80.92
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	3	17.62	79.06
三溴乙酸 (TBAA)	3	6.18	98.16

表 4. 41 直接分析含溴三鹵乙酸之方法偵測極限

分析物	添加於水中濃度 ($\mu\text{g/L}$)	偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	0.1	0.24
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	0.1	0.11
三溴乙酸 (TBAA)	0.1	0.15

第五章 討論

5.1 實驗-不同注射口溫度分析含溴三鹵乙酸甲酯

隨著注射口溫度的增加，含溴三鹵乙酸甲酯的訊號強度降低，其裂解物訊號強度則上升。汽化管無添加玻璃棉的組別其含溴三鹵乙酸甲酯訊號改變程度較小，只有添加玻璃棉的組別其訊號強度才隨注射口溫度的不同而明顯改變，其裂解物訊號強度的改變程度也有同樣趨勢，原因可能是玻璃棉表面有活化介質，也增加樣本與高溫表面接觸的機會，加強含溴三鹵乙酸甲酯遇熱裂解。此外，隨著分析次數越多，時間越久，汽化管的表面與玻璃棉可能越來越髒，增加表面活化介質，含溴三鹵乙酸甲酯裂解的可能性增加。部分含溴三鹵乙酸甲酯在最低溫 160°C 的訊號比值，不大於其它溫度的訊號比值，可能原因為樣本是否能完全進入管柱內分析。由於注射口 160°C 非含鹵乙酸甲酯完全汽化的溫度，而攜帶氣體載入部分樣本的型態呈現為液態，使得樣本是否完全進入管柱內的不確定性增加。另外，酸類標準品經前處理轉變成酯類所呈現的訊號反應小於酯類標準品，相對變異的程度則大於酯類標準品。原因可能是含溴三鹵乙酸標準品的衍生效率不佳，使得配置相同濃度的含溴三鹵乙酸，其訊號反應低於酯類標準品，而經前處理的酸類標準品其萃取液內含的干擾物質較酯類標準品複雜，也會影響分析結果。

一般而言，研究為了增加樣本汽化效率與降低粉塵、雜質所造成干擾，汽化管通常會填充玻璃棉。另一方面，由於含鹵乙酸甲酯最高沸點位於 200°C 左右，為了確保九種含鹵乙酸甲酯能完全汽化進入層析管柱以避免流失，研究人員習慣將注射口溫度設定 200°C 以上，如 method 552.3 設定注射口溫度為 210°C。兩種條件的存在下，使含溴三鹵乙酸甲酯裂解程度增加，所對應的訊號反應因此降低。過去江氏與相關文獻 [17-19,28] 發現含溴三鹵乙酸因注射口高溫嚴重裂解，可能原因是相關研究於汽化管填充了玻璃棉。因此，本研究建議以不分流系統分析含鹵

乙酸時，汽化管不需填充玻璃棉且注射口溫度盡量不要太高。此外，含溴三鹵乙酸甲酯因注射口高溫而裂解對應的產物，當汽化管不填充玻璃棉，一個單位的含溴三鹵乙酸甲酯於不同注射口溫度約產生 0.5-1%單位的對應裂解物；汽化管填充玻璃棉，一個單位的三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度約產生 10-50%單位的對應裂解物，其它兩個含溴三鹵乙酸甲酯約產生 5-20%的裂解產物。因此實際分析可能有定量上的不確定性，而檢量線的功用可避免裂解物所造成定量上的不正確，只是研究一般製作的檢量線是九種含鹵乙酸一起製作，唯有九種含鹵乙酸同時出現，檢量線才可以校正含溴三鹵乙酸甲酯裂解物所造成定量上的不確定性，但實際環境並非九種含鹵乙酸都會同時出現，所以可能會造成對應的裂解物有定量上的問題，特別是對含溴鹵乙酸有高產量的地區。

5.2 實驗-管柱直接注射系統，比較注射針停留管柱內的時間

研究結果顯示注射針停留管柱內的時間越久，含鹵乙酸甲酯的訊號相對值較高。但統計結果顯示注射針停留管柱的時間長短對部分含鹵乙酸甲酯的訊號反應相對值影響並不大。將統計方法 Kruakal-Wallis test 檢定注射針不同停留時間有顯著差異的含鹵乙酸甲酯訊號相對值，以事後檢定 Games-Howell test 進行卻顯示無統計差異。主要原因在於不同統計方法所犯的型 1、型 2 錯誤有所差異，而這樣的結果則顯示注射針停留管柱時間的長短對含鹵乙酸甲酯訊號反應的影響並不大。從原始訊號值也可發現注射針停留的時間越久，含鹵乙酸原始訊號反應變異程度不大，對內標的原始值比較有影響性，其訊號反應值有下降的趨勢，使得含鹵乙酸的訊號相對值呈現上升的趨勢。

此外，注射針停留管柱不同時間，其它參數條件相同含鹵乙酸甲酯的層析圖譜。研究發現樣本注射累積次數越多，注射針停留於管柱內時間長短所影響的樣本訊號反應差異會變大。原因可能是注射次數越多，使得注射口墊片洞口變大造成進樣口的密合度變差。若注射針注射樣本後迅速收針，可能使部分樣本於注射

口流失，進入儀器分析的樣本量相對減少。因此使用管柱直接注射系統時，需注意注射口橡膠墊片的注射次數，也建議樣本注射後注射針能停留管柱內一小段時間，以減少大量樣本分析時，批次末段樣本的流失。

5.3 實驗-管柱直接注射系統，比較不同流速

研究結果顯示攜帶氣體流速越快，含鹵乙酸甲酯的訊號相對反應值越大。但從含鹵乙酸的原始訊號值可發現，當攜帶氣體流速變慢會使含鹵乙酸甲酯的原始值變大。可能原因為流速的減慢使質譜儀可偵測特定離子碎片的時間增加。雖然含鹵乙酸甲酯標準品與內標品的訊號反應相對值隨流速增加而上升，但從原始訊號值（於附錄）發現內標品訊號值降低的程度比待測物多，使得訊號相對值對比的程度變大。但內標準品訊號強度並非一般實驗的主要考量，相較下待測物質的訊號強度才是實驗的重點。因此本實驗建議管柱直接注射系統所使用的攜帶氣體流速以低流速主。



5.4 實驗-管柱直接注射系統，比較烘箱初始溫度

九種含鹵乙酸訊號相對值於烘箱不同溫度的趨勢圖所呈現的變化並不明顯。當烘箱初始溫度為實驗最高溫 50°C 或最低溫 30°C，對含鹵乙酸甲酯的訊號反應有些許的不同，如三溴乙酸甲酯的相對訊號反應隨初始烘箱溫度的升高而略為降低，部分含鹵乙酸相對訊號反應卻稍微增加。而統計檢定也只有顯示二溴乙酸甲酯、一溴一氯乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯於不同烘箱溫度下，其訊號相對值有統計差異。考量九種含鹵乙酸甲酯於初始烘箱溫度偏高或偏低使物質之間有不同的訊號反應趨勢，加上使用偏低的溫度還需考量周遭環境的溫度，如台灣夏天的環境溫度可能超過 30°C，如要維持烘箱內部 30°C 則不合理，因此本實驗維持烘箱起始溫度為 40°C，與江氏建議不分流模式的烘箱起始溫度一樣。

5.5 實驗-管柱直接注射系統，比較初始升溫程式

不同初始升溫程式所得九種含鹵乙酸甲酯的分離效果並無明顯不同，但初始升溫程式為 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 與實驗設定的其它升溫速度相比，九種含鹵乙酸之訊號相對反應最大，且有統計上顯著差異。因此本實驗使用的初始升溫程式為 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 與江氏所建議不分流模式的升溫程式相同。

5.6 實驗-含溴三鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

不分流系統與管柱直接注射系統對含溴三鹵乙酸甲酯的訊號相對反應值經統計檢定並無顯著差異。訊號相對反應也顯示，若將上述兩系統的參數設定於適當條件下，會大幅降低因注射系統的不同而影響含溴三鹵乙酸甲酯改變的程度。使用管柱直接注射系統分析含溴三鹵乙酸甲酯，其所得訊號反應比使用不分流系統高，而其裂解物的訊號反應較低。與不分流系統相比，管柱直接注射系統除了減少熱裂解發生的機會，也能確保分析樣本完全進入管柱進行分析。雖然不分流系統的使用也是確保樣本能完全進入系統分析，但受樣本汽化效率與分流開啟時間等因素的影響，使樣本完全進入分析的不確定性大於使用管柱直接注射系統。參數設定的不同（如流速）可能也促使管柱直接注射系統顯示的訊號反應較不分流系統佳。另外，造成兩種注射系統間訊號反應無顯著差異的原因也可能如 5.1 節所述，當不分流系統汽化管不填充玻璃棉時，已大幅降低含溴三鹵乙酸甲酯的裂解。

5.7 實驗-含鹵乙酸甲酯於兩種注射系統之比較

不分流系統與管柱直接注射系統分別分析一氯乙酸甲酯、二氯乙酸甲酯、二溴乙酸甲酯、三溴乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯，其訊號相對反應值於兩種系統間並有統計上顯著差異。經前處理過程的二氯乙酸甲酯、三溴乙酸甲酯與二溴一氯乙酸甲酯，於兩種系統間的訊號相對反應值也有統計上顯著差異。造成兩系統

間部分含鹵乙酸甲酯無顯著差異的原因可能如 5.1 節所述，由於不分流系統汽化管不填充玻璃棉即可降低含溴三鹵乙酸的降解，故兩系統間的差異不如預期般的明顯。另外，含鹵乙酸經前處理轉變含鹵乙酸甲酯的訊號相對反應值低於直接分析含鹵乙酸甲酯標準品，可能原因為經前處理的含鹵乙酸因衍生效率不佳，使的含鹵乙酸的相對訊號反應低於直接注射含鹵乙酸甲酯標準品。而前處理過程繁雜與其它前處理物質的干擾，使含鹵乙酸經前處理轉變成含鹵乙酸甲酯的變異程度較直接分析酯類標準品大。

5.8 實驗-管柱直接注射系統，比較不同的含水量

文獻 [18,19] 於不分流模式下已有驗證含微量水分的含鹵乙酸甲酯樣本，其訊號反應值低於不含水分的樣本，其中又以含溴三鹵乙酸甲酯的訊號反應差值最大，標準品內有含水份的圖譜其含溴三鹵甲烷則有出現訊號反應。若是使用管柱直接注射系統，其結果也顯示含鹵乙酸甲酯標準品內含水量越多，整體訊號反應隨之降低，尤其以含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應降低最多，與文獻所得結果一致。但圖譜上出現含溴三鹵甲烷的訊號反應並不明顯。

以管柱直接注射系統分析含鹵乙酸時，其圖譜前期並無含溴三鹵甲烷的波峰出現。將含溴三鹵甲烷以特定離子去搜尋發現其特定離子於圖譜中後期出現，但所呈現的結果非完整的峰型。由兩種注射系統所得圖譜可知，含溴三鹵乙酸通過不分流系統高溫注射口時，遇熱脫酸轉變為含溴三鹵甲烷，經由管柱的分離作用而呈現完整波峰。但管柱直接注射系統注射口設置的溫度為低溫，因此含溴三鹵乙酸通過注射口時，無法像不分流系統的注射口因高溫狀態而快速裂解脫酸轉變為含溴三鹵甲烷。當升溫程式進行時使烘箱溫度漸漸上升，含溴三鹵乙酸才漸漸裂解轉變成含溴三鹵甲烷，所以層析管柱對物質的分離效果被限制住，無法呈現完整的峰型。

進一步使用管柱直接注射系統，於不同注射口溫度分析含溴三鹵乙酸轉變為

含溴三鹵甲烷之圖譜。顯示即使注射口溫度設置於 40°C，含溴三鹵乙酸也會有部分裂解的現象。隨著注射口溫度的增加，含溴三鹵乙酸遇熱脫酸現象越來越強烈，但到達 220°C 已不再上升，顯示含溴三鹵乙酸於 220°C 已完全轉變為含溴三鹵甲烷。另外，整個實驗也說明含溴三鹵乙酸於衍生過程，其部分的含溴三鹵乙酸可能已轉變為含溴三鹵甲烷，使得衍生效率一直不佳。通常衍生過程所選擇的衍生溫度與時間越高越長，其效果越好，但需同時考慮溶劑的可達溫度，意即不超過溶劑沸點，例如萃取溶劑 MTBE 的沸點為 55°C 左右，所以 method 552.3 建議的衍生溫度為 50°C，只是對增加含溴三鹵乙酸的衍生效率而言，溫度越高並非越好，使得部分含溴三鹵乙酸於衍生過程部分轉變成含溴三鹵乙酸甲酯，也部分轉變成含溴三鹵甲烷。

5.9 實驗-水中三鹵甲烷吹除時間

水中濃度 50 µg/L 的含溴三鹵甲烷經氮氣吹除 10 分鐘後，在圖譜上已幾乎無訊號反應，但為了確保含溴三鹵甲烷完全消失，建議未來應用於環境水樣之含鹵乙酸分析時，當預估水中含溴三鹵甲烷的濃度為 50 µg/L 以下，需以氮氣吹除水樣至少 15 分鐘。但由於特定地區之含溴三鹵甲烷的濃度較高，若預期水中含溴三鹵甲烷濃度高於 50 µg/L，可能需再延長樣本吹除時間。

此外，含鹵乙酸於水中呈現解離型態且為低揮發性物質 [10]，因此並不容易加入氮氣吹除的過程而逸散；並且本研究結果顯示，含溴三鹵乙酸經 10 分鐘氮氣吹除，圖譜中含溴三鹵甲烷的訊號反應與未經氮氣吹除者相較，並無明顯降低。顯示經由氮氣吹除的步驟應能消除水中既存的三鹵甲烷，又不至於影響含溴三鹵乙酸定量的分析。

5.10 實驗-兩種注射系統之檢量線與方法偵測極限

表 5.1 與表 5.2 為後續實驗當汽化管不填充玻璃棉以 method 552.3 搭配 ECD

的結果，並做為以下實驗的參考。此方法所得檢量線 R^2 為 0.99 以上，相對標準偏差 2.16-11.11%，添加回收率介於 95.13-109.38% 而偵測極限為 0.08-0.22 $\mu\text{g/L}$ 。

5.10.1 檢量線

表 5.3 為以氣相層析儀分析含鹵乙酸的文獻，其配置水中檢量線的濃度與方法偵測極限比較表。本實驗部分含鹵乙酸配置的檢量線最低濃度高於先前文獻如，method 552.3 所配置的濃度 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，因本研究使用的前處理方法濃縮倍數僅 10 倍，且選用的偵測器為 MS，並非標準方法建議的電子捕捉器，因此無法將含鹵乙酸濃度配置過低。配置檢量線的最高濃度除了參考法規值濃度，另因購買的混合標準品彼此間濃度的差異 (200-2000 $\mu\text{g/ml}$)，為了整體濃度配置的便利性，部分物質檢量線濃度因此偏高。其次由先前不分流系統下不同注射口溫度的比較結果得知，當汽化管不添加玻璃棉，不同注射口溫度造成的含溴三鹵乙酸甲酯訊號反應的差異已不甚明顯，而不同注射系統的比較也呈現出含溴三鹵乙酸甲酯訊號的差異不大，因此檢量線配置的目的為比較兩種注射系統相同濃度的含鹵乙酸，其添加回收率與方法偵測極限的穩定性。

5.10.2 添加回收率

由於本實驗所使用的含鹵乙酸標準品為九種不同濃度含鹵乙酸的混合物，如 5.10.1 節所述，為了整體含鹵乙酸濃度配置的便利性，因此添加回收率所選擇的濃度只考慮能涵括九種含鹵乙酸的檢量線範圍。臺灣環保署環境檢驗方法第 0930072069D 號 (NIEA-PA104) 指出，於實際環境樣本分析時，分析樣本添加回收率合理範圍為 $100\pm 30\%$ 。本研究使用管柱直接注射系統所得九種含鹵乙酸平均回收率範圍為 92.79-119.16%，使用不分流注射系統所得平均回收率為 99.64-128.8%，皆在品保、品管規定的範圍。

5.10.3 相對標準偏差

臺灣環保署環境檢驗方法第 0930087470 號 (NIEA-PA103) 指出，於實際環境樣本分析時，分析樣本合理的相對標準偏差為 $\leq 20\%$ 。本研究使用管柱直接注射系統所得之相對標準偏差範圍為 2.95-12.36%，而不分流注射系統則為 1.36-19.44%，皆在品保、品管規定的範圍。以管柱直接注射系統分析含鹵乙酸所得的相對標準偏差較不分流系統低。相同系統比較下，九種含鹵乙酸的含溴物種，其相對標準偏差大多比含氯物種高，與過去文獻所顯示的含溴物種穩定性低於含氯物種相符 [17,28]。

5.10.4 方法偵測極限

用於評估方法偵測極限的濃度與其它文獻相比，含溴三鹵乙酸添加濃度高於相關文獻使用濃度 [9,18,26]，其中又以三溴乙酸添加的濃度最大。主要原因為 method 522.3 使用的偵測器為電子捕捉偵測器。江氏使用的濃縮倍數為 50 倍且含溴三鹵乙酸的偵測極限是不經衍生過程，直接分析熱裂解轉變成含溴三鹵甲烷所得。張氏除了濃縮倍數為 50 倍外，樣本進入量為 2 μl ，因此隨著添加的濃度越小，偵測極限才能更低。非含溴三鹵乙酸的鹵乙酸其偵測極限與其它以 MS 為偵測器的分析方法相比則無太大差異。整體上則是以 method 552.3 搭配 ECD 分析所得結果較好。比較兩種注射系統可測得之方法偵測極限，部分含鹵乙酸以管柱直接注射系統測得之方法偵測極限略小於使用不分流系統所得。

表 5.1 不同注射系統九種含鹵乙酸之檢量線範圍

分析物質	水中濃度範圍 (µg/L)	檢量線	R ²
一氯乙酸 (MCAA)	1-20	$y = 161.3x - 0.087$	0.996
一溴乙酸 (MBAA)	1-20	$y = 11.18x + 0.324$	0.995
二氯乙酸 (DCAA)	1-20	$y = 8.290x - 0.331$	0.996
二溴乙酸 (DBAA)	1-20	$y = 2.284x + 0.498$	0.995
一溴一氯乙酸 (BCAA)	1-20	$y = 3.003x + 0.187$	0.993
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	1-20	$y = 2.746x + 1.806$	0.991
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	1-20	$y = 6.737x + 2.163$	0.990
三氯乙酸 (TCAA)	1-20	$y = 2.172x - 0.233$	0.996
三溴乙酸 (TBAA)	1-20	$y = 35.24x + 2.016$	0.990

註：x 為含鹵乙酸與內標訊號比值，y 為含鹵乙酸水中濃度 (µg/L)

表 5.2 ECD 分析含鹵乙酸之回收率與偵測極限

分析物質	添加濃度 (µg/L)	相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)	添加濃度 (µg/L)	偵測極限 (µg/L)
一氯乙酸 (MCAA)	10	2.16	109.38	0.5	0.11
一溴乙酸 (MBAA)	10	2.38	104.91	0.5	0.20
二氯乙酸 (DCAA)	10	3.08	104.29	0.5	0.18
二溴乙酸 (DBAA)	10	2.48	95.13	0.5	0.11
一溴一氯乙酸 (BCAA)	10	4.21	106.46	0.5	0.17
二氯一溴乙酸 (DCBAA)	10	5.66	101.22	0.5	0.10
二溴一氯乙酸 (DBCAA)	10	7.45	105.27	0.5	0.08
三氯乙酸 (TCAA)	10	3.01	107.22	0.5	0.22
三溴乙酸 (TBAA)	10	11.11	105.72	0.5	0.08

表 5.3 各研究檢量線、方法偵測極限之比較

方法	環檢所	江氏	張氏	本研究	本研究	本研究
	[26]	[18]	[9]	不分流系統	管柱直接注射系統	ECD
偵測器	ECD	MS	MS	MS	MS	ECD
濃縮倍數	200	50	50	10	10	10
檢量線水中濃度(μg/L)	2-20	0.8-100	0.5-50	0.5-2000	0.5-2000	1-20
方法偵測極限						
水中配置濃度 (μg/L)	2	1	1	0.2-30	0.2-30	0.5
分析物質						
一氯乙酸 (MCAA)	0.93	0.32	0.59	0.59	0.67	0.11
一溴乙酸 (MBAA)	1.41	0.19	0.46	0.42	0.23	0.20
二氯乙酸 (DCAA)	1.05	0.15	0.25	0.35	0.30	0.18
二溴乙酸 (DBAA)	0.87	0.13	0.41	0.64	0.52	0.11
一溴一氯乙酸 (BCAA)	1.17	0.09	0.33	0.21	0.12	0.17
二氯一溴乙酸 (DCBAA)		0.38	1.48	0.34	0.20	0.10
二溴一氯乙酸 (DBCAA)		0.14	1.21	0.47	0.86	0.08
三氯乙酸 (TCAA)	0.69	0.17	0.39	0.20	0.15	0.22
三溴乙酸 (TBAA)		0.12	1.27	5.90	6.70	0.08

註：江氏實驗的含溴三鹵乙酸為直接分析；張氏實驗樣本注入為 2μl

5.11 實驗-含溴三鹵乙酸直接分析之檢量線與方法偵測極限

本實驗所使用的注射口溫度為 180°C，但由 4.8 節後面進行管柱直接注射系統之不同注射口溫度對含溴三鹵乙酸轉變為含溴三鹵甲烷的訊號圖譜可知，注射口溫度越高，含溴三鹵乙酸脫酸轉變效率更完全，因此可偵測濃度應能更低。本實驗使用之標準品為單純的含溴三鹵乙酸化合物，若是一般的環境水樣，其組成物較複雜，可能影響分析結果。

相較於一般的分析方法（如 method 552.3）含溴三鹵乙酸於衍生過程已部分轉變為含溴三鹵甲烷，即使增加衍生的時間與溫度還是無法達到理想的效率，而萃取液直接分析可避免含溴三鹵乙酸衍生的不完全與後續處理的流失，因此可偵測含溴三鹵乙酸的濃度比一般標準方法低，也減少後續步驟所需時間。但直接分析樣本萃取液對其它可能沒相對產物的含鹵乙酸並不適合，因此其它含鹵乙酸只能以傳統方法分析之。為了能分析九種含鹵乙酸，需將樣本萃取液分成兩部分進行，因此樣本需求量、整體分析時間與費用也間接增加。而萃取液係直接分析不經稀釋處理，可能因其 pH 值偏低而損耗管柱壽命，必要時還需配合稀釋硫酸的步驟。再者，含溴三鹵乙酸存在一般消毒飲用水的濃度偏低，即使直接分析的方法可排除衍生效率不佳問題，但由先前文獻探討含溴三鹵乙酸於一般環境中的濃度時，顯示含溴三鹵乙酸難以測得或未偵測出 [1,9]。但如果將目前的前處理方法 method 552.3 做改良，只考慮六種非含溴三鹵乙酸的分析，搭配含溴三鹵乙酸直接分析之，應可減少相關的費用與時間。如 method 552.2 與 552.3 考量含溴三鹵乙酸的衍生效率，因而建議衍生時間至少為兩小時，而江氏與張氏曾改良 method 552.2 建議衍生溫度 75°C 衍生 30 分鐘，不過張氏也提及衍生溫度 60°C 60 分鐘對六種非含溴三鹵乙酸也有不錯的衍生效果。因此六種非含溴三鹵乙酸的前處理以新的前處理方法處理，搭配含溴三鹵乙酸的直接分析，因能有效的減少相關的時間與費用。

5.12 其它限制

由於管柱直接注射系統不是一般儀器的標準配備，所以需另外購置。本研究使用的質譜儀較為老舊（8 年），使得含鹵乙酸可偵測濃度不優於其它文獻所得。此外，本研究建議的管柱直接注射系統的參數條件可能需視儀器及管柱的不同而有所調整。另外，本研究所配置的分析樣本為實驗室標準品，實際樣本的分析結果可能會有所差異。

5.13 標準方法流程圖

圖 5.1 為根據以上實驗的結果做成標準方法流程圖。



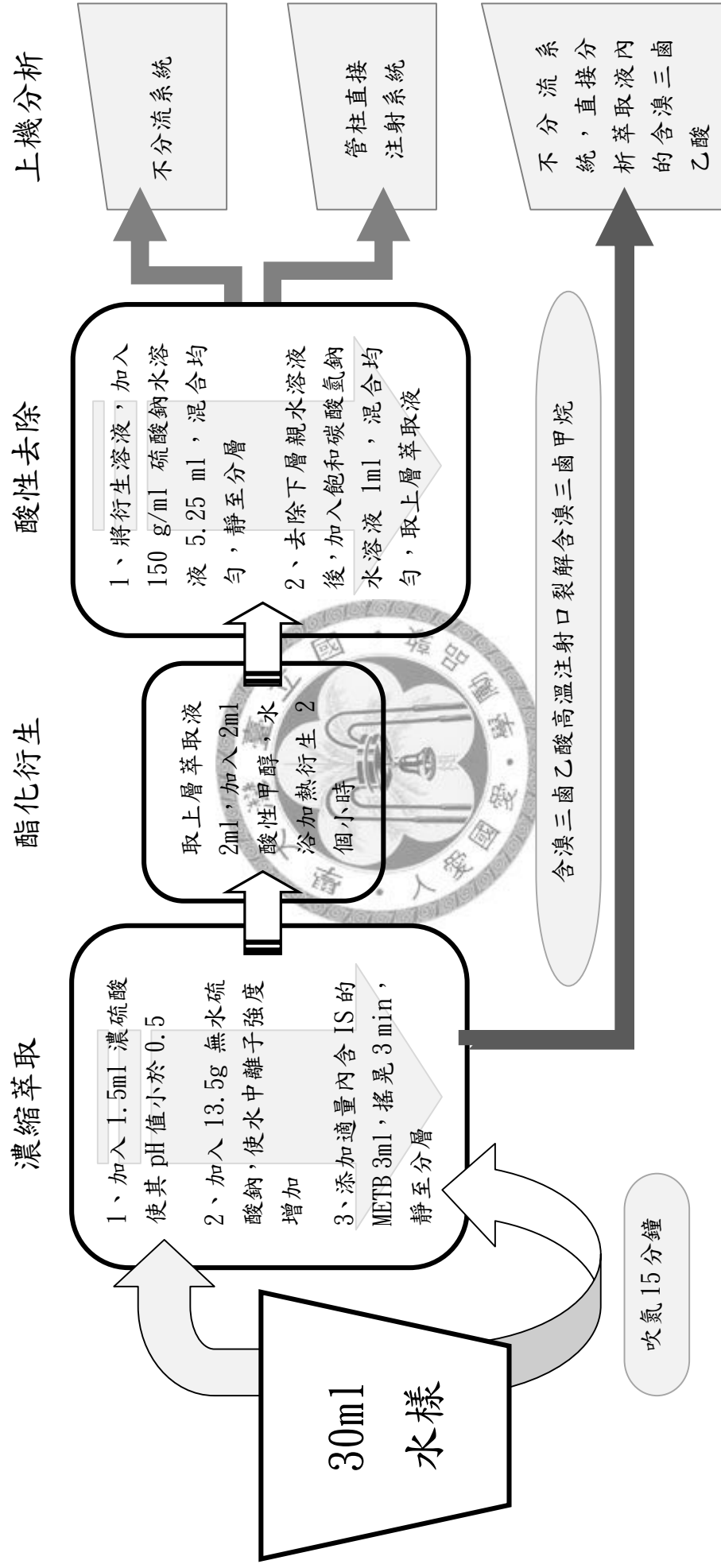
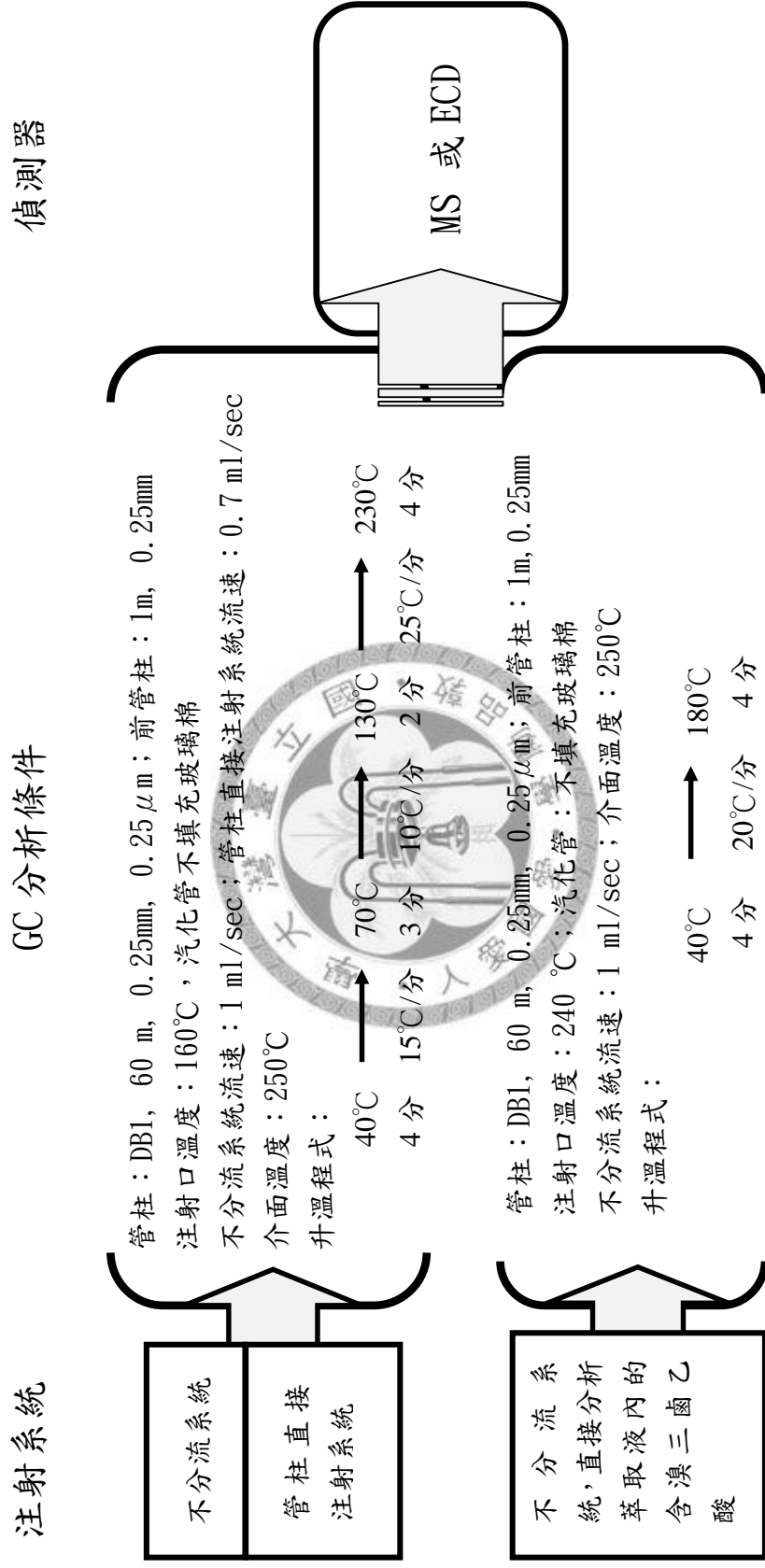


圖 5.1 標準方法流程圖



標準方法流程圖 (續)

第六章 結論

整個研究的實驗與變相主要在儀器前端面做探討，因此可將結果搭配其它的前處理或偵測器，如 ECD 偵測。整個研究結果簡單的以下列敘述做為結論：

1. 使用管柱直接注射系統可降低含溴三鹵乙酸甲酯的裂解與確保樣本完全進入儀器分析，增加其訊號反應。
2. 不分流系統於汽化管不添加玻璃棉與低溫注射口即可大幅降低含溴三鹵乙酸甲酯的裂解。
3. 直接分析含溴三鹵乙酸熱裂解轉變成的含溴三鹵甲烷則是避免含溴三鹵乙酸衍生時的不完全與後續流程所造成的流失。

因此對於分析九種含鹵乙酸的完整性與想瞭解含溴三鹵乙酸所造成的風險，本研究建議的三種分析方法是個可以考慮的使用方式。



參考文獻

- [1] G.H. Hua, D.A. Reckhow, Water Research 41 (2007) 1667.
- [2] Y. Hong, S.B. Liu, Journal American Water Works Association 99 (2007) 57.
- [3] WHO, World Health Organization (2006).
- [4] WHO, World Health Organization (2004).
- [5] S.L. Herrenfreund, M.A. Pereira, M.D. Khoury, G. Olson, Toxicology and Applied Pharmacology 90 (1987) 183.
- [6] J.L. Cicmanec, L.W. Condie, G.R. Olson, S.R. Wang, Fundamental and Applied Toxicology 17 (1991) 376.
- [7] P.W. Stacpoole, Metabolism-Clinical and Experimental 38 (1989) 1124.
- [8] M.K. Smith, J.L. Randall, E.J. Read, J.A. Stober, Teratology 40 (1989) 445.
- [9] 張慧嫻, 國立臺灣大學公共衛生學院環境衛生研究所碩士論文 (2004).
- [10] E.T. Urbansky, Journal of Environmental Monitoring 2 (2000) 285.
- [11] D. Martinez, F. Borrull, M. Calull, Journal of Chromatography A 827 (1998) 105.
- [12] D.W. Kou, X.Y. Wang, S. Mitra, in Journal of Chromatography A (2004) 63.
- [13] W.W. Wu, P.A. Chadik, Journal of Environmental Engineering-Asce 124 (1998) 932.
- [14] J.M. Symons, P.L.K. Fu, R.C. Dressman, A.A. Stevens, Journal American Water Works Association 79 (1987) 114.
- [15] G.A. Cowman, P.C. Singer, Environmental Science & Technology 30 (1996) 16.
- [16] H. Pourmoghaddas, A.A. Stevens, Water Research 29 (1995) 2059.
- [17] M.M. Domino, B.V. Pepich, D.J. Munch, P.S. Fair, Journal of Chromatography A 1035 (2004) 9.
- [18] 江啟永, 國立臺灣大學公共衛生學院環境衛生研究所碩士論文 (2001).

- [19] Y.C. Ma, C.Y. Chiang, *Journal of Chromatography A* 1076 (2005) 216.
- [20] L. Hellergrossman, J. Manka, B. Limonirelis, M. Rebhun, *Water Research* 27 (1993) 1323.
- [21] J.J. Rook, *Water Treatment and Examination* 23 (1974) 234.
- [22] W.J. Chen, C.P. Weisel, *Journal American Water Works Association* 90 (1998) 151.
- [23] J. Dojlido, E. Zbiec, R. Swietlik, *Water Research* 33 (1999) 3111.
- [24] S.W. Krasner, J.M. Wright, *Water Research* 39 (2005) 855.
- [25] USEPA, Simultaneous compliance guidance manual for the long term 2 and stage 2 DBP rules (2007).
- [26] 環境檢驗所, NIEA W533.51B (2005).
- [27] J.W. Hodgeson, J. Collins, R.E. Barth, D. Becker, D.J. Munch, J.W. Munch, P.A. M., USEPA method 552.2-1 (1995).
- [28] M.M. Domino, B.B. Pepich, D.J. Munch, P.S. Fair, D.J. Munch, J.W. Munch, J.W. Hodgeson, USEPA method 552.3 (2003).
- [29] B. Ells, D.A. Barnett, K. Froese, R.W. Purves, S. Hrudey, R. Guevremont, *Analytical Chemistry* 71 (1999) 4747.
- [30] P. Varanusupakul, N. Vora-Adisak, B. Pulpoka, *Analytica Chimica Acta* 598 (2007) 82.
- [31] Y.J. Liu, S.F. Mou, D.Y. Chen, *Journal of Chromatography A* 1039 (2004) 89.
- [32] 詹雅玲, 中國醫藥大學職業安全與衛生學系碩士班碩士論文 (2006).
- [33] Y.X. Sun, P. Gu, *Journal of Environmental Sciences-China* 19 (2007) 885.
- [34] CDWO, Center For Drinking Water Optimization (2001).
- [35] A.D. Nikolaou, S.K. Golfinopoulos, M.N. Kostopoulou, T.D. Lekkas, *Water Research* 36 (2002) 1089.

- [36] Y.F. Xie, Water Research 35 (2001) 1599.
- [37] R. Loos, D. Barcelo, Journal of Chromatography A 938 (2001) 45.
- [38] L. Barron, B. Paull, Talanta (2006) 621.
- [39] K. Grob, K. Grob, Journal of Chromatography 151 (1978) 311.
- [40] K. Grob, Journal of Chromatography 237 (1982) 15.
- [41] K. Grob, Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications 6 (1983) 581.



附錄

含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物原始值（無玻璃棉）

		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	6048712	5719045	1.09	109098	3.02
180°C	6189765	5673013	1.41	116613	3.51
220°C	6139596	5267757	2.24	137146	1.39
250°C	6045838	5225613	3.76	157029	2.30

		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	5572739	2911717	1.32	34626	4.44
180°C	5622866	2769400	0.88	40699	4.22
220°C	5802213	2821483	2.97	47203	1.05
250°C	5688953	2626431	3.70	49004	4.51

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	6104456	3788609	0.22	20377	14.06
180°C	6567617	3961252	2.18	22685	13.45
220°C	6142656	3740207	5.13	29792	19.53
250°C	5983209	3769308	0.38	41591	15.26

含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物原始值 (有玻璃棉)

		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	5004228	5907227	1.94	796400	7.67
180°C	5002781	5369650	4.08	1008511	0.08
220°C	4665973	3039711	8.54	1957117	1.78
250°C	4506955	1753509	11.26	2896225	4.89

		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	5121538	3504843	0.28	174675	4.06
180°C	5301182	3358070	1.43	245820	0.99
220°C	4972202	2352030	0.19	529750	1.68
250°C	4739260	1527900	2.67	889434	3.14

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	4655131	3759152	3.75	66903	3.48
180°C	4568281	3755957	1.86	90806	3.12
220°C	4125220	2984332	1.57	241185	1.17
250°C	4048508	2486612	4.06	503139	4.17

前處理轉變之含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物原始值（無玻璃棉）

		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	7364343	4881677	6.67	190796	6.29
180°C	7661847	3889607	15.09	221226	1.62
220°C	7333695	3799375	4.45	308303	2.18
250°C	7516984	3696419	22.07	406861	6.27

		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	6870546	6014907	9.76	64624	8.74
180°C	8465558	5772311	2.82	76691	2.91
220°C	8328988	5246176	3.43	134947	2.79
250°C	8081726	5174832	9.45	206464	9.94

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	7235569	8354283	11.20	82943	10.11
180°C	8710509	7947467	1.70	80739	5.00
220°C	8291788	7279531	0.87	81921	1.18
250°C	7979001	7219936	2.07	145392	11.45

前處理轉變之含溴三鹵乙酸甲酯與其裂解物原始值 (有玻璃棉)

		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	5442574	1686650	2.84	450615	3.10
180°C	5511652	1709914	11.84	526002	2.51
220°C	5230379	1016145	11.72	949211	7.26
250°C	5656859	607214	17.29	1739984	6.26

		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	6150270	3166353	2.62	271606	10.27
180°C	6081747	3330679	2.59	304031	0.63
220°C	5762614	2711988	1.91	548797	2.92
250°C	5650833	1758996	1.54	976569	2.78

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	
注射口溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
160°C	6659931	4671859	1.08	131469	9.34
180°C	6090428	4742697	3.01	157054	6.24
220°C	5983877	4462259	1.70	311054	3.37
250°C	5909671	3917474	6.87	670936	7.79

注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯原始值

		一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)		一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	
停留時間	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0 秒	1043841	2147205	2.57	970240	2.07
3 秒	1031886	2130997	0.87	966467	0.65
6 秒	1012803	2028185	1.48	935547	1.75
9 秒	987687	1963530	2.65	928324	1.49
12 秒	869288	2088928	6.47	966273	11.73

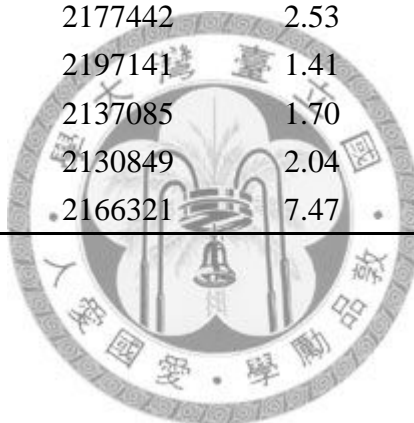
		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
停留時間	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0 秒	1043841	4867734	2.56	770679	2.56
3 秒	1031886	4840613	0.66	764882	1.29
6 秒	1012803	4705252	1.06	752020	1.86
9 秒	987687	4655777	1.53	755578	2.69
12 秒	869288	4756453	6.93	768335	8.2

		三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	
停留時間	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0 秒	1043841	972250	2.74	4379906	3.57
3 秒	1031886	978357	1.30	4408321	6.17
6 秒	1012803	956855	1.57	4476175	3.77
9 秒	987687	954253	1.83	4542784	3.75
12 秒	869288	991938	7.47	4808869	9.19

注射針停留管柱內不同時間之含鹵乙酸甲酯原始值 (續)

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	
停留時間	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0 秒	1043841	1033373	3.50	2465695	3.71
3 秒	1031886	1049668	2.80	2517660	2.84
6 秒	1012803	1035782	2.69	2529219	3.46
9 秒	987687	1042044	4.13	2560055	3.81
12 秒	869288	1075332	9.01	2674138	9.52

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)			
停留時間	內標面積	原始面積	RSD (%)
0 秒	1043841	2177442	2.53
3 秒	1031886	2197141	1.41
6 秒	1012803	2137085	1.70
9 秒	987687	2130849	2.04
12 秒	869288	2166321	7.47



不同流速之含鹵乙酸甲酯原始值

		一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)		一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	
流速	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0.7 ml/min	1049200	2591568	0.01	1596791	0.01
1 ml/min	894393	2312737	0.02	1445988	0.01
1.3 ml/min	692304	1744822	0.04	1130365	0.01

		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
流速	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0.7 ml/min	1049200	7933516	0.00	1681321	0.04
1 ml/min	894393	6942074	0.00	1753039	0.02
1.3 ml/min	692304	5479294	0.01	1598123	0.02

		三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	
流速	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0.7 ml/min	1049200	2013110	0.02	12413666	0.05
1 ml/min	894393	1678755	0.04	12962454	0.02
1.3 ml/min	692304	1459533	0.01	11845833	0.02

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	
流速	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
0.7 ml/min	1049200	2515502	0.05	6937712	0.05
1 ml/min	894393	2592659	0.03	7036977	0.03
1.3 ml/min	692304	2261933	0.02	6267246	0.02

		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)			
流速	內標面積	原始面積	RSD (%)		
0.7 ml/min	1049200	4178730	0.03		
1 ml/min	894393	4195343	0.02		
1.3 ml/min	692304	3425160	0.01		

不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯原始值

		一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)		一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	
初始溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
30°C	882656	1547155	1.59	748407	1.15
35°C	927182	1598630	1.25	774428	1.77
40°C	925809	1598133	1.85	786482	5.78
45°C	953652	1627263	1.59	777483	5.32
50°C	955364	1709038	2.37	812744	6.13

		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
初始溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
30°C	882656	3568900	1.00	714801	2.24
35°C	927182	3700011	1.26	758213	1.97
40°C	925809	3725881	1.56	781578	0.83
45°C	953652	3714125	1.62	831186	2.79
50°C	955364	3821241	2.06	881346	1.40

		三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	
初始溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
30°C	882656	827637	1.61	5977835	1.75
35°C	927182	848849	1.01	6126800	2.12
40°C	925809	864542	0.94	6169937	0.71
45°C	953652	862743	1.84	6236949	2.63
50°C	955364	891312	1.79	6174176	6.00

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	
初始溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
30°C	882656	1173823	2.62	3424934	2.58
35°C	927182	1231019	2.57	3429510	2.26
40°C	925809	1251608	0.97	3300901	1.22
45°C	953652	1287290	2.54	3424031	2.79
50°C	955364	1348285	1.41	3613255	1.23

不同初始溫度之含鹵乙酸甲酯原始值 (續)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)			
初始溫度	內標面積	原始面積	RSD (%)
30°C	882656	1779133	1.70
35°C	927182	1915463	2.03
40°C	925809	1956994	0.55
45°C	953652	2397241	1.77
50°C	955364	2161190	1.17



不同初始升溫之含鹵乙酸甲酯原始值

		一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)		一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	
初始升溫	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
5°C/min	1002414	1407495	2.23	609196	2.89
10°C/min	1148011	1465396	3.32	683849	3.81
15°C/min	925100	1508685	0.91	754066	5.25
20°C/min	1069479	1549963	0.63	782234	0.71
25°C/min	1107398	1583618	0.49	774183	3.75

		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
初始升溫	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
5°C/min	1002414	3314281	2.72	1834850	2.78
10°C/min	1148011	3505752	3.41	1880649	4.50
15°C/min	925100	3537839	0.42	1919408	0.98
20°C/min	1069479	3569656	0.48	2475930	1.72
25°C/min	1107398	3596586	0.30	1624456	1.33

		三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	
初始升溫	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
5°C/min	1002414	806798	2.21	5786004	3.24
10°C/min	1148011	830957	3.43	5954722	4.50
15°C/min	925100	822677	0.35	5988235	0.86
20°C/min	1069479	822756	0.57	6028214	1.63
25°C/min	1107398	829993	1.19	6079607	1.36

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	
初始升溫	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
5°C/min	1002414	1180664	3.07	3160589	2.94
10°C/min	1148011	1205897	5.14	3196402	4.90
15°C/min	925100	1207263	1.40	3190761	0.91
20°C/min	1069479	1221557	2.52	3201749	2.25
25°C/min	1107398	1225584	2.04	3217178	1.80

不同初始升溫之含鹵乙酸甲酯原始值 (續)

一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)			
初始升溫	內標面積	原始面積	RSD (%)
5°C/min	1002414	1834850	2.87
10°C/min	1148011	1880649	4.09
15°C/min	925100	1919408	0.66
20°C/min	1069479	2475930	1.83
25°C/min	1107398	1624456	1.24



含溴三鹵乙酸與其裂解物於不同注射系統原始值

		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1937183	1081786	1.69	8983	8.56
管柱直接注射	3102535	2184197	1.27	2272	96.62
		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1979040	975645	1.64	15321	4.27
管柱直接注射	3175926	1982789	1.61	13947	2.94
		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1975220	1658521	2.09	33042	1.16
管柱直接注射	3111213	3978331	2.58	42866	20.13

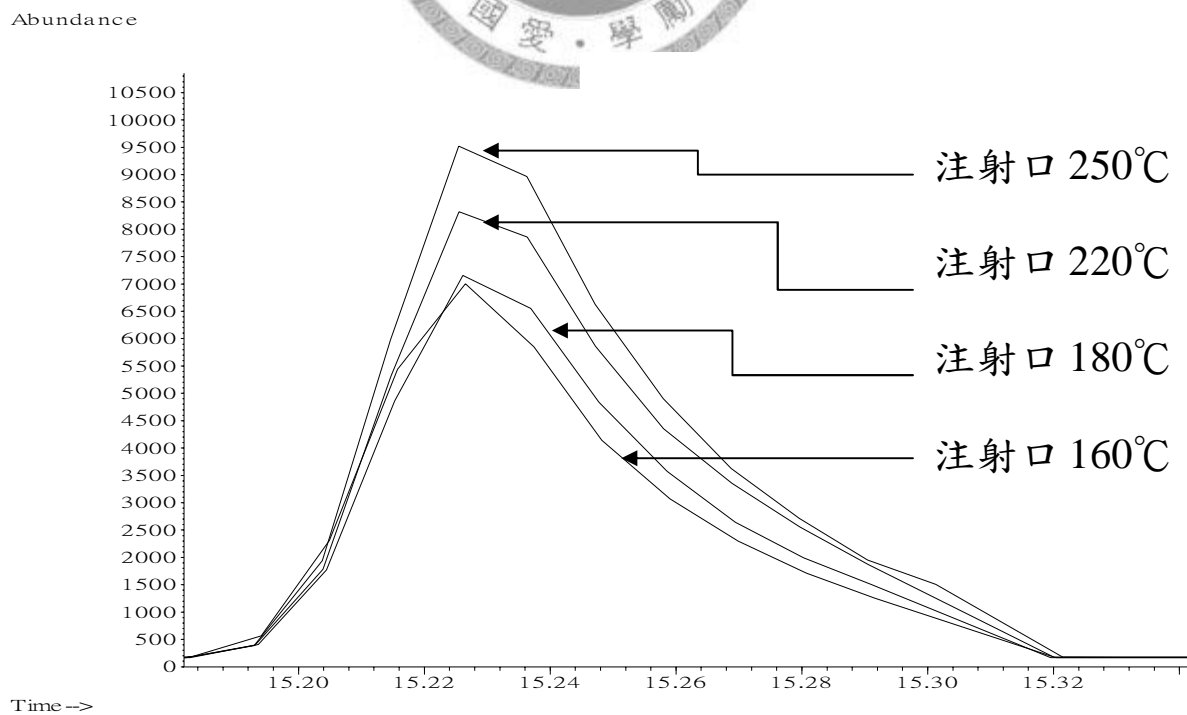
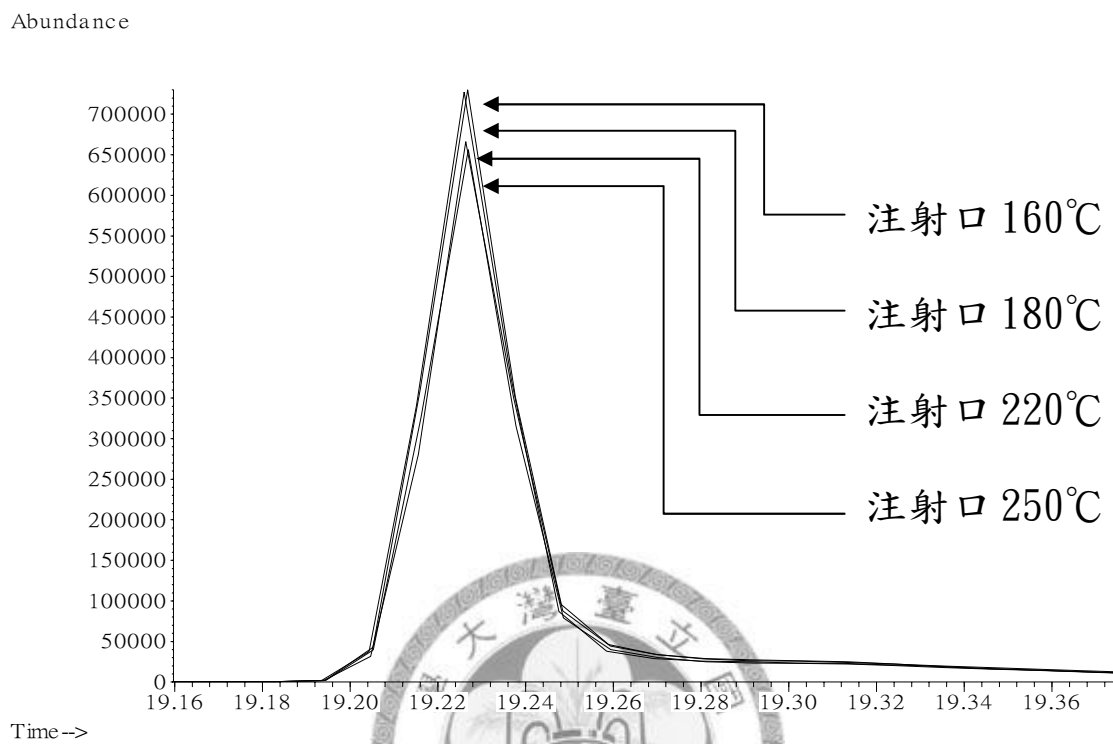
不同注射系統之含鹵乙酸甲酯之原始值

一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)						一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)					
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)	注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	511270	680477	2.04	302306	2.07	不分流	511270	1659037	1.59	426346	5.17
管柱直接注射	900764	1595739	11.22	744325	14.58	管柱直接注射	900764	3596900	9.85	811449	11.57
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)						二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)					
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)	注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	511270	386921	2.43	1565447	5.88	不分流	511270	419697	6.20	976552	5.79
管柱直接注射	900764	819607	10.85	5283352	11.59	管柱直接注射	900764	1092725	12.29	2819900	12.08
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)						三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)					
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)	注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	511270	386921	2.43	1565447	5.88	不分流	511270	419697	6.20	976552	5.79
管柱直接注射	900764	819607	10.85	5283352	11.59	管柱直接注射	900764	1092725	12.29	2819900	12.08
二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)						二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)					
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)	注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	511270	419697	6.20	976552	5.79	不分流	511270	912319	5.35	357580	3.09
管柱直接注射	900764	1092725	12.29	2819900	12.08	管柱直接注射	900764	1887797	6.05	790505	10.67
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)						2-溴丁酯 (Methyl SUR)					
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)	注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	511270	912319	5.35	357580	3.09	不分流	511270	912319	5.35	357580	3.09
管柱直接注射	900764	1887797	6.05	790505	10.67	管柱直接注射	900764	1887797	6.05	790505	10.67

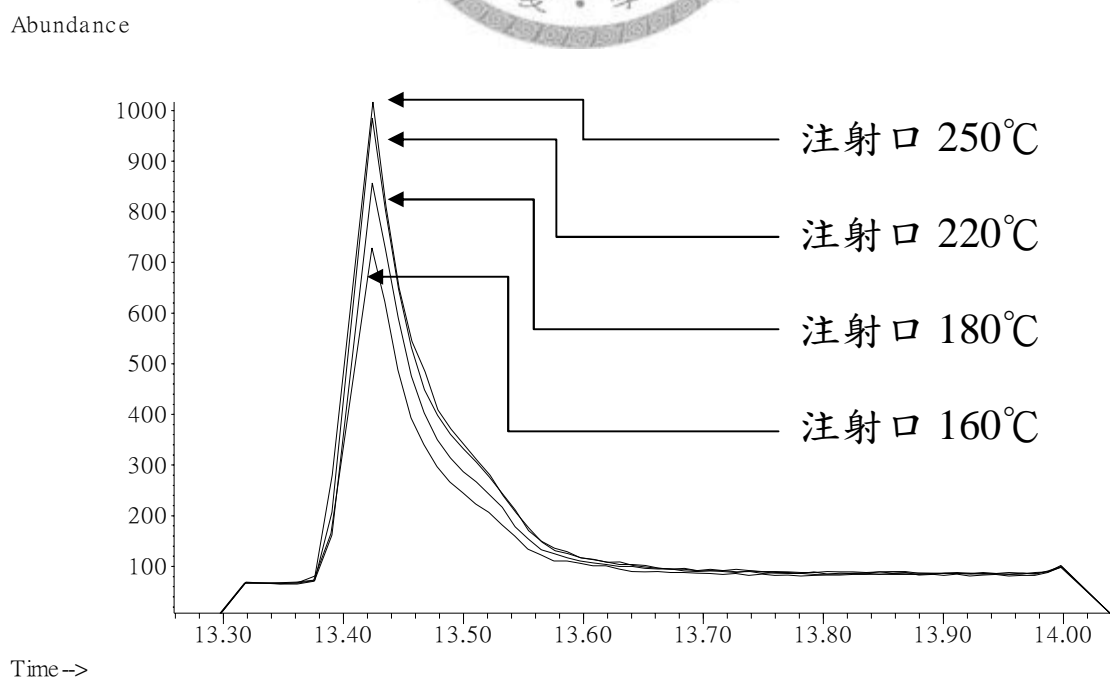
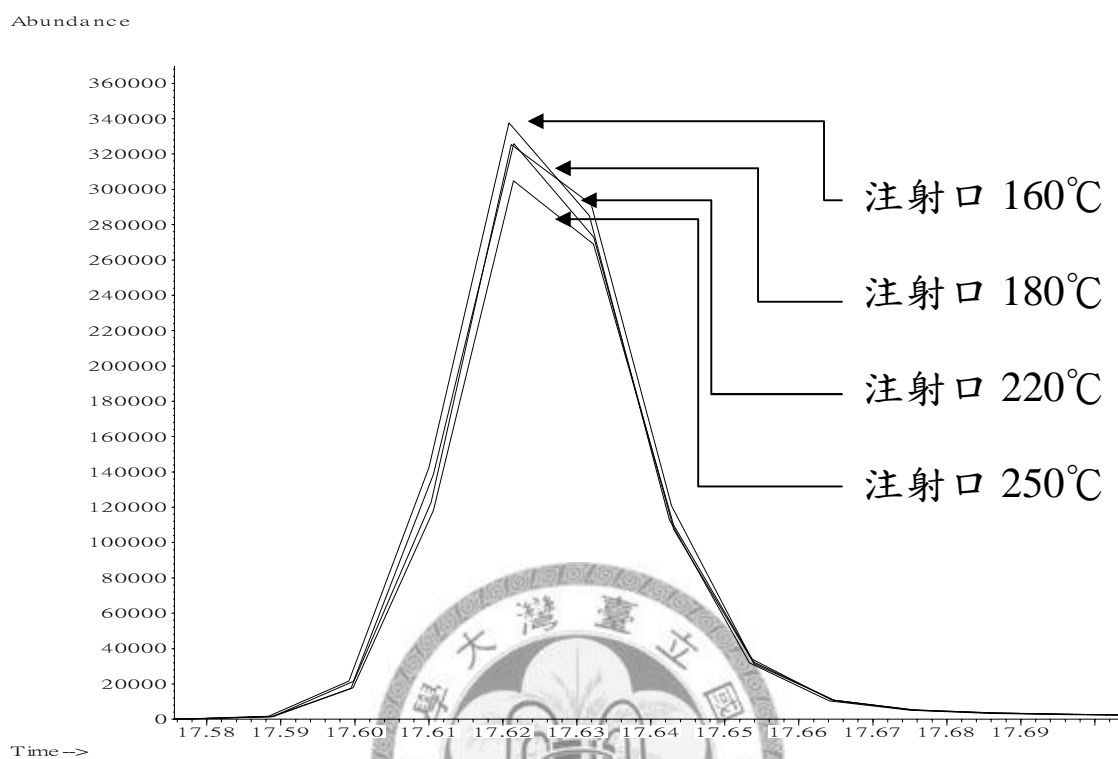
不同注射系統含鹵乙酸甲酯之原始值 (前處理)

		一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA)		一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1170194	406801	13.11	195905	11.88
管柱直接注射	719823	448105	9.09	298646	7.49
		二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA)		二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1170194	1489756	11.2	407733	12.32
管柱直接注射	719823	2307615	6.73	513909	5.33
		三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA)		三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1170194	425382	9.17	1808330	16.02
管柱直接注射	719823	551031	10.30	2385326	5.11
		二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA)		二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1170194	550742	12.54	1280416	13.39
管柱直接注射	719823	642139	5.91	1745361	7.87
		一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA)		2-溴丁酯 (Methyl SUR)	
注射系統	內標面積	原始面積	RSD (%)	原始面積	RSD (%)
不分流	1170194	853063	13.96	160698	50.61
管柱直接注射	719823	1164344	6.38	140830	18.31

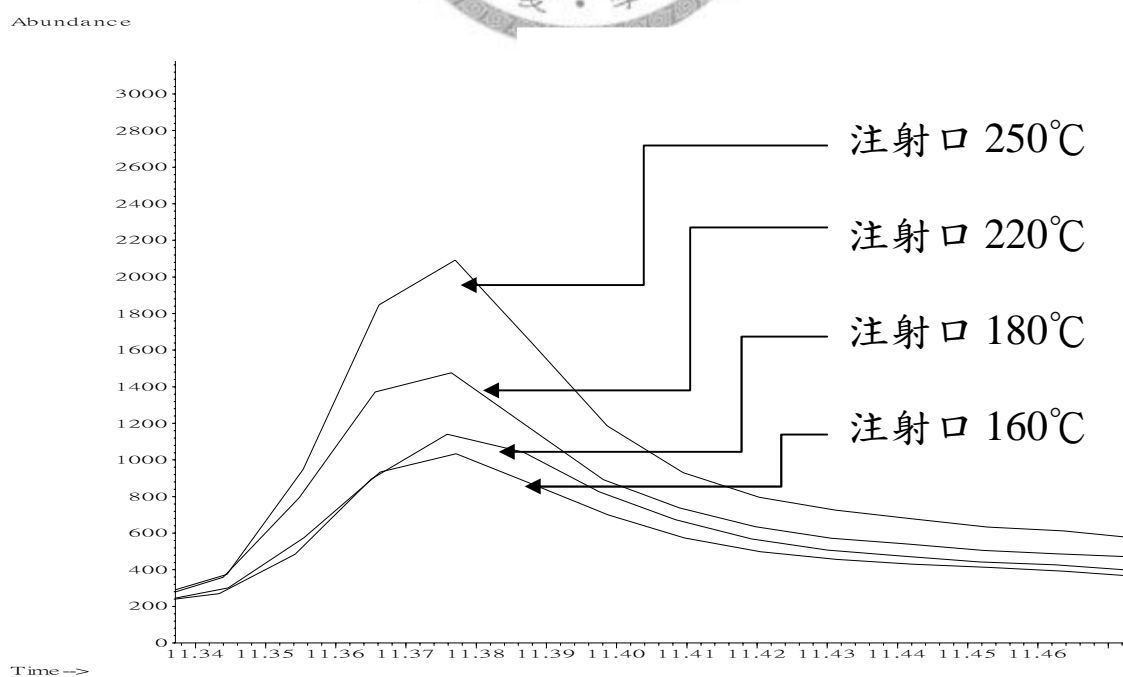
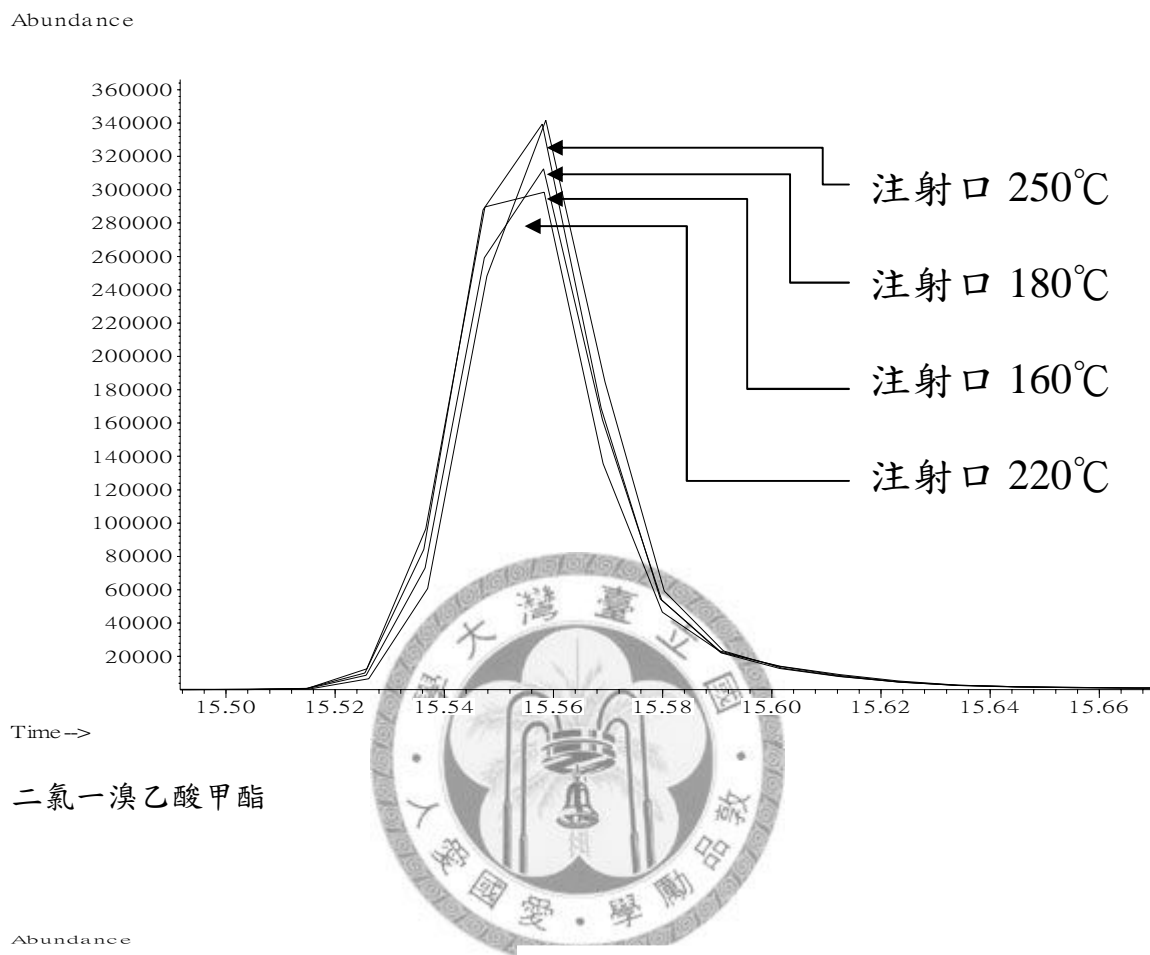
不填充玻璃棉，三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



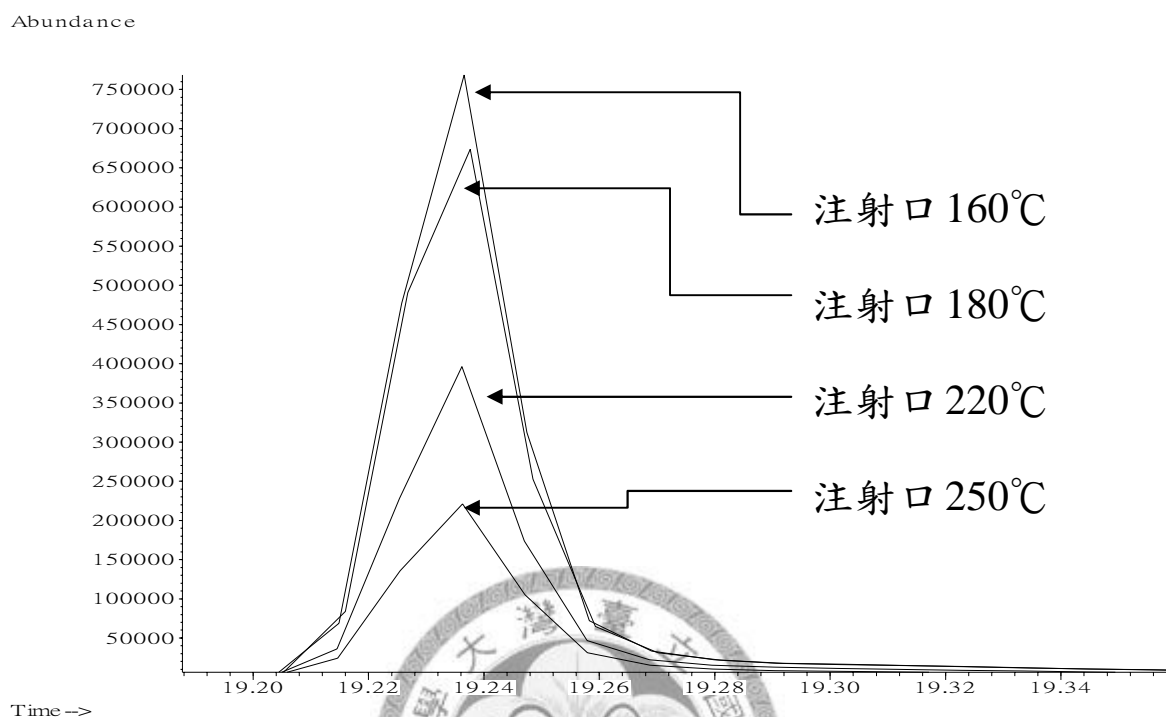
不填充玻璃棉，二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



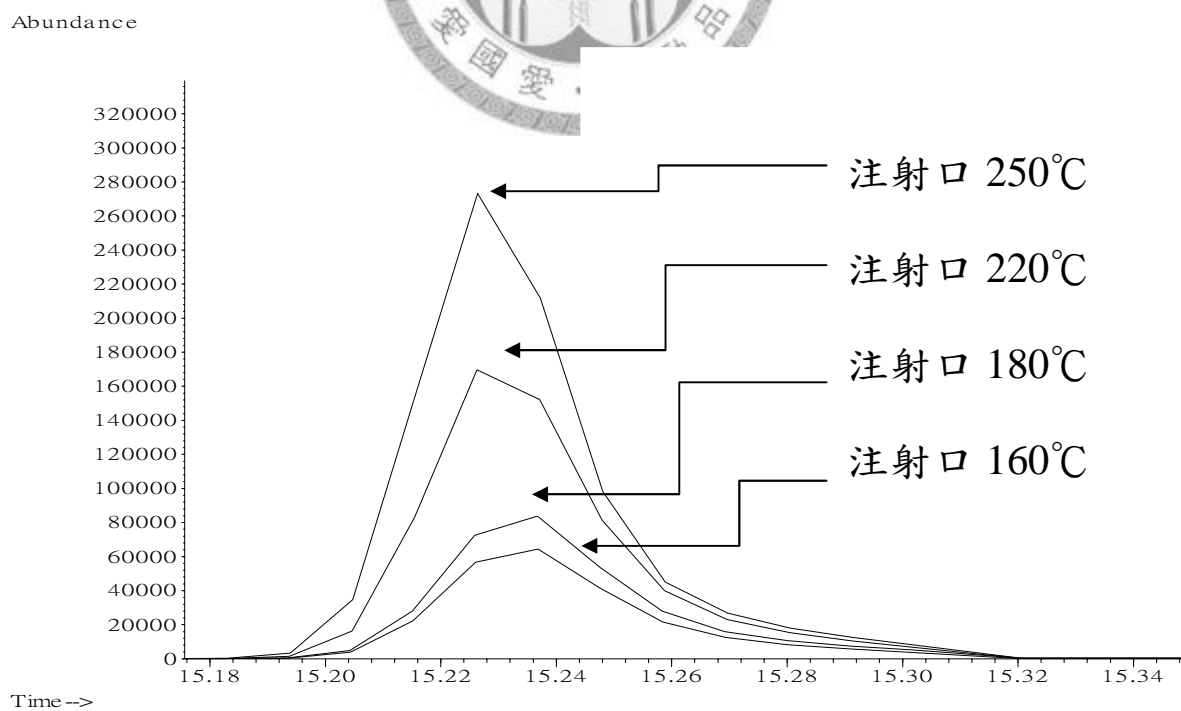
不填充玻璃棉，二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



填充玻璃棉，三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜

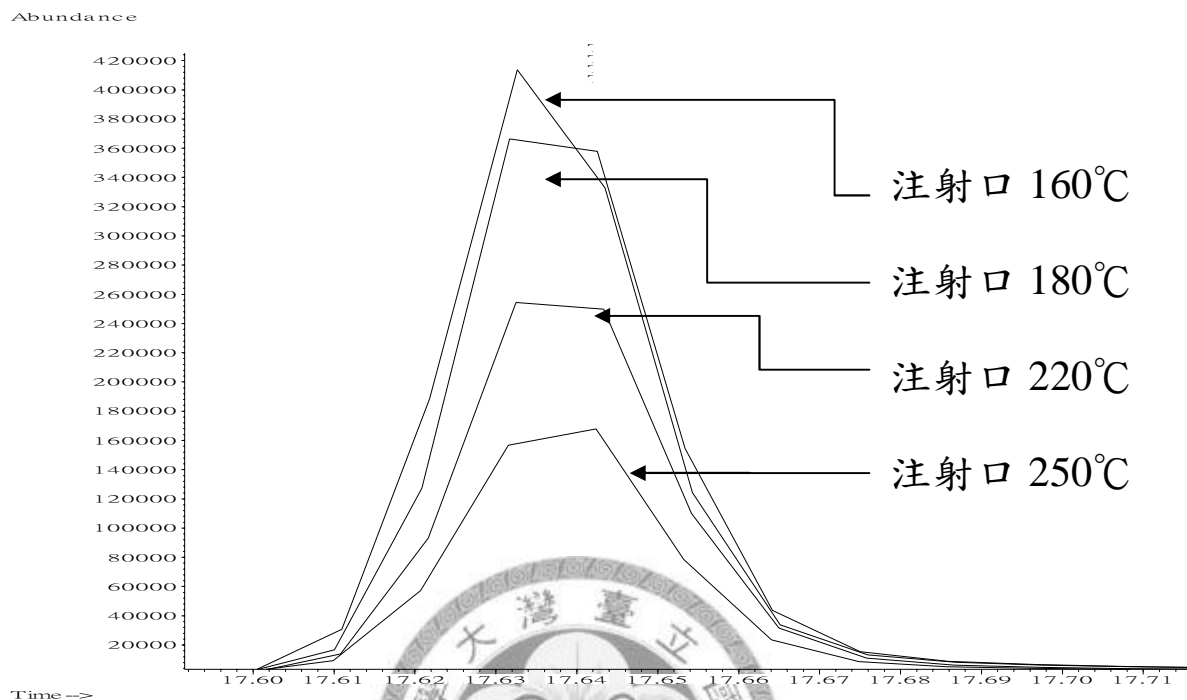


三溴乙酸甲酯

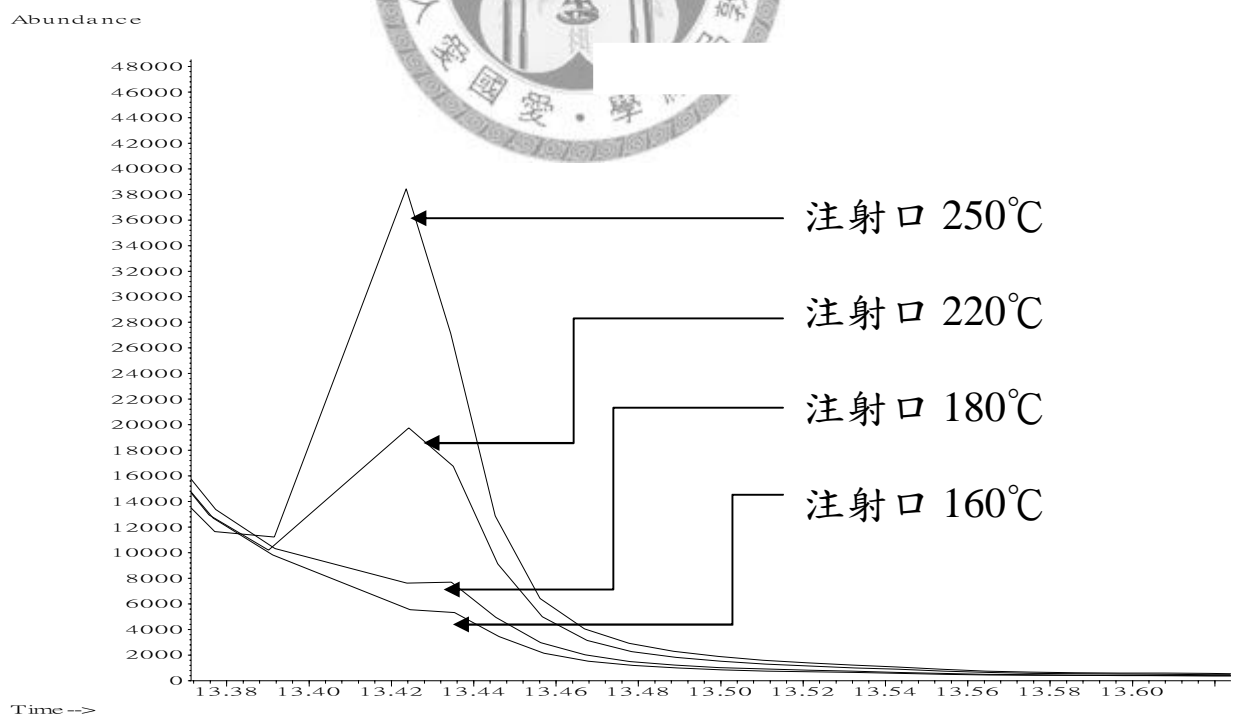


三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯

填充玻璃棉，二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



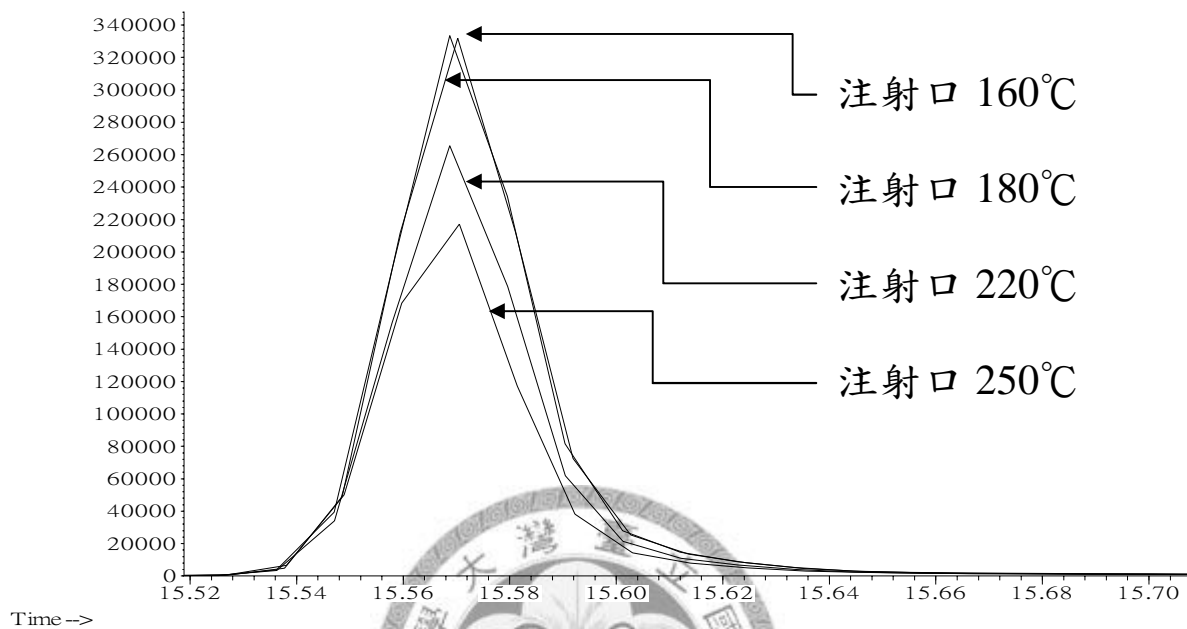
二溴一氯乙酸甲酯



二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯

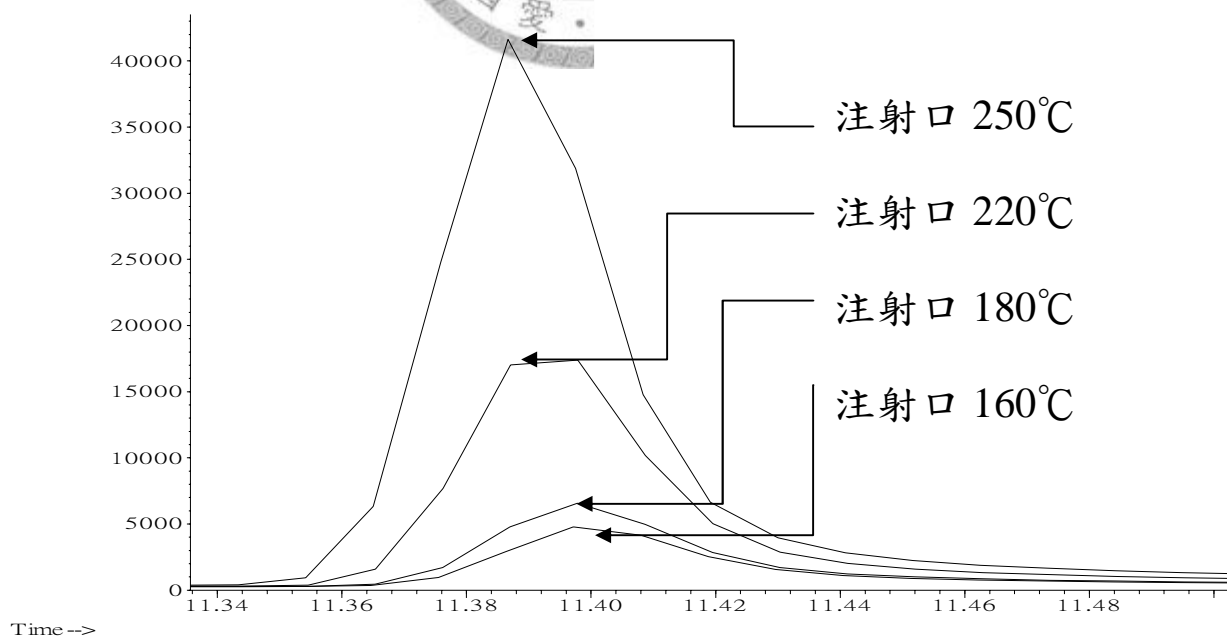
填充玻璃棉，二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜

Abundance



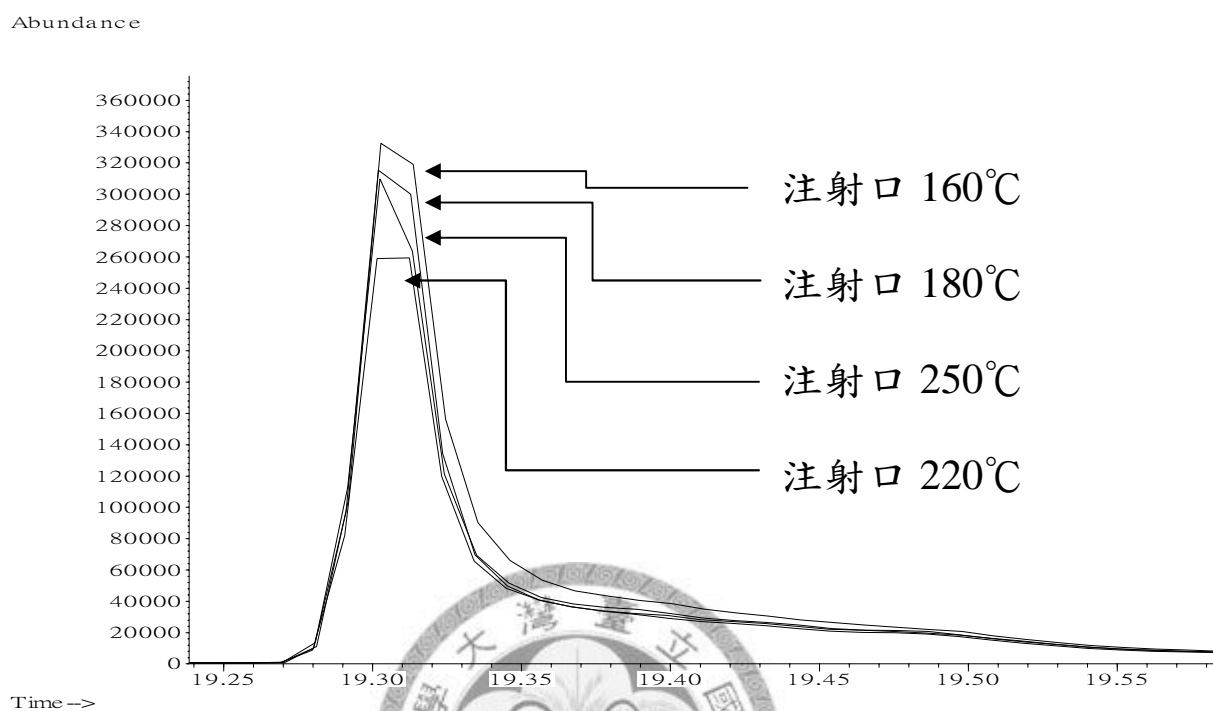
二氯一溴乙酸甲酯

Abundance

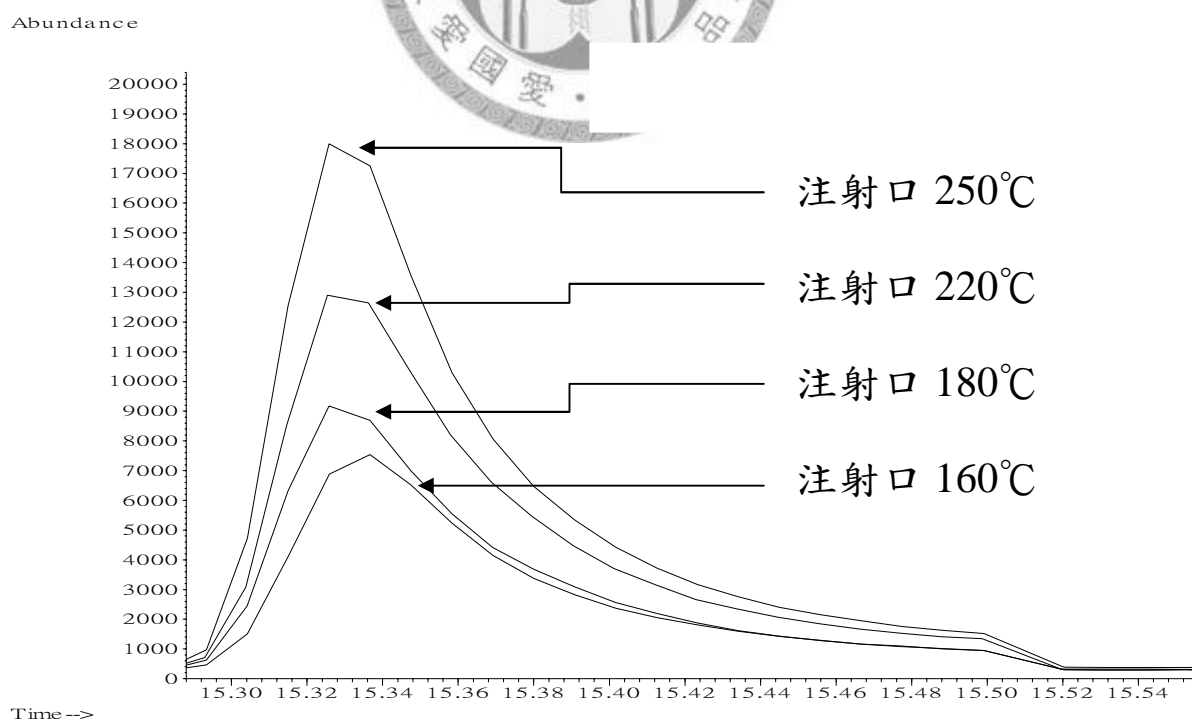


二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯

不填充玻璃棉經前處理，三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



三溴乙酸甲酯

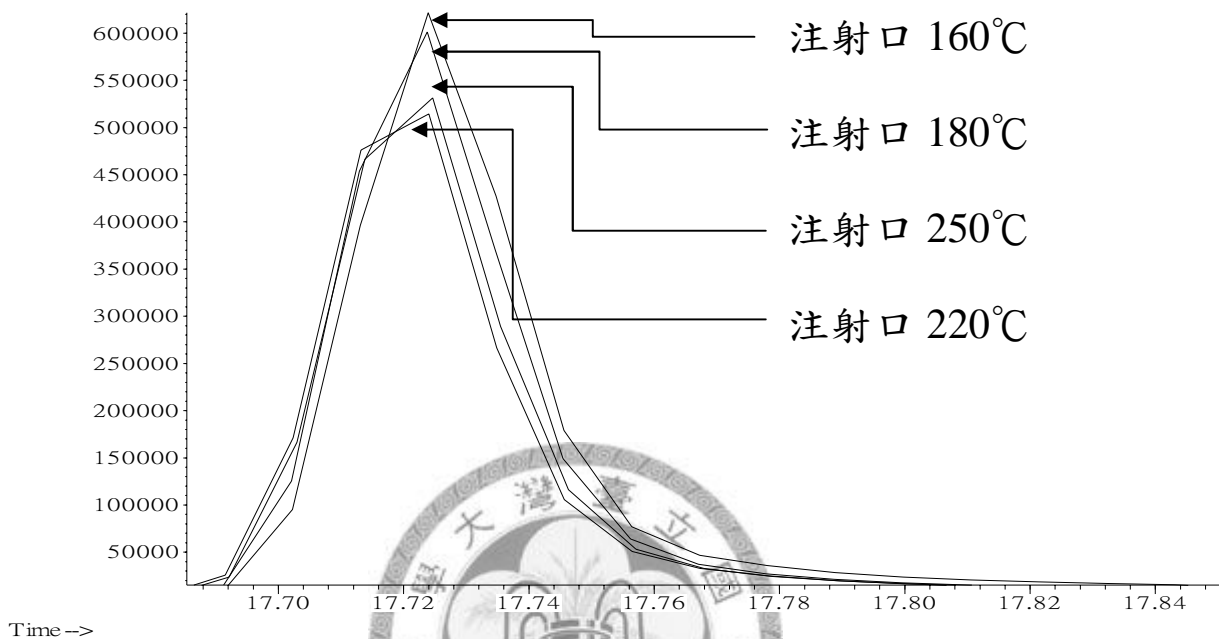


三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯

不填充玻璃棉經前處理，二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析

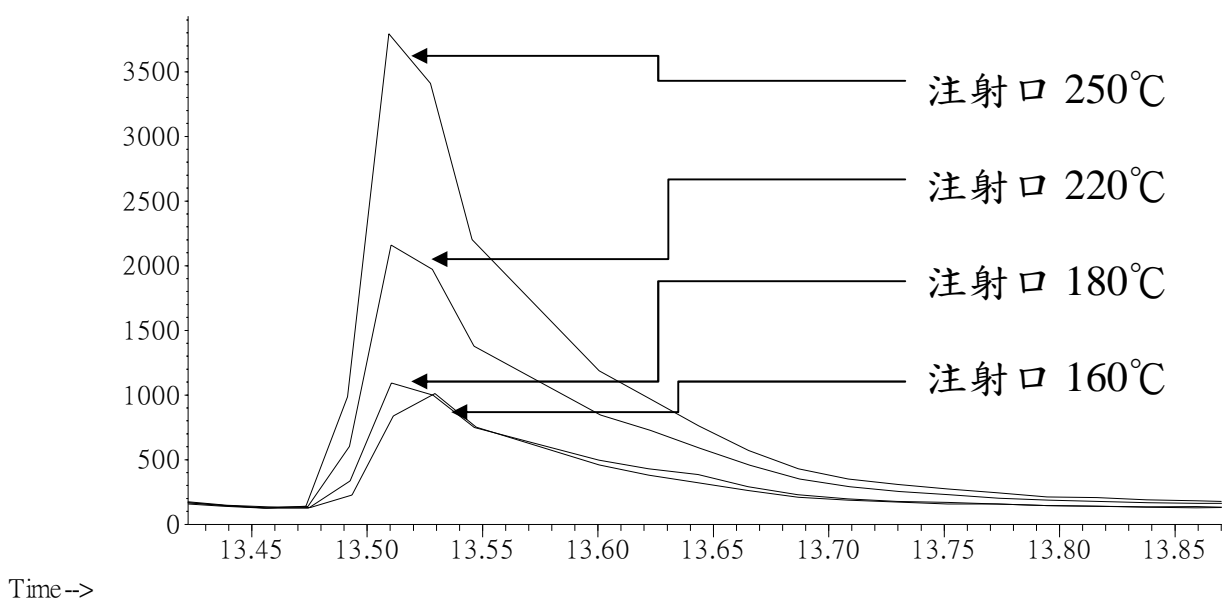
圖譜

Abundance



二溴一氯乙酸甲酯

Abundance

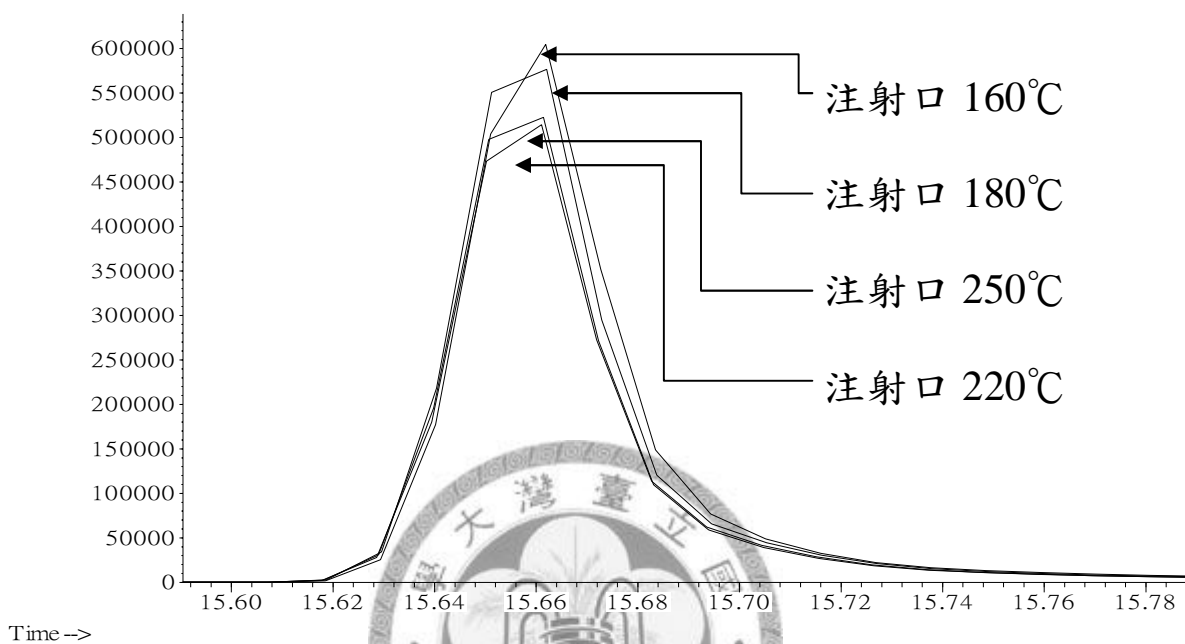


二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯

不填充玻璃棉經前處理，二氯一溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析

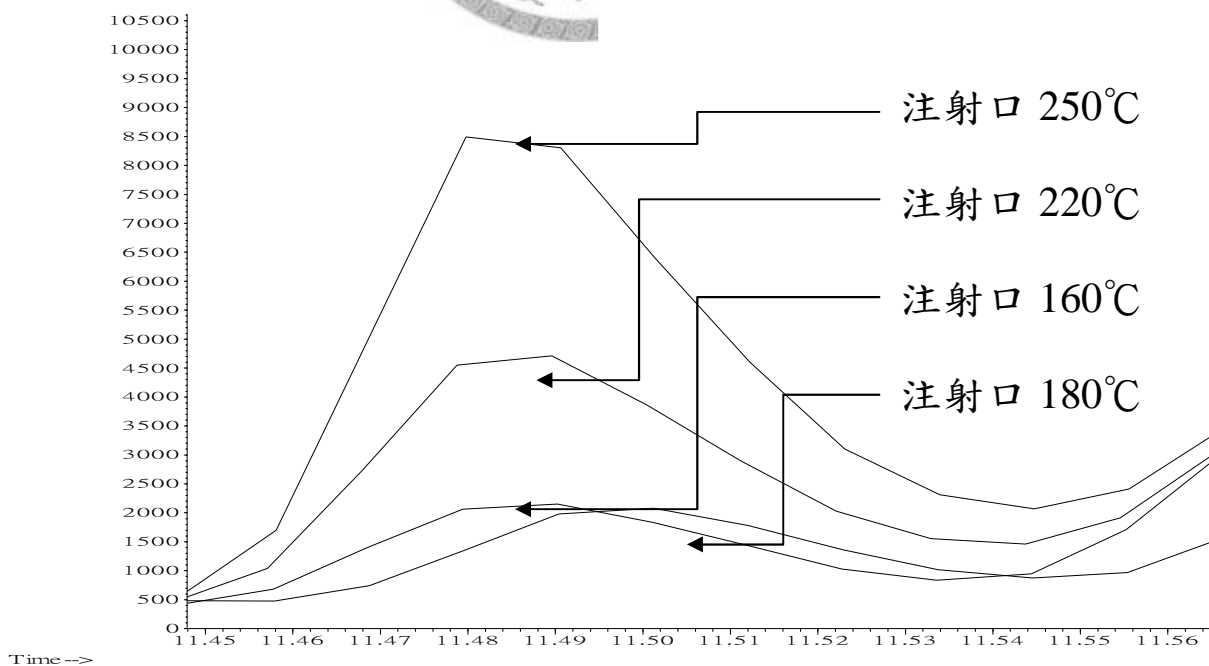
圖譜

Abundance



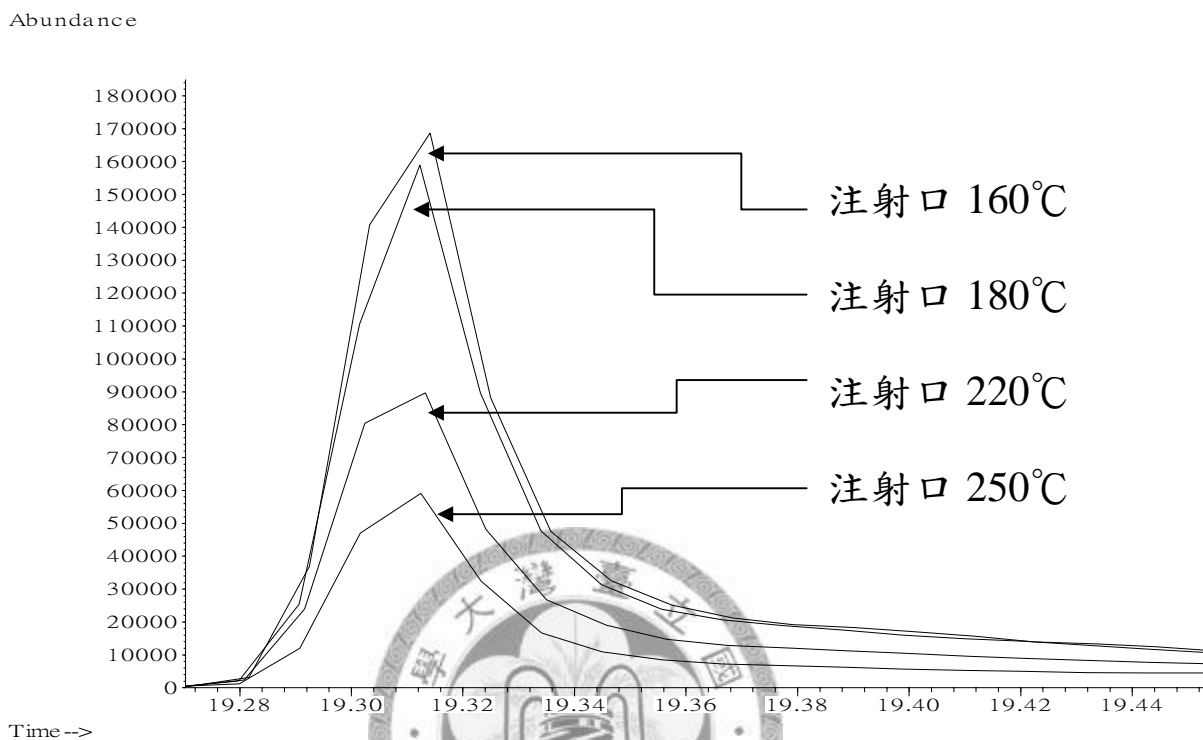
二氯一溴乙酸甲酯

Abundance

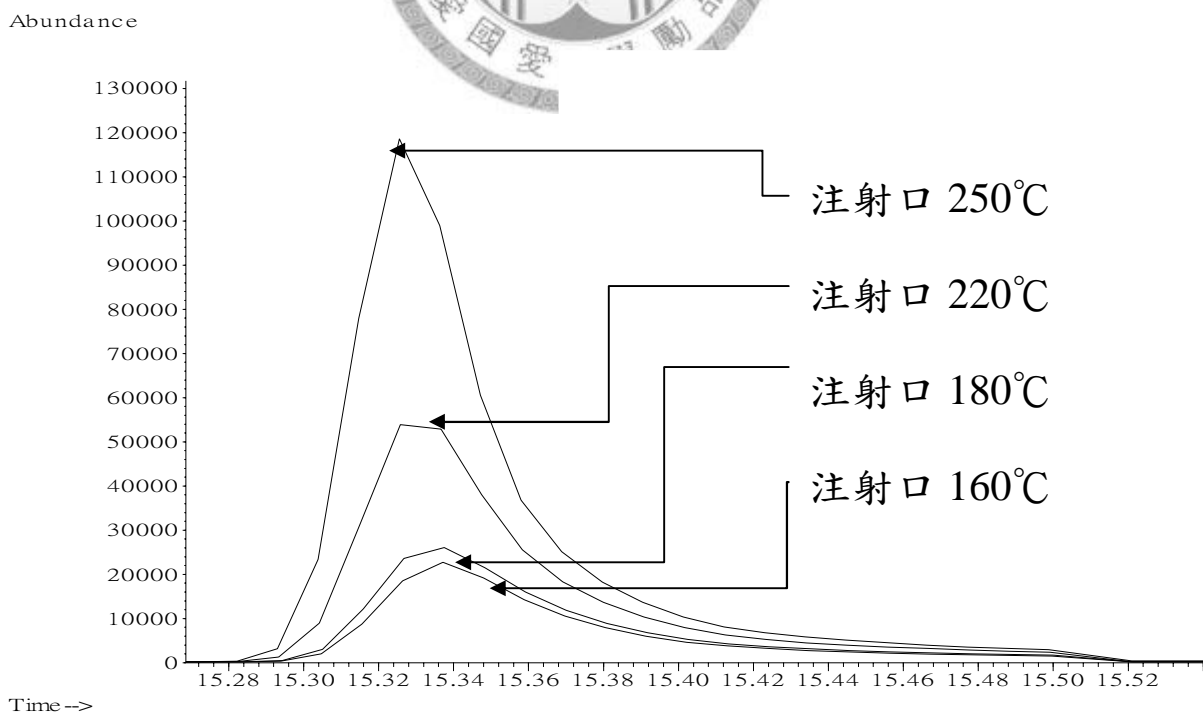


二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯

填充玻璃棉經前處理，三溴乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖譜



三溴乙酸甲酯

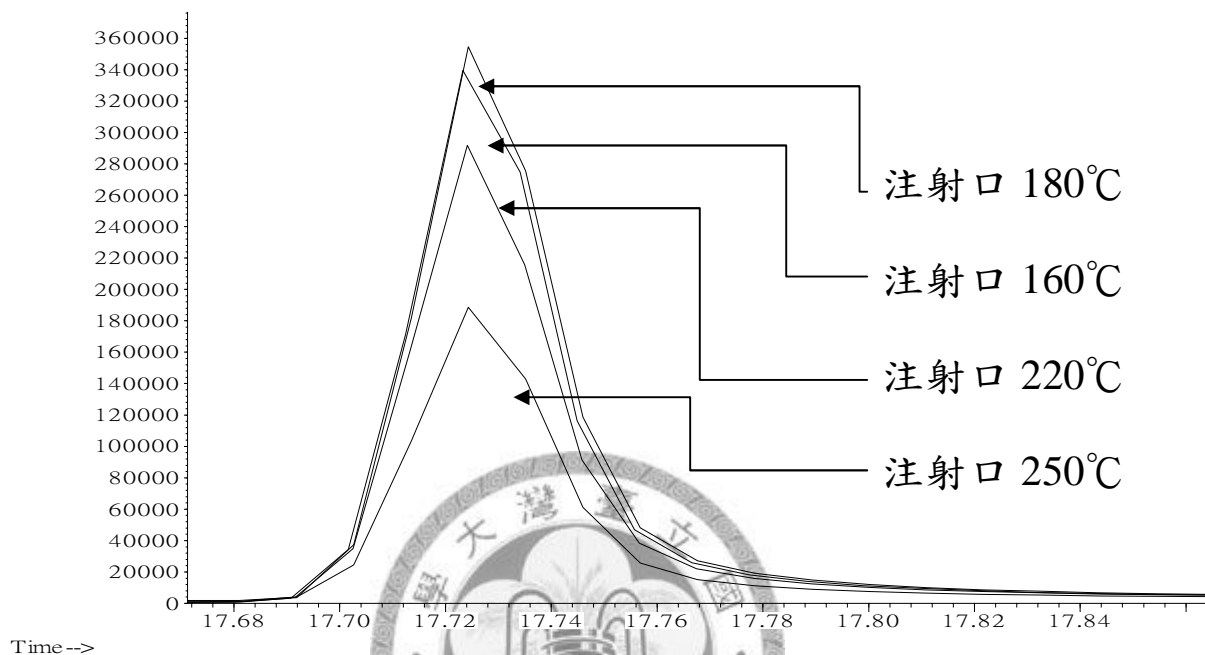


三溴乙酸甲酯之裂解物二溴乙酸甲酯

填充玻璃棉經前處理，二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖

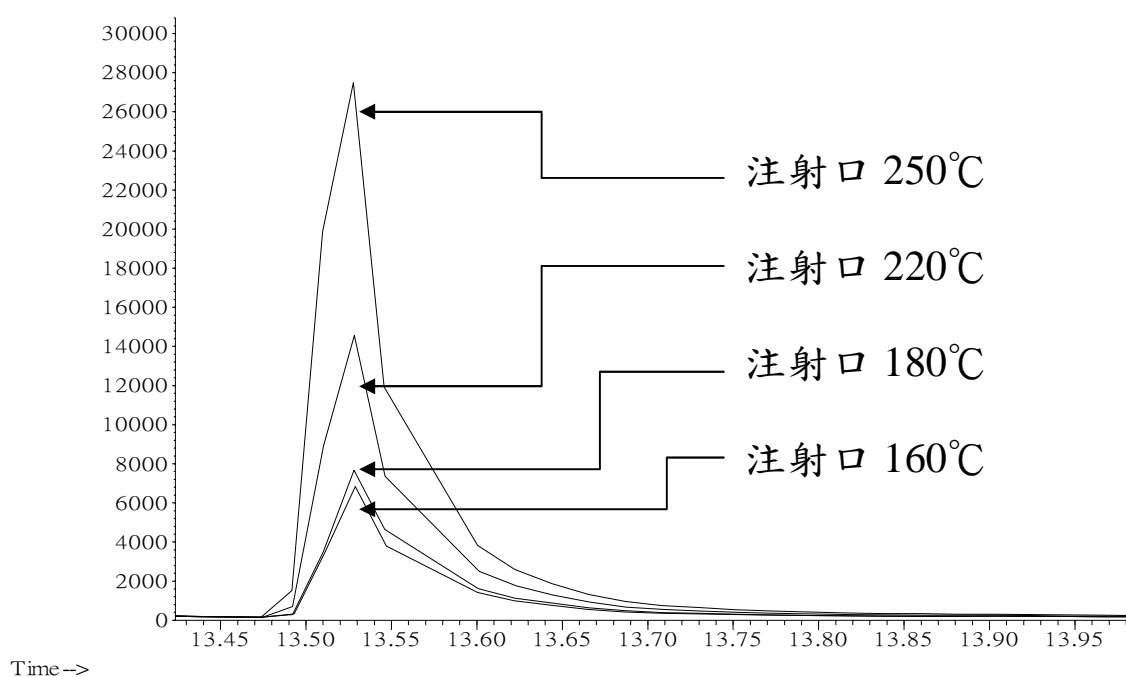
譜

Abundance



二溴一氯乙酸甲酯

Abundance

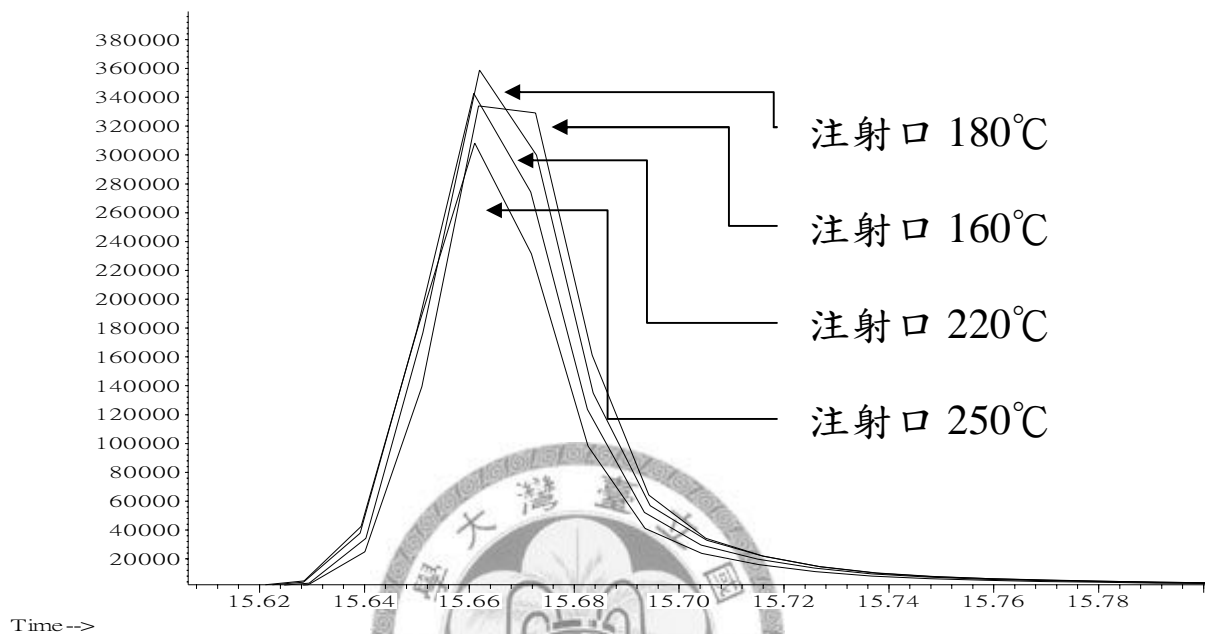


二溴一氯乙酸甲酯之裂解物一溴一氯乙酸甲酯

填充玻璃棉經前處理，二溴一氯乙酸甲酯於不同注射口溫度之層析圖

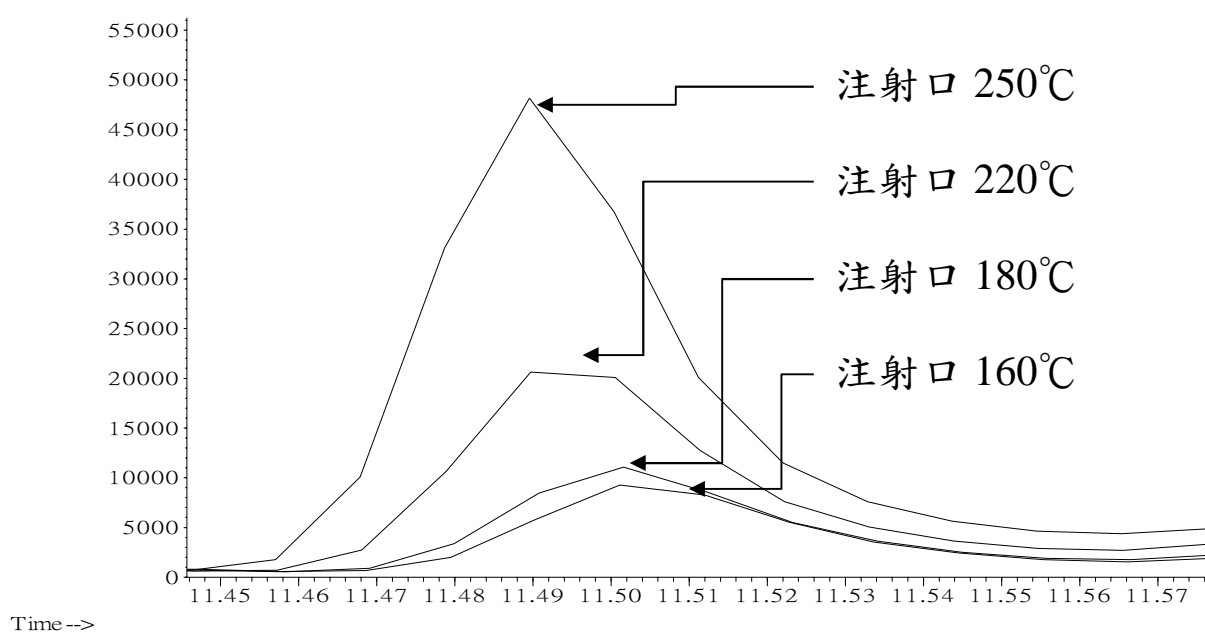
譜

Abundance



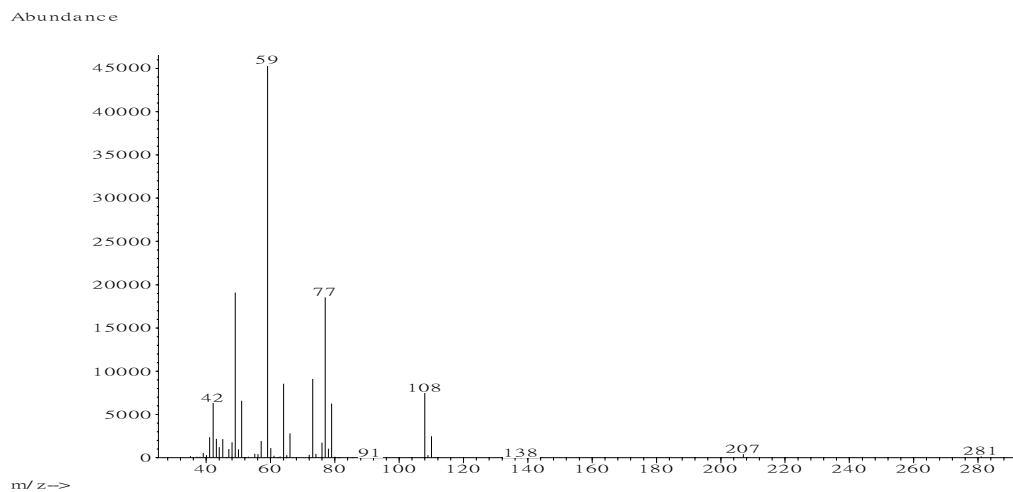
二氯一溴乙酸甲酯

Abundance

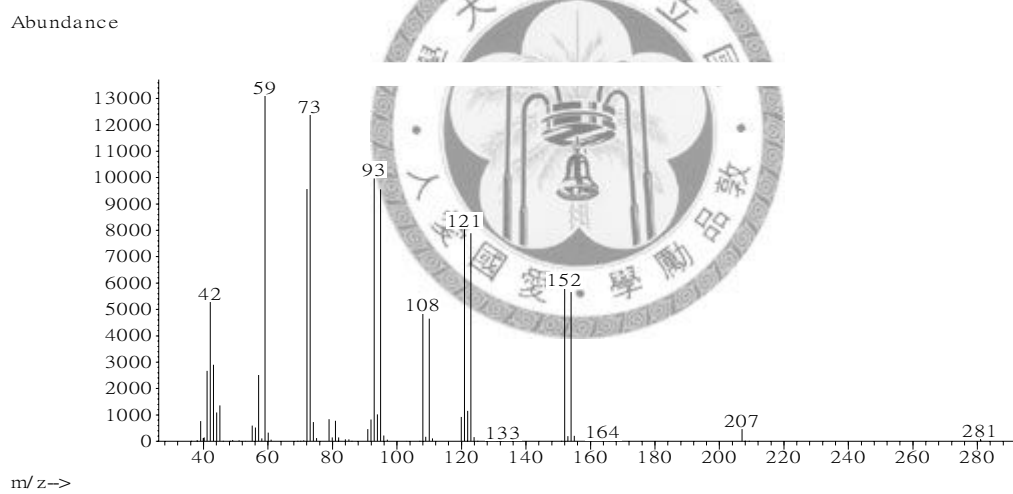


二氯一溴乙酸甲酯之裂解物二氯乙酸甲酯

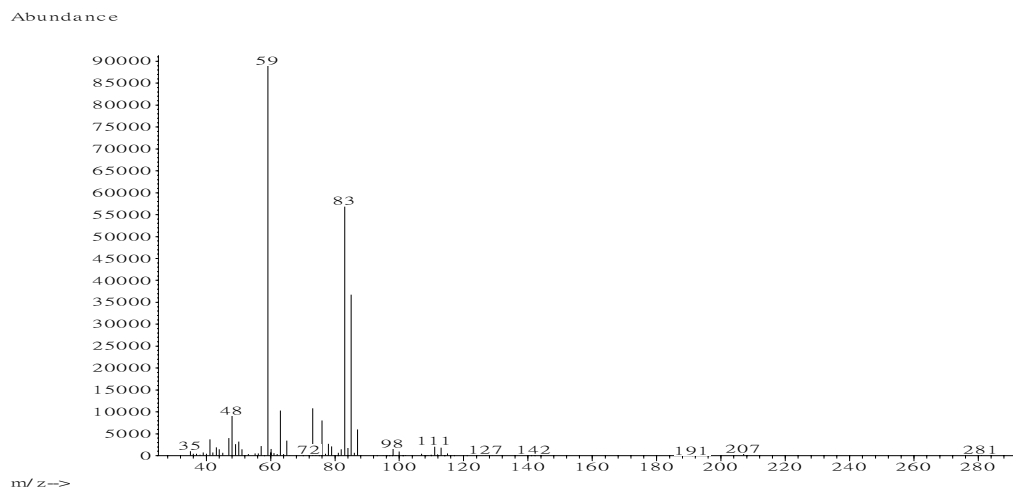
離子碎片圖



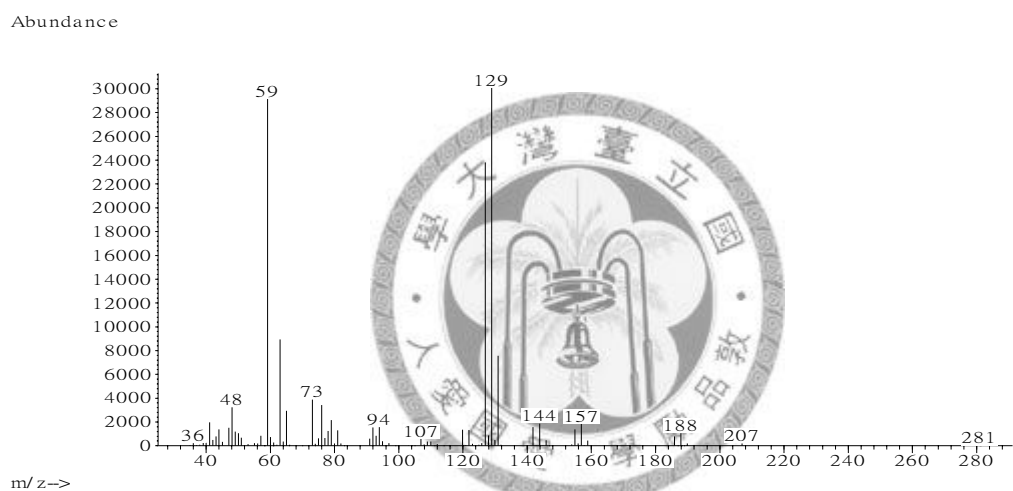
一氯乙酸甲酯 (Methyl MCAA) 離子碎片圖



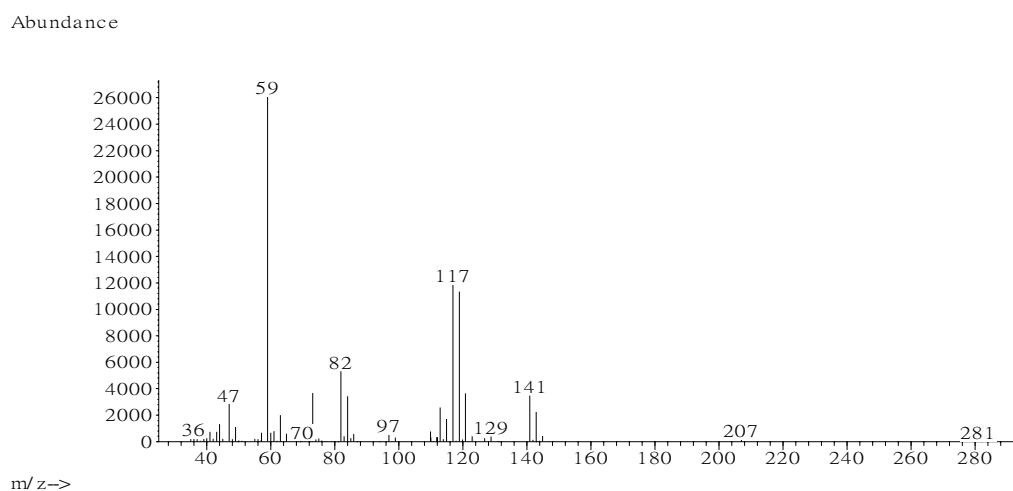
一溴乙酸甲酯 (Methyl MBAA) 離子碎片圖



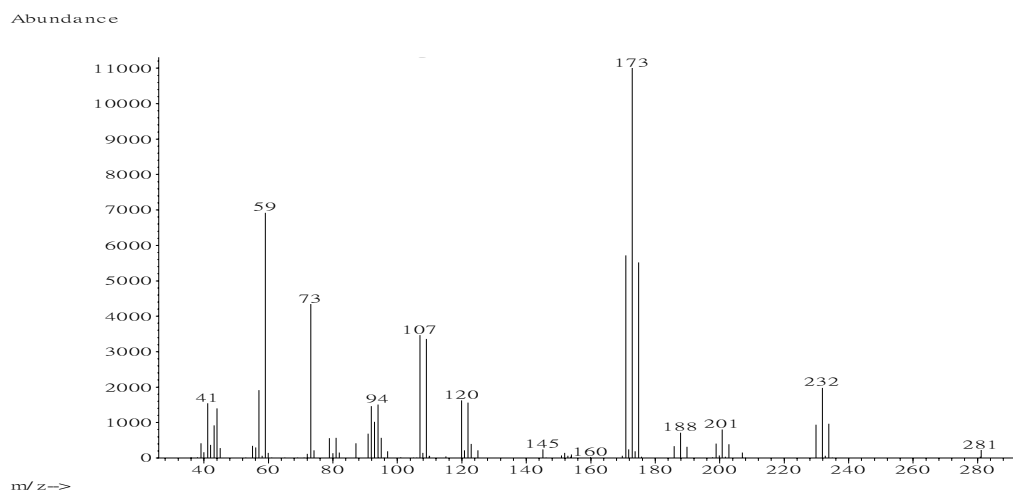
二氯乙酸甲酯 (Methyl DCAA) 離子碎片圖



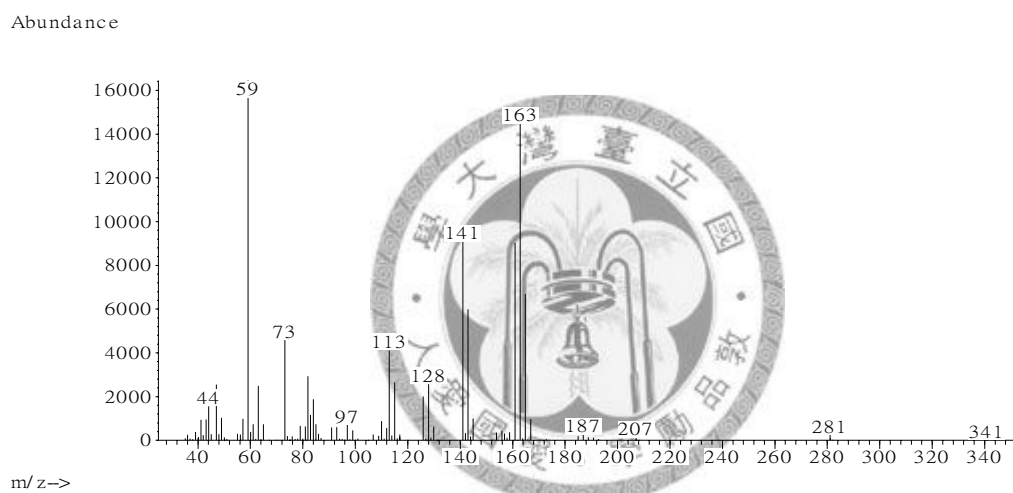
一溴一氯乙酸甲酯 (Methyl BCAA) 離子碎片圖



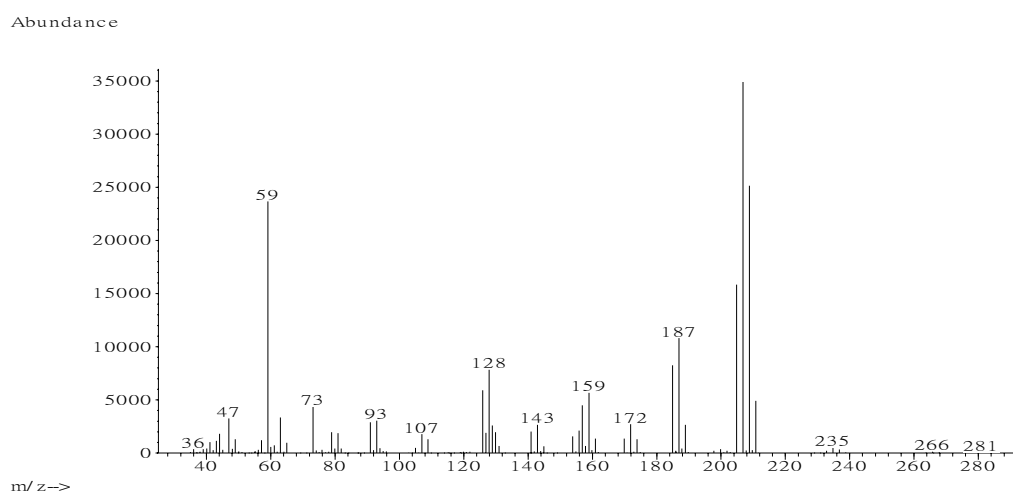
三氯乙酸甲酯 (Methyl TCAA) 離子碎片圖



二溴乙酸甲酯 (Methyl DBAA) 離子碎片圖

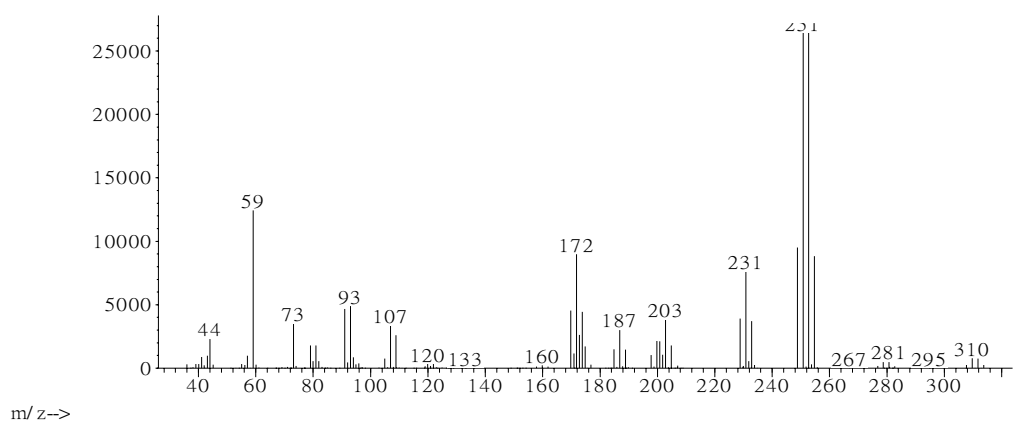


二氯一溴乙酸甲酯 (Methyl DCBAA) 離子碎片圖



二溴一氯乙酸甲酯 (Methyl DBCAA) 離子碎片圖

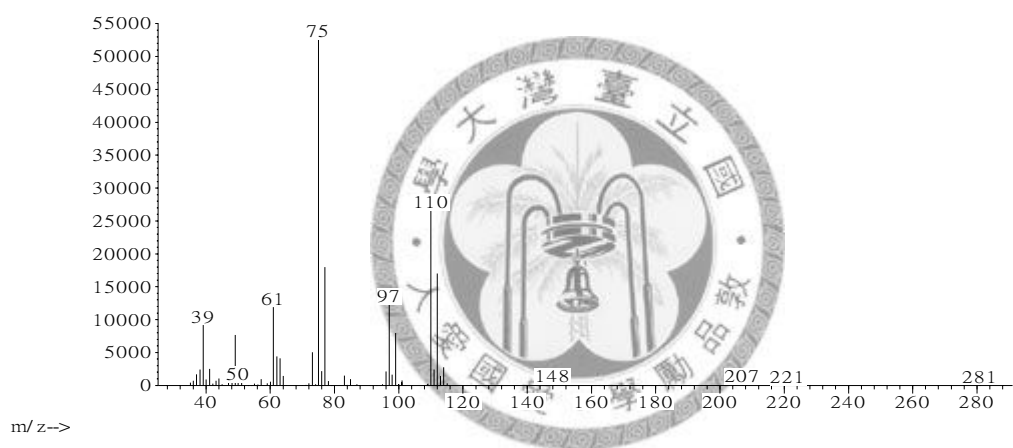
Abundance



m/z-->

三溴乙酸甲酯 (Methyl TBAA) 離子碎片圖

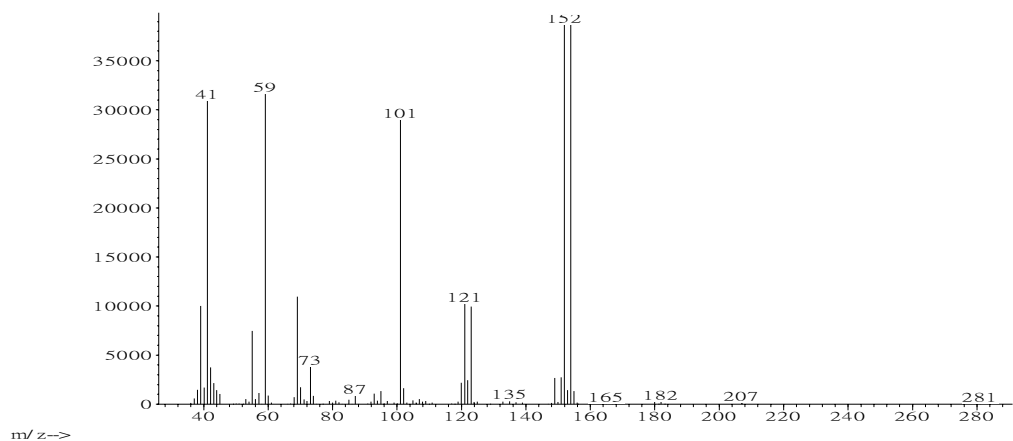
Abundance



m/z-->

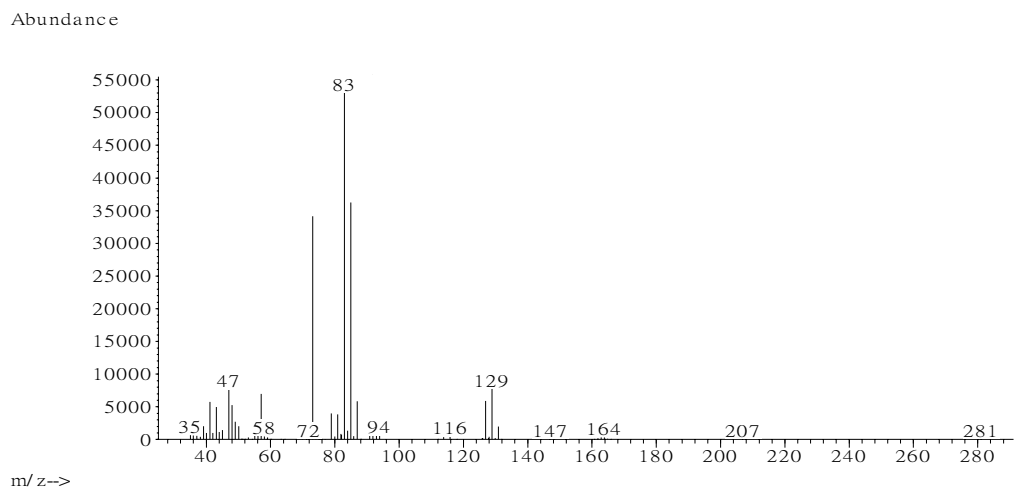
1,2,3-三氯丙烷 (IS) 離子碎片圖

Abundance

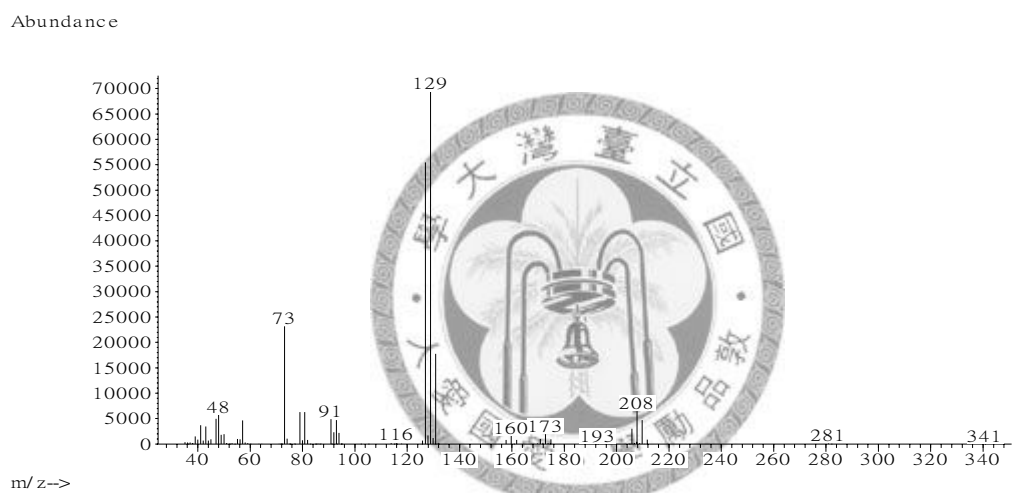


m/z-->

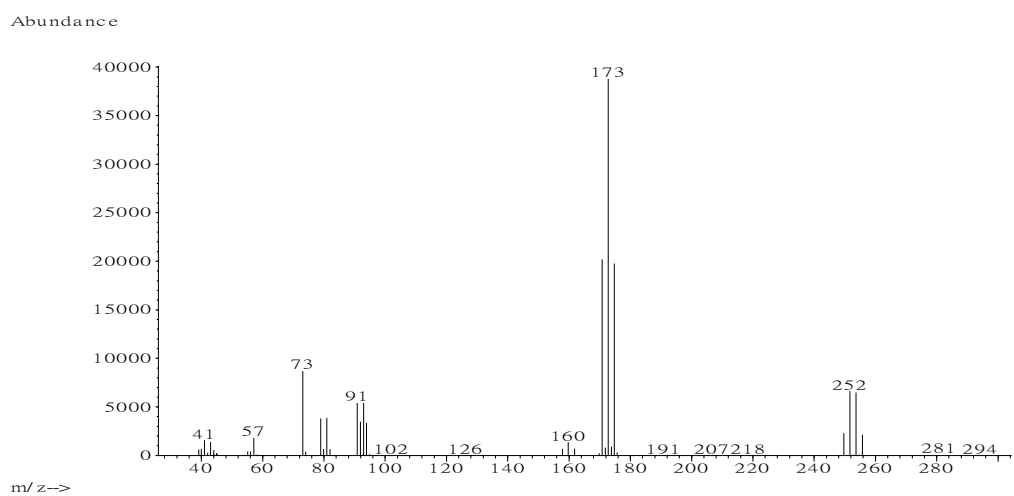
2-溴丁酯 (Methyl SUR) 離子碎片圖



二氯一溴甲烷 (DCBM) 離子碎片圖

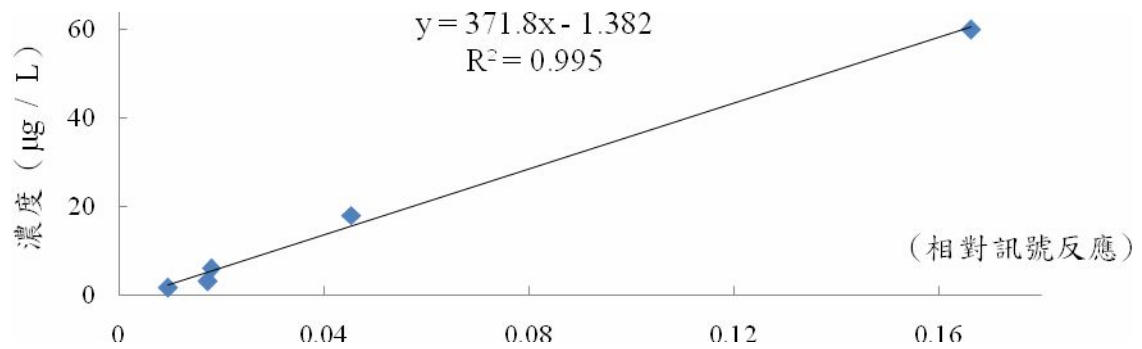


二溴一氯甲烷 (DBCM) 離子碎片圖

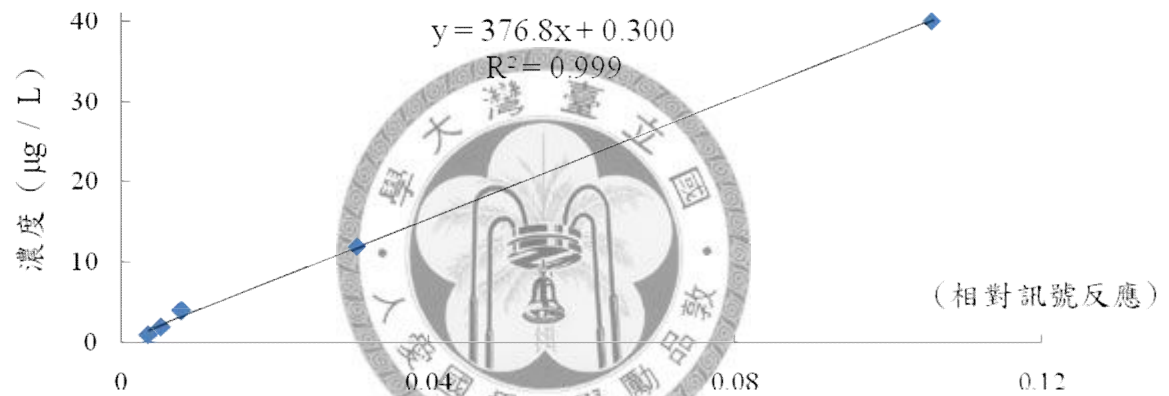


三溴甲烷 (Bromoform) 離子碎片圖

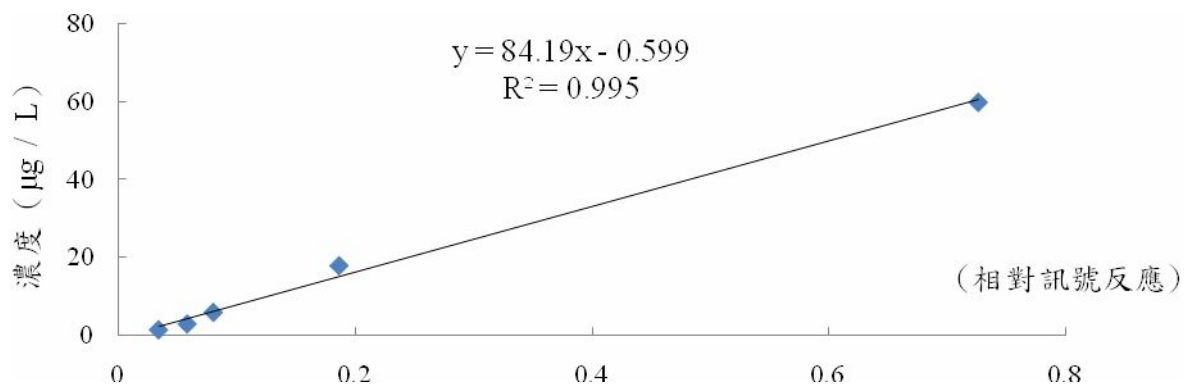
檢量線



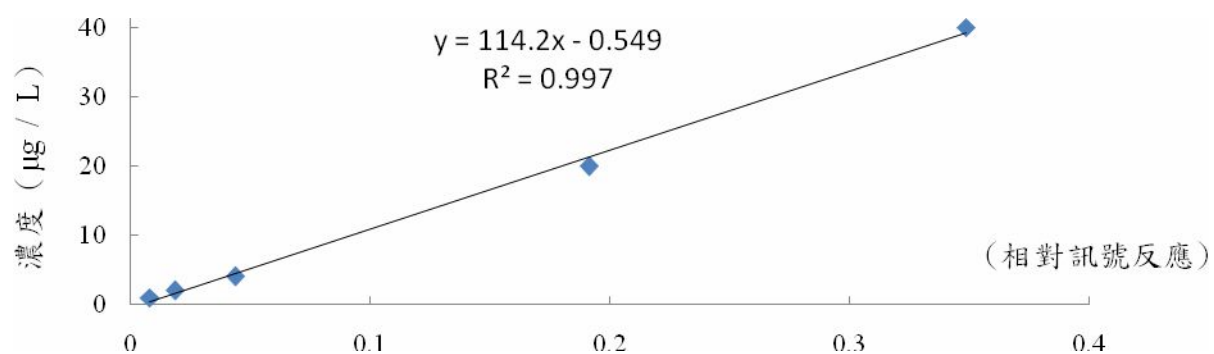
一氯乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



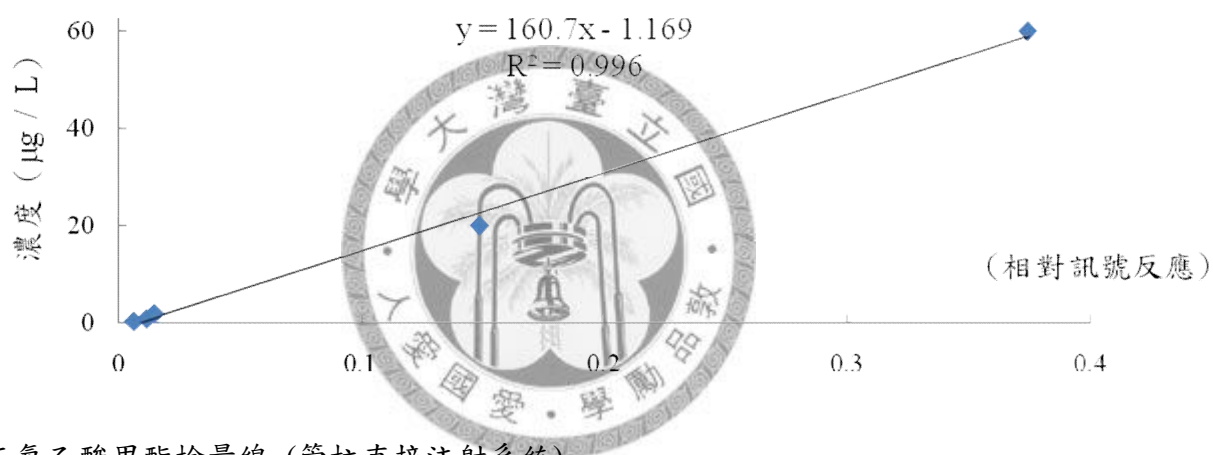
一溴乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



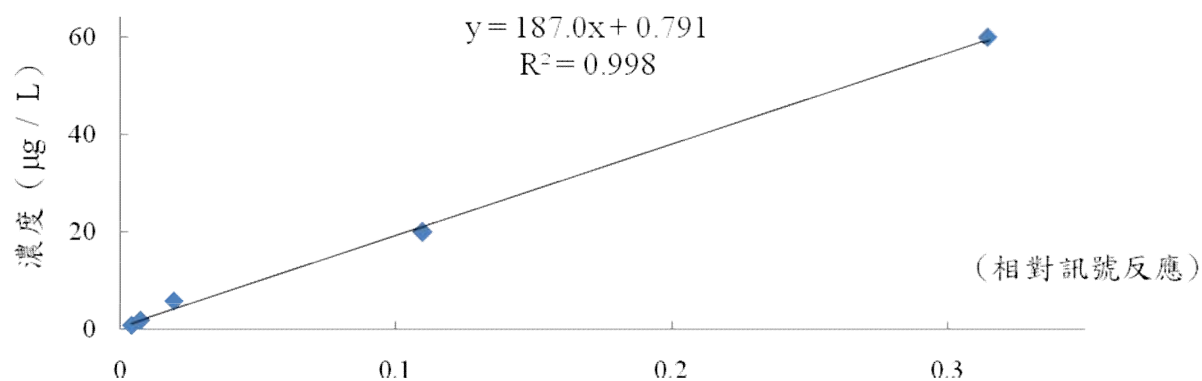
二氯乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



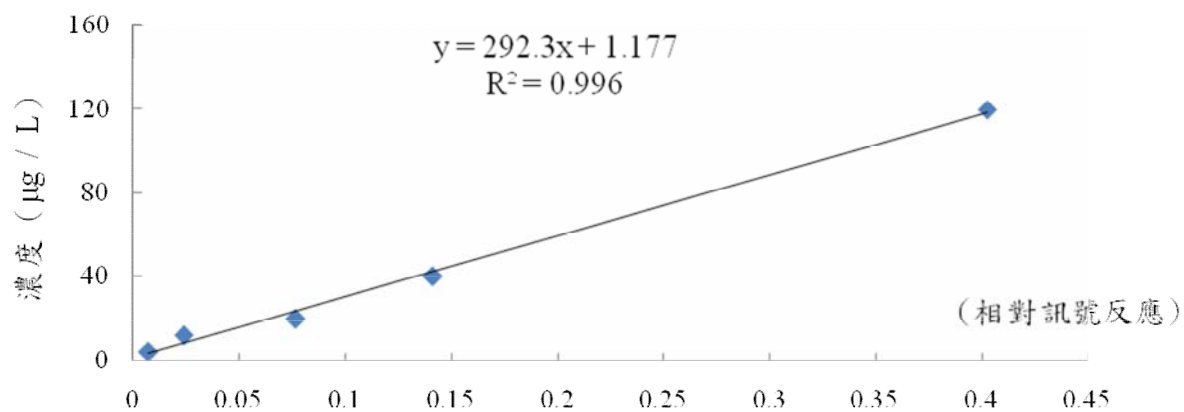
一溴一氯乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



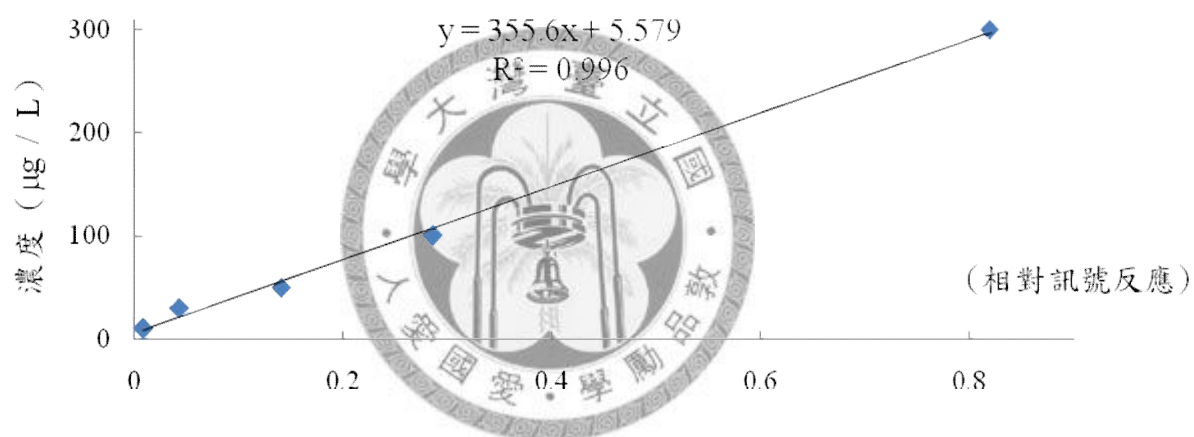
三氯乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



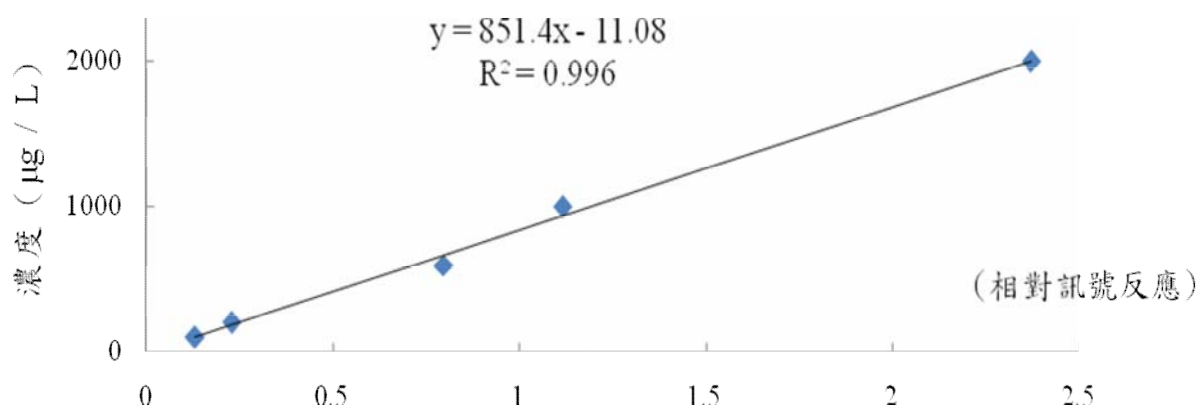
二溴乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



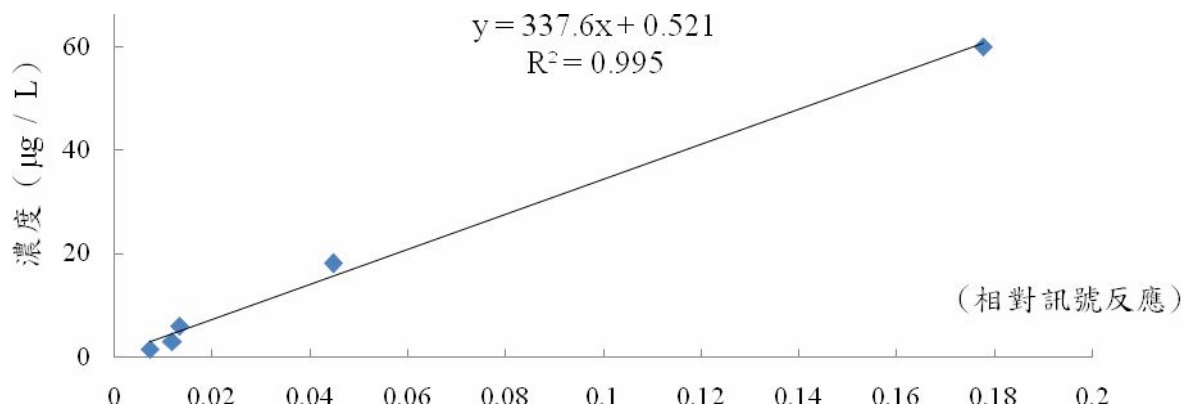
二氯一溴乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



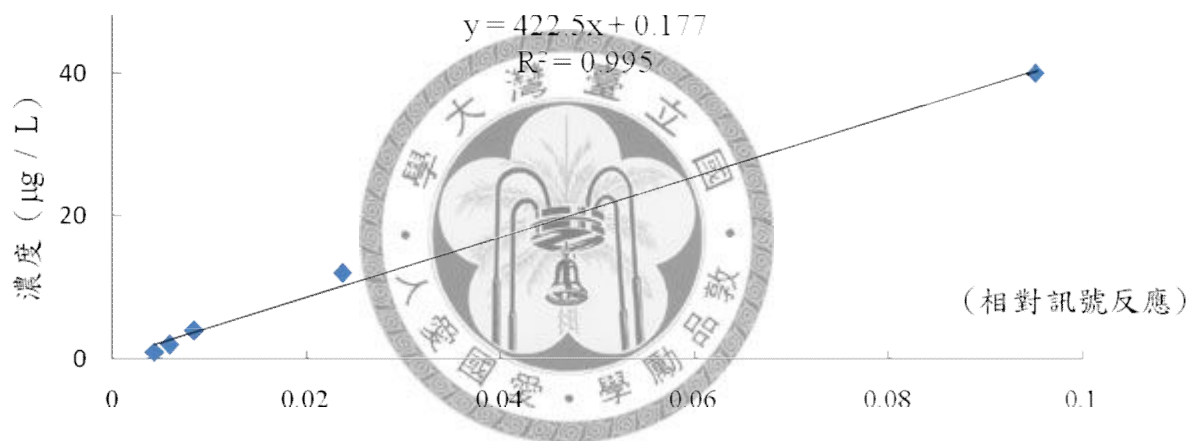
二溴一氯乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



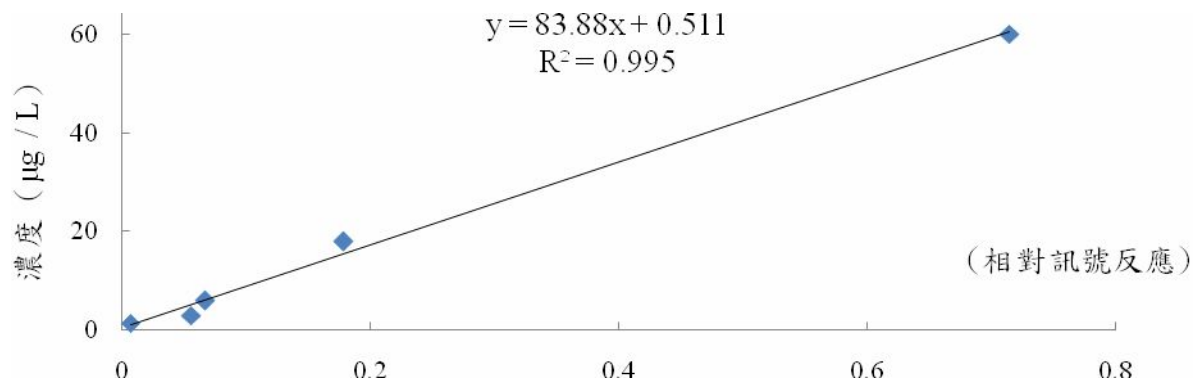
三溴乙酸甲酯檢量線 (管柱直接注射系統)



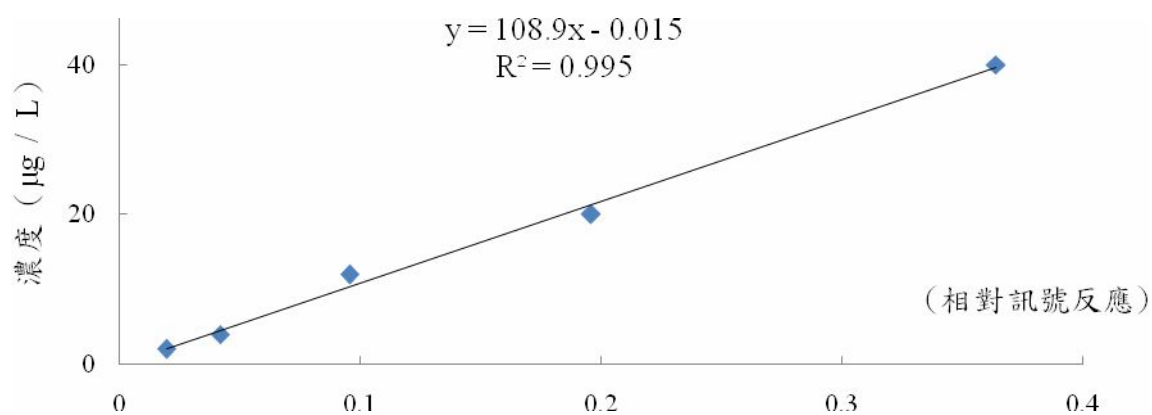
一氯乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



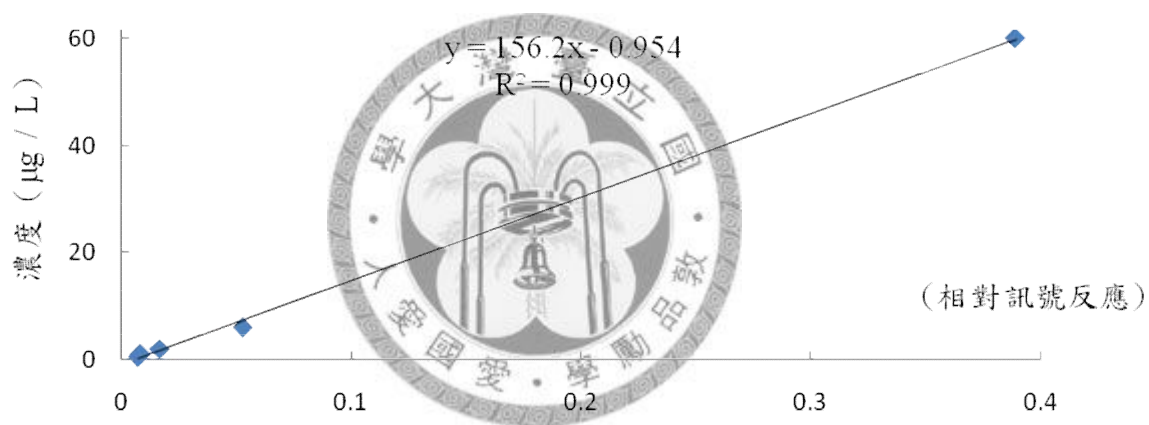
一溴乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



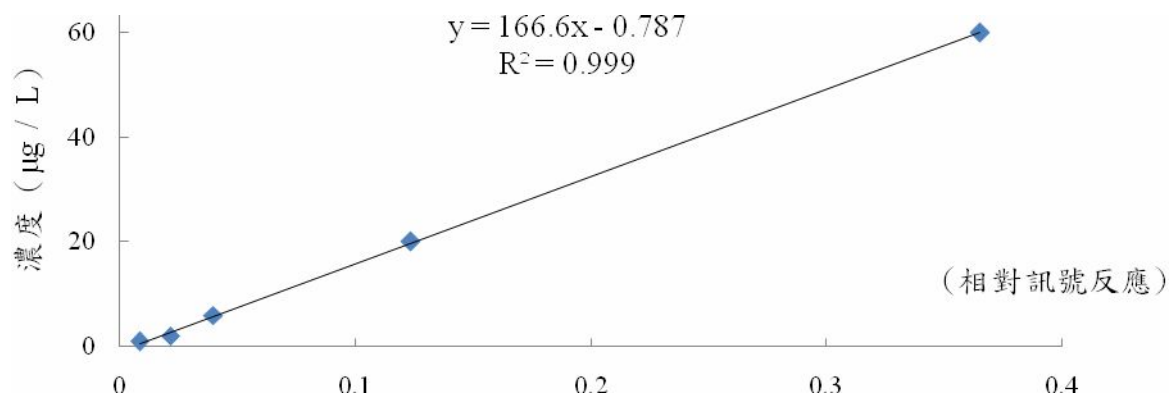
二氯乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



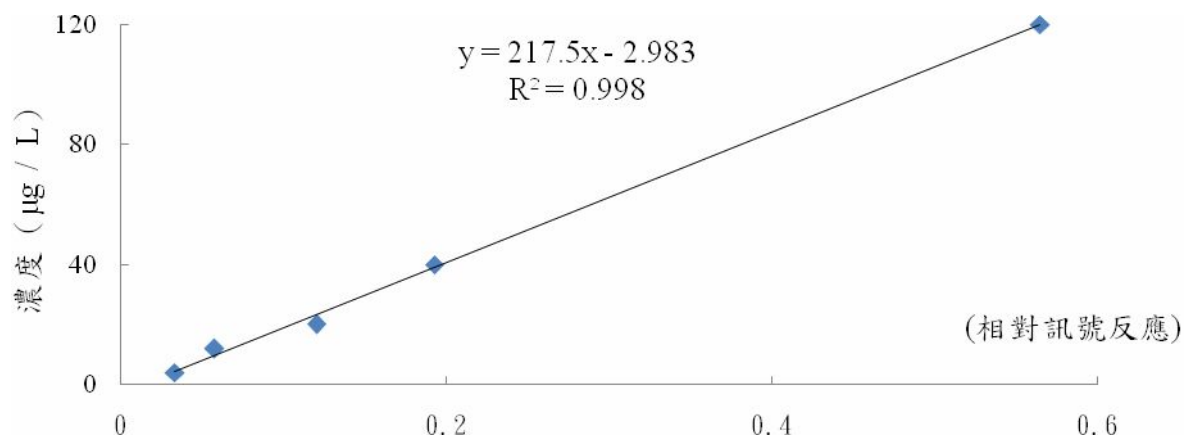
一溴一氯乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



三氯乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



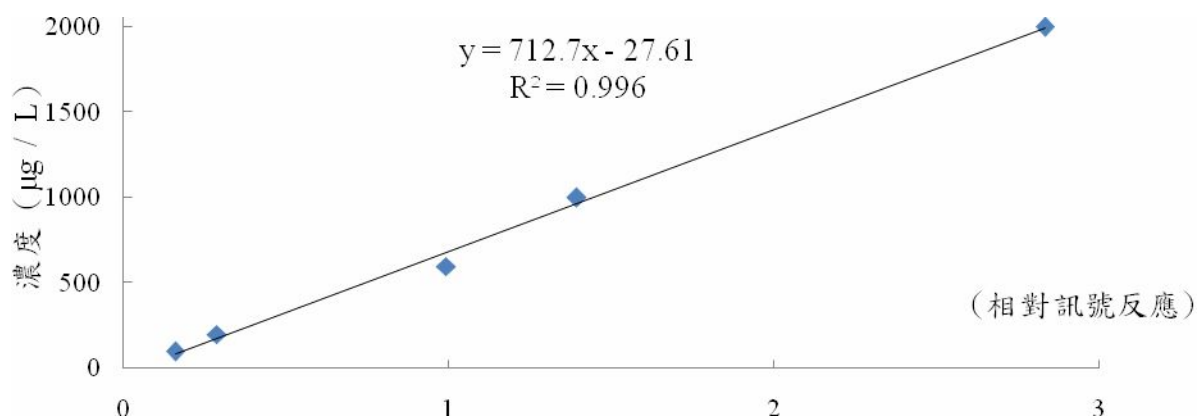
二溴乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



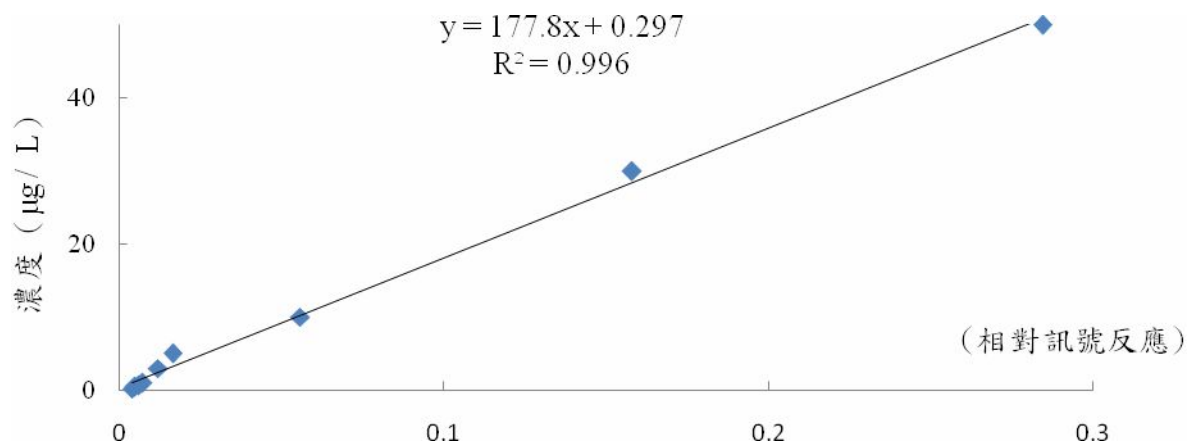
二氯一溴乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



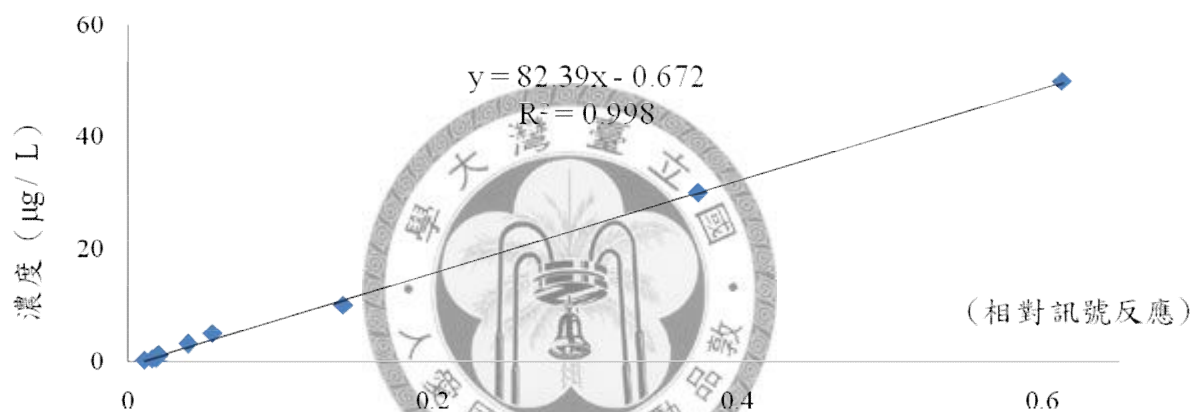
二溴一氯乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



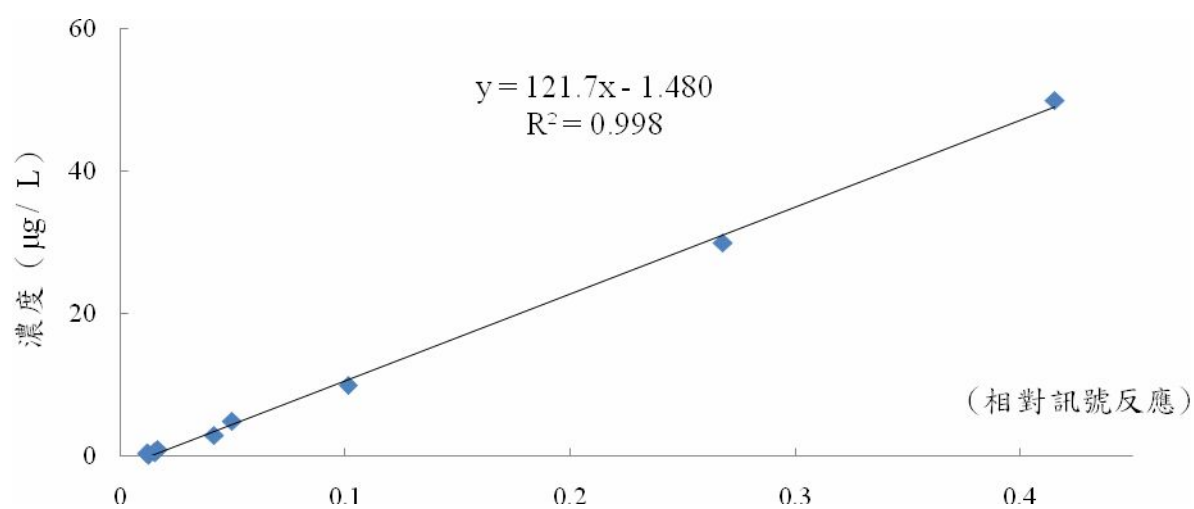
三溴乙酸甲酯檢量線 (不分流系統)



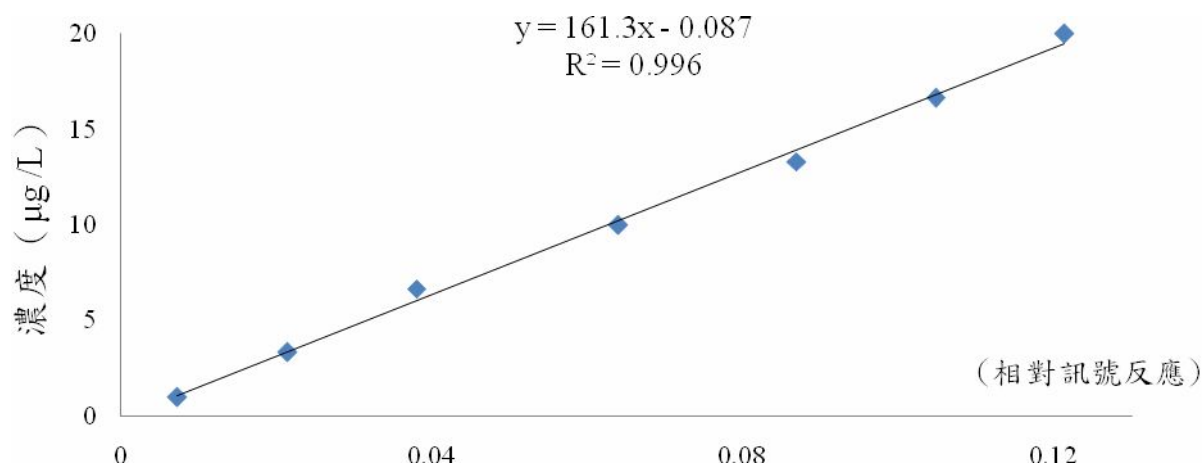
二氯一溴乙酸轉變成二氯一溴甲烷之檢量線 (直接分析)



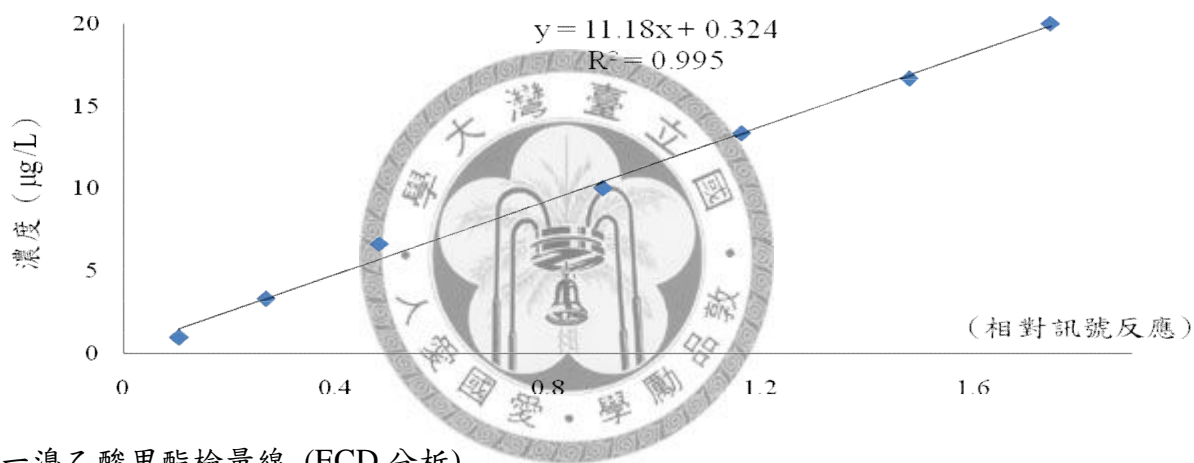
二溴一氯乙酸轉變成二溴一氯甲烷之檢量線 (直接分析)



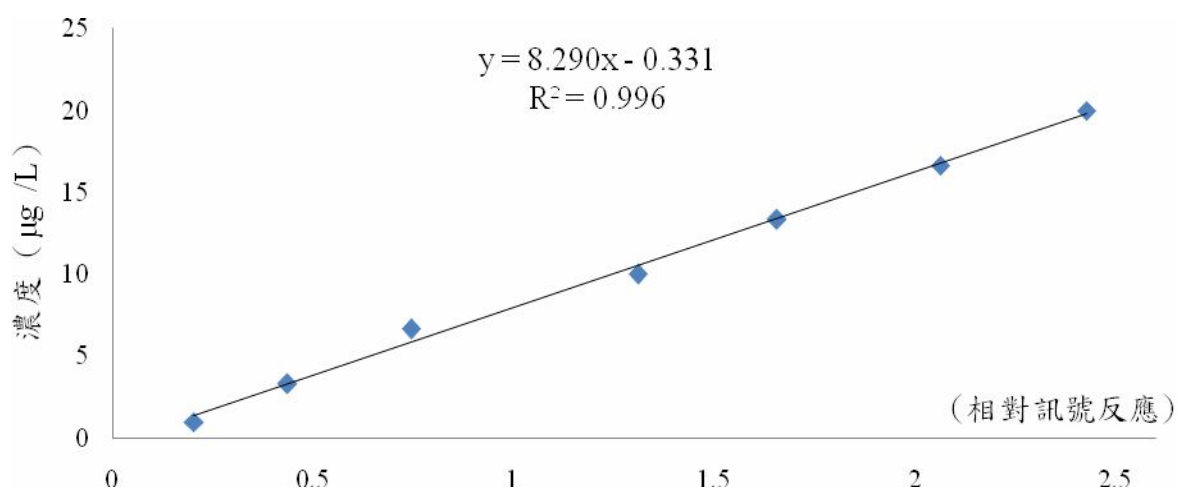
三溴乙酸轉變成三溴甲烷之檢量線 (直接分析)



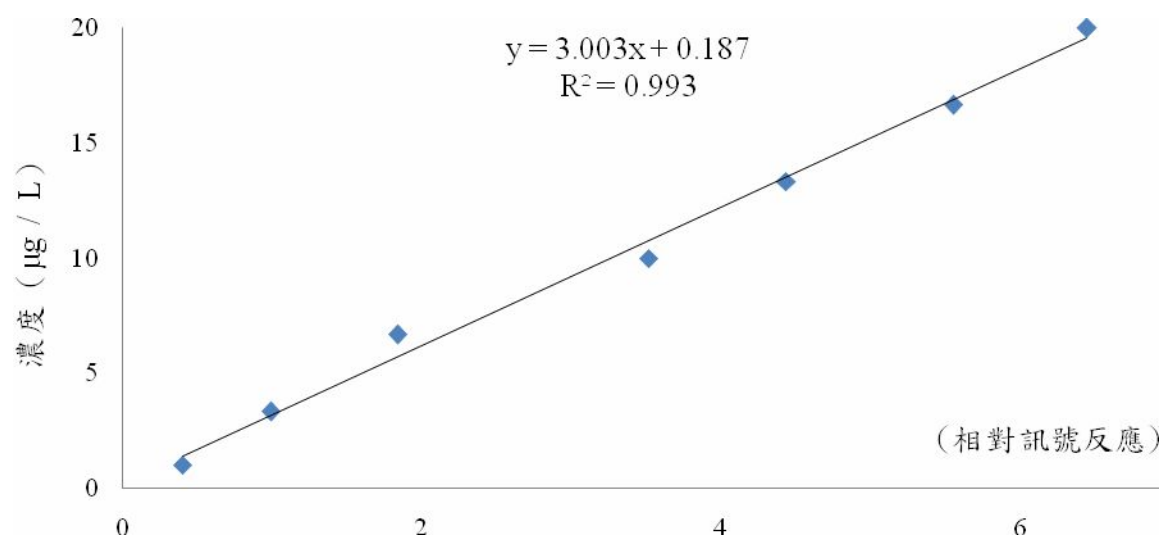
一氯乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



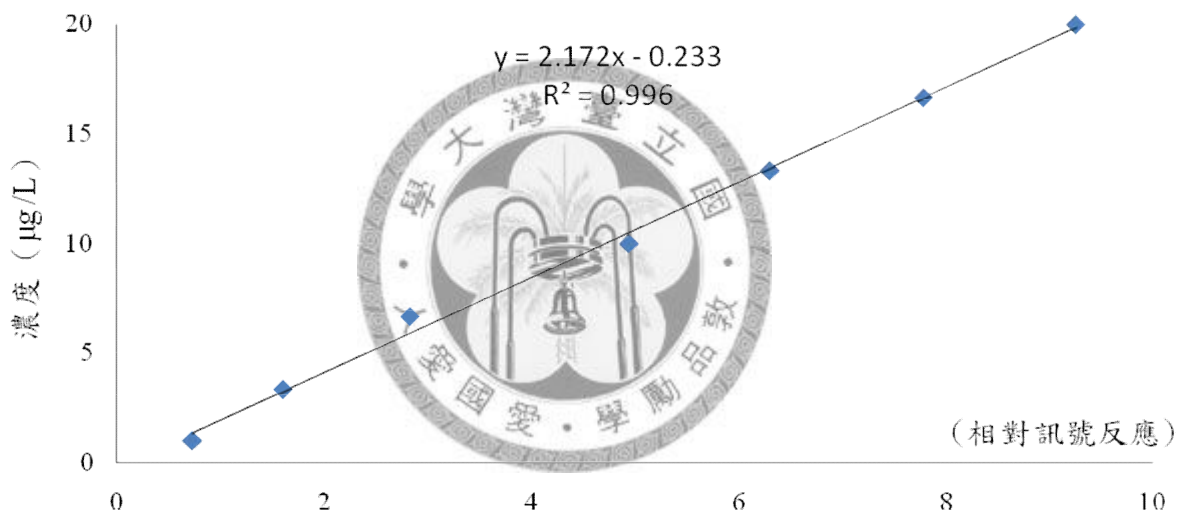
一溴乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



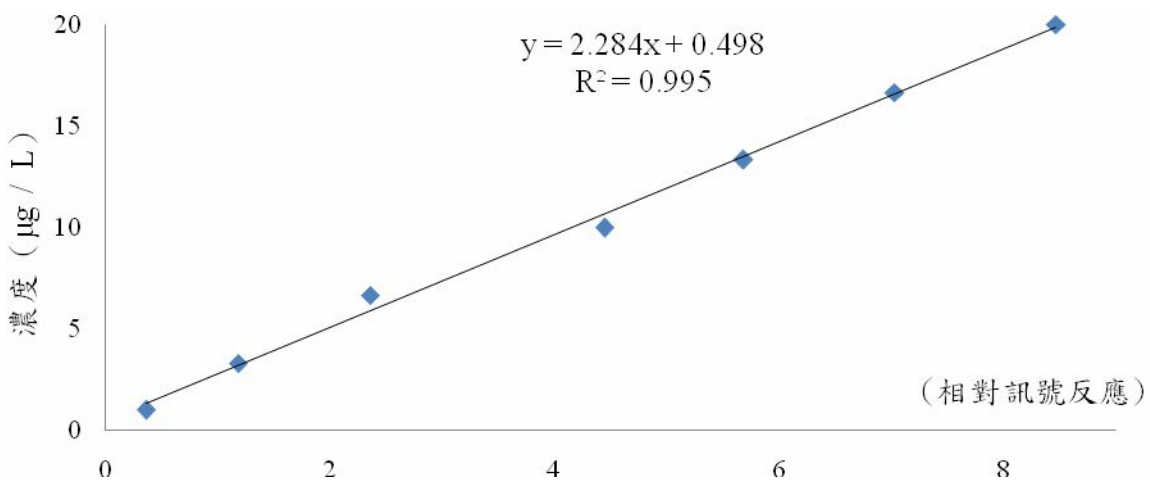
二氯乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



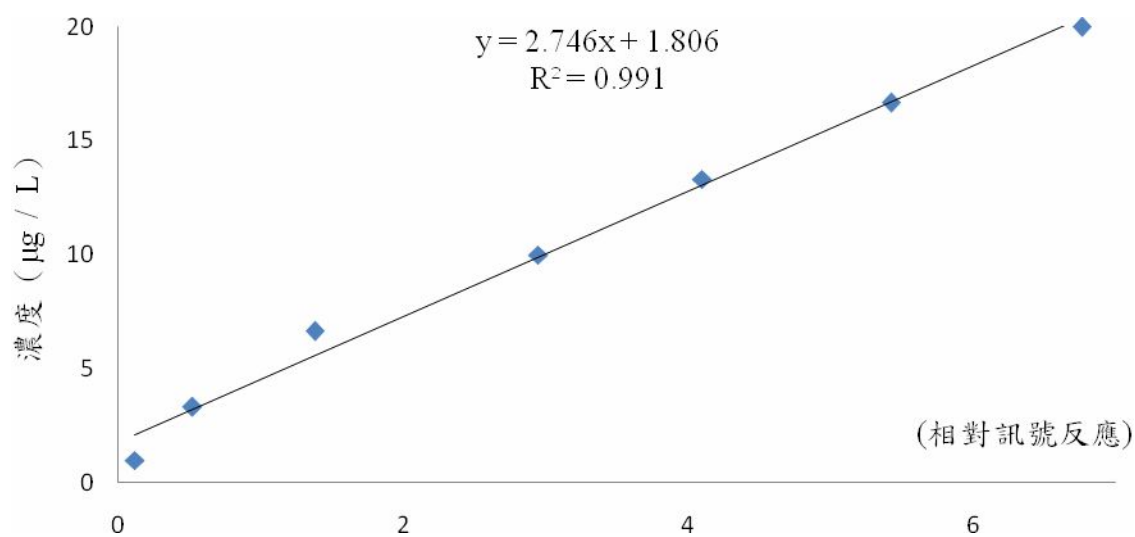
一氯一溴乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



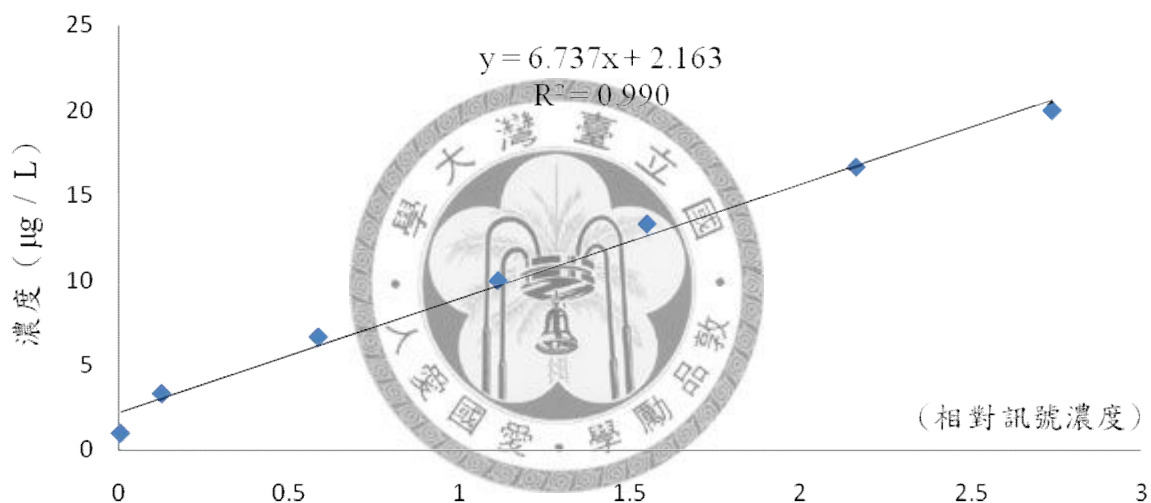
三氯乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



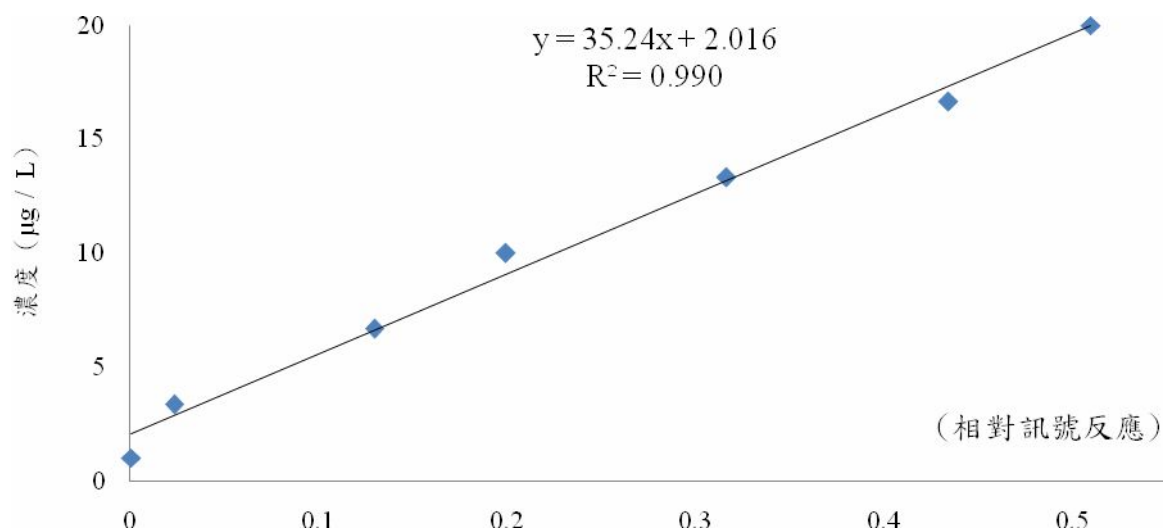
二溴乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



二氯一溴乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



二溴一氯乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)



三溴乙酸甲酯檢量線 (ECD 分析)