

NAMR-S-112002 (自行研究報告)

常用水質檢測方法應用於海水基質中
之效能研究(I)
(正式報告)

主辦單位：本院海洋生態及保育中心

研究主持人：洪臧燮

研究助理：鄭名宏、郭郁晴

研究期程：中華民國112年1月至112年12月

研究經費：新臺幣95萬元

中華民國113年 02月

「本研究報告僅供國家海洋研究院施政參考，並不代表該院政策，該院保留採用與否之權利。」

「本研究報告絕無侵害他人智慧財產權之情事，如有違背願自負民、刑事責任。」

摘要

關鍵詞：海水營養鹽、海水氨氮、海水硝酸鹽氮、海水亞硝酸鹽氮

海洋生態中環境因子條件，其中營養鹽攸關海洋生物的存亡與繁衍，為瞭解海洋環境的狀況，就必須進行該水質分析。然國內目前由環境部國家環境研究院公告之相關標準方法，是否適用於海水中分析，尚有待科普驗證。本研究以目前較常被採用的檢測方法，水之氫離子濃度指數(pH)測定方法、水中氨氮檢測方法、水中硝酸鹽氮及水中亞硝酸鹽氮檢測方法做為本研究的標的。

本研究採集臺灣西南與重要河口10個點位的天然海水進行分析測試，並與人工配置海水的營養鹽分析結果進行比對。結果顯示目前現行的「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」及「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法(NIEA W448.52B)」，檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合檢測品質管制需求；「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法」(NIEA W457.50B)、「水中硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W459.50B)及「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W458.50B)檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合檢測品質管制需求。

另外，海水中氨氮項目在前處理中過濾與否，相對差異比大於15%(介於16%~85%)，故應進行過濾以確保樣品不受干擾。

海水中氨氮、硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮項目，在經過1~3週的冷凍保存後，氨氮與亞硝酸鹽氮項目差異不大；硝酸鹽氮項目在前1~2週差異不大，但3週後差異則較大，因此建議水樣就算以冷凍保存，以不要超過2週為佳。

Abstract

Keywords : Marine nutritional salts, Marine ammonia nitrogen, Marine nitrate nitrogen, Marine nitrite nitrogen

Nutrients in seawater are essential for the survival and reproduction of marine organisms. Understanding the nutrient content of seawater is crucial for assessing marine environmental conditions. The standard methods for water quality analysis published by the National Taiwan Academy of Sciences under the Ministry of Environmental Protection may not be suitable for seawater analysis. This study focuses on commonly used detection methods, such as the pH measurement method for hydrogen ion concentration in water, the ammonia nitrogen detection method in water, and the detection methods for nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in water.

This study collected natural seawater from 10 important points in southwest Taiwan and major river estuaries for analysis and testing, comparing the results with artificially prepared seawater nutrient analysis. The results show that the current "Ammonia Nitrogen Detection Method - Discrete Analytical System Colorimetric Method (NIEA W457.50B)" and "Ammonia Nitrogen Detection Method - Indophenol Colorimetric Method (NIEAW448.52B)" both meet the accuracy and precision (recovery rate) requirements for quality control of the detection methods; the accuracy and precision (recovery rate) of the "Ammonia Nitrogen Detection Method - Discrete Analytical System Colorimetric Method" (NIEA W457.50B), "Nitrate Nitrogen Detection Method - Discrete Analytical System Colorimetric Method" (NIEAW459.50B), and "Nitrite Nitrogen Detection Method - Discrete Analytical System Colorimetric Method" (NIEA W458.50B) detection methods all meet the quality control requirements for detection.

In the analysis results of ammonia nitrogen in seawater, if the difference in whether the sample has been filtered is greater than 15% (between 16% and 85%), it is recommended that the sample be filtered first to ensure that the analysis results are

not interfered with. After 1-3 weeks of freezing preservation, there is little difference in the ammonia nitrogen and nitrite nitrogen items in seawater; there is little difference in the nitrate nitrogen item in the first 1-2 weeks. Therefore, it is recommended that the water sample should not be frozen for more than 2 weeks.

目 錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目 錄.....	iv
圖目錄.....	v
表目錄.....	vi
第一章 前言.....	1
第一節 研究緣起與背景.....	1
第二節 研究目的及研究重點.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
第三章 研究方法.....	5
第一節 實驗設計.....	5
第二節 採樣作業.....	5
第四章 結果與討論.....	14
第一節 檢量線建立結果.....	14
第二節 研究分析結果.....	19
第三節 討論.....	21
第五章 結論與建議.....	30
第一節 結論.....	30
第二節 建議.....	31
第六章 參考文獻.....	32

圖 目 錄

圖 3-1 本研究採樣位點.....	6
圖 4-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備氮氣檢量線線性回歸關係圖.....	15
圖 4-2 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖.....	16
圖 4-3 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖.....	17
圖 4-4 應用「分立式分析法」以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖.....	18

表 目 錄

表 2-1 國家環境研究院公告氨氮標準檢測方法整理	4
表 3-1 本研究採樣座標及其現場環境說明.....	5
表 4-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備氨氮檢量線之結果	14
表 4-2 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備 亞硝酸鹽氮檢量線之結果.....	16
表 4-3 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備 硝酸鹽氮檢量線之結果.....	17
表 4-4 應用「分立式分析法」以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮 檢量線之結果.....	18
表 4-5 天然海水營養鹽檢測結果.....	20
表 4-6 利用「分立分析法」於人工海水樣品中氮濃度查核與添加 分析結果.....	21
表 4-7 比較分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)及靛酚比色法 (NIEA W448.51B) 測量天然海水之差異	22
表 4-8 比較分立分析系統比色法(NIEA W459.50B)及鎘還原流動分 析法(NIEA W452.52C)測量天然海水之差異 錯誤! 尚未定義 書籤。	23
表 4-9 比較分立式分析系統比色法(NIEA W458.50B)及鎘還原法 (NIEA W452.52C 測量天然海水之差異.....	25
表 4-10 「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」於過濾及非過濾海水之比較.....	26
表 4-11 「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」於原樣及冷凍海水樣本之比較.....	27
表 4- 12 水中硝酸鹽氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W459.50B)」於原樣及冷凍海水樣本之比較.....	28
表 4- 13 水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W458.50B)」於原樣及冷凍海水樣本之比較.....	29

第一章 前 言

第一節 研究緣起與背景

海水中營養鹽是影響海洋生態系中初級生產力的關鍵因子，然國內目前由環保署公告之相關標準方法是否適用於海域中營養鹽的分析研究仍付之闕如，尚有待科普驗證。本研究係依據國家海洋研究院處務規程第8條第3款至第5款：「海洋噪音、酸化、氣候變遷及人類活動對海洋生物影響之研究」辦理。海洋生態中環境因子條件，攸關生活在其中生物的存亡與繁衍，為瞭解海洋環境的狀況，就必須進行該處海域的水質分析。生物棲地環境水質中氫離子濃度指數(pH)及營養鹽的變化，對於其中生物的影響，尤其是生態系中的基礎生產力較為直接且密切。因此在本研究中首先對於目前較常被採用的檢測方法，水之氫離子濃度指數(pH)測定方法、水中氨氮檢測方法、水中硝酸鹽氮及水中亞硝酸鹽氮檢測方法做為本研究的標的。

第二節 研究目的與重點

本研究計畫主要目的是藉由蒐整評析國內外海水中硝酸鹽氮、亞硝酸鹽氮等營養鹽及氫離子濃度指數(pH)分析方法的適用性與限制，進行整合性綜合評估，並篩選具發展可行性的海水中營養鹽與氫離子濃度指數(pH)分析主軸技術，輔以天然海水及合成人工海水為實驗基質進行分析，作為確認海域中硝酸鹽氮、亞硝酸鹽氮與pH值檢測技術合適性之可信度研判基礎。目前環保署及海保署所公告之相關水質分析標準方法中，專為海水基質之水質分析方法較少，大部分都為淡水基質之分析方法，本計畫將進行現行水質分析方法，運用於海水基質中之效能研究。

第二章 文獻回顧

第一節 水中氨氮分析

海洋中的氮循環中銨扮演了重要角色，銨在水中主要以銨離子(NH_4^+)的形式存在，而氨次之。銨被認為是水中關鍵的污染物之一，銨濃度提高可能造成大量有害藻類大量生長及河口優氧化發生，並危害到河口的生態環境。為了解海水中氨氮濃度，需進行氨氮檢測，常見水中銨檢測法有分光光度法、螢光測定法、基質分離法及氨離子選擇性電極法.....等(Zhu et al., 2019)。台灣環境部國家環境研究所目前將靛酚法、選擇性電極法、靛酚比色法、自動監測設施法及分立分析系統比色法設為氨氮檢測標準方法(表2-1)。

分光光度法中常見為靛酚法(indophenol-blue method, IPB)、納氏法(Nessler's reagent method)、水楊酸法.....等。納氏比色法是在強鹼環境下利用碘化汞及碘化鉀與氨產生黃棕色複合物，並透過分光光度計測定其氨氮濃度(Krug et al., 1979)。納氏比色法缺點為樣品中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易以氫氧化物方式沉澱及其試劑為有毒且對環境造成危害(Zhou & Boyd, 2016)。靛酚法為目前最常見測定方法，靛酚法首次用於1895年，其方法以次氯酸鈉、苯酚及亞硝鹽鐵氰化鈉作為試劑進行反應，氨先與次氯酸鹽反應產生氯氨再與苯酚反應產生藍色靛酚(Berthelot, 1859)。海水氨氮測定時，因其基質複雜性而影響檢測結果，其中又以 Mg^{2+} 為主要干擾因素。 Mg^{2+} 與檸檬酸鹽形成檸檬酸鎂複合物使最終樣本pH下降，造成濃度測定上差異，需藉較多NaOH來提高pH(Pai et al., 2001)。且靛酚法還有其他缺點，包括使用有毒試劑(苯酚)、靈敏度過低問題及空白濃度過高。作為有毒苯酚試劑替代方法Muraki 等人於1992年將苯酚替換成其他酚類化合物的水楊酸，水楊酸較苯酚毒性低且較容易製備。Le與Boyd, 2012年研究結果顯示在淡水及海水測定上，水楊酸法較靛酚法有較高的精密度及準確度。Shoji與Nakamura於2009年則以二氯異氰尿酸鈉替代次氯酸鈉進行反應，進行試驗過程中並未觀察到離子的干擾且有良好的回收率。

螢光法於1971年被開發(Roth, 1971)，其方法在鹼性條件下，胺基酸將與磷苯二甲醛(o-phthaldialdehyde, OPA)反應產生螢光物質進行測定，並於1974年用於氨氮分析中(Goyal et al., 1988)，但胺基酸會干擾其分析結果，所以較少利用於氨分析。當氣體擴散法被利用分離胺基酸及氨才較常被使用於氨濃度的分析，並於1991年首次用於海水氨氮分析(Jones, 1991)。K erouel與Aminot於1997年開發不須樣本分離法便可進行螢光測定，其優點為不受伯胺(Primary amine)影響及鹽度干擾效應低(鹽度為0.2-35)，缺點為反應時間長且反應溫度較高(75 C)。

離子選擇電極法(ISE)是利用特定的氨氣感測探頭進行測定，其測定方法2種。一種是樣本在強鹼溶液下胺離子轉換成氣態氨後，再藉由親水透氣膜及內部溶液氯化銨進行測定。而另一種是內含銨載體的氯乙烯薄膜的銨離子感測電極，其方法為樣本酸化後氨轉變成銨離子後進行測定。其優點在於原位分析、操作簡單、反應時間快、便於攜帶及成本低..等(Crespo, 2017; Zhou & Boyd, 2016)。但離子選擇電極法並不適用於海水氨測定，因測定時發先低氨氮濃度下，其結果易受到胺類(amine)的干擾 (Molins-Legua et al., 2006)。Zhou 與Boyd於2016年的研究也顯示電極易受Na⁺及K⁺的影響，並不適用於高鹽度水域。

表2-1 國家環境研究院公告氨氮標準檢測方法整理

方法	主要分析試劑	設備(波長)	備註
水中氨氮之流動分析法—靛酚法 (NIEA W437.52C)	酚鹽溶液 (液化酚及氫氧化鈉) 次氯酸鈉 EDTA 溶液 亞硝鹽鐵氰化鈉	流動分析設備 (630mm)	
水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 (NIEA W448.52B)	酚溶液 (液態酚及酒精) 次氯酸鈉 亞硝鹽鐵氰化鈉 檸檬酸鈉	分光光度器 (640mm)	
水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法 (NIEA W457.50B)	水楊酸鈉 檸檬酸鈉 亞硝鹽鐵氰化鈉 二氯異氰尿酸鈉	分立分析系統 (660mm)	
水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法 (NIEA W446.53C)	NaOH/ EDTA溶液	氨選擇性電極	
水中氨氮檢測方法—納氏比色法 (NIEA W416.50A)	氫氧化鈉 碘化汞 碘化鉀	分光光度計 (425mm)	2004年04月13日已停用

第三章 研究方法

第一節 實驗設計

本研究實際進行了10個臺灣西南與重要河口的水樣採集作業，並以目前行政院環境部國家環境研究院所公告之營養鹽分析標準方法，進行前項採集得10個點位之天然海水與人工配置海水的營養鹽分析，以驗證現行營養鹽分析方法之效能。

第二節 採樣作業

一、天然海水採樣地點選定

本研究選用臺灣西南部海域10處調查樣點，包含：曾文溪出海口、鹽水溪出海口、臺南黃金海岸、二仁溪出海口、阿公店溪出海口、後勁溪出海口、西子灣海岸、高屏溪出海口、東港溪出海口與林邊溪出海口。本研究採樣樣點位置如下(表3-1及圖3-1)

表 3-1 本研究採樣座標及其現場環境說明

站名	坐標(TWD97)	
	經度(E)	緯度(N)
曾文溪出海口	120°04'17.37"	23°03'6.34"
鹽水溪出海口	120°08'27.24"	22°59'39.84"
黃金海岸	120°10'26.4"	22°56'14.8"
二仁溪出海口	120°10'33.73"	22°54'39.60"
阿公店溪出海口	120°13'0.9"	22°48'0.45"
後勁溪出海口	120°15'16.7"	22°42'52.86"
西子灣海岸	120°15'47.60"	22°37'34.92"
高屏溪出海口	120°24'53.78"	22°28'30.31"
東港溪出海口	120°26'15.16"	22°27'55.76"
林邊溪出海口	120°30'34.39"	22°24'55.14"



圖 3-1 本研究採樣位點
 (資料來源：NAMR112078海水基質中分析技術效能驗證期末報告)

二、人工海水配置

本研究使用人工海水來進行海水氮氮基質試驗，並用於配置標準品檢量線及查核樣品。利用人工海水來模擬含鹽水及海水中的基質效應。其配方如下(Grasshoff et al.,1983)：

1. NaCl：32g/L
2. MgSO₄·7H₂O：14g/L
3. NaHCO₃：0.2g/L 製備鹽度35psu

第三節 分析方法

本研究根據行政院環境部國家環境研究院所公告之標準方法，進行海水營養鹽分析。本研究依據「河川、湖泊及水庫水質採樣方法」(NIEA W104.52C)進行天然海水採樣，並搭配「水中氮氮檢測方法—分立分析系統比色法」(NIEA W457.50B)分析海水氮氮、「水中硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W459.50B)分析海水硝酸鹽氮及「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W458.50B)分析海水亞硝酸鹽氮，以驗證海水基質分析的可行性。

一、水中氮氮檢測方法

本計畫依據國家環境研究院公告之「水中氮氮檢測方法—分立分析系統比色法」(NIEA W457.50B)作為檢驗海水中氮氮含量檢測技術之合適性與可靠度，並執行方法之確效。

(一)材料與方法

- 1.設備及材料：分立分析系統、分析天平、定量瓶、pH計
- 2.試劑

(1)試劑水

(2)硝酸溶液：0.4 %

(3)分析試劑：溶解 32.5 g 水楊酸鈉及 32.5 g 檸檬酸鈉於 200 mL 試劑水中（確認 pH 值是否小於 8，可用 0.4% 硝酸溶液進行調整），再加入 0.243 g 亞硝醯鐵氰化鈉，待溶解後，以試劑水定量至 250ml。

(4)呈色試劑：溶解 8.0 g 氫氧化鈉於約 200 mL 試劑水中，冷卻後，加入 0.5 g 二氯異氰尿酸鈉，待溶解後以試劑水定量至 250 mL。

(5)氫氮儲備溶液

(6)硫代硫酸鈉：去氯試劑

3.採樣及保存：

(1)採樣：使用清潔並經試劑水清洗過之塑膠瓶或玻璃瓶。在取樣前，採樣瓶可用採集水樣潤洗2至3次。若樣品中含有餘氯，於採樣時立即添加適量的硫代硫酸鈉溶液處理。

(2)保存：樣品之運送及保存須在 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處冷藏，並於24 小時內檢測。若樣品為含有機性及含氮性物質高的樣品或需保存較長時間之樣品，採樣後應加入濃硫酸，調整pH 值至小於 2，在此條件下樣品可保存 7 天。

4.實驗步驟

(1)蒸餾：若樣品為廢污水或干擾物之水樣，應執行蒸餾步驟。

(2)pH值校正：若樣品以加酸保存，可取適量校正至中性。

(3)依下列建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數：

A.反應溫度在30至 40°C間。

B.檢測樣品依下列體積比例及程序製備：先取 10 份體積之樣品溶液，加入 1 份體積之分析試劑，混合均勻，再取 (1 ± 0.2) 份體積之呈色試劑，待混合均勻後，靜置12分鐘。

C.呈色反應後之樣品溶液於波長 660 nm處量測吸光度。

(4)檢量線製備：配置一空白及5組不同濃度之標準溶液，可依儀器自動配置減量線，並繪製減量線圖。其減量線圖相關係數應大於或等於0.995，檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

- (5)空白樣品分析：測值應小於二倍方法偵測極限。
- (6)重複樣品分析：檢驗分析精密度，其相對差異百分比應在15%以內。
- (7)查核樣品分析：查核回收率應在85至115%範圍內。
- (8)添加樣品分析：其回收率應在85至115% 範圍內。

二、水中硝酸鹽氮檢測方法

本計畫依據國家環境研究院公告之「分立式分析法」(NIEA W459.50B)檢驗海水中硝酸鹽氮量檢測技術之合適性與可靠度，並執行方法之確效。

(一)材料與方法

- 1.器具及材料：包含分立式分析儀、濾紙、分析天秤(可經秤至 0.1mg)、pH 計、定量瓶、烘箱、過濾裝置
- 2.試劑
 - (1)試劑水
 - (2)銅化之顆粒狀鎳金屬
 - (3)咪唑儲備溶液：溶解 17.0 g經105°C乾燥之咪唑，於約 900 mL 試劑水中，以鹽酸調整pH為7.5，以試劑水定量至1000 mL
 - (4)呈色試劑(NED試劑)：將10ml的85%磷酸溶於100ml試劑水中，0.1g 磺胺加入，再加入0.05 mg N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽，帶溶解後定量。溶液裝入棕色瓶後保存於冰箱中。
 - (5)氯化銨緩衝溶液：溶液：秤 85 g 氯化銨溶解於約 1000 mL 試劑水中，須調整 pH至7.5。
 - (6)咪唑緩衝溶液：取 100 mL咪唑儲備溶液及 100 μ L 的0.25%硫酸銅溶液混合均勻。
 - (7)鹽酸溶液：1.0、6 M
 - (8)氫氧化鈉溶液：0.8%，避免鈣、鎂沉澱。
 - (9)硫酸溶液：0.5 M
 - (10)硫酸銅溶液：0.25%、2%

- (11)硝酸鹽氮儲備溶液
- (12)亞硝酸鹽氮儲備溶液
- (13)硫代硫酸鈉：去氯試劑。
- (14)濃氨水
- (15)濃鹽酸

3.樣品保存：

- (1)採集至少 100 mL 之水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，採樣前採樣瓶先以採集水樣潤洗2至3次。
- (2)樣品不可加酸保存，並在採樣後48 小時內分析。
- (3)樣品之運送及保存須在 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及暗處下進行。

4.實驗步驟

(1)還原管活化

(2)樣品前處理及分析

A.以孔徑 $0.45\ \mu\text{m}$ 之濾膜過濾水樣中懸浮固體。

B.以pH如果需要盡興調整，使用1N鹽酸或濃氨水，調整水樣 pH 值於5至9之間

(3)鎘還原法：

A.反應溫度介於 30 至 40°C 間。

B.取 (1 ± 0.2) 份體積之待測樣品，加入 2 份咪唑緩衝溶液溶液均勻混合，經管柱還原後，再加入 (1 ± 0.5) 份體積之 NED 呈色試劑均勻混合後，靜置300秒。

(4)呈色反應後之樣品溶液於波長 540 nm處量測吸光度

(5)檢量線製備

配置硝酸鹽氮標準溶液，依儀器自動配置減量線。自依其吸光值與硝酸鹽氮經還原成亞硝酸鹽氮濃度之減量線，以計算其總氧化氮濃度。

(6)結果處理

A.轉換效率(n)計算方法：

$$n = \frac{\text{硝酸鹽檢量線斜率}}{\text{亞硝酸鹽檢量線斜率}} \times 100\%$$

若轉化效率大於100%，以100%計算。

B.硝酸鹽氮之計算方法

由樣品測得之總氧化氮的濃度，扣除測得之樣品中亞硝酸鹽氮的濃度，再修正還原管柱之轉化效率，則可求得樣品中硝酸鹽氮的濃度。

$$C = A - (B/n) \times 100$$

A：樣品中總氧化氮濃度

B：樣品中亞硝酸鹽氮濃度

C：樣品中硝酸鹽氮的濃度(mg/L)

n：還原管柱之轉化效率(%)

(7)空白樣品分析：測值應低於二倍方法偵測極限。

(8)重複樣品分析：相對差異百分比應在20%以內。

(9)查核樣品分析：回收率應在80至120%範圍內。

(10)添加樣品回收率：回收率應於75至125%範圍內。

(11)錳還原之轉化效率應於75%以上。

三、水中亞硝酸鹽氮檢測方法

本計畫依據國家環境研究院公告之「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W458.50B)作為檢驗海水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮等營養鹽含量檢測技術之合適性與可靠度，並執行方法之確效。

(一)材料與方法

1.器具及材料：分立式分析系統、分析天秤、定量瓶、過濾裝置。

2.試劑

(1)試劑水

(2)呈色試劑 (NED 試劑)：取10ml的85%磷酸加入100mL 試劑水中，秤取1.0g 磺胺加入溶解之，再加入0.05 g N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽待溶解後，定量至200 mL。將溶液裝入棕色玻璃瓶內且貯存於冰箱中。

(3)氯化銨緩衝溶液：緩衝溶液 pH 值為8.5。

(4)鹽酸：1N

(5)亞硝酸鹽氮儲備溶液

(6)硫代硫酸鈉：去氯試劑

(7)濃氨水

3.採樣及保存

(1)採樣：採集至少 100 mL 之水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，採樣前採樣瓶先以採集水樣潤洗2至3次

(2)樣品不可加酸保存，並在採樣後48小時內分析。

樣品之運送及保存須在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 及暗處下進行。

4.實驗步驟

(1)水樣前處理及分析

A.以孔徑0.45 μm 之濾膜過濾水樣中懸浮固體。

B.依情況是否使用鹽酸或濃氨水調整水樣pH值介於5 至9 之間。

C.依下列建議設定分立式系統之加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數：

1.反應溫度在20至40 $^\circ\text{C}$ 間。

2.取 1 至 5 份體積之待測樣品，加入1 份體積之 NED呈色試劑，混合均勻後，靜置 360秒。

3.呈色反應後之樣品溶液於波長 540 nm處量測吸光度。

(2)檢量線製備：

分別建立亞硝酸鹽氮濃度及總氧化氮濃度對應 540 nm 吸光度之檢量線。其線性相關係數應大於或等於 0.995。其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(3)空白樣品分析：測值應小於二倍方法偵測極限。

(4)重複樣品分析：相對差異百分比應在 20% 以內。

(5)查核樣品分析：回收率應在 80 至 120% 範圍內。

(6)添加樣品分析：回收率應介於 75 至 125% 範圍內。

第四章 結果與討論

第一節 檢量線之建立結果

本研究使用市售標準品進行檢量線建立，以人工海水做為基質，由高濃度至低濃度稀釋成五組不同濃度之待測樣品。作為檢驗海水中營養鹽含量檢測技術之合適性與可靠度。

一、海水氨氮檢量線結果

氨氮檢量線的製備，取氨氮標準溶液，以人工海水當基質，由高濃度標準溶液利用稀釋方式配製6組不同濃度之檢量線製備用溶液。包含：0、0.05、0.1、0.2、0.4和0.5 mg/L，結果顯示相關係數均大於 0.995 (詳表4-1、圖4-1)，顯示檢量線可保持良好的線性關係，用以計算樣品中氨氮濃度(mg/L)。

表 4-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備氨氮檢量線之結果
檢量線分析(濃度單位：mg/L)

濃度	吸收值 (abs)	迴歸後濃度
0.0000	-0.0064	-0.0090
0.0500	0.0238	0.0533
0.1000	0.0478	0.1028
0.2000	0.0978	0.2059
0.4000	0.1927	0.4017
0.5000	0.2379	0.4949
斜率	截距	R ²
2.0627	0.002	0.9992

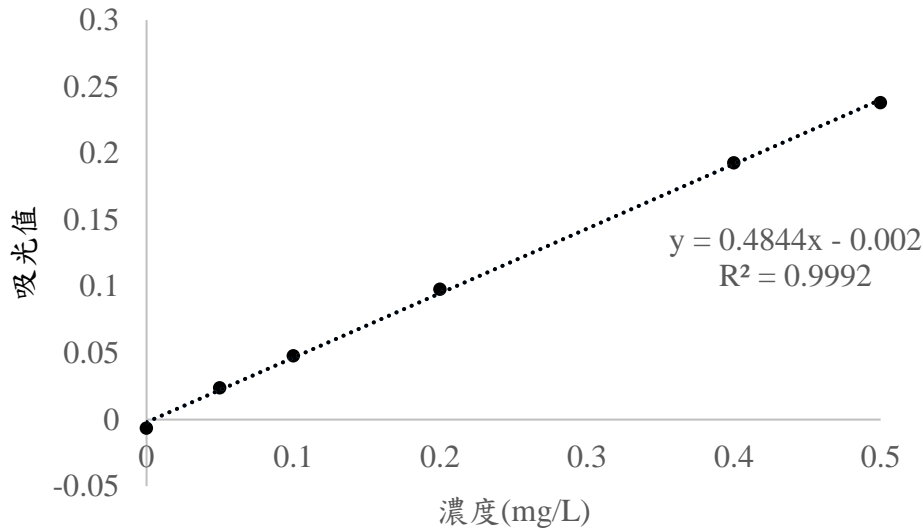


圖 4-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備氮氣檢量線線性回歸關係圖 (本研究分析繪製)

二、海水硝酸鹽氮檢量線結果

利用亞硝酸鹽氮標準溶液，以人工海水當基質，由低濃度至高濃度配製6組不同濃度之檢量線製備用溶液。包含：0、0.05、0.1、0.25、0.5、1.0 mg/L，結果顯示相關係數均大於0.995(詳表4-2、圖4-2)，顯示檢量線可保持良好的線性關係，並計算樣品中硝酸鹽氮濃度(mg/L)。

另取硝酸鹽氮標準溶液，以人工海水當基質，由低濃度至高濃度配製6組不同濃度之檢量線製備用溶液。包含：0、0.05、0.1、0.25、0.5、1.0 mg/L，並確實依檢測步驟，使減量線樣品如同樣品經過還原、呈色等相同檢測步驟，繪製出吸光度與硝酸鹽氮經還原成亞硝酸鹽氮濃度(mg/L)之檢量線，結果顯示相關係數大於0.995(詳表4-3、圖4-3)，顯示檢量線可保持良好的線性關係，並計算樣品中總氧化氮之濃度。

表 4-2 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線之結果

檢量線分析(濃度單位：mg/L)		
濃度	吸收值(abs)	迴歸後濃度
0.0000	0.0002	0.0014
0.0500	0.0257	0.0489
0.1000	0.0539	0.1014
0.2500	0.131	0.2450
0.5000	0.2699	0.5038
1.0000	0.5358	0.9991
斜率	截距	R ²
1.8628	0.0006	0.9999

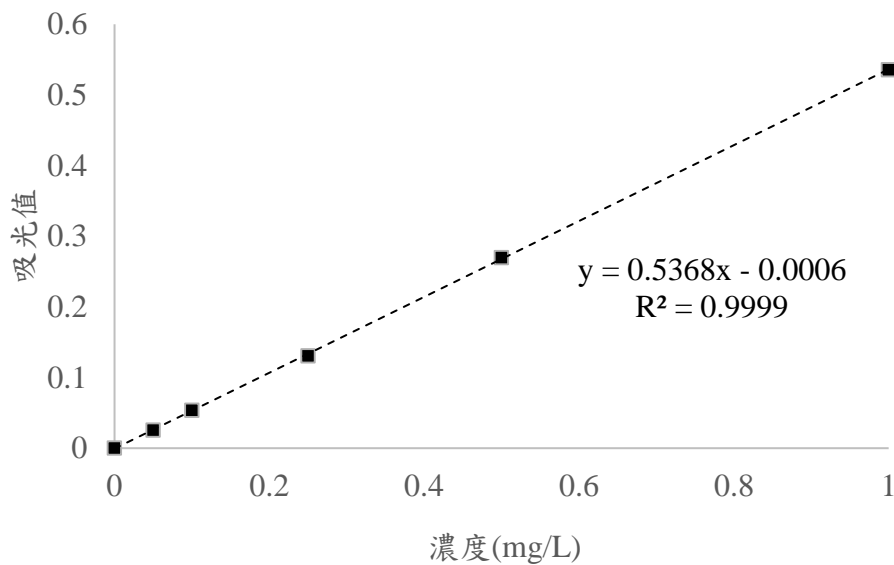


圖 4-2 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖 (本研究分析繪製)

表 4-3 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備硝酸鹽氮檢量線之結果

檢量線分析(濃度單位：mg/L)		
濃度	吸收值(abs)	迴歸後濃度
0	-0.0032	-0.0018
0.05	0.0243	0.0455
0.1	0.0498	0.1004
0.25	0.1296	0.2543
0.5	0.2597	0.5053
1	0.5144	0.9965
斜率	截距	R ²
1.9286	0.0014	0.9999

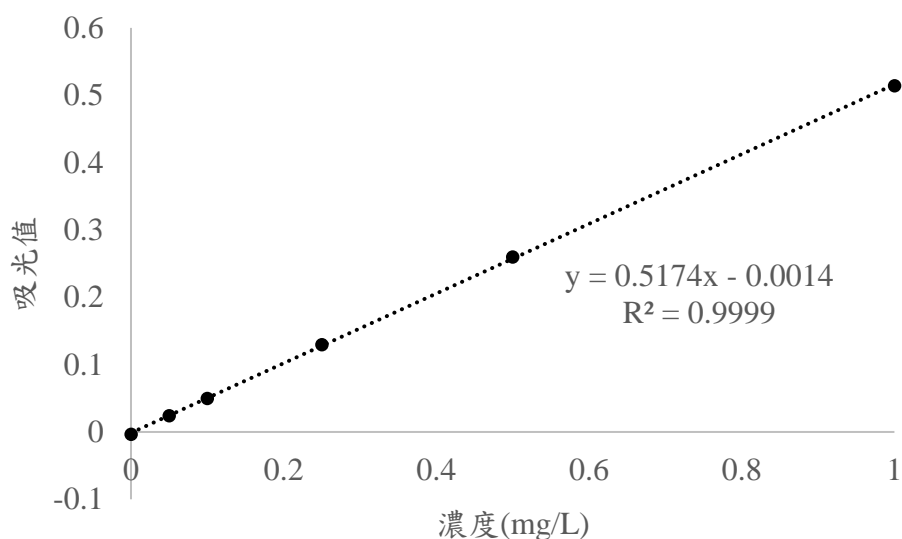


圖 4-3 應用「分立式分析法」中鎘還原法以人工海水為基質製備硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖(本研究分析繪製)

三、海水亞硝酸鹽氮檢量線結果

亞硝酸鹽氮檢量線的製備，取亞硝酸鹽氮標準溶液，以人工海水當基質，由低濃度至高濃度配製6組不同濃度之檢量線製備用溶液。包含：0、0.01、0.025、0.05、0.1、0.2 mg/L，結果顯示相關係數均大於0.995 (詳表3-4、圖3-4)，顯示檢量線可保持良好的線性關係，並計算樣品中亞硝酸鹽氮濃度(mg/L)。

表 4-4 應用「分立式分析法」以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線之結果

檢量線分析(濃度單位：mg/L)		
濃度	吸收值 (abs)	迴歸後濃度
0.000	0.0011	0.0011
0.010	0.0209	0.0101
0.025	0.0525	0.245
0.05	0.1066	0.0491
0.1	0.2180	0.0998
0.2	0.4388	0.2003
斜率	截距	R^2
17	-0.063	0.9963

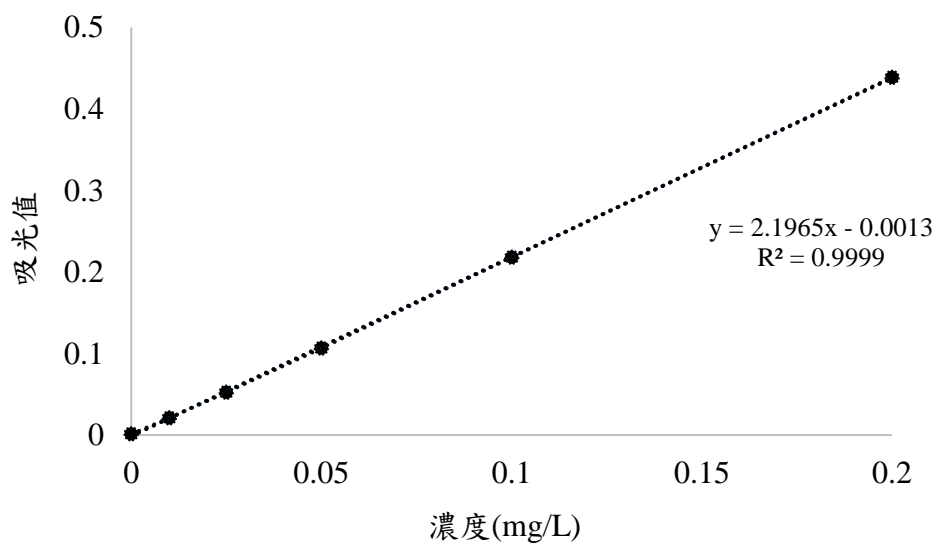


圖 4-4 應用「分立式分析法」以人工海水為基質製備亞硝酸鹽氮檢量線線性回歸關係圖(本研究分析繪製)

第二節 研究分析結果

一、天然海水分析結果

本研究選用共10處調查樣點，曾文溪出海口、鹽水溪出海口、臺南黃金海岸、二仁溪出海口、阿公店溪出海口、後勁溪出海口、西子灣海岸、高屏溪出海口、東港溪出海口與林邊溪出海口。其營養鹽濃度分析結果如表4-5。

氨氮利用分立分析比色法(NIEA W457.50B)檢測天然海水結果顯示其差異百分比大約為10%，普遍能符合檢測精密度的要求。批次查核樣品回收率為106%，批次添加回收率為104%符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於之管制要求。結果顯示在西南部出海口以二仁溪出海口(1.1547mg/L)氨氮濃度最高，曾文溪出海口及黃金海岸濃度最低(皆小於偵測極限)。

硝酸鹽利用分立式分析系統比色法 (NIEA W459.50B)，結果顯示硝酸鹽氮差異百分比為7%，普遍能符合檢測精密度的要求。硝酸鹽氮之批次查核樣品回收率為97%，符合常態性準確度以查核回收率檢視落於之管制要求，批次添加回收率為132%，其中分立分析比色法添加回收率要求略高於品管標準的125%。結果顯示西南部出海口以鹽水溪出海口硝酸鹽濃度最高(0.2873mg/L)，林邊溪出海口濃度最低(小於偵測極限)。

亞硝酸鹽氮利用分立式分析系統比色法 (NIEAW458.50B)結果顯示差異百分比為2%，普遍能符合檢測精密度的要求。批次查核樣品回收率為99%，批次添加回收率介於89%符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於之管制要求。結果也顯示西南部出海口以鹽水溪出海口亞硝酸鹽濃度最高(0.2873mg/L)，曾文溪出海口、黃金海岸、西子灣海岸、高屏溪出海口及林邊溪出海口濃度皆小於偵測極限。

表 4-5 天然海水營養鹽檢測結果

序號	樣點	硝酸鹽氮 (mg/L)	亞硝酸鹽氮 (mg/L)	氨氮 (mg/L)
1	曾文溪出海口	0.0215	ND	ND
2	鹽水溪出海口	0.2873	0.0679	0.9543
3	黃金海岸	0.0483	ND	ND
4	二仁溪出海口	0.1094	0.0432	1.1547
5	阿公店出海口	0.0422	0.0091	0.1257
6	後勁溪出海口	0.054	0.0218	0.4918
7	西子灣海岸	0.0118	ND	0.0273
8	高屏溪出海口	0.0194	ND	0.0673
9	東港溪出海口	0.0947	0.0252	0.2024
10	林邊溪出海口	ND	ND	0.0531
偵測極限		0.0081	0.006	0.0154
重複分析RPD(%)		7%	2%	4%
查核分析回收率(%)		97%	99%	106%
添加分析回收率(%)		132%	89%	104%

二、人工海水檢測結果

分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)於人工製備海水樣品中，其結果為表 4-6，氨氮重複差異百分比為 1.55 %，符合檢測精密度的要求。

分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)於人工製備海水樣品中，氨氮之批次查核樣品回收率為 97.3%，批次添加回收率為 94.45%，符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於 85%~115%之管制要求。

結果顯示利用分立分析法測定海水中人工海水氨氮濃度，其差異百分比、查核及添加回收率皆能達到標準，故此方法測定人工海水是可行的。

表 4-6 利用「分立分析法」於人工海水樣品中氮濃度查核與添加分析結果

樣品名稱	配製濃度 (mg/L)	分析濃度(mg/L) (回收率)	重複分析 RPD(%)	批次查核回收率(%)	批次添加回收率(%)
S1	0.05	0.0525 (105%)	1.55%	97.3%	94.45%
S2	0.1	0.1034 (103%)			
S3	0.2	0.2220 (111%)			
S4	0.25	0.2426 (97%)			
S5	0.3	0.3021 (101%)			
S6	0.4	0.3786 (95%)			

第三節 討論

一、 比較不同檢測方法下營養鹽檢測結果

比較不同檢測方法下天然海水的測定結果，用以比對不同方法下數據的再現性及準確度。

(一) 氮氮

本研究以分立分析法(NIEA W457.50B)與成大水工所提供靛酚比色法(NIEA W448.52B)對同一批天然海水分析結果進行比較，其比較結果如表4-7。

結果顯示氮氮分析結果差異百分比為10%及1.1%，普遍能符合檢測精密度的要求。分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)及靛酚比色法(NIEA W448.51B)於天然海水樣品中，氮氮之批次查核樣品回收率為107%及102.9%，批次添加回收率為107%及99.9%，皆符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於之管制要求。

其兩者濃度相對差異大致可符合(15%)，部分相對差異較高者其數據差異值極小，故可視為可接受的實驗誤差。

表 4-7 比較分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)及靛酚比色法(NIEA W448.51B) 測量天然海水之差異

樣品名稱	氮氮(mg/l)		相對差異
	分立分析系統比色法	靛酚比色法	
曾文溪出海口	ND	0.06	
鹽水溪出海口	0.9543	0.92	4 %
黃金海岸	ND	0.07	
二仁溪出海口	1.1547	0.99	15%
阿公店出海口	0.1257	0.13	3%
後勁溪出海口	0.4918	0.48	2%
西子灣海岸	0.0273	0.06	75%
高屏溪出海口	0.0673	0.08	17%
東港溪出海口	0.2024	0.21	4%
林邊溪出海口	0.0531	0.06	12%
MDL(mg/L)	0.0154	0.02	
重複分析RPD(%)	10%	1.1%	
批次查核回收率(%)	107%	102.9%	
批次添加回收率(%)	107%	99.9%	

(二)硝酸鹽氮

本研究以分立式分析系統比色法 (NIEA W459.50B)及成大水工所提供水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原法(NIEA W452.52C)對同一批天然海水分析結果進行比較，其比較結果如表4-8。

結果顯示硝酸鹽氮差異百分比為7%及1.2 %，普遍能符合檢測精密度的要求。分立分析系統比色法與鎘還原法於天然海水樣品中，硝酸鹽氮之批次查核樣品回收率為97%及105.9%符合，符合常態性準確度以查核回收率檢視落於之

管制要求。批次添加回收率介於132%及102.6%，其中分立分析比色法添加回收率要求略高於品管標準的125%。

表 4-8 比較分立分析系統比色法(NIEA W459.50B)及錳還原流動分析法(NIEA W452.52C)測量天然海水之差異

樣品名稱	硝酸鹽氮(mg/l)		相對差異
	分立分析系統 比色法	錳還原流動分 析法	
曾文溪出海口	0.0215	0.07	106%
鹽水溪出海口	0.2873	0.36	22%
黃金海岸	0.0483	0.09	60%
二仁溪出海口	0.1094	0.14	25%
阿公店出海口	0.0422	0.09	72%
後勁溪出海口	0.054	0.09	50%
西子灣海岸	0.0118	0.07	142%
高屏溪出海口	0.0194	<0.03(0.02)	3%
東港溪出海口	0.0947	0.1	5%
林邊溪出海口	ND	<0.03(0.02)	
MDL	0.0081	0.01	
重複分析RPD(%)	7%	1.2%	
批次查核回收率(%)	97%	105.9%	
批次添加回收率(%)	132%	102.6%	

(三)亞硝酸鹽氮

本研究比較分立分析系統比色法(NIEA W458.50B)及水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原法(NIEA W452.52C)於同一批天然海水樣品分析濃度進行比較，其結果如表4-9。

分立分析系統比色法(NIEA W458.50B)及水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原流動分析法(NIEA W436.52C)於天然海水樣品中，亞硝酸鹽氮差異百分比為2%及0.8~1.0%，普遍能符合檢測精密度的要求。亞硝酸鹽氮之批次查核樣品回收率為99%及100.7~101.1%，批次添加回收率介於89%及100.7~100.8%符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於之管制要求。

兩組相對差異皆小於20%，且總體而言精密度、準確度結果相近，代表在天然海水分析方法中兩者皆取得可信賴之結果。

表 4-9 比較分立式分析系統比色法(NIEA W458.50B)及錳還原法(NIEA W452.52C 測量天然海水之差異

樣品名稱	亞硝酸鹽氮(mg/l)		相對差異
	分立分析系統 比色法	錳還原流動 分析法	
曾文溪出海口	ND	<0.01(0.003)	ND
鹽水溪出海口	0.0679	0.08	16%
黃金海岸	ND	<0.01(0.002)	ND
二仁溪出海口	0.0432	0.05	15%
阿公店出海口	0.0091	<0.01(0.01)	9%
後勁溪出海口	0.0218	0.02	9%
西子灣海岸	ND	<0.01(0.003)	ND
高屏溪出海口	ND	<0.01(0.003)	ND
東港溪出海口	0.0252	0.03	17%
林邊溪出海口	ND	<0.01(0.003)	ND
MDL	0.006	0.0007	
重複分析RPD(%)	2	0.8~1.0	
批次查核回收率(%)	99	100.7~101.1	
批次添加回收率(%)	89	100.7~100.8	

二、 比較過濾及非過濾下氨氮的檢測結果

為了解懸浮固體是否影響分立分析法檢測氨氮濃度之結果，故比較過濾及非過濾下分析數值的相對差異，以了解懸浮固體是否影響氨氮的分析結果。分析結果如表4-10。

分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)於天然海水樣品中，過濾及非過濾氨氮差異百分比為 10~12 %，普遍能符合檢測精密度的要求。過濾及非過濾氨氮之批次查核樣品回收率為105%~107%，批次添加回收率介98%~107%，符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於85%~115%之管制要求。

結果顯示兩組重複樣品相對差異比大於15%(16%~85%)，應執行過濾已確保樣品不受干擾。

表 4-10 「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」於過濾及非過濾海水之比較

樣品名稱	氨氮(mg/l)		相對差異
	過濾	未過濾	
S1	0.0380	0.0742	64%
S2	0.0323	0.0424	27%
S3	0.0271	0.0347	25%
S4	0.0296	0.0352	17%
S5	0.0253	0.0296	16%
S6	0.0232	0.0300	26%
S7	0.0220	0.0546	85%
S8	0.0232	0.0300	26%
S9	0.0151	0.0241	46%
重複分析RPD(%)	10%	12%	
批次查核回收率(%)	107%	105%	
批次添加回收率(%)	107%	98%	

三、比較冷凍處理後，營養鹽濃度變化

為延長海水保存之期限，根據TaeKeun Rho等人於2022年提出的保存方法進行保存並解凍。以下將比較各項營養鹽在冷凍保存的相對差異也判斷其濃度是否有所差異。

(一) 氨氮

分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)於天然海水樣品中，原樣及經零下20°C冷凍的樣本在不同時間段下。其結果為表4-11，顯示氨氮濃度差異

百分比為4%及2%，普遍能符合檢測精密度的要求。原樣及冷凍樣本在不同時間段下氮氮濃度之批次查核樣品回收率為101%及104%符合常態性準確度查核樣本85%-115%，批次添加回收率介於116%及101%。

第一周樣本及第二周樣本的相對差異較低但第三周樣本則有大幅度的變動，結果可以得知其冷凍期長應落於2周內。

表 4-11 「水中氮氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」於原樣及冷凍海水樣本之比較

冷凍樣本保存時間	樣本名稱	氮氮		
		原樣(mg/l)	冷凍(mg/l)	重複分析回收率(%)
1週	S1	0.1999	0.1879	6
	S2	0.1247	0.1048	17
2週	S3	0.1399	0.1337	5
	S4	0.0897	0.0933	4
3週	S5	0.1299	0.1526	1
	S6	0.0404	0.0581	36
		原樣	冷凍	
重複分析RPD(%)		4	2	
批次查核回收率(%)		101	104	
批次添加回收率(%)		116	101	

(2)硝酸鹽氮

分立分析系統比色法(NIEA W459.50B)於天然海水樣本中，其結果如表 4-12，原樣及經零下20°C冷凍的樣本在不同時間段下硝酸鹽氮濃度差異百分比為6%及1%，普遍能符合檢測精密度的要求。

原樣及冷凍樣本在不同時間段下硝酸鹽氮濃度之批次查核樣品回收率為98%及109%，批次添加回收率介於106%、121%，符合常態性準確度查核80%-120%及添加回收率75%-125%管制要求。

在冷凍時間1週及冷凍時間2週的樣本的相對差異小於20%，但第三周樣本則有相對差異較大，結果可以得知其冷凍期長應落於2周內。

表 4-5 水中硝酸鹽氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W459.50B) 於原樣及冷凍海水樣本之比較

冷凍樣本保存時間	樣本名稱	硝酸鹽氮		
		原樣(mg/l)	冷凍(mg/l)	重複分析回收率(%)
1週	S1	0.1488	0.1368	7
	S2	0.1849	0.1531	19
	S3	0.3527	0.3611	2
	S4	0.3587	0.3634	1
2週	S5	0.1687	0.1891	11
	S6	0.1749	0.1674	4
3週	S7	0.2057	0.1526	30
	S8	0.2646	0.2363	11
		原樣		冷凍
重複分析RPD(%)		6		1
批次查核回收率(%)		98		109
批次添加回收率(%)		106		121

(3) 亞硝酸鹽氮

分立分析系統比色法(NIEA W458.50B)於天然海水樣品中，其結果如表4-13，亞硝酸鹽氮濃度差異百分比為2%及1%，普遍能符合檢測精密度的要求。原樣及冷凍樣本在不同時間段下亞硝酸鹽氮濃度之批次查核樣品回收率為101%及109%，批次添加回收率介於106%、121%，符合常態性準確度查核80%-120%及添加回收率75%-125%管制要求。

結果可以得知在冷凍時間1週、2週及3週的樣本相對差異大致落在20%內。結果可以得知其冷凍期長約3周左右。

表 4-6 水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W458.50B) 於原樣及冷凍海水樣本之比較

冷凍樣本保存時間	樣本名稱	亞硝酸鹽氮		
		原樣(mg/l)	冷凍(mg/l)	重複分析回收率(%)
1週	S1	0.0237	0.0224	6
	S2	0.0276	0.0223	20
	S3	0.0513	0.0526	3
	S4	0.0463	0.0466	1
2週	S5	0.0222	0.0231	4
	S6	0.0211	0.0228	8
3週	S7	0.0247	0.0213	15
	S8	0.0265	0.0267	1
		原樣		冷凍
重複分析RPD(%)		2%		1%
批次查核回收率(%)		101%		109%
批次添加回收率(%)		106%		121%

第五章 結論與建議

海水中的氫離子濃度指數(pH值)項目，以政院環境部國家環境研究院公告之「電極法」(NIEA W424.53A)驗證，本方法檢測精度維持在 $\pm 0.001 \sim 0.004$ (pH) 單位，屬於合格範圍內。

海水中氨氮以行政院環境部國家環境研究院公告之「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法(NIEA W457.50B)」及「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法(NIEA W448.52B)」，檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合海水基質檢測品質管制需求。

海水中硝酸鹽氮以行政院環境部國家環境研究院公告之「水中硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W459.50B)搭配「鎘還原法(NIEA W452.52C)」與「鎘還原流動分析法(FIA) (NIEA W436.52C)」檢測方法，經過人工合成海水與天然海水樣品分析驗證後，兩種分析方法的結果，精度與準確度(回收率)皆可符合海水基質檢測品質管制需求。

海水中亞硝酸鹽氮以行政院環境部國家環境研究院公告之「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法」(NIEA W458.50B)檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合海水基質檢測品質管制需求。

為測試海水水樣冷凍保存時間對於測值的影響，本研究特別設計進行相關的試驗，經測試海水中氨氮及亞硝酸鹽氮等2檢測項目，在經過3週的冷凍保存後，檢測值與採樣後立即進行分析之檢測值差異不大，顯示海水中氨氮及亞硝酸鹽氮2項目之水樣，經冷凍後可保存3週，其測值不會受影響；硝酸鹽氮項目在冷凍保存1~2週時測值差異不大，但第3週後與立即進行分析之測值差異則較大，因此建議硝酸鹽氮水樣就算以冷凍保存，亦不要超過2週為佳。

綜整前述四項海水中氫離子濃度指數(pH值)、氨氮、亞硝酸鹽氮與硝酸鹽

氮項目，分別使用國家環境研究院公告之相關分析方法檢測，分析測試結果的相對差異百分比(Relative percent difference, RPD)及相關檢測數據，都具有高重複性與再現性，結果顯示海水基質效應，對於海水中亞硝酸鹽氮與硝酸鹽氮分析的影響，皆在可被接受的範圍內，驗證結果均能符合常態性對於準確度的管制要求，因此海水基質效應，對於海水中前述四種項目分析的影響，皆在可被接受的範圍內，另本研究亦測試海水中氨氮項目在採樣後，水樣是否經過濾前處理，進行相關的比對測試，經測試後結果顯示，水樣經情處理過濾與否，騏分析結果相對差異比大於15%(介於16%~85%)，故建議海水中氨氮項目檢測前，應進行過濾以確保樣品不受干擾。

有鑑於目前國內針對於海水基質所公告之水質分析方法寥寥可數，建議應該要持續對於海水基質的分析方法進行開發研究，以因應未來對於海水水質分析之需求。因應未來海域開發利用的需求日益增加，民眾對於海洋生態保育的意識逐漸抬頭，對於海水水質分析的需求亦會大增，建議對於現有的相關水質分析方法，進行全面性盤點，篩選出國內目前已公告可延用於海水的標準分析方法，另外對於不適用及目前尚缺少分析方法的部分項目，建議儘快進行分析技術開發。

第六章 參考文獻

- Berthelot, M. P. E. (1859). Violet d'aniline. Report, *Chimie Appliquee*, 1, 284.
- Crespo, G. A. (2017). Recent advances in ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis. *Electrochimica Acta*, 245, 1023–1034.
- Goyal, S. S., Rains, D. W., & Huffaker, R. C. (1988). Determination of Ammonium Ion by Fluorometry or Spectrophotometry after On-Line Derivatization with o-Phthalaldehyde (Vol. 60). UTC. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., & Kremling, K. (1983). *Methods of seawater analysis*.
- Jones, R. D. (1991). An improved fluorescence method for the determination of nanomolar concentrations of ammonium in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 36(4), 814–819.
- Kérouel, R., & Aminot, A. (1997). Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis. *Marine Chemistry*, 57(3–4), 265–275.
- Krug, F. J., Růžička, J., & Hansen, E. H. (1979). Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis. *Analyst*, 104(1234), 47–54.
- Le, P. T. T., & Boyd, C. E. (2012). Comparison of phenate and salicylate methods for determination of total ammonia nitrogen in freshwater and saline water. *Journal of the World Aquaculture Society*, 43(6), 885–889.
- Miranda, K. M., Espey, M. G., & Wink, D. A., (2001). A rapid simple spectrophotometer method for simultaneous detection of nitrate and nitrite. *Nitric Oxide*, 5 (1), 62-71.
- Molins-Legua, C., Meseguer-Lloret, S., Moliner-Martinez, Y., & Campíns-Falcó, P. (2006). A guide for selecting the most appropriate method for ammonium determination in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(3), 282–290.
- Muraki, H., Higuchi, K., Sasaki, M., Korenaga, T., & Tōei, K. (1992). Fully automated

system for the continuous monitoring of ammonium ion in fish farming plant sea water by flow-injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 261(1–2), 345–349.

Pai, S.-C., Tsau, Y.-J., & Yang, T.-I. (2001). pH and buffering capacity problems involved in the determination of ammonia in saline water using the indophenol blue spectrophotometric method. *Analytica Chimica Acta*, 434(2), 209–216.

Roth, M. (1971). Fluorescence reaction for amino acids. *Analytical Chemistry*, 43(7), 880–882.

Shoji, T., & Nakamura, E. (2009). Flow Injection Analysis with Spectrophotometry for Ammonium Ion with 1-Naphthol and Dichloroisocyanurate Original Paper. *Journal of Flow Injection Analysis*, 26(1), 37.

TaeKeun Rho, Purena Son, Sang-Hwa Choi, & Dong-Jin Kang. (2022). Cryogenic freezing: A reliable preservation method of samples for seawater nutrient analysis. *Limnology and Oceanography: Methods*, 20(9), 543–552.

Voss, M., Bange, H.W., Dippner, J.W., Middelburg, J.J., Montoya, J.P., & Ward, B., (2013). The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. *Philos. Trans. R. Soc. B*, 368, 1–10.

Zhu, Y., Chen, J., Yuan, D., Yang, Z., Shi, X., Li, H., Jin, H., & Ran, L. (2019). Development of analytical methods for ammonium determination in seawater over the last two decades. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115627. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.115627>

行政院環境部國家環境研究院(2012)。水中氨氮之流動分析法—靛酚法 (NIEA W437.52C)，1-7。

行政院環境部國家環境研究院(2010)。水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法 (NIEA W446.53C)，1-6。

行政院環境部國家環境研究院(2010)。水中氨氮檢測方法—靛酚比色法(NIEA W448.52B)，1-8。

行政院環境部國家環境研究院(2005)。水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法 (NIEA W457.50B)，1-9。

行政院環境部國家環境研究院(2006)。水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W458.50B)，1-6。

行政院環境部國家環境研究院(2006)。水中硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W459.50B)，1-11。