

NAMR-S-113014 (自行研究報告)

常用水質檢測方法應用於海水基質
之效能研究(II)
(期末報告)

主辦單位：本院海洋生態及保育研究中心

研究主持人：洪臧燮

研究助理：郭郁晴、黃毓瑄

研究期程：中華民國113年1月至114年12月

研究經費：新臺幣70萬元

中華民國114年 11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。」

NAMR-S-113014

常用水質檢測方法應用於海水基質之效能研究
(II)

期末報告

國家海洋研究院

摘要

關鍵詞： 海水營養鹽、海水磷酸鹽、海水矽酸鹽

磷與矽為水中重要的關鍵營養元素，亦是影響海洋初級生產力的主要限制因子之一。海洋中磷與矽的主要來源為陸地地表逕流。隨著人口增長、農業活動的增加及工業化發展，大量含磷及矽的物質被輸入海洋系統。當海水中磷或矽濃度升高時，會促使藻類及水生植物過度繁殖，進而引發優養化現象，導致水生生物死亡及有毒藻華的產生，為瞭解海洋環境中磷與矽的濃度，就必須進行海水磷酸鹽與矽酸鹽的分析。

本研究為驗證目前常用水質檢測方法於海水中的適用性，規劃設計採取天然淡水、天然海水與人工配置海水等條件進行分析測試，本研究中分析海水中的總磷及正磷酸鹽以「水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)」，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；海水中的矽酸鹽以「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」，檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合本試驗訂定之管制需求。

Abstract

Keywords : Seawater nutrients, Seawater phosphate, Seawater silicate

Phosphorus and silicon are essential nutrient elements in aquatic environments and are among the primary limiting factors influencing marine primary productivity. The major sources of phosphorus and silicon in the ocean are terrestrial surface runoff. With population growth, increased agricultural activities, and industrial development, large amounts of phosphorus- and silicon-containing substances are introduced into marine systems. When the concentrations of phosphorus or silicon in seawater rise, they can trigger excessive proliferation of algae and aquatic plants, leading to eutrophication. This, in turn, may cause mortality of aquatic organisms and the occurrence of harmful algal blooms. To understand the concentrations of phosphorus and silicon in the marine environment, it is necessary to conduct analyses of seawater phosphate and silicate.

This study aims to verify the applicability of commonly used water-quality analytical methods to seawater. Analytical tests were designed and conducted using natural freshwater, natural seawater, and artificially prepared seawater. In this study, the concentrations of total phosphorus and orthophosphate in seawater were analyzed using the “Water Quality—Phosphorus Determination: Discrete Analyzer Colorimetric Method (NIEA W463.50B).” The precision and accuracy (recovery rate) of this method met the quality-control requirements for analyses involving seawater matrices. Silicate in seawater was analyzed using the “Water

Quality—Silicate Determination: Molybdo-silicate Colorimetric Method (NIEA W450.50B),” and the precision and accuracy (recovery rate) of this method met the control criteria established for this study.

目錄

第一章、前言.....	1
第一節、研究緣起.....	1
第二節、研究目的.....	3
第二章、材料與方法.....	5
第一節磷酸鹽.....	5
一、 磷酸鹽背景及分析技術的文獻蒐集.....	5
二、 天然海水及人工海水測定.....	9
第二節矽酸鹽.....	16
一、 國內外矽酸鹽背景及分析技術的文獻蒐集.....	16
二、 天然水體及人工樣本測定.....	20
第三章、結果與討論.....	31
第一節磷酸鹽.....	31
一、 人工海水水中磷樣本.....	31
二、 天然海水水中磷採樣及分析.....	39
三、 天然海水保存結果.....	42
第二節矽酸鹽.....	45
一、 矽酸鹽檢量線.....	45
二、 人工海水研究結果.....	49
三、 天然樣本水中矽採樣及分析.....	57
第四章、結論與建議.....	79
第五章、參考文獻.....	81

圖目錄

圖 1-1 不同前處理下的水中磷形態(改編自 Worsfold et al., 2008).....	2
圖 2- 1 水中磷採樣點位置	10
圖 2- 2 矽酸鹽採樣點位置	22
圖 3- 1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備磷檢量線線性回歸關係圖 (本研究分析繪製).....	32
圖 3-2 應用「分立分析法」分析含無機磷人工海水中正磷酸鹽配置質及分析值 相關圖(本研究分析繪製).....	34
圖 3-3 應用「分立分析法」分析含有機磷人工海水中總磷配置質及分析相關圖 (本研究分析繪製).....	35
圖 3-4 應用「分立分析法」分析含無機磷試劑水中正磷酸鹽配置質及分析值相 關圖(本研究分析繪製).....	37
圖 3-5 應用「分立分析法」分析含有機磷試劑水中總磷配置質及分析相關圖 (本研究分析繪製).....	38
圖 3-6 本研究於臺南沿岸水質調查現況	40
圖 3-7 天然海水水中磷的濃度(本研究分析繪製).....	41
圖 3-8 正磷酸鹽冷凍分析結果(本研究分析繪製).....	44
圖 3- 9 利用「分光光度計」使用矽鉬黃法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量 線之結果(本研究分析繪製).....	46
圖 3- 10 利用「分光光度計」使用矽鉬藍法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量 線之結果(本研究分析繪製).....	47
圖 3- 11 利用「分立式分析儀」使用矽鉬黃法分析含矽人工海水檢量線之結果 (本研究分析繪製).....	48
圖 3- 12 利用「分立式分析儀」使用矽鉬藍法分析含矽人工海水之矽酸鹽檢量線 之結果(本研究分析繪製).....	49

圖 3-13 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較	51
圖 3-14 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較	53
圖 3-15 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析含矽人工海水	55
圖 3-16 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析含矽人工海水	57
圖 3-17 本研究於天然水體的調查現況	59
圖 3-18 「分光光度計」下不同呈色方法之分析結果相關性比較	66
圖 3-19 「分立式分析儀」下不同呈色方法之分析結果相關性比較	68
圖 3-20 不同儀器下利用「矽鉬黃法」之分析結果相關性比較	70
圖 3-21 不同儀器下利用「矽鉬藍法」之分析結果相關性比較	72

表目錄

表 2-1 水中磷採樣地點及座標.....	10
表 2-2 矽酸鹽採樣地點及座標.....	21
表 3-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備磷檢量線之結果.....	31
表 3-2 利用「分立分析法」分析含無機磷人工海水之正磷酸鹽結果.....	34
表 3-3 利用「分立分析法」分析含有機磷人工海水之總磷結果.....	35
表 3-4 利用「分立分析法」分析含無機磷淡水基質之正磷酸鹽結果.....	37
表 3-5 利用「分立分析法」分析含有機磷淡水基質之總磷結果.....	38
表 3-6 利用「分立分析法」分析天然海水總磷及正磷酸鹽結果.....	41
表 3-7 利用「分立分析法」分析淡水基質總磷及正磷酸鹽結果.....	42
表 3-8 利用「分立分析法」分析原樣及冷凍海水樣本之結果比較.....	43
表 3-9 利用「分光光度計」使用矽鉬黃法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量線之結果.....	46
表 3-10 利用「分光光度計」使用矽鉬藍法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量線之結果.....	47
表 3-11 利用「分立式分析儀」使用矽鉬黃法分析含矽人工海水之檢量線之結果.....	48
表 3-12 利用「分立式分析儀」使用矽鉬藍法分析含矽人工海水矽酸鹽檢量線之結果.....	49
表 3-13 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較.....	51
表 3-14 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較.....	53
表 3-15 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較.....	55
表 3-16 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較.....	56
表 3-17 採樣地點及水體背景資料.....	58

表 3-18 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析海水樣本.....	61
表 3-19 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析海水樣本.....	62
表 3-20 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析海水樣本.....	63
表 3-21 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析海水樣本.....	64
表 3-22 比較「分光光度計」中不同呈色法的矽酸鹽分析結果之差異.....	66
表 3-23 比較「分立式分析儀」中不同呈色法分析結果之差異.....	68
表 3-24 比較分光光度計及分立式分析儀下矽鉬黃法分析矽酸鹽結果之比較....	70
表 3-25 比較不同儀器下矽鉬藍法分析矽酸鹽結果之比較.....	72
表 3-26 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析淡水樣本.....	74
表 3-27 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析淡水樣本.....	75
表 3-28 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析淡水樣本.....	76
表 3-29 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析淡水樣本.....	76
表 3-30 利用分光光度計於淡水水體及海水水體分析結果差異進行品管及品保結果比較.....	78
表 3-31 利用分光光度計於淡水水體及海水水體分析結果差異進行品管及品保結果比較.....	78

第一章、前言

第一節、研究緣起

磷與矽為淡水及海水中重要的關鍵營養元素，同時亦是影響海洋初級生產力的主要限制因子之一。目前，海洋中的磷主要來源為陸地地表逕流。然而，隨著人口增長、工業化進程及農業活動的增加，大量含磷物質被輸入海洋系統。當水體中磷濃度升高時，會促使藻類及水生植物過度繁殖，進而引發優養化現象，導致水中溶氧降低、水生生物死亡及有毒藻華的產生 (Lin et al., 2024; Maier et al., 2009; Zhang et al., 2008)。矽酸鹽的濃度則直接影響矽藻的生長與分布，而矽藻在海洋碳封存過程中扮演重要角色(Jin. et al., 2006)。當水體中矽酸鹽濃度升高時，矽藻數量亦隨之增加，可能引發藻華現象(Lin et al., 2024)。此外，由於人類活動導致水體中磷矽比 (P:Si ratio) 失衡，較高將改變浮游植物群落結構，促進有害藻華的生長與優勢化(Kristiansen & Hoell, 2002)。

磷在水中以多種形態存在，主要分為有機化合物及無機化合物。這些又可以根據懸浮性、溶解性及膠體狀態下進行分類。在不同的形態中，無機磷中的正磷酸鹽最易被生物所利用，可直接被細菌及藻類所吸收(Currie & Kalff, 1984)，而 Tarapchak 和 Moll 於 1990 年研究指

出部分藻類可通過鹼性磷酸酶轉化或細菌的分解間接利用水中的有機磷。為了更好地了解水中磷的形態，需要進行不同形式的前處理以獲取不同的磷形態。Worsfold 等人於 2008 年的研究總結了不同水體在不同前處理下所能獲得的磷形態。文獻指出，將適量水樣通過 0.45 μm 的膜進行過濾，可以得到可過濾性磷，而殘留在濾紙上的則是懸浮性磷。通過消化方法可以測得總磷及總溶解性磷（如圖 1-1 所示）。

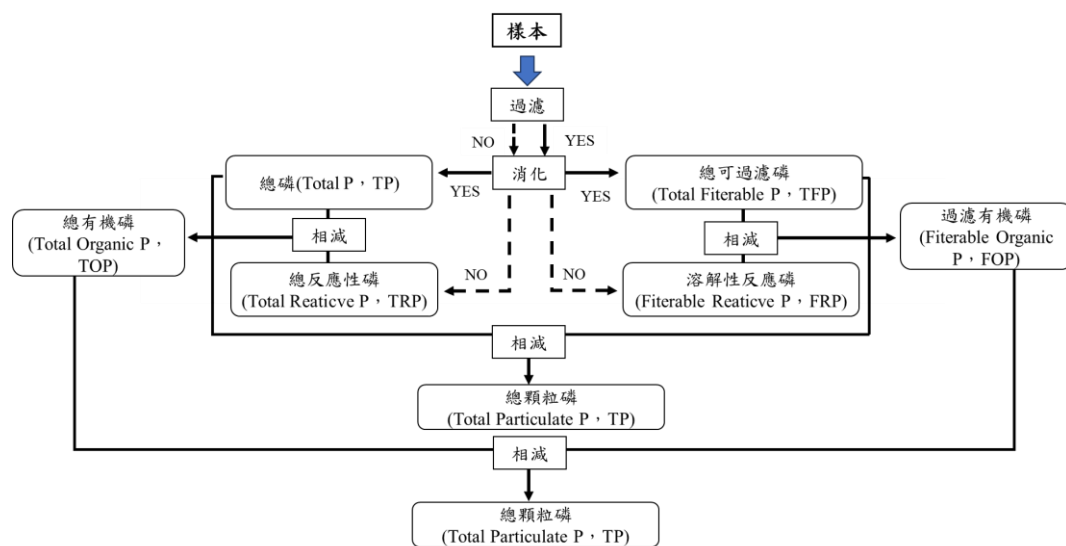


圖 1-1 不同前處理下的水中磷形態(改編自 Worsfold et al., 2008)

海洋中的矽酸鹽主要來源於陸地地殼風化作用。當岩石風化後，產生的顆粒態與溶解態矽會隨河川輸送進入海洋系統。此外，海底玄武岩的化學風化及海底火山活動亦為海洋中矽酸鹽的重要來源之一。進入海洋後的矽酸鹽部分被浮游生物吸收並轉化為生物性二氧化矽，

用於形成細胞骨架或其他生物結構；而當這些含矽生物死亡後，其矽成分部分會再度溶解回水體中，形成再生矽酸鹽，另一部分則沉降至海底，最終成為沉積物的一部分(Tréguer et al., 2021)。

測量水中磷的方法主要是使用鉬藍(molybdenum blue,MB)反應。水中的正磷酸鹽會在酸性的條件與鉬酸銨產生 12-鉬磷酸(12-Molybdophosphoric acid, 12-MPA)，並隨後由維生素丙將其還原成磷鉬藍(Nagul et al., 2015)。水中矽酸鹽之分析亦以鉬酸銨為主要反應試劑。矽酸鹽在酸性條件下與鉬酸銨形成矽鉬黃雜多酸(Heteropoly acid)，並可加入遮蔽劑以消除磷酸鹽可能造成之干擾，同時抑制過量反應。在低濃度條件下，常再添加還原劑以將矽鉬黃還原為靈敏度較高之藍色矽鉬藍雜多酸 (Heteropoly blue)，以提升檢測靈敏度與穩定性。(Mullin & Riley, 1955)。

第二節、研究目的

根據目前國環院所建立的標準方法，通常以廢污水及河川的淡水基質為主要分析對象。然而，海水作為多條河川匯流處且蘊含多種礦物及鹽類，其基質與淡水較為不同。為了解不同基質是否影響磷及矽的分析結果，需要進行相關試驗，以確保數據的準確性及穩定性。

本試驗旨在比較天然海水與人工海水於進行磷酸鹽及總磷檢測

時之分析結果，採用「水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法(NIEA W463.50B)」以評估該方法於海水基質中之可行性與適用性。此外，亦將參考國外相關文獻中，於不同前處理條件下所得之各型態磷濃度結果，進行比較與探討。

矽酸鹽部分則針對人工海水與天然海水樣本，分別以水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)進行分析，以驗證其分析結果是否受海水基質影響。進一步將比較除國家環境研究院(簡稱國環院)(NIEA W450.50B)外，國際標準化組織(ISO)所訂定之ISO15923-1 中利用分立式分析儀進行檢測之結果，評估其與國環院方法結果之相似性，並以 NIEA W450.50B 中之矽鉬黃法條件套用於分立式分析儀進行測試，以驗證不同方法間之可比性與穩定性。

第二章、材料與方法

為瞭解目前常被使用及環境部國家環境研究院公告用於淡水的水質分析方法，是否適用於海水的水質分析上，並試驗其可適用的範圍與限制，本研究將使用上述分析方法進行驗證測試，以確保該分析方法運用於海水水質分析的可行性。

第一節 磷酸鹽

一、磷酸鹽背景及分析技術的文獻蒐集

海水中營養鹽因子分布及含量將影響其海洋中的生態環境。目前因人類活動大幅的增加，造成許多的營養鹽因子從河川輸入自海洋，進而造成海洋水體污染。海水中最常見的營養鹽分別氮和磷，其中磷為海洋中最常見的營養鹽限制。其含量將影響著海洋中的初級生產力也影響著海洋生態環境。為了解其水中磷的形態及分布，需進行分析，其中分析方法以鉬藍法最為常見。鉬藍法是利用磷酸在酸性和還原的狀況下會呈現藍色的錯合物，以此進行比色測定。

本研究藉由整理國內外相關文獻了解水中磷的檢測技術適用性及技術，並進行比較評估。也同時檢驗天然海水及人工海水，以確保此技術的適用性及可行性。

(一) 水中磷與優養化

總磷 (Total Phosphorus, TP) 代表水體中生物可利用磷的最大潛在含量(Gentle et al., 2010)。在水體中，最常見的磷化合物型態為磷酸鹽，此外亦存在多種不同型態的磷化合物。可依是否能通過濾紙，可將水中磷區分為可過濾性磷與顆粒性磷；依化學形態則可進一步細分為有機磷與無機磷。根據 Maher 與 Woo 於 1998 年的研究，水體中的磷化合物主要包括溶解性正磷酸鹽、縮合磷酸鹽 (如焦磷酸鹽、偏磷酸鹽及其他多磷酸鹽)、有機結合磷酸鹽、磷酸酯，以及顆粒性磷等多種形式。

在海洋環境中，受 pH 值影響，大部分的無機磷以 HPO_4^{2-} 形式存在，能被藻類及其他水生生物直接吸收利用。當水體中正磷酸鹽濃度不足時，部分藻類與浮游生物可藉由誘導胞外酶 (例如鹼性磷酸酶或 5-核苷酸酶)，將有機磷礦化為可利用的無機磷後再行吸收 (Ammerman & Azam, 1991; Perry, 1972)。

磷酸鹽為海洋中初級生產力的重要營養元素，對維持浮游植物及水生生物的生長具有關鍵作用。然而，當其濃度過高時，將導致海洋優養化問題。隨著人類活動及工業、農業的發展，氮與磷等營養鹽物質大量排入沿海水體，造成營養鹽過剩、藻類群落結構改變及有害藻

華的頻繁發生，進而引發生態失衡與環境劣化(Smith, 2003)。過量磷的累積會促進藻類異常增生，消耗水中溶氧，造成底棲生物死亡，甚至產生具毒性的藻類，對水域生態系造成嚴重衝擊(Lin et al., 2024; Maier et al., 2009; Zhang et al., 2008)。

(二) 水中磷前處理及分析方法

在分析水體中的磷時，樣品的保存與前處理是確保測定準確性的重要步驟。由於水中磷易受光照、微生物活動與容器材質等因素影響，可能發生吸附、沉澱或形態轉化，進而導致分析結果偏差。因此，正確的採樣、保存與消化處理程序對於維持樣品的穩定性至關重要。

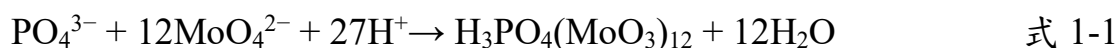
水中磷樣本在採樣完須保存於玻璃瓶中，若存放於聚乙烯瓶中磷酸鹽將有可能被吸附於瓶口而造成測量上的誤差(Eaton et al., 2005; Maher & Woo, 1998)，水中磷樣本的保存期限兩者不相同，正磷酸鹽的保存期限為 48 小時，而總磷樣本需添加硫酸至 $\text{pH}<2$ ，保存期限為 28 天，兩者皆須冰存置 4°C 冰箱內。為延長保存期限，故參考 TaeKeun Rho 等人於 2022 年提出的保存方法進行試驗，將正磷酸鹽樣本儲存於 -20°C 下的冷凍庫進行保存，分析前再進行解凍後分析。

在分析水中正磷酸鹽時，通常需要進行樣品前處理。總磷分析須透過消化程序，將樣品中的有機磷和聚磷酸鹽轉化為正磷酸鹽，以便進行測定；而正磷酸鹽的測定則僅需經過過濾處理。消化方法可分為

過硫酸鹽消化、酸消化、紫外光消化和微波消化...等(Armstrong et al., 1966; Menzel & Corwin, 1965)。過硫酸鹽消化是透過添加過硫酸鹽至樣品，並在高壓滅菌釜或加熱器中加熱，使聚磷酸鹽及有機磷降解為正磷酸鹽以供檢測；酸消化是樣本加入強酸並在高溫下進行，將有機磷和聚磷酸鹽降解為正磷酸鹽；紫外光消化使利用紫外光來打斷有機磷鍵結以達到降解成正磷酸鹽的目的，通常搭配過硫酸鹽或強酸來進行(Ridal & Moore, 1990)。目前環境部國環院所訂定的標準方法以過硫酸鹽及酸消化搭配加熱器或紫外光的方式降解總磷中的有機磷及聚磷酸鹽。正磷酸鹽樣本須利用孔徑 0.2 μ m-0.45 μ m 濾紙進行過濾以去除懸浮態的磷(Auflitsch et al., 1997; Eaton et al., 2005)，以減少有機磷及聚磷酸鹽的干擾。

測定水中磷的方法分光光度法、伏安法、電化學分析法、離子色譜法、流動注射分析法、原子吸收光譜法及感應耦合電漿質譜法(Jońca et al., 2013; Venkatesan et al., 2018; P. Worsfold et al., 2016)。本試驗測定水中磷的主要方法為分光光度法中的鉬藍法 (Phosphomolybdenum blue, PMB)。鉬藍法的原理是樣本中的正磷酸鹽(也可稱為活性磷)在酸性條件下與鉬酸鹽反應，形成磷鉬酸錯合物(phosphomolybdic acid)，接著該錯合物與還原劑發生還原反應，還原成深藍色錯合物鉬藍(Molybdenum blue)，最後以分光光度計進行檢測。反應式如下(P. J.

Worsfold et al., 2005):



還原劑的選擇通常會選用抗壞血酸及氯化鉀，抗壞血酸優點在於對鹽的敏感度低且顯色較為獨立，但抗壞血酸缺點是顯色較慢，故添加鈣作為催化劑以提高錯合物的還原速度(Drummond & Maher, 1995; Murphy & Riley, 1962)。而磷鉬藍錯合物在生成過程中易受到砷酸鹽、矽酸鹽、鉻、銅和亞硝酸鹽的干擾(Neal et al., 2000)。然而，砷酸鹽的干擾可通過添加硫代硫酸鈉來消除，而矽酸鹽的干擾則可以通過調整酸和鉬酸鹽的比例或使用適當的萃取溶劑來消除。

目前國環院所訂定的標準方法有水中磷檢測方法—分光光度計／維生素丙法 (NIEA W427.53B)、水中總磷之線上 UV/過氧焦硫酸消化與流動注入分析法—比色法 (NIEA W442.51C)、水中正磷酸鹽之流動注入分析法—比色法 (NIEA W443.51C)、水中總磷檢測方法—線上消化／氣泡分隔式流動分析法(NIEA W467.50B)及水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)皆是以鉬藍法。

二、天然海水及人工海水測定

(一) 天然海水的樣點選定

本研究選定臺南 5 個出海口及海樣岸和七股水試所作為天然海

水樣品來源，其出海口及海岸樣點分別為七股潟湖出海口、曾文溪出海口、鹽水溪出海口、黃金海岸及二仁溪出海口。天然海水採樣點預定地採樣座標及相對位置詳表 2-1 及圖 2-1 所示。

表 2-1 水中磷採樣地點及座標

樣點	座標		樣點概況
	經度(E)	緯度(N)	
七股潟湖	120°02'19.2"	23°06'33.9"	臺南七股潟湖出海口
曾文溪出海口	120°03'17.3"	23°03'09.9"	臺南曾文溪出海口
鹽水溪出海口	120°08'27.1"	22°59'39.5"	臺南鹽水溪出海口
黃金海岸	120°10'31.9"	22°55'41.4"	臺南黃金海岸
二仁溪出海口	120°10'29.8"	22°54'52.6"	臺南二仁溪出海口
七股水試所	120°04'49.0"	23°07'21.1"	臺南七股潟湖內側

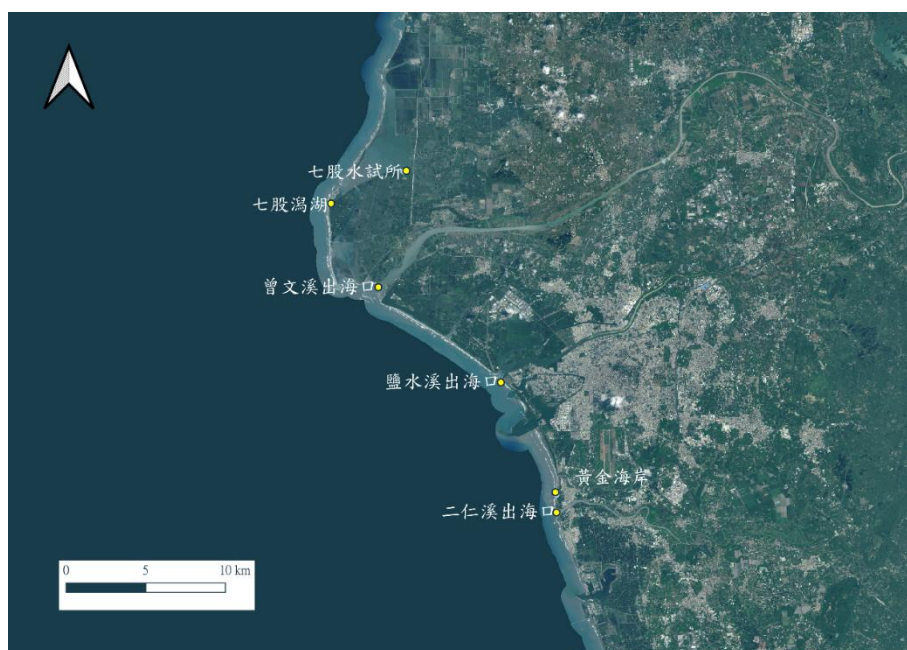


圖 2-1 水中磷採樣點位置(圖片來源:TGOs)

(二) 天然水體取樣方法

根據行政院環境部國家環境研究院所制定的河川、湖泊及水庫水質採樣方法(NIEA W104.52C)進行採樣。在現場利用採水器取得樣本後，依照環境樣品採集及保存作業指引進行處理並運回實驗室存放。

總磷及正磷酸鹽樣本須以玻璃瓶進行保存，且玻璃瓶事先以中性洗滌劑清洗後用 1+1 熱鹽酸清洗最後再以去離子水進行潤洗晾乾。採樣時以採水器進行，樣本裝瓶前樣本瓶須先以樣本潤洗 3 次後才能裝取樣品。總磷樣本取得後需立即添加硫酸至 $\text{pH}<2$ ，放置於 4°C 冰箱保存，於 28 天內檢測完畢。正磷酸鹽樣本於採樣後放置於 4°C 冰箱保存，並於 48 小時內測定完畢。

(三) 人工海水配方

相較於淡水樣本，海水基質較為複雜。為瞭解海水基質狀況下，是否受鹽度或其他因素所影響，故配製人工海水進行測試。其配方如下(Grasshoff et al.,1983)：

(1) NaCl : 32g/L

(2) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 14g/L

(3) NaHCO_3 : 0.2g/L

於人工海水中添加有機磷藥品及無機磷標準品來配置不同濃度的人工海水及含磷試劑水。參考「水中總磷檢測方法—線上消化／氣

泡分隔式流動分析法 (NIEA W467.50B)」，使用有機磷藥品 5-磷酸吡哆醛水合物 (Pyridoxal-5-phosphate monohydrate, $C_8H_{10}NO_6P \cdot H_2O$) 配置不同有機磷濃度的人工海水及淡水基質。無機磷的樣品則選用磷酸鹽標準品，來配置不同無機磷濃度的人工海水及淡水基質。

(四) 檢測方法

水中磷檢測方法分別參考國環院制定的「水中磷檢測方法一分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)」及美國美國公共衛生協會(簡稱 APHA)制定水中磷標準方法進行分析試驗(Eaton et al., 2005)。樣品消化方法參考國環院制定的「水中磷檢測方法一分光光度計／維生素丙法 (NIEA W427.53B)」進行樣品消化。

(1) 水中磷檢測方法一分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)

本研究依據國家環境研究院公告之水中磷檢測方法一分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)作為檢驗海水中總磷含量檢測技術之合適性與可靠度，並執行方法之確效。

1. 設備與材料:

1-1 設備

A.分立式分析系統:含樣品注入器、樣品容器、試劑容器、可控溫恆溫箱、紫外光/可見光偵測器、數據處理單位

B.玻璃器皿:採樣前須以 1+1 鹽酸清洗

C.天平

D.高壓滅菌釜

1-2 試劑

檢測時使用之試劑須為試藥級。若使用其他等級試劑，在使用前須確認該試劑具足夠高之純度，才不致對檢測結果造成影響。

A. 試劑水

B. 酚酞指示劑

C. 硫酸溶液 2.5M 及 0.5M

D. 氫氧化鈉溶液 1M

E. 鉬酸銨溶液

F. 酒石酸銻鉀溶液

G. 維生素丙

H. 磷酸液標準液

2. 採樣及保存

A. 總磷樣本:以洗淨之玻璃瓶採樣後添加硫酸至 $\text{pH}<2$ ，於 $4^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處藏保存，保存期限為 28 天。

B. 正磷酸鹽樣品：以洗淨之玻璃瓶採集水樣，於 $4^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處

藏保存，保存期限為 48 小時。

3. 實驗步驟

3-1 前處理

A. 總磷樣品前處理：消化步驟參考「水中磷檢測方法—分光光度計／維生素丙法 (NIEA W427)」中的總磷前處理步驟。

B. 正磷酸鹽品前處理

(a) 水中若有懸浮固體，須以孔徑 $0.45\mu\text{m}$ 之濾紙進行過濾。

(b) 樣品分析前加入酚酞指示劑檢測其 pH 值，若水樣成紅色滴入。

C. 使用分立式分析比色法量測水樣中正磷酸鹽濃度

(a) 溫度介於 30°C 至 40°C 間。

(b) 取 6 份體積之正磷酸鹽或總磷前處理後之樣品，加入 (0.7 ± 0.1) 份體積之鉬酸酒石酸溶液與 (0.3 ± 0.05) 份體積之維生素丙溶液，混合均勻後，靜置 540 秒。

(c) 呈色反應後之樣品溶液於波長 880 nm 處量測吸光值。

4. 品質管制

4.1 空白樣品分析：測值應小於二倍方法偵測極限。

4.2 重複樣品分析：檢驗分析精密度，其相對差異百分比(RPD)應在 20%以內。

4.3 查核樣品分析：查核回收率應在 80 至 120 %範圍內。

4.4 添加樣品分析：其回收率應在 80 至 120 % 範圍內。

(2) 水中磷檢測方法－ 分光光度計／維生素丙法(NIEA W427.53B)

本研究依據國環院制定水中磷檢測方法分光光度計／維生素丙法(NIEA W427.53B)中所提及之總磷前處理方法進行相關樣品的前處理。

1.設備及試劑

1-1 設備:

- A. 玻璃器皿:使用須以 1+1 熱鹽酸清洗，並用蒸餾水潤洗後使用
- B. 高壓滅菌釜
- C. 天平

1-2 試劑:

檢測時使用之試劑須為試藥級。若使用其他等級試劑，在使用前須確認該試劑具足夠高之純度，才不致對檢測結果造成影響。

- A. 酚酞指示劑
- B. 硫酸溶液 11N、5N、1N
- C. 過硫酸銨
- D. 氫氧化鈉 1N

2. 實驗步驟

2-1 總磷: 包含正磷酸鹽、聚(焦)磷酸鹽、有機磷

A. 取 50 ml 水樣(或適量水樣稀釋至 50 ml)於三角燒杯中，加入 1 滴酚酞指試劑，若水樣呈紅色，滴 11 N 硫酸至顏色剛好消失，在加入 1 ml 11N 硫酸。

B. 加入 0.4 g 過硫酸銨

C. 將水樣放入高壓滅菌釜中，以 120°C，1.0-1.4 Kg/cm² 加熱 30 分鐘。

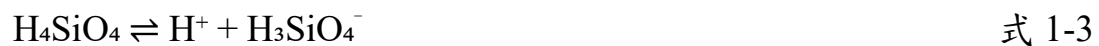
D. 待樣品冷卻後加入 1 滴酚酞指示劑，以 1 N 或適當濃度之氫氧化鈉溶液，調整樣品至淡粉紅色出現後，再以試劑水定量至 100 mL。

第二節 矽酸鹽

一、國內外矽酸鹽背景及分析技術的文獻蒐集

(一)海洋中矽酸鹽型態

本試驗主要針對海水中矽酸鹽的分析進行探討。矽酸鹽為海洋中矽的主要溶解型態，而矽在水體中可區分為溶解態矽(Dissolved Silicon, DSi)與顆粒態矽(Particulate Silicon, PSi)。顆粒態的矽有岩源矽(Lithogenic Particulate Silica, LSi)及生物矽(Biogenic Particulate Silica, BSi)(Kristiansen & Hoell, 2002)。溶解態矽主要以單體矽酸鹽(H_4SiO_4)與離子化形式矽酸根(H_3SiO_4^-)存在，兩者間的轉化平衡反應如下：



在天然海水中， H_4SiO_4 約佔大部分的總溶解矽，為主要存在形態。海洋中矽酸鹽的來源主要包括陸地岩石風化、河川輸入、海底玄武岩溶解以及海底熱液活動等，其中又以河川輸入為主要貢獻來源 (Tréguer et al., 2021)。

顆粒態矽中可分成岩源矽及生物矽，岩源矽主要來自於陸地上的岩石風化輸入，而生物矽主要是矽藻吸收矽酸鹽後轉化成矽殼中的形式。兩者的測量較為複雜，其中在測量岩源矽時必須考慮是否受到生物矽的影響(Ragueneau & Tréguer, 1994)，而溶解態矽則以鉬矽酸鹽比色法測定即可。

(二) 海洋中矽酸鹽循環

矽酸鹽在海洋初級生產力中具有關鍵作用，特別是對以矽為主要構成元素的浮游矽藻而言，矽酸鹽是形成其細胞壁的必需營養元素。海洋中的矽酸鹽經由生物吸收與利用後，轉化為生物矽，並隨著生物體死亡而沉降至海底沉積物中。沉積過程中，80%左右生物矽會逐漸溶解(Canfield et al., 2005; Nelson et al., 1995)，重新釋放為矽酸鹽回到水體中，成為海洋矽循環的重要環節。

生物矽的溶解是矽酸鹽再生的重要途徑。與磷及氮的生物再生主要依賴微生物分解作用不同，矽酸鹽的再生主要經由物理與化學過程進行，顯示其在海洋營養循環中具有獨特的再生機制。

(三) 環境變遷對矽循環之影響

除了溶解態矽外，顆粒態矽經由河川輸出對海洋生物群聚亦具影響力。隨著人類活動增加與大型壩體興建，河川中岩源矽的輸出量顯著降低，導致海洋中矽酸鹽濃度下降，進而造成矽藻豐度減少與浮游生物群落結構改變。

目前研究顯示，全球海洋中矽酸鹽濃度呈現逐漸下降趨勢，其主要因除壩堤建設導致河川矽酸鹽流失外，亦與人類工業發展造成氮與磷排放增加有關。氮矽比 (N:Si) 與磷矽比 (P:Si) 的上升，使得矽藻相

對於非矽藻類浮游植物的生長受抑，進而引發浮游植物群落結構改變與有害藻華 (harmful algal blooms, HABs) 發生的潛勢增加(Justić et al., 1995)。

此外，矽藻豐度與初級生產力之間存在密切關聯。Lin 等人 2024 於閩江的研究指出，當水體中 Si(OH)_4 濃度上升時，矽藻豐度與葉綠素 a 濃度亦同步提高，顯示矽酸鹽濃度增加有助於促進海洋初級生產力。

(四)矽酸鹽測定方法

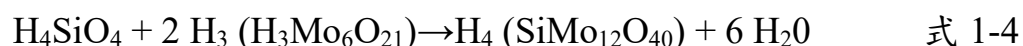
水中矽酸鹽的測定方法包括鉬矽酸鹽比色法 (Molybdosilicate Method)、流動注射分析法 (Flow Injection Analysis, FIA)、電感耦合電漿體原子發射光譜法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 及電熱原子吸收光譜法 (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, AAS) 等 (APHA, 1998)。本試驗採用國家環境研究院所訂定之「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法 (NIEA W450.50B)」進行分析。

鉬矽酸鹽比色法依其呈色反應不同，可分為矽鉬黃法與矽鉬藍法 (Heteropoly Blue Method) 兩種。前者於波長 410 nm 下呈黃色，其可測濃度範圍為 0.4~25 mg/L；後者則為提升分析靈敏度及呈色時間，

於反應中添加還原劑，使生成之化合物呈藍色，可於波長 650 nm 或 815 nm 下測定，濃度範圍為 0.02~2 mg/L。

鉬矽酸鹽比色法之反應原理可分為三個主要步驟。

第一步，於酸性條件下，矽酸鹽與鉬酸鉍反應生成黃色的矽鉬黃雜多酸 (Silicomolybdic acid)，其反矽與鉬的原子比為 1:12，其反應式如下(Grasshoff, 1964)：



第二步，於反應中加入適當遮蔽劑，以避免磷酸鹽、砷酸鹽、鎳、釩及鐵離子造成干擾，並抑制鉬酸鹽的過度反應。本試驗採用草酸及檸檬酸作為遮蔽劑，其中草酸可防止磷酸鹽被還原為磷鉬酸，進而有效降低其干擾影響(Mullin & Riley, 1955)。完成反應後，於波長 410 nm 下進行吸光度測定。

第三步，由於矽鉬黃法之靈敏度較低且顏色較不穩定，為提升檢測感度，添加還原劑（如苯二胺、1-胺基-2-萘酚-4-磺酸、抗壞血酸...等），將黃色之矽鉬黃雜多酸還原為藍色的矽鉬藍雜多酸 (Heteropoly Blue) (Mullin & Riley, 1955)，再於波長 650 nm 或 815 nm 下測定，以獲得更高的靈敏度與穩定性。

二、天然水體及人工樣本測定

(一)天然水體樣點選定

本試驗選定臺南及高雄 6 個天然海水水體樣點及臺南 2 個淡水水體樣點作為天然水體樣本來源。其天然海水水體樣點分別為七股水試所、曾文溪出海口、鹽水溪出海口、黃金海岸，二仁溪出海口及茄荳海邊，而淡水水體樣本選用臺南三爺宮溪下游及臺南鹽水溪中下游。天然水體採樣座標及相對位置詳表 2-2 及圖 2-2 所示。

表 2-2 矽酸鹽採樣地點及座標

水體	樣點	座標		備註
		經度(E)	緯度(N)	
海水	七股水試所	120.08077	23.12229	臺南七股潟湖
	曾文溪出海口	120.05461	23.05267	臺南曾文溪出海口
	鹽水溪出海口	120.14107	22.99425	臺南鹽水溪出海口
	黃金海岸	120.17547	22.92911	臺南二仁溪出海口右側
	二仁溪出海口	120.1756	22.91422	臺南二仁溪出海口
	茄荳海邊	120.178944	22.899333	臺南二仁溪出海口左側
淡水	鹽水溪下游	120.22527	23.03827	臺南鹽水溪流域
	三爺宮溪下游	120.198194	22.929667	臺南二仁溪支流



圖 2- 2 矽酸鹽採樣點位置(圖片來源:TGOs)

(二)天然水體取樣方法

根據行政院環境部國家環境研究院所制定的河川、湖泊及水庫水質採樣方法(NIEA W104.52C)進行採樣。在現場利用採水器取得樣本後，依照環境樣品採集及保存作業指引(NIEA W104.52C)進行處理並運回實驗室存放。

矽酸鹽樣本須以不含矽之容器進行保存，不含矽之保存容器事先已中性洗滌劑清洗再以去離子水進行潤洗晾乾。採樣時以採水器進行，樣本裝瓶前樣本瓶須先以樣本潤洗 3 次後才能裝取樣品。樣本放置於 4°C 冰箱保存，於 28 天內檢測完畢。

(三) 人工樣本配方

相較於淡水樣本，海水基質較為複雜。為瞭解海水基質狀況下，是否受鹽度或其他因素所影響，故配製人工海水進行測試。其配方如下(Grasshoff et al.,1983)：

(1) NaCl：32g/L

(2) MgSO₄·7H₂O：14g/L

(3) NaHCO₃：0.2g/L

於人工海水及試劑水中添加矽酸鹽標準液配置不同濃度之含矽人工海水及試劑水樣本。

(四)檢測方法

水中矽酸鹽分析方法參考國家環境研究院制定的「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」利用分光光度計進行試驗，另外參考國際標準化組織所制定 ISO15923-1:2013 中矽酸鹽分析方法並利用分立式分析儀進行分析，另外參考國環院訂定的鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)中矽鉬黃法相關步驟後應用於分立式分析儀進行試驗。

(1)水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法

本試驗依據國家環境研究院所公告之「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」做為檢測水中矽酸鹽含量的方法依

據。

1.適用範圍

本方法適用於海域水質、飲用水水質及水源水質，地面水體。

A. 矽鉬黃法: 0.4~25 mg SiO₂/L

B. 矽鉬藍法: 0.02 ~2 mgSiO₂/L

2.設備與材料

2-2 設備

A. 分光光度計：使用波長 410 nm、815 nm (或 650 nm)，樣品槽光徑可選用 1 cm (含) 以上，以能檢測出正確數據為原則。

B. 分析天平

C. 塑膠管或塑膠瓶

D. 濾紙 0.45μm

1-1-2 試劑

A. 試劑水

B. 碳酸氫鈉

C. 硫酸 1 N

D. 1+1 鹽酸

E. 鉬酸鉍試劑一

F. 鉬酸鉍試劑二(高鹽度專用)

G. 草酸溶液

H. 檸檬酸溶液

I. 還原試劑

J. 矽酸鹽標準液

3. 採樣及保存

樣本需儲存於乾淨之聚乙烯、其他塑膠或硬質橡膠瓶保存樣品，不可使用含矽之玻璃瓶盛裝。樣本不可酸化保存，酸性條件下，將可能會沉澱。樣本保存於 4°C 冰箱暗處，保存期限 28 天。

4. 實驗步驟

過濾樣本:若要分析溶解性矽酸鹽時，以 0.45 μ m 的濾紙過濾之。

4-1 一般水樣矽酸鹽之矽鉬黃檢測法。

A. 取 50ml(或經稀釋至 50ml)的樣本置入塑膠瓶中。

B. 快速加入 1ml 1+1 鹽酸及 2ml 鉬酸鉍試劑一。

C. 倒轉均勻混合。

D. 靜置 5 到 10 分鐘。

E. 加入 2ml 的草酸溶液充分混合。

F. 等待 5 \pm 1 分鐘後，以 410nm 處測定其吸光值。

4-2 海水中矽酸鹽之矽鉬黃法檢測法

A. 取海水樣本 25ml 至於塑膠瓶中，加入 1ml 鉬酸鹽試劑二，混合靜置 5 分鐘。

B. 加入檸檬酸溶液 1ml，並於 1 分鐘內立即以 410nm 測定其吸光值。

4-3 水樣（含一般水樣與高鹽度之水樣）中若含有低濃度之矽酸鹽，則採用矽鉬藍法。

A. 取 50ml(或經稀釋至 50ml)的樣本置入塑膠瓶中。

B. 快速加入 1ml 1+1 鹽酸及 2ml 鉬酸鉍試劑一。

C. 倒轉均勻混合。

D. 靜置 5 到 10 分鐘。

E. 加入 2ml 的草酸溶液充分混合，等待 5 ± 1 分鐘。

F. 加入 2ml 還原試劑充分混合後，等待 5 分鐘後以 815nm(或)650nm 測定其吸光值。

5.品質管制

5-1 空白樣品分析：每十個樣本或每批次樣本至少執行一次空白樣品分析，測值應小於二倍方法偵測極限之兩倍。

5-2 重複樣品分析：每十個樣本或每批次樣本至少執行一次重複分析。

5-3 查核樣品分析：每十個樣本或每批次樣本至少執行一次查核分析。

5-4 添加樣品分析：每十個樣本或每批次樣本至少執行一次添加標準品分析。

(2)分立式分析儀(ISO15923-1:2013)

本試驗根據 ISO15923-1 所訂定分立式分析儀做為檢測水中矽酸鹽含量的方法依據。此方法是利用矽鉬酸鹽在酸性反應下變成矽鉬黃雜多酸 (Heteropoly acid)，再利用環原靜還原成藍色矽鉬藍雜多酸 (Heteropoly blue)。與矽酸鉬酸鹽比色法(NIEA W450.50B)中矽酸蘭比色法相似。

1.設備與材料

1-1 設備

A. 分立式分析系統:含樣品注入器、樣品容器、試劑容器、可控溫恆溫箱、紫外光/可見光偵測器、數據處理單位。

B. 塑膠器皿

C. 天平

1-2 試劑

A. 硫酸

B. 鉬酸銨溶液

C. 草酸

D. 抗壞血酸試劑

E. 矽酸鹽標準品

2. 實驗步驟

2-1 操作溫度維持在 20°C~40°C。

2-2 取 4 份體積的樣本，加入 2 份體積的鉬酸鉍溶液，混合均

勻，靜置 180S，再取(1±0.2)份草酸溶液，混合均勻，靜置

200S，最後加入(1±0.2)份體積抗壞血酸試劑，帶混合均勻，靜置 500S。

(3) 分立式分析儀-矽鉬黃法

本試驗依據水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)所提供的矽鉬黃分析相關數據並套用於分立式分析儀的操作中。

1. 設備與材料

1-1 設備

A. 分立式分析系統: 含樣品注入器、樣品容器、試劑容器、可控溫恆溫箱、紫外光/可見光偵測器、數據處理單位。

B. 塑膠器皿

C. 天平

1-2 試劑

- A. 1+1 鹽酸
- B. 鉬酸鉍試劑一:
- C. 鉬酸鉍試劑二(高鹽度專用)
- D. 草酸溶液
- E. 檸檬酸溶液

2. 實驗步驟

2-1 一般水樣矽酸鹽

A.操作溫度維持在 20°C~40°C。

B.取 100 份體積的樣本，加入 4 份體積的 1+1 鹽酸，混合均勻，再馬上取 8 份鉬酸鉍試劑一，混合均勻，靜置 306S，最後加入 8 份體積草酸溶液，帶混合均勻，靜置(300±60)S。

2-2 海水中矽酸鹽

A.操作溫度維持在 20°C~40°C。

B.取 100 份體積的樣本，加入 4 份體積鉬酸鉍試劑二，混合均勻，靜置 306S，最後加入 4 份體積檸檬酸溶液，帶混合均勻，靜置 60S 內側得。

(五)矽酸鹽品質管理及品質保證

由於目前國環院所訂定之「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法 (NIEA W450.50B)」及國際標準組織 (ISO 15923-1:2013) 尚未對

矽酸鹽之品保與品管範圍提出明確規範，因此為確保矽酸鹽分析結果之準確性與可靠性，本試驗參考美國馬里蘭大學環境科學中心（University of Maryland Center for Environmental Science, Chesapeake Biological Laboratory, Nutrient Analytical Services Laboratory）於 2018 年所制定之矽酸鹽分析品管規範，作為評估分析數據準確度與精密度之依據。同時，透過添加回收率試驗，評估分析過程中是否受到基質效應之影響。

- (1)空白樣品分析：每批次應有一個試劑空白，應小於方法偵測極限。
- (2)重複樣品分析：檢驗分析精密度，其重複分析差異百分比(RPD)應在 $\pm 20\%$ 以內。
- (3)查核樣品分析：查核回收率應在 80 至 120 % 範圍內。
- (4)添加樣品分析：其添加回收率應在 80 至 120 % 範圍內。

第三章、結果與討論

第一節 磷酸鹽

一、人工海水水中磷樣本

(一) 檢量線

本計畫使用市售已知正磷酸鹽標準品，以人工海水做為基底，由高濃度至低濃度配置成五組不同濃度的待測樣品。做為檢測海水中正磷酸鹽及總磷等營養鹽檢測技術之合適性與可靠性，並執行方法之確效。於檢量線的製備，取磷酸鹽標準溶液，以人工海水做為基底，由高至低配置 6 種不同濃度之檢量線備用溶液，包含 0、0.05、0.1、0.2、0.4 和 0.5 mg/L，其中 x 軸為分析濃度，y 軸為分立式分析儀之吸光值，求其線性回歸及相關係數，其結果顯示相關係數(R)大於法規規定 0.995(表 3-1、圖 3-1)，顯示檢量線可以保持良好的線性關係，以計算樣品中正磷酸鹽濃度。

表 3-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備磷檢量線之結果

濃度	吸光值	回歸濃度
0	-0.0010	0.0038
0.05	0.0220	0.0536
0.1	0.0422	0.0974
0.2	0.0882	0.1970
0.4	0.1765	0.3882
0.5	0.2329	0.5104
斜率	截距	R
2.1687	-0.0026	0.9993

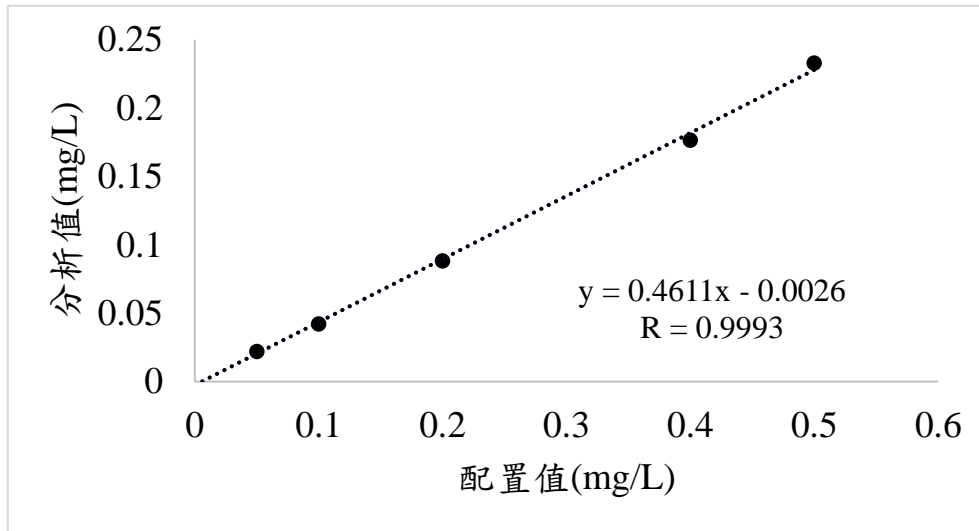


圖 3-1 應用「分立分析法」以人工海水為基質製備磷檢量線線性回歸關係圖 (本研究分析繪製)

(二) 基質效應與重複分析(精密度)

為了解基質對分析結果的影響，我們進行了基質添加實驗，進而評估樣品是否受到不同基質干擾，並進一步確定樣本數據的可靠性及再現性。在進行重複樣本分析時，將同一樣本等分為兩份，按照相同的檢測方法進行測定。本研究使用磷酸鹽標準液配置了不同濃度的無機磷人工海水，並用 5-磷酸吡哆醛水合物配置了不同濃度的有機磷人工海水。無機磷分析結果如表 3-2 所示，有機磷分析結果如表 3-3 所示。結果顯示，無機磷及有機磷人工海水的重複分析結果變異範圍分別為 0.41% & 1.06% 及 0.64% & 1.69%，整體能夠符合檢測精密度的需求，這表明分立式分析法用於正磷酸鹽及總磷檢測的適用性是可行的。

(三) 查核回收率(準確度)及添加回收率

本研究中人工海水樣品的正磷酸鹽與總磷樣品批次查核樣本回收率分別為 102.0 % & 102.4 % 及 101.72 % & 101.80 % ; 批次添加回收率則分別為 92.54% & 100.62% 及 83.0% & 107.53% 。所有回收率結果均符合常態準確度要求，即法規規定回收率需在 80% 至 120% 之間。

圖 3-2 無機磷人工海樣本正磷酸鹽濃度分析值及配置值結果進行相關比較，顯示兩者具顯著高度相關(R 值 0.9996 且 $p < 0.01$) ; 圖 3-3 為有機磷試劑水樣本總磷濃度分析值及配置值結果進行相關比較，結果顯示兩者具顯著高度相關(R 值 0.9995 且 $p < 0.01$) 。

(四) 準確度及精密度

本研究中人工海水樣品的正磷酸鹽與總磷樣本配置濃度及分析濃度比較其重複分析相對差異落在 1.22%~5.57% 及 0.65%~10.7% ，整體能夠符合檢測精密度的需求；查核回收率 101.23%~105.73% 及 98.18~111.3% ，所有回收率結果均符合常態準確度要求，即法規規定回收率需在 80% 至 120% 之間。顯示分立分析法分析海水基質具準確性及精密性。

表 3-2 利用「分立分析法」分析含無機磷人工海水之正磷酸鹽結果

	配置值 (mg/L)	分析值 (mg/L)	查核回收率 (%)	重複分析 (%)
樣本 1	0.050	0.0529	105.73	5.57
樣本 2	0.100	0.1028	103.80	2.76
樣本 3	0.250	0.2539	101.55	1.53
樣本 4	0.325	0.3294	101.36	1.35
樣本 5	0.400	0.4049	101.23	1.22
樣本 6	0.500	0.5213	104.26	4.17
品管/品保(%)				
重複分析 RPD			0.41 & 1.06	
批次查核回收率			102.0 & 102.4	
批次添加回收率			92.54 & 100.62	

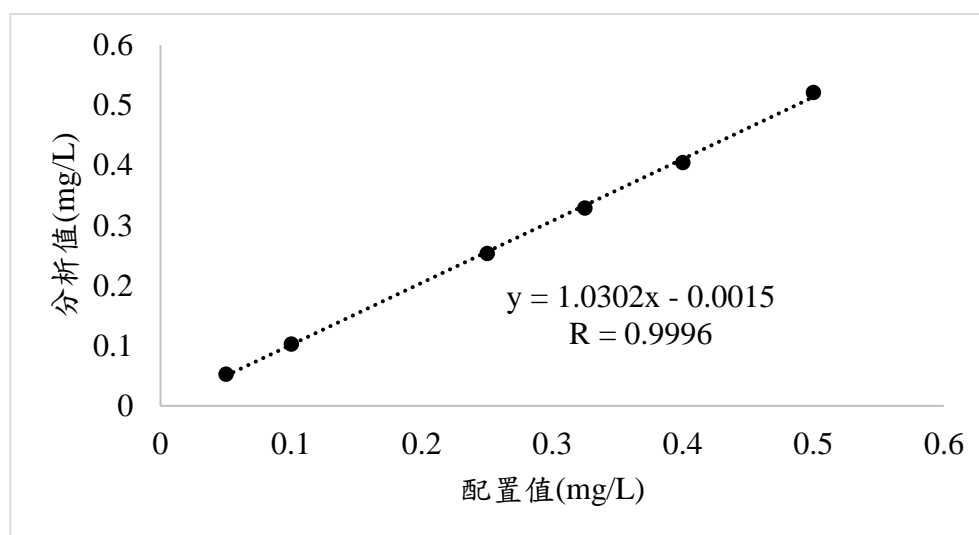


圖 3-2 應用「分立分析法」分析含無機磷人工海水中正磷酸鹽配置
質及分析值相關圖(本研究分析繪製)

表 3-3 利用「分立分析法」分析含有機磷人工海水之總磷結果

	配置值 (mg/L)	分析值 (mg/L)	查核回收率 (%)	重複分析 (%)
樣本 1	0.10	0.1130	111.30	10.7
樣本 2	0.25	0.2576	103.03	2.98
樣本 3	0.30	0.3098	103.28	3.22
樣本 4	0.40	0.3927	98.18	1.84
樣本 5	0.50	0.4968	99.35	0.65
品管/品保(%)				
重複分析 RPD			0.64 & 1.69	
批次查核回收率			101.72 & 101.80	
批次添加回收率			83.0 & 107.53	

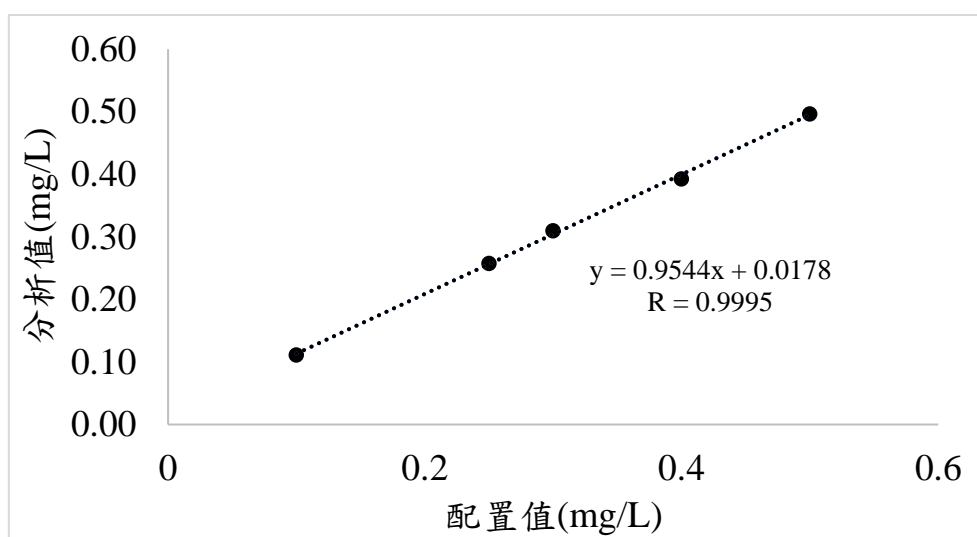


圖 3-3 應用「分立分析法」分析含有機磷人工海水中總磷配置質及
分析相關圖 (本研究分析繪製)

(五) 不同水體(淡水)基質之研究結果

為進一步比較不同基質的檢測結果差異，以利蒐集不同水體的數據進行統整與比較，本計畫利用試劑水配置不同濃度的含磷樣本，並測定水中總磷及正磷酸鹽濃度，以探討海水與淡水基質在檢測結

果上是否因基質差異而有所不同。淡水基質的檢測結果如表 3-4 及表 3-5 所示，正磷酸鹽與總磷樣本在配置濃度與分析濃度的比較中，其重複分析相對差異落在 1.22 %~5.57 %及 0.65 %~10.7 %，符合檢測精密度要求；查核回收率介於 101.23%~105.73%及 98.18%~111.3%，所有回收率結果均符合法規要求的 80%至 120%範圍。圖 3-4 無機磷試劑水樣本正磷酸鹽濃度分析值及配置值結果進行相關比較，顯示兩者具顯著高度相關(R 值 0.9996 且 $p < 0.01$)；圖 3-5 為有機磷試劑水樣本總磷濃度分析值及配置值結果進行相關比較，結果顯示兩者具顯著高度相關(R 值 0.9999 且 $p < 0.01$)。整體重複分析的相對差異百分比分別為 0.36 %及 0.60 %及 0.6 %及 3.63 %，批次查核樣本回收率為 102.24 %及 103.12 %及 102.96 %及 104.32 %，批次添加回收率則為 95.37%及 96.47%及 99.47%及 109.51%。天然海水及試劑水研究結果可以發現樣本精密度及準確度相近且皆符合法規規定，顯示「分立式分析系統比色法」無論於海水及淡水直接可取得可信賴及良好的準確度之試驗結果。

表 3-4 利用「分立分析法」分析含無機磷淡水基質之正磷酸鹽結果

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率 (%)	重複分析 (%)
樣本 1	0.100	0.1020	102.03	2.01
樣本 2	0.175	0.1794	102.50	2.46
樣本 3	0.250	0.2555	102.19	2.16
樣本 4	0.300	0.3053	101.77	1.75
樣本 5	0.375	0.3820	101.88	1.86
樣本 6	0.500	0.5243	104.86	4.74
品管/品保(%)				
重複分析 RPD			0.36 & 0.60	
批次查核回收率			102.24 & 103.12	
批次添加回收率			95.37 & 96.47	

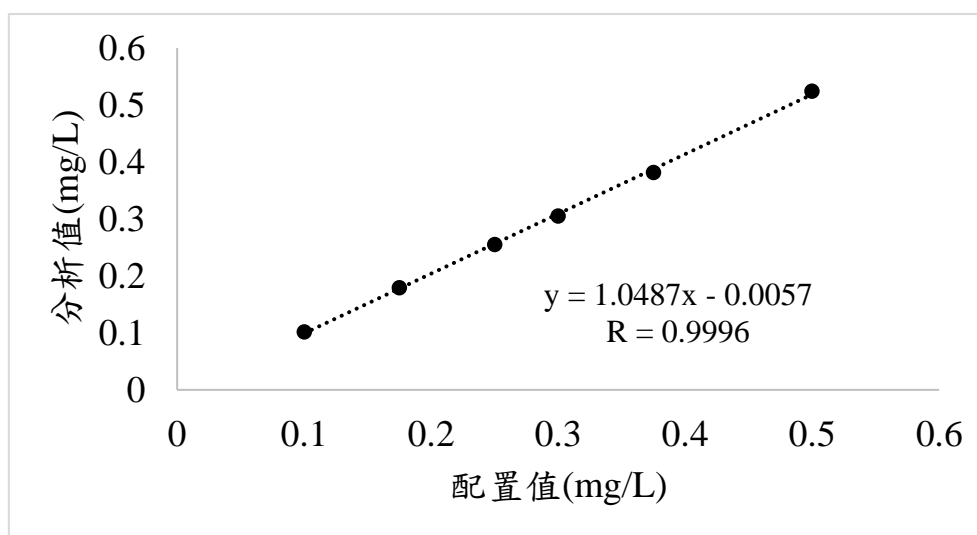


圖 3-4 應用「分立分析法」分析含無機磷試劑水中正磷酸鹽配置質
及分析值相關圖(本研究分析繪製)

表 3-5 利用「分立分析法」分析含有機磷淡水基質之總磷結果

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率 (%)	重複分析 (%)
樣本 1	0.050	0.0546	109.20%	8.80
樣本 2	0.125	0.1343	107.44%	7.17
樣本 3	0.250	0.2535	101.39%	1.38
樣本 4	0.275	0.2808	102.12%	2.10
樣本 5	0.400	0.4014	100.35%	0.35
樣本 6	0.500	0.5047	100.95%	0.94
品管/品保(%)				
重複分析 RPD			0.6 & 3.63	
批次查核回收率			102.96 & 104.32	
批次添加回收率			99.47 & 109.51	

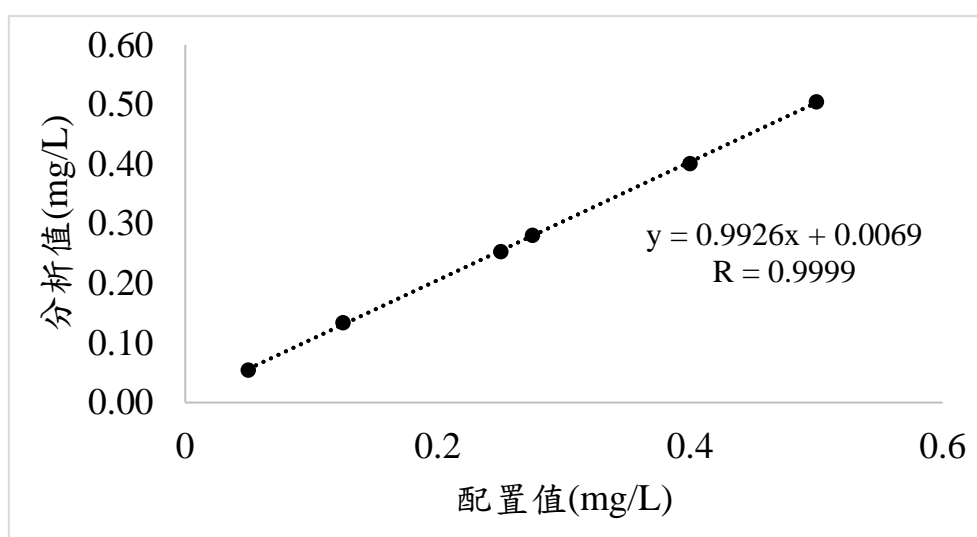


圖 3-5 應用「分立分析法」分析含有機磷試劑水中總磷配置質及分析相關圖 (本研究分析繪製)

二、天然海水水中磷採樣及分析

(一) 天然海水採樣

本研究選用 6 處調查樣點作為天然海水樣本來源，分別為七股水試所、七股潟湖出海口、曾文溪出海口、鹽水溪出海口、黃金海岸及二仁溪出海口。並於 113 年 04 月 23 日及 113 年 06 月 05 日完成臺南沿岸五個天然海水樣點及臺南七股水試所總磷及正磷酸鹽樣本採樣，採樣水質調查狀況及出海口相關照片如圖 3-6 所示，營養鹽分析結果如表 3-6。樣本在採樣後會參考「水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)」所提及的總磷及正磷酸鹽保存方法進行保存，以確保樣本的可信度及新鮮度。





(c) 113 年 4 月 23 日 鹽水溪 出海口	(d) 113 年 4 月 23 日 黃金海岸 採樣
	
(e) 113 年 4 月 23 日 二仁溪 出海口 採樣	(f) 113 年 6 月 05 日 七股水試所 採樣

圖 3-6 本研究於臺南沿岸水質調查現況

(二) 天然海水分析結果

總磷利用分立分析法(NIEA W104.52C)檢測天然海水結果顯示重複差異百分比為 1.09%及 12.35%，普遍能符合檢測精密度的要求。批次查核樣品回收率為 104.92%及 113.16%，批次添加回收率為 105.68%及 115.01%符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於之管制要求。結果顯示者六處採樣點以鹽水溪出海口總磷濃度(1.4635mg/L)最高，而黃金海岸總磷濃度(0.0756mg/L)最低(表 3-6)。

正磷酸鹽利用分立分析法(NIEA W104.52C)檢測天然海水結果顯示重複差異百分比為 2.03%及 7.25%，普遍能符合檢測精密度的要求。批次查核樣品回收率為 98.36%及 101.12%，批次添加回收率為 85.0%及 108.20%，符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於 80%-120%之管制要求。結果顯示者六處採樣點以鹽水溪出海口正磷酸鹽濃度

(1.1246mg/L)最高，而黃金海岸總磷濃度(0.0221mg/L)最低(表 3-6)。

表 3-6 利用「分立分析法」分析天然海水總磷及正磷酸鹽結果

	總磷(mg/l)	正磷酸鹽(mg/l)
七股水試所	0.1795	0.1715
七股潟湖	0.0936	0.0425
曾文溪出海口	0.1096	0.0745
鹽水溪出海口	1.4635	1.1246
黃金海岸	0.0756	0.0221
二仁溪出海口	0.7895	0.0242
品管及品保(%)		
重複分析 RPD	1.09 & 12.35	2.03 & 7.25
查核回收率	104.92 & 113.16	98.36 & 101.12
添加回收率	105.68 & 115.01	85.0 & 108.20

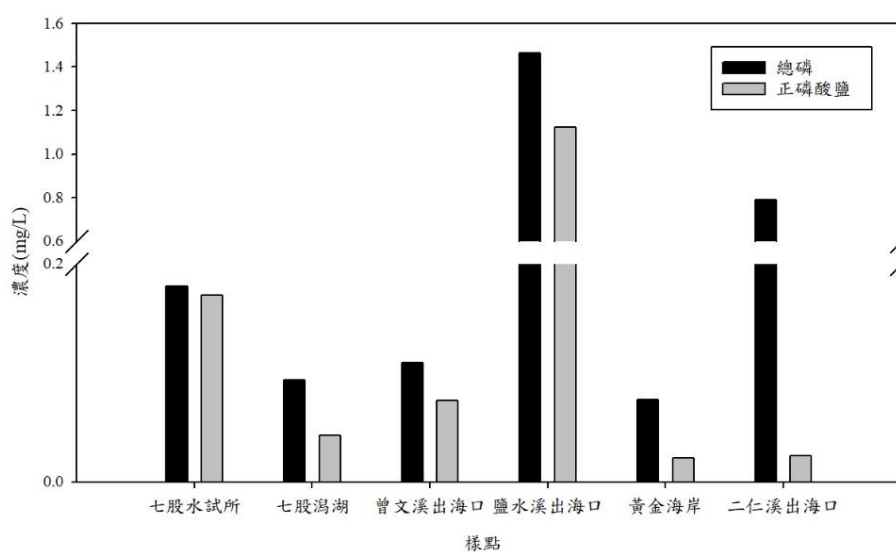


圖 3-7 天然海水水中磷的濃度(本研究分析繪製)

(三) 不同水體(淡水)基質研究結果

另外為比較不同基質檢測結果之差異，已收集更完整的數據進行判斷。本試驗自主取得地面水體(淡水基質)樣本分析其總磷及正磷酸

鹽，以利與海水基質樣本進行比較。由表 3-6 利用「分立分析法」(NIEA W463.50B)於地面水體(淡水基質)進行分析，其結果顯示重複分析 RPD 為 1.21%及 5.99%，查核回收率為 101.0%及 101.16%，批次添加回收率落在 112.32%及 92.53%；整體而言與應用與人工海水及天然海水之檢測精密度及準確度相近，且皆符合標準方法所規範之數值內，顯示「分立分析法」無論在海水還是淡水基質接能夠取得良好的結果。

表 3-7 利用「分立分析法」分析淡水基質總磷及正磷酸鹽結果

	總磷(mg/l)	正磷酸鹽(mg/l)
S1	2.0999	1.5631
	品管及品保(%)	
重複分析 RPD	1.21	5.99
查核回收率	101.00	101.16
添加回收率	112.32	92.53

三、天然海水保存結果

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。以下將比較正磷酸鹽在冷凍保存的相對差異也判斷其濃度是否有所差異。

分立分析系統比色法(NIEA W463.50B)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(一週、兩週及一個月)下，其結果為表 3-8，顯示正磷酸鹽濃度差異百分比為 2.19~12.01%、13.84~16.45%及 7.67~9.51%，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磷酸鹽濃度之批次查核樣品 RPD 為

103.1%~105.21%、83.4%~100.88 及 95.4%~99.08%，符合常態性準確度查核樣本 80%~120%；批次添加回收率為 104.04%、102.5%及 90.2%~111.84%，符合常態性準確度以回收率檢視至少需落於 80%~120%之管制要求。

本試驗結果顯示，磷酸鹽樣本於 1 週、2 週及 1 個月的保存期間內，其相對差異皆大致落在 20% 以內。進一步的相關性分析亦證實，不論是原始樣本與第 1 週($R=1, p<0.01$)、第 2 週($R=1, p<0.01$)，或是第 1 個月 ($R=1, p<0.01$) 的數據，皆呈現顯著且高度相關。此結果顯示磷酸鹽樣本在 -20°C 冷凍保存 1 個月內，其分析結果與原始樣本一致，保存穩定性良好。。

表 3-8 利用「分立分析法」分析原樣及冷凍海水樣本之結果比較

樣點	原樣 (mg/l)	冷凍樣本(mg/l /%)		
		1 週/RPD	2 週/ RPD	1 個月/ RPD
七股潟湖	0.0425	0.0446/4.74	0.0392/13.72	0.0426/0.17
曾文溪出海口	0.0745	0.065/13.61	0.0724/2.86	0.0627/18.92
鹽水溪出海口	1.1246	1.1593/3.04	1.1608/3.17	1.2761/12.62
黃金海岸	0.0221	0.0232/5.01	0.0174/23.65	0.0191/14.41
二仁溪出海口	0.0242	0.0244/0.82	0.0202/18	0.022/9.37
品管及品保(%)				
重複分析 RPD	2.03、7.25	2.19~12.01	13.84~16.45	7.67~9.51
查核回收率	98.36、 101.12	103.1~105.21	83.4~100.88	95.4~99.08
添加回收率	85、108.2	104.04	102.5	90.2~111.84

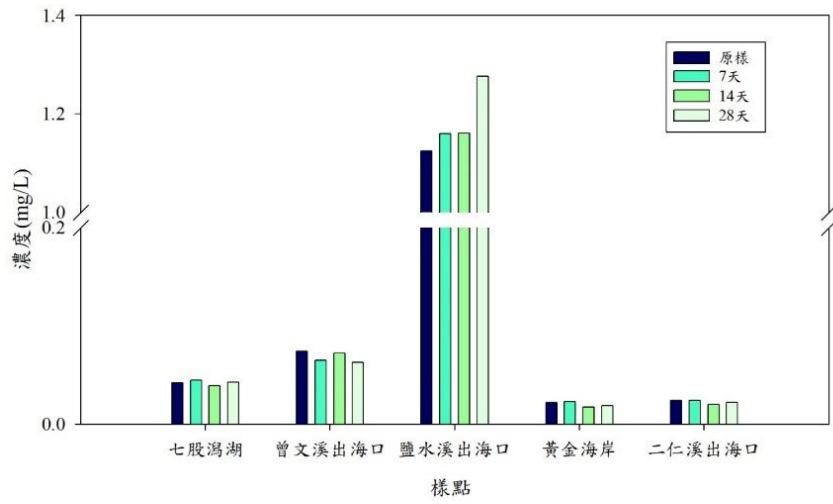


圖 3-8 正磷酸鹽冷凍分析結果(本研究分析繪製)

第二節 矽酸鹽

一、矽酸鹽檢量線

本試驗以市售已知濃度之矽酸鹽標準品為來源，並以人工海水作為基底，自高濃度至低濃度稀釋配置成五組不同濃度的待測樣品，用以評估矽酸鹽營養鹽在海水中之檢測技術的適用性與可靠性，並執行相關方法的確效分析。

試驗中分別採用水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)與分立式分析儀(ISO15923-1)，利用矽鉬黃法與矽鉬藍法對海水基質及淡水基質進行分析。以下將探討兩種儀器對人工海水樣品的分析結果

(一) 分光光度計(NIEA W450.50B)

本試驗利用水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)進行試驗，為配合矽鉬藍法及矽鉬黃法不同呈色方法的偵測範圍，檢量線所配置的濃度也將有所不同，但皆取矽酸鹽標準溶液，以人工海水做為基底，由高至低配置不同濃度之檢量線備用溶液，其中 x 軸為分析濃度，y 軸為分光光度計之吸光值，求其線性回歸及相關係數，其結果顯示相關係數(R)大於法規規定 0.995(矽鉬黃法:表 3-9、圖 3-9 及矽鉬藍法:表 3-10、圖 3-10)，顯示檢量線皆可以保持良好

的線性關係，以計算樣品中矽酸鹽濃度。

表 3-9 利用「分光光度計」使用矽鉬黃法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量線之結果

濃度	吸光值	回歸濃度
0.4	0.009	0.4189
0.8	0.017	0.7943
1.2	0.025	1.1396
2.0	0.046	2.0706
3.0	0.065	2.9414
4.0	0.089	4.0075
斜率	截距	R
45.04	-0.0003	0.9991

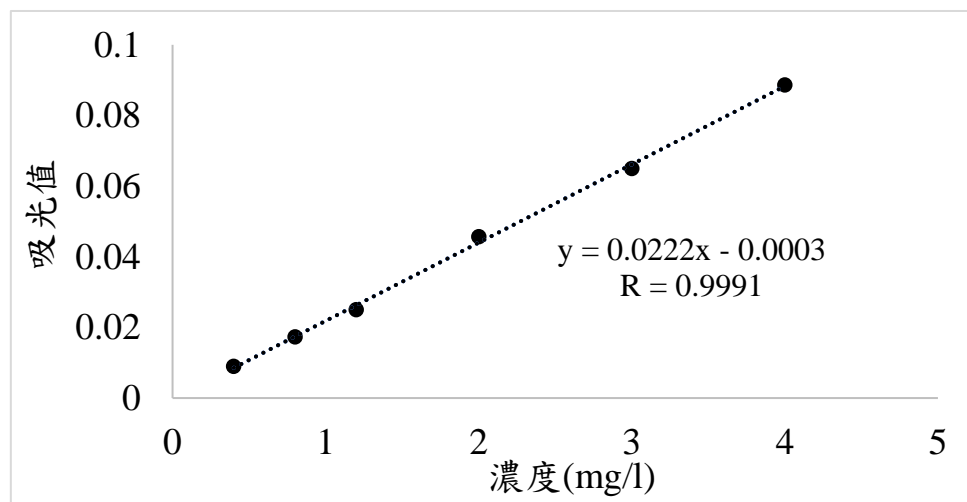


圖 3-9 利用「分光光度計」使用矽鉬黃法分析人工海水為基質製備矽酸鹽檢量線之結果(本研究分析繪製)

表 3- 10 利用「分光光度計」使用矽鉬藍法分析人工海水為基質製備
矽酸鹽檢量線之結果

濃度	吸光值	回歸濃度
0.02	0.005	0.0242
0.05	0.013	0.0526
0.10	0.025	0.0985
0.20	0.052	0.2000
0.50	0.135	0.5072
1.00	0.262	0.9792
2.00	0.539	2.0085
斜率	截距	R
3.716	-0.0015	0.9999

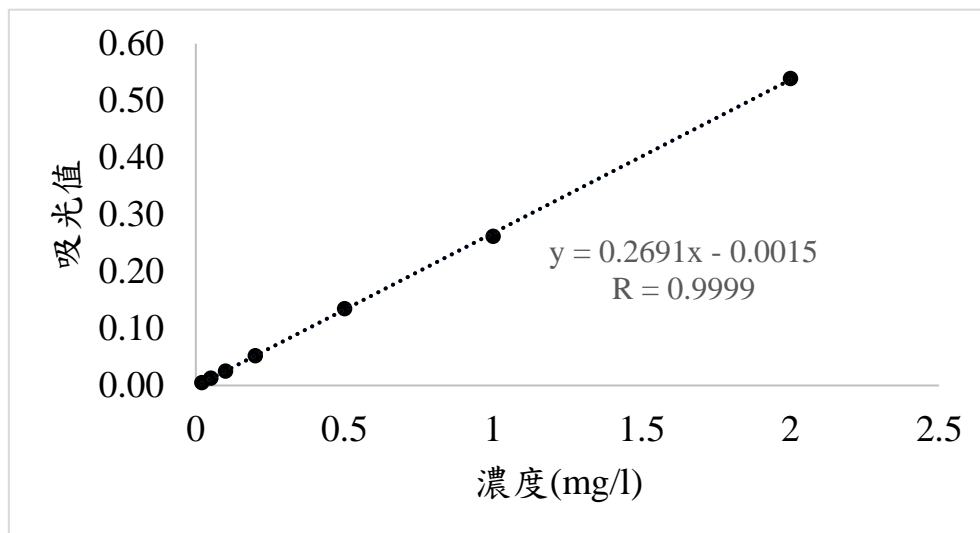


圖 3- 10 利用「分光光度計」使用矽鉬藍法分析人工海水為基質製備
矽酸鹽檢量線之結果(本研究分析繪製)

(二)分立式分析儀(ISO15923-1)

本試驗利用分立式分析儀(ISO15923-1)進行試驗，配合矽鉬藍法及矽鉬黃法不同的偵測範圍，檢量線所配置的濃度也將有所不同，但皆取矽酸鹽標準溶液，以人工海水做為基底，由高至低配置不同濃度之檢量線備用溶液。其中 x 軸為分析濃度，y 軸為分立式分析儀之吸

光直，求其線性回歸及相關係數。其結果顯示相關係數(R)大於法規規定 0.995(矽鉬黃法:表 3-11、圖 3-11 及矽鉬藍法:表 3-12、圖 3-12)，顯示檢量線皆可以保持良好的線性關係，以計算樣品中矽酸鹽濃度。

表 3- 11 利用「分立式分析儀」使用矽鉬黃法分析含矽人工海水之檢量線之結果

濃度	吸光值	回歸濃度
0.4	0.0056	0.388
0.8	0.0113	0.813
1.6	0.0223	1.634
2.4	0.0323	2.381
3.2	0.0431	3.187
4.0	0.0544	4.030
斜率	截距	R
0.0134	-0.004	0.9998

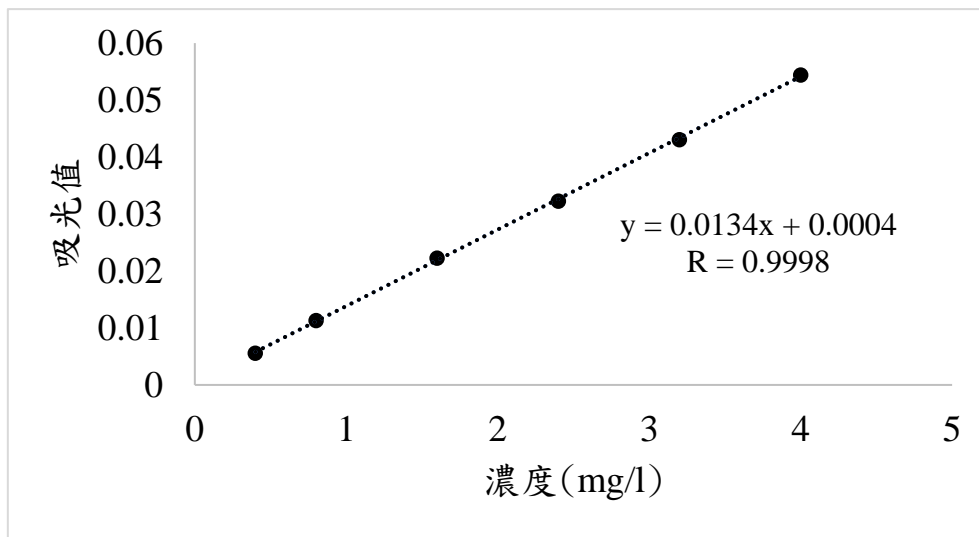


圖 3- 11 利用「分立式分析儀」使用矽鉬黃法分析含矽人工海水檢量線之結果(本研究分析繪製)

表 3-12 利用「分立式分析儀」使用矽鉬藍法分析含矽人工海水矽酸鹽檢量線之結果

濃度	吸光值	回歸濃度
0	0.0027	-0.0014
0.05	0.0135	0.0498
0.25	0.0565	0.2536
0.50	0.1083	0.4991
0.75	0.1604	0.7460
1.00	0.2145	1.0024
斜率	截距	R
4.74	0.003	1

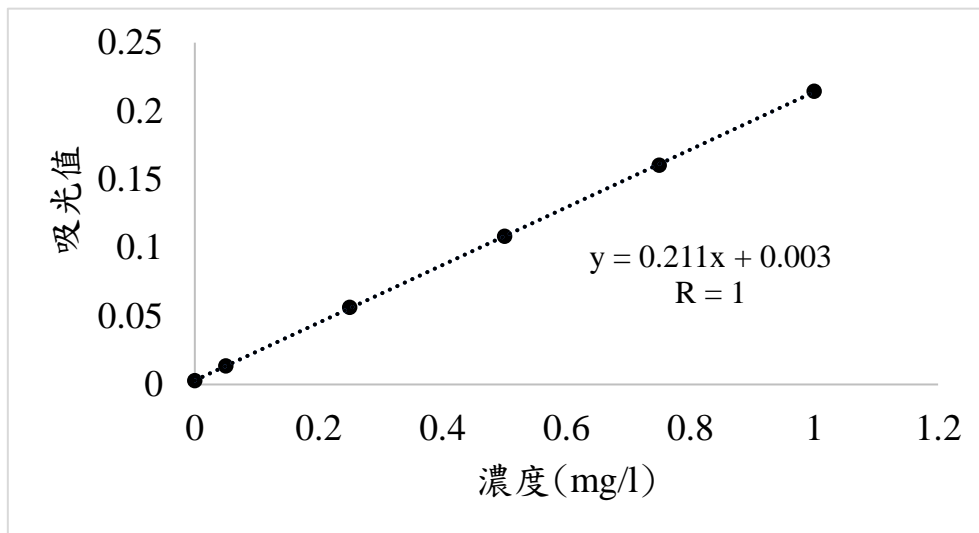


圖 3-12 利用「分立式分析儀」使用矽鉬藍法分析含矽人工海水之矽酸鹽檢量線之結果(本研究分析繪製)

二、人工海水研究結果

本試驗以試劑水及人工海水分別添加矽酸鹽標準品，配置成人工含矽樣本，並分別依據國家環境研究院訂定之標準方法 NIEA W450.50B 與國際標準化組織(ISO)所訂之 ISO 15923-1 進行分析。試驗分別採用兩種不同儀器分光光度計與分立式分析儀搭配兩種不

同呈色方法—矽鉬黃法與矽鉬藍法對人工樣本進行測定，以比較不同分析方法在人工海水中矽酸鹽檢測之適用性與準確性。

(一)分光光度計(NIEA W450.50B)

本試驗依據國家環境研究院所訂定之標準方法 NIEA W450.50B，使用分光光度計進行含矽人工海水之濃度分析。分析過程分別採用矽鉬黃法與矽鉬藍法兩種呈色方式，其分析結果分別列於表 3-13 與表 3-14。

在矽鉬黃法(表 3-13)分析中，將已知濃度之配置值與實際測得之分析值進行比較，以評估該方法在含矽人工海水中之精密度與準確度。結果顯示，重複分析 RPD 為 0.04%~5.78%，符合本試驗對精密度之要求；查核回收率為 94.38%~102.96%，落於本試驗對常態準確度之管制範圍內，顯示分析結果準確度與精密性。進一步將配置值與分析值進行相關性分析（圖 3-5），結果顯示兩者具顯著高度相關（ $R = 0.9993$ ， $p < 0.01$ ），顯示分析濃度與理論配置濃度間具有良好線性關係。

本試驗中人工海水樣品之矽酸鹽分析結果，其重複分析相對差異為 10.43%，整體符合檢測精密度之要求。查核回收率為 100.38%，回收結果符合本試驗對準確度規範；而批次添加樣品之回收率為

87.02%，亦符合準確度管制範圍。綜合結果顯示，分光光度計法（NIEA W450.50B）搭配矽鉬黃呈色可於海水基質中提供具高準確性與精密度之分析結果。

綜上所述，於含矽人工海水樣品中，以分光光度計法（NIEA W450.50B）搭配矽鉬黃法進行分析，可獲得具良好準確性、精密度與再現性之結果，證實矽鉬黃法適用於人工海水中矽酸鹽濃度之定量分析。

表 3-13 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率(%)	重複分析 RPD(%)
樣本 1	0.4	0.412	102.96%	2.92%
樣本 2	0.8	0.824	102.96%	2.92%
樣本 3	1.2	1.133	94.38%	5.78%
樣本 4	2.0	2.033	101.67%	1.66%
樣本 5	3.0	2.999	99.96%	0.04%
品管及品保				
重複分析 RPD			10.43%	
批次查核回收率			100.38%	
批次添加回收率			87.02%	

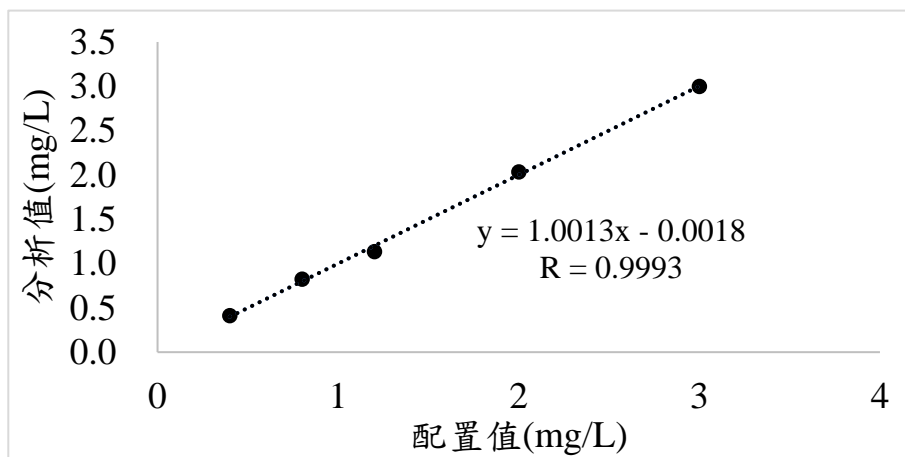


圖 3-13 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較

在矽鉬藍法(表 3-14)分析，將已知濃度之配置值與實際測得之分析值進行比較，以評估該方法於含矽人工海水中之精密度與準確度。結果顯示，重複分析 RPD 為 0.07%~7.79%，符合本試驗對精密度之要求。查核回收率為 92.5%~103.7%，亦落於本試驗對準確度之管制範圍內，顯示分析結果具良好穩定性與一致性。進一步將配置值與分析值進行相關性分析(圖 3-14)，結果顯示兩者具顯著高度相關 ($R = 0.9999$, $p < 0.01$)，顯示分析濃度與理論配置濃度間具有良好線性關係。

本試驗中人工海水樣品之矽酸鹽分析結果，其重複分析相對差異約為 1.44%，整體符合檢測精密度之要求；查核回收率為 101.12%，所有回收結果均符合常態準確度規範；批次添加樣品之回收率為 102.0%，亦符合準確度管制範圍。綜合結果顯示，分光光度計法 (NIEA W450.50B) 搭配矽鉬藍呈色於海水基質中具有良好之準確性與精密性。

綜上所述，於含矽人工海水樣品中，以分光光度計法 (NIEA W450.50B) 搭配矽鉬藍法進行分析，可獲得具良好準確性、精密度與再現性之結果，證實矽鉬藍法適用於人工海水中矽酸鹽濃度之定量分析。

表 3-14 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率(%)	重複分析 RPD(%)
樣本 1	0.02	0.0242	92.50%	7.79%
樣本 2	0.05	0.0526	95.40%	4.71%
樣本 3	0.10	0.0985	99.70%	0.30%
樣本 4	0.20	0.2000	100.15%	0.15%
樣本 5	0.50	0.5072	103.70%	3.63%
樣本 6	1.00	0.9792	100.55%	0.55%
樣本 7	2.00	2.0085	99.93%	0.07%
品管及品保				
重複分析 RPD			1.44%	
批次查核回收率			101.12%	
批次添加回收率			102.0%	

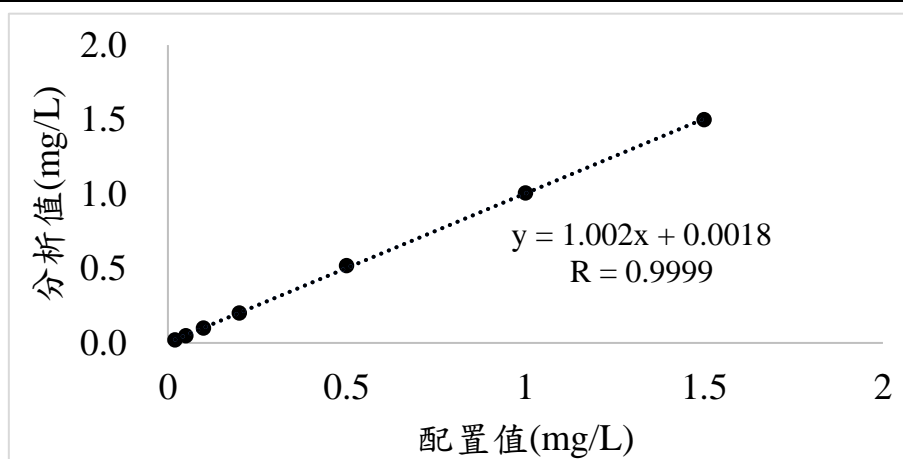


圖 3-14 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較

(二)分立式分析儀(ISO15923-1)

本試驗依據國際標準化組織所訂定 ISO15923-1 利用分立式分析儀進行含矽人工海水的濃度分析，此方法分別使用矽鉬藍及矽鉬黃兩種呈色方法進行分析，其矽鉬黃結果如表 3-15 及矽鉬藍結果如表 3-16。

矽鉬黃法(表 3-15)分析中，將已知濃度之配置值與實際測得之分析值進行比較，以評估該方法在含矽人工海水中之精密度與準確度。結果顯示，兩者之重複分析 RPD 介於 0.45%~9.41%，符合本試驗對精密度的要求。查核回收率介於 99.3%~109.87%，皆符合本試驗對準確度之管制範圍內，顯示分析結果具穩定性與一致性。進一步將配置值與分析值進行相關性分析(圖 3-15)，結果顯示兩者具顯著高度相關 ($R=0.9982$ ， $p < 0.01$)，顯示分析濃度與理論配置濃度間之線性關係良好。

本試驗中人工海水樣品之矽酸鹽分析結果，其重複分析 RPD 約為 1.52%，整體符合檢測精密度之要求；查核回收率為 101.79%，所有回收結果均符合本試驗對準確度規範；批次添加樣品之回收率為 82.59%，亦符合本試驗對準確度管制範圍。綜合結果顯示，分立式分析儀(ISO15923-1)搭配矽鉬黃法呈色於海水基質中具有良好之準確性與精密性。

綜合上述結果可知，於含矽人工海水樣品中，以分立式分析儀(ISO15923-1)搭配矽鉬黃呈色進行分析時，可獲得具良好準確性、精密度及再現性之結果，顯示分立式分析儀中矽鉬黃法適用於人工海水中矽酸鹽濃度之定量分析。

表 3-15 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析含矽人工海水之比較

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率(%)	重複分析(%)
樣本 1	0.2	0.2009	100.45%	0.45%
樣本 2	0.6	0.6177	102.96%	2.91%
樣本 3	1.1	1.0923	99.30%	0.71%
樣本 4	1.7	1.7491	102.89%	2.85%
樣本 5	5.0	4.9991	99.98%	0.02%
樣本 6	7.0	7.6910	109.87%	9.41%

品管/品保(%)	
重複分析 RPD	1.52
批次查核回收率	101.79
批次添加回收率	82.59

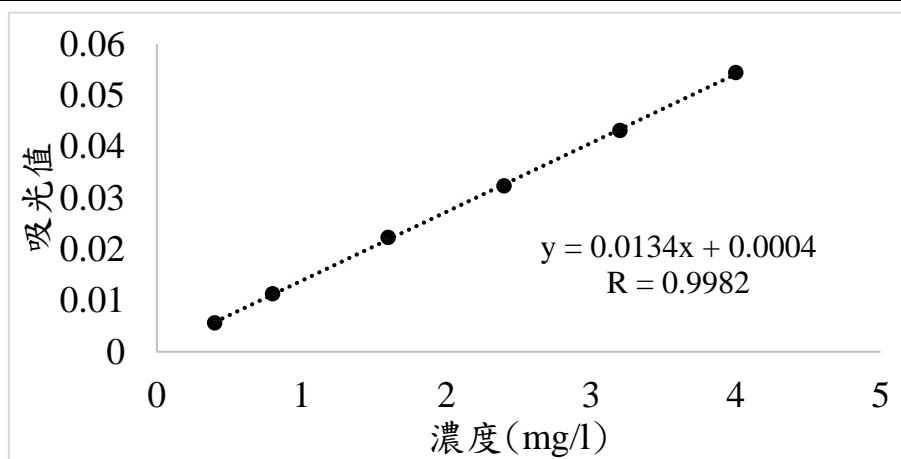


圖 3-15 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析含矽人工海水

矽鉬藍法(表 3-16)分析，將已知濃度之配置值與實際測得之分析值進行比較，以評估該方法在含矽人工海水中之精密度與準確度。結果顯示，兩者之重複分析 RPD 介於 0.27%~6.19%，符合本試驗對精密度的要求。查核回收率介於 94%~102.21%，皆符合本試驗對準確度之管制範圍內，顯示分析結果具穩定性與一致性。進一步將配置值與分析值進行相關性分析(圖 3-16)，結果顯示兩者具顯著

高度相關 ($R = 1, p < 0.01$)，顯示分析濃度與理論配置濃度間之線性關係良好。

本試驗中人工海水樣品之矽酸鹽分析結果，其重複分析相對差異約為 1.21%，整體符合檢測精密度之要求；查核回收率為 100.96%，所有回收結果均符合常態準確度規範；批次添加樣品之回收率為 94.54%，亦符合準確度管制範圍。綜合結果顯示，分立式分析儀(ISO15923-1)搭配矽鉬藍法呈色於海水基質中具有良好之準確性與精密性。

綜合上述結果可知，於含矽人工海水樣品中，以分立式分析儀(ISO15923-1)搭配矽鉬藍呈色進行分析時，可獲得具良好準確性、精密度及再現性之結果，顯示利用分立式分析儀中矽鉬藍法適用於人工海水中矽酸鹽濃度之定量分析。

表 3-16 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析含矽人工海水之比較

	配置值(mg/L)	分析值(mg/L)	查核回收率(%)	重複分析(%)
樣本 1	0.02	0.0188	94.00%	6.19%
樣本 2	0.07	0.0692	98.90%	1.10%
樣本 3	0.20	0.1970	98.50%	1.51%
樣本 4	0.60	0.5984	99.73%	0.27%
樣本 5	1.10	1.1231	102.10%	2.08%
樣本 6	1.70	1.7376	102.21%	2.19%
品管/品保(%)				
重複分析 RPD			1.21	
批次查核回收率			100.96	
批次添加回收率			94.54	

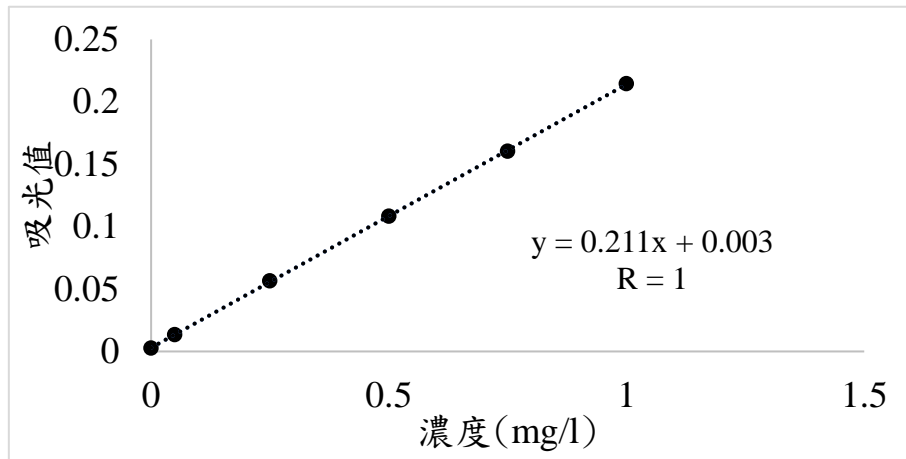


圖 3-16 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析含矽人工海水

三、天然樣本水中矽採樣及分析

(一) 天然水體樣本採樣

本試驗選用 8 處調查樣點作為天然水體樣本來源，海水樣本分別為七股水試所、曾文溪出海口、鹽水溪出海口、黃金海岸、二仁溪出海口及茄萣海邊，而淡水樣本則為鹽水溪中下游及三爺宮溪。並於 114 年 3 月 20 日跟 114 年 3 月 27 日完成這八個樣點矽酸鹽的採樣，採樣環境背景值如表 3-17 及採樣相關照片如圖 3-17 所示。樣本在採樣後會參考「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」所提及的矽酸鹽樣本保存方法進行保存，確保樣本的可信度及新鮮度。

表 3-17 採樣地點及水體背景資料

樣點	溫度 (°C)	pH	DO (mg/L)	鹽度 (‰)	TDS (mg/L)	導電度 (μS/cm)
七股水試所	29.0	8.28	8.22	35.0	52.8	52.7
曾文溪出海口	28.5	8.13	5.37	33.6	51.0	51.0
海水 鹽水溪出海口	27.1	8.14	5.79	33.7	51.2	51.2
黃金海岸	21.9	7.89	5.31	34.0	35.0	51.9
二仁溪出海口	21.9	7.73	5.11	25.8	33.6	40.5
茄苳海邊	22.5	7.85	5.50	31.5	33.7	48.8
淡水 鹽水溪中下游	27.7	7.29	0.08	2.0	3.78	3.79
三爺宮溪下游	22.4	7.35	1.31	8.4	14.48	14.52



	
<p>E. 114年3月20日二仁溪出海口採樣</p>	<p>F. 114年3月20日茄萣海邊採樣</p>
	
<p>G. 114年3月20日三爺宮溪採樣</p>	<p>H. 114年3月27日鹽水溪中下游採樣</p>

圖 3- 17 本研究於天然水體的調查現況

(二) 天然水體分析結果

本試驗選用 8 處調查樣點作為天然水體樣本來源，並以 NIEA W450.50B 及 ISO15923-1 以兩種不同的儀器(分光光度計及分立式分析儀)並利用不同的呈色方法(矽鉬黃法及矽鉬藍法)進行天然水體的分析。

(三)海水分析結果

本試驗選用七股水試所、曾文溪出海口、鹽水溪出海口、黃金海岸、二仁溪出海口及茄萣海邊共六個海水樣點，其矽酸鹽及溶解性矽酸鹽分析結果如表 3-18~3-21。

(1)分光光度計

矽酸鹽利用分光光度計(NIEA W450.50B)中矽鉬黃分析海水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-18 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 3.71%，普遍能符合本試驗精密度的要求。批次查核樣品回收率為 88.51%及批次添加回收率落在 119.0%，符合本試驗對準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以二仁溪出海口最高(3.1216 mg/L 及 3.0465mg/L)，而兩者皆以鹽水溪出口最低(0.2988mg/L 及 0.2838mg/L)。

表 3-18 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析海水樣本

	總矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
七股水試所	1.1755	1.1754
鹽水溪出海口	0.2988	0.2838
曾文溪出海口	0.6441	0.5841
黃金海岸	0.4940	0.4189
二仁溪出海口	3.1216	3.0465
茄萣	0.6141	0.4940
MDL	0.047	
品管&品保		
現場空白	ND	
運輸空白	ND	
重複分析 RPD	3.71%	
批次查核回收率	88.51%	
批次添加回收率	119.0%	

矽酸鹽利用分光光度計(NIEA W450.50B)中矽鉬藍分析海水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-19 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 0.51%，普遍能符合本試驗對精密度的要求。批次查核樣品回收率為 105.47%及批次添加回收率落在 82.3%、101.72%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以二仁溪出海口最高(2.788mg/L 及 2.662mg/L)。

表 3-19 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析海水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
七股水試所	1.244	1.187
鹽水溪出海口	0.181	0.171
曾文溪出海口	0.674	0.537
黃金海岸	0.440	0.4189
二仁溪出海口	2.788	2.662
茄苳	0.645	0.576
MDL	0.0078	
品管&品保		
現場空白	ND	
運輸空白	ND	
重複分析 RPD	0.55%	
批次查核回收率	105.47%	
批次添加回收率	82.3%、101.72%	

(2)分立式分析儀

矽酸鹽利用分立式分析儀(ISO15923-1)中矽鉬黃分析海水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-20 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 3.97%，普遍能符合本試驗對精密度的要求。批次查核樣品回收率為 104.13%及批次添加回收率落在 105.0%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以二仁溪出海口最高(2.9346mg/L & 2.839mg/L)，而兩者皆以鹽水溪出口最低(0.2988mg/L & 0.173mg/L)。

表 3-20 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析海水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
七股水試所	1.2252	1.0852
鹽水溪出海口	0.2988	0.1730
曾文溪出海口	0.6441	0.5810
黃金海岸	0.4580	0.3838
二仁溪出海口	2.9346	2.8390
茄萣	0.6250	0.6102
MDL	0.027	
品保及品管		
現場空白	ND	
運輸空白	ND	
重複分析 RPD	3.97%	
批次查核回收率	104.13%	
批次添加回收率	105.0%	

矽酸鹽利用分立式分析儀(ISO15923-1)中矽鉬藍分析海水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-21 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 0.55%，普遍能符合本試驗對精密度的要求。批次查核樣品回收率為 101.73%及批次添加回收率落在 102.73%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以二仁溪出海口最高(2.9034mg/L & 2.6902mg/L)，而兩者皆以鹽水溪出口最低(0.255mg/L & 0.2469mg/L)。

表 3- 21 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析海水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
七股水試所	1.2554	1.2523
鹽水溪出海口	0.2550	0.2469
曾文溪出海口	0.5580	0.5580
黃金海岸	0.4380	0.3982
二仁溪出海口	2.9034	2.6902
茄萣	0.5922	0.5789
MDL		0.004
品保及品管		
現場空白		ND
運輸空白		ND
重複分析 RPD		0.55%
批次查核回收率		101.72%
批次添加回收率		102.73%

(四)比較不同儀器下矽酸鹽檢測結果

比較不同儀器搭配不同的呈色法下的分析結果，用以比對其數據的再現性及準確度

(1)分光光度計(NIEA W450.50B)

本試驗以分光光度計法（NIEA W450.50B）進行分析，該方法包含矽鉬黃法與矽鉬藍法兩種呈色方式，並針對同一批海水樣本進行比較，其結果如表 3-22 所示。

結果顯示兩種呈色方法之差異百分比為 3.71%及 0.55%，符合本試驗對檢測精密度之要求。這批天然海水分析結果中，分光光度計（NIEA W450.50B）的矽鉬黃法與矽鉬藍法的批次查核回收率分別為

88.51%與 105.4%，批次添加回收率則分別為 119.0%與 82.3%、101.72%，皆落於本試驗所訂定之準確度及回收率管制範圍內。

本研究比較矽鉬黃法與矽鉬藍法於同樣本中的分析結果，發現兩種呈色方法之分析值整體具有高度一致性。大多數樣本之相對差異均落於 4.54%~8.86% 範圍內，顯示兩種方法皆具有良好之精密度，且分析結果未因呈色方式不同而產生顯著偏差。相關分析結果亦顯示兩者之測定值呈現顯著高度正相關 ($R=0.996$, $p<0.01$)，進一步支持兩種方法在定量表現上的相似性。其中鹽水溪出海口樣本中，矽鉬黃法跟矽鉬藍法的結果有較大差異，此差異可能源於矽鉬黃法之檢測範圍需高於 0.4 mg/L，而該樣點之實際濃度為 0.2988 mg/L，明顯低於此範圍，導致分析結果之準確度下降，因而與矽鉬藍法的測值出現較大偏差。

表 3- 22 比較「分光光度計」中不同呈色法的矽酸鹽分析結果之差異

樣點名稱	矽酸鹽(mg/L)		相對差異
	矽鉬黃法	矽鉬藍法	
七股水試所	1.1755	1.244	5.66%
鹽水溪出海口	0.2988	0.181	49.10%
曾文溪出海口	0.6441	0.674	4.54%
黃金海岸	0.4189	0.440	4.91%
二仁溪出海口	3.0465	2.788	8.86%
茄萣	0.6141	0.645	4.91%
mdl	0.247	0.0078	
品保及品管			
重複分析 RPD	3.71%	0.55%	
批次查核回收率	88.51%	105.47%	
批次添加回收率	119.0%	82.3%、101.72%	

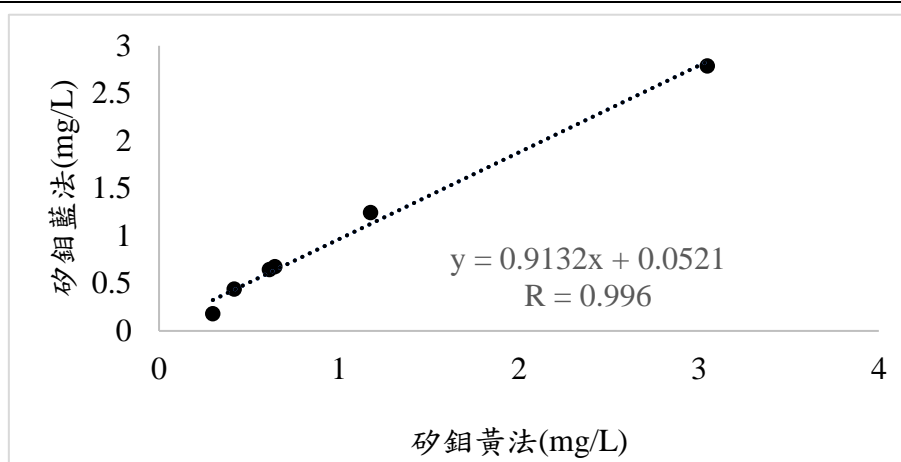


圖 3- 18 「分光光度計」下不同呈色方法之分析結果相關性比較

(2) 分立式分析儀(ISO15923-1)

本試驗以分立式分析儀 (ISO 15923-1) 進行分析。該方法包含原有之矽鉬藍法，以及依據分光光度計法 (NIEA W450.50B) 之分析數值設定於分立式分析儀中之矽鉬黃法兩種呈色方式，並針對同一批海水樣本進行比較，其結果如表 3-23 所示。

結果顯示兩種呈色方法之差異百分比為 3.97% 及 0.55%，符合本試驗對檢測精密度之要求。這批天然海水分析結果中，分立式分析儀的矽鉬黃法與矽鉬藍法(ISO15923-1)的批次查核回收率分別為 104.13% 與 101.72%，批次添加回收率則分別為 105% 與 102.7%，皆落於本試驗所訂定之準確度及回收率管制範圍內。

進一步比較同一批樣本之矽鉬黃法與矽鉬藍法分析結果，結果顯示大多數樣本之濃度相對差異介於 1.07%~15.82% 之間，皆符合本試驗所訂定之精密度要求，顯示兩種呈色方法所得分析結果整體具有良好一致性。另以相關分析進一步評估兩方法之關聯性，結果顯示兩者之測定值呈現顯著高度正相關 ($R=0.999$, $p<0.01$)。其中，以鹽水溪出海口樣本之差異最為明顯，可能原因為矽鉬黃法於分光光度計中的有效分析範圍為 0.4 mg/L 以上，而該樣點之實際濃度低於此範圍，導致分析結果準確度下降，進而與矽鉬藍法 (ISO 15923-1) 產生較大差異。然而，考量分立式分析儀之檢測靈敏度較高 (吸光值可精

確至小數點下四位)，其量測結果仍可符合本試驗所訂定之相對差異範圍內，顯示整體結果具合理性與方法間可比性。

表 3- 23 比較「分立式分析儀」中不同呈色法分析結果之差異

樣點名稱	矽酸鹽(mg/L)		相對差異
	矽鉬黃法	矽鉬藍法	
七股水試所	1.2252	1.2554	2.43%
鹽水溪出海口	0.2988	0.2550	15.82%
曾文溪出海口	0.6441	0.5580	14.32%
黃金海岸	0.4580	0.4380	4.46%
二仁溪出海口	2.9346	2.9034	1.07%
茄萣	0.6250	0.5922	5.39%
MDL	0.0270	0.0040	
品保及品管			
重複分析 RPD	3.97%	0.55%	
批次查核回收率	104.13%	101.72%	
批次添加回收率	105.0%	102.73%	

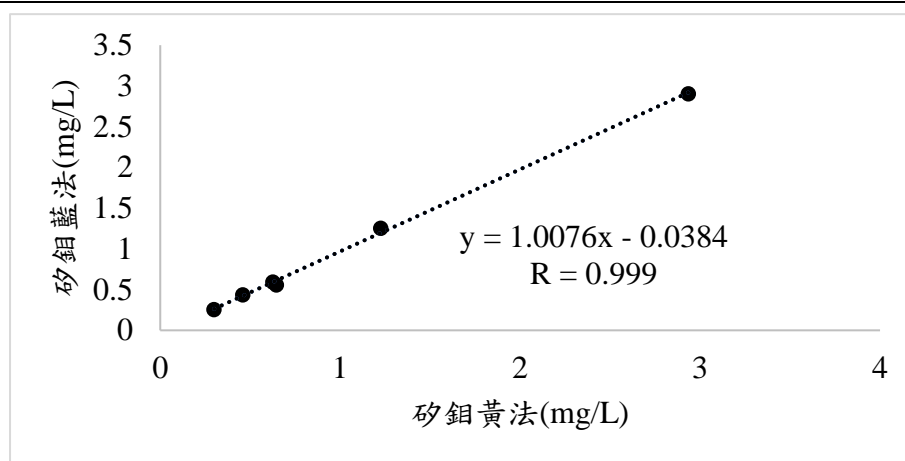


圖 3- 19 「分立式分析儀」下不同呈色方法之分析結果相關性比較

(五)比較不同呈色方法下矽酸鹽檢測結果

比較不同呈色搭配不同儀器下的分析結果，用以比對其數據的再現性及準確度。

(1) 矽鉬黃法

本試驗以矽鉬黃法進行分析。該方法分別利用分光光度計及分立式分析儀，並針對同一批海水樣本進行比較，其結果如表 3-24 所示。

結果顯示兩種儀器分析之差異百分比為 3.71% 及 3.97%，符合本試驗對檢測精密度之要求。這批天然海水分析結果中，分光光度計及分立式分析儀的批次查核回收率分別為 88.51% 與 104.13%，批次添加回收率則分別為 119.0% 與 105.0%，皆落於本試驗所訂定之準確度及回收率管制範圍內。

本研究比較兩種分析方法於天然海水樣本中之測定表現，結果顯示兩組分析值之相對差異介於 0%~8.92% 之間，整體精密度與準確度表現相近。此結果顯示，在海水基質條件下，兩種方法皆能有效量測其濃度，且分析結果具有良好的一致性與再現性。進一步之相關性分析亦顯示兩方法間具有顯著高度相關 ($R=0.999$, $p<0.01$)，顯示不同分析程序所得到之濃度變化趨勢一致，未因方法差異而產生系統性偏移。

綜合上述結果，可推論兩種不同儀器利用矽鉬黃法於天然海水樣本中皆具良好適用性，且分析結果顯示，儀器間差異不致影響整體分析判釋，具備作為海水樣本分析之可行性。

表 3- 24 比較分光光度計及分立式分析儀下矽鉬黃法分析矽酸鹽結果
之比較

樣點名稱	矽酸鹽(mg/L)		相對差異
	分光光度計	分立式分析儀	
七股水試所	1.1755	1.2252	4.14%
鹽水溪出海口	0.2988	0.2988	0.00%
曾文溪出海口	0.6441	0.6441	0.00%
黃金海岸	0.4189	0.4580	8.92%
二仁溪出海口	3.0465	2.9346	3.74%
茄萣	0.6141	0.6250	1.76%
mdl	0.2480	0.0270	
	品保及品管		
重複分析 RPD	3.71%	3.97%	
批次查核回收率	88.51%	104.13%	
批次添加回收率	119.0%	105.0%	

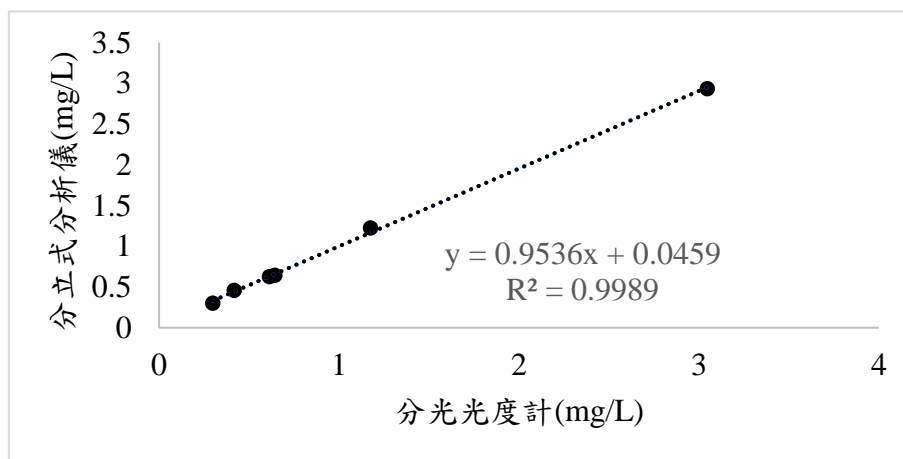


圖 3- 20 不同儀器下利用「矽鉬黃法」之分析結果相關性比較

(2) 矽鉬藍法

本試驗以矽鉬藍法進行分析。該方法分別利用分光光度計(NIEA W450.50B)及分立式分析儀(ISO15923-1)，並針對同一批海水樣本進行比較，其結果如表 3-25 所示。

結果顯示兩種儀器分析之差異百分比為 0.55%及 0.55%，符合本試驗對檢測精密度之要求。這批天然海水分析結果中，分光光度計及分立式分析儀的批次查核回收率分別為 105.47 與 101.72%，批次添加回收率則分別為 82.3%、101.72%與 102.73%，皆落於本試驗所訂定之準確度及回收率管制範圍內。

進一步比較同一批樣本之不同儀器下矽鉬藍法分析結果，結果顯示多數樣本濃度相對差異為 0.91%~18.83% 之間，整體符合本試驗所訂定品管要求，顯示不同儀器的分析結果具有良好一致性。相關性分析結果顯示兩者之間具有顯著高度相關 ($R=0.997$, $p<0.01$)，進一步證實該分析方法於不同操作條件下仍具良好再現性與可靠性，顯示其適用於海水基質中矽酸鹽之定量分析。唯獨鹽水溪出海口分析結果之相對差異略高(33.94%)，但因差異數值較小故可視為可接受實驗誤差。

表 3- 25 比較不同儀器下矽鉬藍法分析矽酸鹽結果之比較

樣點名稱	矽酸鹽(mg/L)		相對差異
	分光光度計	分立式分析儀	
七股水試所	1.244	1.2554	0.91%
鹽水溪出海口	0.181	0.2550	33.94%
曾文溪出海口	0.674	0.5580	18.83%
黃金海岸	0.440	0.4380	0.46%
二仁溪出海口	2.788	2.9034	4.06%
茄萣	0.645	0.5922	8.54%
MDL	0.0078	0.004	
品保及品管			
重複分析 RPD	0.55%	0.55%	
批次查核回收率	105.47%	101.72%	
批次添加回收率	82.3%、101.72%	102.73%	

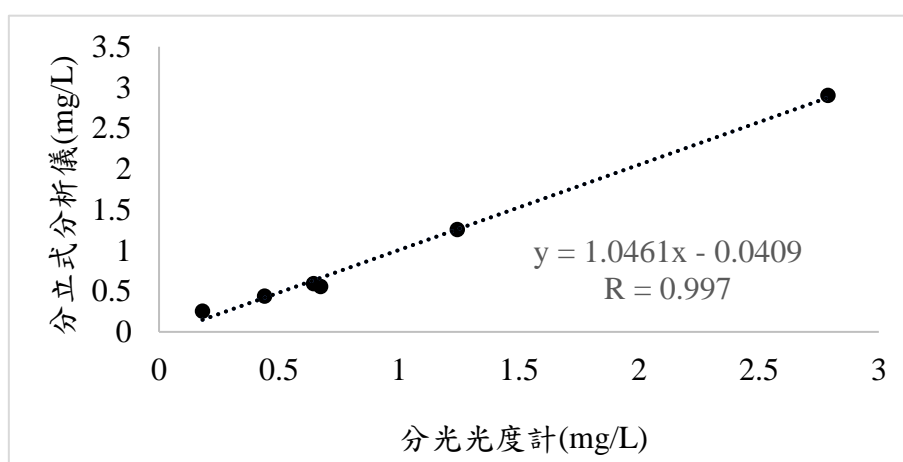


圖 3- 21 不同儀器下利用「矽鉬藍法」之分析結果相關性比較

(六)淡水分析結果

本試驗選鹽水溪中下游及三爺宮溪共 2 個淡水樣點，其矽酸鹽及溶解性矽酸鹽分析結果如表 3-26~3-29。

(1) 分光光度計(NIEA W450.50B)

矽酸鹽利用分光光度計(NIEA W450.50B)中矽鉬黃法分析淡水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-26 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 2.63%，普遍能符合本試驗精密度的要求。批次查核樣品回收率為 101.98%及批次添加回收率落在 100.75%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。

結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以鹽水溪中下游最高(12.801mg/L & 11.865mg/L)，而兩者皆以三爺宮溪最低(9.228mg/L & 8.137mg/L)。

表 3- 26 利用「分光光度計」矽鉬黃法分析淡水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
鹽水溪中下游	12.801	11.865
三爺宮溪	9.228	8.137
MDL		0.248
品保及品管		
現場空白		ND
運輸空白		ND
重複分析 RPD		2.63%
批次查核回收率		101.98%
批次添加回收率		100.75%

矽酸鹽利用分光光度計(NIEA W450.50B)中矽鉬藍法分析淡水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-27 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 0%，普遍能符合本試驗精密度的要求。批次查核樣品回收率為 101.53%及批次添加回收率落在 94.1%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以鹽水溪中下游最高(12.328mg/L & 12.295mg/L)，而兩者皆以三爺宮溪最低(8.064mg/L & 7.653mg/L)。

表 3-27 利用「分光光度計」矽鉬藍法分析淡水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
鹽水溪中下游	12.328	12.295
三爺宮溪	8.064	7.653
MDL		0.0078
品保及品管		
現場空白		ND
運輸空白		ND
重複分析 RPD		0%
批次查核回收率		101.53%
批次添加回收率		94.1%

(2) 分立式分析儀(ISO15923-1)

矽酸鹽利用分立式分析儀(ISO15923-1)中矽鉬黃法分析淡水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-28 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 12.75%，普遍能符合本試驗精密度的要求。批次查核樣品回收率為 116.04%及批次添加回收率落在 93.11%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以鹽水溪中下游最高(10.8912mg/L & 9.9131mg/L)，而兩者皆以三爺宮溪最低(9.4816mg/L & 7.6114mg/L)。

表 3- 28 利用「分立式分析儀」矽鉬黃法分析淡水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
鹽水溪中下游	10.8912	9.9131
三爺宮溪	9.4816	7.6114
偵測極限	0.0327	
品保及品管		
現場空白	ND	
運輸空白	ND	
重複分析 RPD	12.75%	
批次查核回收率	116.04%	
批次添加回收率	93.11%	

矽酸鹽利用分立式分析儀(ISO15923-1)中矽鉬藍法分析淡水中的矽酸鹽及溶解性的矽酸鹽，其結果為表 3-29 顯示在空白的樣本中現場空白及運輸空白都低於偵測極限，代表採樣及運輸時並無污染。重複樣本的差異百分比落在 9.37%，普遍能符合本試驗對精密度的要求。批次查核樣品回收率為 100.18%及批次添加回收率落在 101.0%，符合本試驗對常態性準確度以回收率之要求。結果顯示總矽酸鹽跟溶解性矽酸鹽以鹽水溪中下游最高(12.801mg/L & 11.865mg/L)，而兩者皆以三爺宮溪最低(9.1333mg/L & 8.3175mg/L)。

表 3- 29 利用「分立式分析儀」矽鉬藍法分析淡水樣本

	矽酸鹽(mg/L)	溶解性矽酸鹽(mg/L)
鹽水溪中下游	12.801	11.865
三爺宮溪	9.1333	8.3175
偵測極限	0.004	
品保及品管		
現場空白	ND	
運輸空白	ND	
重複分析 RPD	9.37%	
批次查核回收率	100.18%	
批次添加回收率	101.0%	

(七)比較不同基質下的分析結果

本試驗分別以分光光度計及分立式分析儀對不同基質之樣品進行分析，比較兩種設備以矽鉬藍法測定時之品質與品保結果，以評估不同基質對分析結果之影響。此外，本研究不納入矽鉬黃法之比較，原因在於該方法於分析流程中針對淡水與海水樣品設定不同之操作步驟，故不具直接可比性。比較結果如表 3-30 及 3-31。

(1) 分光光度計(NIEA W450.50B)

為比較不同基質檢測結果之差異，本試驗選取淡水水體與海水水體樣品，進行分析結果之品管差異比較，分析結果如表 3-30 所示。由表中結果可知，相對差異分別為 0%及 0.55%；查核回收率為 101.53%及 105.47%；批次添加回收率則介於 94.1% 及 82.3%、101.72%。整體而言，兩種不同基質於分光光度計分析所得結果皆符合本試驗所訂之精密度與準確度要求，顯示分光光度法在淡水與海水基質中皆能獲得穩定且可靠之分析結果，確認該方法不受基質效應影響。

表 3-30 利用分光光度計於淡水水體及海水水體分析結果差異進行品

管及品保結果比較

分光光度計	矽酸鹽(mg/L)	
	淡水水體	海水水體
重複分析 RPD	0%	0.55%
批次查核回收率	101.53%	105.47%
批次添加回收率	94.1%	82.3%、101.72%

(2)分立式分析儀(ISO15923-1)

為比較不同基質檢測結果之差異，本試驗選取淡水水體與海水水體樣品，進行分析結果之品管差異比較，分析結果如表 3-31 所示。由表中結果可知，相對差異分別為 9.37%及 0.55%；查核回收率為 100.18%及 101.72%；批次添加回收率則介於 101.0% 及 102.73%。整體而言，兩種不同基質於分立式分析儀分析所得結果皆符合本試驗所訂之精密度與準確度要求，顯示分立式分析儀在淡水與海水基質中皆能獲得穩定且可靠之分析結果，確認該方法不受基質效應影響。

表 3- 31 利用分光光度計於淡水水體及海水水體分析結果差異進行品

管及品保結果比較

分立式分析儀	矽酸鹽(mg/L)	
	淡水水體	海水水體
重複分析 RPD	9.37%	0.55%
批次查核回收率	100.18%	101.72%
批次添加回收率	101.0%	102.73%

第四章、結論與建議

海水中的總磷及正磷酸鹽以「水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法 (NIEA W463.50B)」，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；另外為測試海水冷凍保存時間對於磷酸鹽測值的影響，引用論文的方法進行保存及試驗其結果顯示，經冷凍後可保存 1 個月，其測值不會受影響。

海水中的矽酸鹽以「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法 (NIEA W450.50B)」，檢測方法之精度與準確度(回收率)皆可符合本試驗訂定之管制需求；另海水中的矽酸鹽以「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」與 ISO15923-1 分析結果進行比較，其結果顯示分析範圍在規定濃度之上，其測值不受分析方法所影響，且檢測方法之精度與準確度(回收率)，皆可符合本試驗訂定之管制需求。

海水中的矽酸鹽以「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法 (NIEA W450.50B)」兩種不同呈色方法進行比較，檢測結果顯示在矽鉬黃可檢測的濃度之上，矽鉬黃及矽鉬藍的結果無明顯差異。

利用「水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法(NIEA W450.50B)」中矽鉬黃的分析步驟套入 ISO15923-1 進行分析，其結果顯示並無太

大差異，且 ISO15923-1 利用分立式分析儀進行分析儀分析時較為便利及快速。

第五章、參考文獻

- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 4500 – SiO₂ –C, pp.4–156~157, APHA, Washington, D.C.,USA, 1998
- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 4500 – SiO₂ –D, pp.4 – 158~159, APHA, Washington, D.C., USA, 1998。
- Ammerman, J. W., & Azam, F. (1991). Bacterial 5'-nucleotidase activity in estuarine and coastal marine waters: Characterization of enzyme activity. *Limnology and Oceanography*, 36(7), 1427–1436.
<https://doi.org/10.4319/LO.1991.36.7.1427>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:19395590;WGROU:STRING:PUBLICATION
- Armstrong, F. A. J., Williams, P. M., & Strickland, J. D. H. (1966). Photo-oxidation of Organic Matter in Sea Water by Ultra-violet Radiation, Analytical and Other Applications. *Nature* 1966 211:5048, 211(5048), 481–483. <https://doi.org/10.1038/211481a0>
- Auflitsch, S., Peat, D. M. W., Mckelvie, I. D., & Worsfold, P. J. (n.d.). Determination of Dissolved Reactive Phosphorus in Estuarine Waters Using a Reversed Flow Injection Manifold † (Vol. 122).
- Canfield, D. E., Kristensen, E., & Thamdrup, B. (2005). The Silicon Cycle. *Advances in Marine Biology*, 48(C), 441–463.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(05\)48012-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(05)48012-8)
- Currie, D. J., & Kalff, J. (1984). The relative importance of bacterioplankton and phytoplankton in phosphorus uptake in freshwater 1. *Limnology and Oceanography*, 29(2), 311–321.
- Determination of silicate from fresh, estuarine, and coastal waters using the molybdosilicate method. (2018). *Determination of Silicate from Fresh,*

Estuarine, and Coastal Waters Using the Molybdosilicate Method.
<https://www.umces.edu/sites/default/files/Silicate%20Method%202018-1.pdf>

- Drummond, L., & Maher, W. (1995). Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonymolybdenum blue complex. Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate. *Analytica Chimica Acta*, 302(1), 69–74. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00429-P](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00429-P)
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Franson, M. A. H. (2005). 4500-P. Phosphorus. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater: Centennial Ed.* American Public Health Association, Washington.
- Gentle, B. S., Ellis, P. S., Faber, P. A., Grace, M. R., & McKelvie, I. D. (2010). A compact portable flow analysis system for the rapid determination of total phosphorus in estuarine and marine waters. *Analytica Chimica Acta*, 674(2), 117–122. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.06.030>
- Jin., X., Gruber, N., Dune, J. P., Sarmiento, J. L., & Armstrong, R. A. (2006). Diagnosing the contribution of phytoplankton functional groups to the production and export of particulate organic carbon, CaCO₃, and opal from global nutrient and alkalinity distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2). <https://doi.org/10.1029/2005GB002532>
- Jońca, J., Giraud, W., Barus, C., Comtat, M., Striebig, N., Thouron, D., & Garçon, V. (2013). Reagentless and silicate interference free electrochemical phosphate determination in seawater. *Electrochimica Acta*, 88, 165–169. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.10.012>
- Justić, D., Rabalais, N. N., & Turner, R. E. (1995). Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. *Marine*

Pollution Bulletin, 30(1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00105-I](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00105-I)

Kristiansen, S., & Hoell, E. E. (2002). The importance of silicon for marine production*.

Lin, Y. C., Nien, Y. H., Chiang, K. P., Chin, C. P., Chen, W. T., Gong, G. C., Chou, W. C., Shih, C. Y., & Chen, K. S. (2024). The impact of flooding from the Minjiang River on the succession of harmful algal blooms (HABs) caused by diatoms in China's offshore waters. *Marine Pollution Bulletin*, 205, 116650. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2024.116650>

Maher, W., & Woo, L. (1998). Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus. *Analytica Chimica Acta*, 375(1–2), 5–47. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00274-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00274-8)

Maier, G., Nimmo-Smith, R. J., Glegg, G. A., Tappin, A. D., & Worsfold, P. J. (2009). Estuarine eutrophication in the UK: current incidence and future trends. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 19(1), 43–56. <https://doi.org/10.1002/AQC.982>

Menzel, D. W., & CORWIN, N. (1965). THE MEASUREMENT OF TOTAL PHOSPHORUS IN SEAWATER BASED ON THE LIBERATION OF ORGANICALLY BOUND FRACTIONS BY PERSULFATE OXIDATION. *Limnology and Oceanography*, 10(2), 280–282. <https://doi.org/10.4319/LO.1965.10.2.0280>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:19395590;ISSUE:ISSUE:DOI

Mullin, J. B., & Riley, J. P. (1955). The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 12(C), 162–176. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87825-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87825-3)

- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27(C), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., & Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Analytica Chimica Acta*, 890, 60–82.
- Neal, C., Neal, M., & Wickham, H. (2000). Phosphate measurement in natural waters: two examples of analytical problems associated with silica interference using phosphomolybdic acid methodologies. In *The Science of the Total Environment* (Vol. 251, Issue 252).
- Nelson, D. M., Tréguer, P., Brzezinski, M. A., Leynaert, A., & Quéguiner, B. (1995). Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(3), 359–372. <https://doi.org/10.1029/95GB01070>;WGROU:STRING:PUBLICATION
- Perry, M. J. (1972). Alkaline phosphatase activity in subtropical Central North Pacific waters using a sensitive fluorometric method. *Marine Biology*, 15(2), 113–119. <https://doi.org/10.1007/BF00353639>/METRICS
- Ragueneau, O., & Tréguer, P. (1994). Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Marine Chemistry*, 45(1–2), 43–51. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90090-6)
- Ridal, J. J., & Moore, R. M. (1990). A re-examination of the measurement of dissolved organic phosphorus in seawater. *Marine Chemistry*, 29(C), 19–31. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90003-U](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90003-U)

- 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.
- Tarapchak, S. J., & Moll, R. A. (1990). Phosphorus sources for phytoplankton and bacteria in Lake Michigan. *Journal of Plankton Research*, 12(4), 743–758.
- Tréguer, P. J., Sutton, J. N., Brzezinski, M., Charette, M. A., Devries, T., Dutkiewicz, S., Ehlert, C., Hawkings, J., Leynaert, A., Liu, S. M., Monferrer, N. L., López-Acosta, M., Maldonado, M., Rahman, S., Ran, L., & Rouxel, O. (2021). Reviews and syntheses: The biogeochemical cycle of silicon in the modern ocean. *Biogeosciences*, 18(4), 1269–1289. <https://doi.org/10.5194/BG-18-1269-2021>
- Venkatesan, A. K., Gan, W., Ashani, H., Herckes, P., & Westerhoff, P. (2018). Size exclusion chromatography with online ICP-MS enables molecular weight fractionation of dissolved phosphorus species in water samples. *Water Research*, 133, 264–271. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.01.048>
- Worsfold, P. J., Gimbert, L. J., Mankasingh, U., Omaka, O. N., Hanrahan, G., Gardolinski, P. C. F. C., Haygarth, P. M., Turner, B. L., Keith-Roach, M. J., & McKelvie, I. D. (2005). Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. *Talanta*, 66(2), 273–293. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.09.006>
- Worsfold, P. J., Monbet, P., Tappin, A. D., Fitzsimons, M. F., Stiles, D. A., & McKelvie, I. D. (2008). Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: a review. *Analytica Chimica Acta*, 624(1), 37–58.
- Worsfold, P., McKelvie, I., & Monbet, P. (2016). Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. *Analytica*

Chimica Acta, 918, 8–20.

<https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.02.047>

Zhang, L., Wei, C., Zhang, K., Zhang, C., Fang, Q., & Li, S. (2008).

Effects of temperature on simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in a sequencing batch biofilm reactor.

Bioprocess and Biosystems Engineering 2008 32:2, 32(2), 175–182.

<https://doi.org/10.1007/S00449-008-0235-3>