



行政院環境保護署

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

運用伏安法現場快篩地下水中砷 之技術開發

期末報告（定稿）

主 辦 單 位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立中央大學／環境工程研究所
專案主持人： 秦靜如 副教授
專案執行期間： 107 年 01 月 10 日起至
107 年 11 月 30 日止

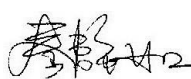
中 華 民 國 107 年 12 月 印製





專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別 (單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立中央大學環境工程研究所					
機構地址		桃園市中壢區中大路 300 號					
計畫主持人		秦靜如		職等／職稱		副教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發					
	英文	Development of votlammetric analysis for in-situ and rapid determination of As					
	關鍵字	Carbon nanotubes, linear scanning voltammetry, gold nanoparticles					
執行期程		自 民 國 1 0 7 年 0 1 月 1 0 日 起 至 民 國 1 0 7 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		專線：(03)4227151 轉 姓名：秦靜如 E-mail：cjchin@cc.ncu.edu.tw 34675 手機：0911224312					
專任助理		姓名： Email： 專線： 手機：					
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專 案 預 估 經 費			第一年 金額	第二年 金額	編列說明	
	1.	人事費用		241,200		(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		185,285		(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		363,663		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
	5.	雜支費用		44,636		(1~6 項相加之 5%為限)	
	6.	行政管理費		83,364		(1~5 項相加之 10%為限)	
	專案計畫申請總金額			918,148		總金額：918,148	

專案主持人(簽名及蓋章)： 

日期： 107/12/14





行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

計畫書審查意見表

專案主持人：秦靜如	服務單位：國立中央大學環境工程研究所	研究類 14
專案名稱：運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發		
委員一 1. 經過濾後之水樣是否能真實反映實際水體砷及銅濃度，而達快篩宜加以考量。 2. 耗材及人事費用偏高宜建議調降。	1. 對伏安法來說，水中顆粒等對於電極的遮蔽有限，並不需要過濾。若對水中微生物或懸浮固體物對分析的影響仍有顧慮，水樣才需要經過簡單的過濾。執行方法中水樣過濾乃為一般水樣保存之做法，至於過濾後保存之水樣是否能真實反應砷之濃度，可分別以本計畫所開發之技術與標準方法分析過濾前後之水樣確認之。 2. 依委員意見與補助金額上限調整。	
委員二 1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文) 5. 本研究計畫書撰寫具體 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行 7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體)(本計畫所擬開	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員。 4. 謝謝委員。 5. 謝謝委員肯定。 6. 謝謝委員肯定。 7. 如在”3.2 水中重金屬即時分析技術現況”之”F. 技術評析”中提到(計畫書，附 12-7 頁)，伏安法現場即時分析水中重金屬現有的攜帶型設備，有著干擾過大導致判讀不易的問題，此外，因配合所使用之儀器，分析藥品全需仰賴進口，價格相當昂貴。 台灣電子儀器開發製造能力全球首屈一指，已有廠商可以製作不同需求之電化學儀。本計畫	



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

發的快篩檢測方法與既有的方式(已商業化)的差異與優點仍待說明驗證)(適用條件與干擾因子建議說明) 8.本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解 9.本研究專案執行期限合理 10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體 11. 本研究專案經費編列偏高 12. 本計畫並不是延續性計畫 13. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體(尤其自然水體其他物質的干擾) 14. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正	所開發之電極與分析方法，為伏安法分析技術之核心，後續可嘗試搭配現有之進口設備，或與相關廠商進行搭配之電化學儀開發，除了在分析能力上有所精進外，更可以大幅降低分析成本。相關文字亦已加入”5.2 執行成果方面之貢獻及成果效益”中。 8. 謝謝委員。 9. 謝謝委員肯定。 10. 同委員二意見 7 之回答。 11. 經費依委員意見與補助金額上限調整。 12. 謝謝委員肯定。 13. 水體中其他離子干擾，將以水質標準中濃度較高之 Fe、Cu、Zn 等為主要分析對象，相關敘述已加入干擾分析與預定工作項目中。 14. 謝謝委員。
委員三 1. 計畫之前期研究，不論是環檢所、科技部、農委會等，已完成許多不同金屬或不同水質背景之研究與電極開發測試，本計畫目標為銅與砷之地下水快篩技術，尤其是砷之快篩為當前之急務，因此目標須明確能開發測試完成，並能實際使用與具推廣價值。	1. 謝謝委員肯定。
委員四 1. 單壁奈米碳管製備以及修飾電極之表面改質，如何確認其品質或功能之穩定性？計畫書中應有相關之規劃。 2. 有關電極之長效性及使用次數(或時間)之分析試驗，建議宜有明確之規劃，以評估其壽命及成本。 3. 若採用地下水添加砷之方式測試與實際地下	1. 在”電極特性分析中”，將利用不同修飾電極對單一濃度砷模擬水樣進行分析，由電流訊號決定較佳之修飾條件，再對不同濃度之砷模擬水樣進行分析，並以製備多個電極進行相同分析，並進行標準偏差等統計，即可確認其穩定度。 2. 電極之長效性，在文獻或是商業使用上，均以



水受砷污染之狀況，是否有造成測定或評估之差異？此外，地下水中干擾因子之探討，亦宜有評估與規劃。	使用時間與次數為依據，但尚無明確基準，即以使用至電流訊號減弱或偏移（代表可能修飾材料剝落），做為判定依據。判定基準補充於”4.4 長效性以及成本分析”一節。 3. 實際受砷污染之地下水水體中之物種分布，由於長時間的地生化反應，確實單純以地下水添加砷的方式進行模擬，可能不易造成相同之環境，導致測定與評估之差異。但同時，部份常見離子如銅與鐵等等，其自由型態（單純水合離子）可能造成之干擾，仍可藉由此一方式進行測定，以了解所開發電極是否適用於一般性的地下水中砷分析，也因此添加待測物至水體中也是文獻與商品開發時，最常用的方式。
本署意見 1. 耗材費計算錯誤。 2. 請將意見回覆表置於首頁後。	1. 經費依補助上限重新調整後檢核。 2. 已將此表放置於首頁後。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發



研究成果中英文摘要

中文摘要

重金屬線上即時監測設備雖已發展有相當長的時間，但由於重金屬離子本身特性及偵測方法的問題而尚無快速且靈敏的檢測技術。相對於放流水等及他地表水，地下水重金屬濃度低，且調查場址除工廠等地區，更有許多是為野外與田間，調查場域寬廣，需要低分析極限但便於攜帶的現地快篩設備，以利於在現場能快速的污染流布有初步認知。本計畫最主要目的為以本研究群過去開發之伏安分析技術為基礎，開發水質快速分析技術，應用於現場水質分析，改良現有 As(III)之 Au/SWCNT/GCE 伏安分析電極，降低對 As(III)偵測極限與提高選擇性與靈敏度，並且進一步利用同一類型電極進行 As(VI)的分析。本研究成功製備 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 電極，利用線性伏安法對 As(III)進行分析，所能分析之最低濃度為 10 ppb，LOD 為 7.04 ppb。在 As(V)的分析方面，則以 Au/SWCNT/GCE 進行方波析出伏安法，可以得到 As(V)的反應電流，現階段的分析最低濃度為 0.25 ppm。對 Cu、Cd、Pb，以及對 As(III)的干擾分析，結果顯示除了 Pb 之外，對偵測 As(III)的電流干擾在 5%上下，對快篩分析已足夠。地下水水樣的實測發現，在未污染的地下水中，本研究所開發的電極有良好的穩定性，電流與 As 濃度的關係與在以 DI 水配製的水樣中相近，表示水中基質對於分析的干擾可以忽略。但在地下水中添加重金屬干擾離子模擬受污染水體的分析發現，可能由於相對濃度較高以及干擾離子的記憶效應，使得對 As 的分析出現明顯的影響。但由於地下水中 As 多以 As(III)呈現，也因此本研究所開發的電極與分析方法，仍可做為快速篩測地下水中是否有 As 污染的工具。

英文摘要

Various on-line or in-situ monitoring technologies for heavy metal in water have been developed for years, however, there are still no reliable instruments for rapid and accurate determination of heavy metal ions due to their complicated speciation and reactions. Compared to surface waters, concentrations of heavy metal are very low in groundwater. Also, the contaminated sites may locate in rural area and the amount of samples is large. Therefore, technologies with rapid, low detection limit, and simple usage are necessary for in-situ determination of heavy metal ions in groundwaters. The objective of this work is to enhance the performance of the existing voltammetry technique so that it can be used for the



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

detection of arsenic in groundwater. By modifying the exiting Au/SWCNT/GCE electrode developed from our previous works and by incorporating different voltammetric techniques. Au-MnO_x/SWCNT/GCE has been successfully prepared for the As(III) detection via linear scanning voltammetry. The lowest analysis of As(III) was 10 ppb, and the limit of detection (LOD) was 7.04 ppb. For the detection of As(V), square-wave stripping voltammetry with Au/SWCNT/GCE was applied. The lowest analysis of As(V) was 0.25 ppm. The interferences of Cu, Cd, Pb, and Cr were also examined. It was found that, except for Pb, the errors introduced by the presence of those heavy metal ions are around 5%. Analysis for groundwater showed that the fabricated electrodes are stable and the detections of different water samples are similar. This suggests that the influence of background ions in groundwater on the detection of As can be neglected. However, when interference ions were added into groundwater to examine the performance of the electrodes fabricated in this study, it is found that the interferences become important, especially for As(V). This might be because of the memory effects of the interferences. But still, according to the errors and detection limits, the Au-MnO_x/SWCNT/GCE developed in this work should still be a good tool for rapid and on-site determination of As(III).



目次

第 1 章 前言與研究目的.....	1
1.1 計畫緣起	1
1.2 研究目的	2
第 2 章 文獻回顧.....	3
2.1 水中重金屬即時分析技術現況	3
2.2 伏安法原理介紹	7
2.2.1 線性掃描伏安法	8
2.2.2 循環伏安法	9
2.2.3 方波伏安法 (SWV).....	12
2.2.4 微分脈衝伏安法 (DPV)	12
2.3 重金屬的伏安分析	13
2.4 伏安法的電極製備	17
2.4.1 奈米碳管的結構與特性	17
2.4.2 金屬/CNT 複合材料電極	18
2.4.3 TiO ₂ /CNTs	19
2.4.4 Au/CNTs.....	20
第 3 章 研究方法.....	22
3.1 AU-MnO _x /SWCNT/GCE 製備方法	22
3.1.1 單壁奈米碳管(SWCNT)之前處理	22
3.1.2 Au/SWCNT/GCE 與 Au-MnO _x /SWCNT/GCE 電極製備.....	22



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

3.2 電極性質分析	23
3.3 As 的伏安分析	24
3.3.1 As(III)與 As(V)模擬水樣之伏安檢測	24
3.3.2 干擾分析	24
3.3.3 地下水樣分析	24
3.3.4 長效性與成本分析	25
第 4 章 結果與討論	26
4.1 電極特性分析	26
4.1.1 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)	26
4.1.2 製備程序選擇	27
4.1.3 XRD analysis	29
4.2 As(III)與 As(V)的伏安分析	30
4.2.1 As(III)的線性伏安分析	30
4.2.2 干擾分析	32
4.2.3 As(V) 的方波析出伏安分析	35
4.3 地下水樣分析	37
4.4 電極表現與成本分析	42
4.4.1 電極記憶效應	42
4.4.2 電極穩定性	43
4.4.3 成本分析	43
4.5 總結	44
第 5 章 結論與建議	45



5.1 結論	45
5.2 建議	46
參考文獻.....	48



圖目錄

圖 2-1 電化學反應的各種變因.....	7
圖 2-2 循環伏安法之電位控制圖.....	10
圖 2-3 擴散控制之循環伏安圖.....	10
圖 2-4 吸附控制之循環伏安圖.....	11
圖 2-5 方波伏安法之波形圖.....	12
圖 2-6 微分脈衝伏安法所施加之電位波形圖.....	13
圖 2-7 砷之陽極析出線性掃描伏安圖.....	16
圖 2-8 多壁奈米碳管與單壁奈米碳管結構.....	17
圖 3-1 SWCNT 酸化步驟.....	22
圖 3-2 電鍍修飾金奈米顆粒與氧化錳示意圖.....	23
圖 3-3 本研究所使用電極系統.....	23
圖 4-1 不同鍍層步驟之 Au+MnO _x /SWCNT 複合材料表面之 UHR FE-SEM 圖	27
圖 4-2 不同修飾電極分析 As(III)之 LSV 圖譜	28
圖 4-3 SWCNT 與 Au-MnO _x /SWCNT 之 XRD 圖譜	30
圖 4-4 伏安法分析 As(III)之 LSV 圖及電流值與濃度之關係.....	32
圖 4-5 不同 Cu 濃度對 As 分析之干擾試驗。	33
圖 4-6 Au/SWCNT/GCE 運用方波析出伏安法(SWSV)分析 As(V)之濃度與峰 電流關係圖	36
圖 4-7 五次地下水樣之 CV 圖	39



圖 4-8 Au-MnO _x /SWCNT/GCE 電極之記憶效應測試	42
圖 4-9 電極穩定性分析	43



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

表目錄

表 2-1 運用比色法分析濃度之重金屬	4
表 2-2 多壁奈米碳管與單臂奈米碳管的尺寸特徵	18
表 4-1 不同修飾電極以 LSV 分析 As(III)之峰電流值	29
表 4-2 不同金屬離子對於 As(III)之干擾分析	34
表 4-3 本研究所採集地下水水質	38
表 4-4 五次地下水樣分析 As(III)與 As(V)對反應電流的關係	40
表 4-5 地下水樣中的 Cu 與 Cr(VI)對於 As 分析之干擾	41



第 1 章 前言與研究目的

1.1 計畫緣起

地下水中重金屬可能來自於自然環境與人為污染。部份地區因地質條件，其岩石中還有相當的重金屬，造成土壤與地下水中自然背景值偏高的問題，台灣地區主要的地下水重金屬污染有砷、鉻，以及鎳。人為污染的來源則相當多元，例如使用含有重金屬之農藥、不當棄置的淋洗、或是灌溉水受到重金屬污染等等。在嘉南地區，則因為地質本身特性，造成地下水中有相當高濃度的砷，長期飲用地下水會導致烏腳病。目前對於土壤的重金屬快篩多使用手持式 X 射線螢光分析儀(X-ray fluorescence, XRF) 進行，但對於地下水的水質監測，雖有監測井可即時線上監測基本水質，如溫度、pH、導電度，以及溶氧等水質參數，而在重金屬部份，尚仍無法有效進行即時監測。雖然離子選擇性電極的商品存在已久，但在自然環境水體的分析上除了仍有干擾過多的問題，其分析能力亦無法應付地下水重金屬濃度範圍。

相較於離子性選擇電極，以電位差推算重金屬濃度，常用的電化學分析法中還有伏安法(voltammetry)，隨著奈米材料的開發，近年來受到重視。所謂伏安法即是由儀器對控制電極，提供一個隨著時間線性變化的電位，進而量測其電流變化。當系統有氧化劑存在時，電位向陽極方向掃描時，還原產物會在電極上氧化，產生氧化峰；或是當系統有還原劑時，電位向陰極方向掃描，氧化產物則在電極上還原，產生還原峰。氧化還原反應電流會與電極面積、反應物濃度、電子轉移數及掃描速率有關，且電流強度與反應物濃度呈一線性關係，因此可以藉此分析水中污染物的濃度。

利用奈米材料進行電化學分析受到高度的重視，這是因為奈米材料具相當大的比表面積，有助於被分析的物質吸附於材料表面，進而可以放大電化學反應的訊號，藉此提高電化學分析的靈敏度，以及降低偵測極限。另一方面，在奈米材料表面可以藉由吸附，製備過程中的添加，或是以複合材料的方式，接上特定分子，因此也提高了對於待分析對象的選擇性。碳膠電極(carbon-paste electrodes, CPEs)由於製作容易、再生性良好、以及其表面易於改質，而且對於一般電極材料，能夠提升其電化學性質，因此被廣泛使用。自奈米碳管的導電性被注意後，利用奈米碳管製成碳膠電極也成受到相當的重視。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

本研究團隊執行 102~105 年環保署環境檢驗所”運用奈米碳管修飾電極進行水質分析”計畫，成功的開發 COD 電極，偵測極限可達 0.1 ppm，且實際水樣(工業區污水處理場、光電業，以及自來水處理廠)分析結果與標準方法吻合。在重金屬分析電極部分，亦初步完成偵測銅、鉛、砷之電極，所開發之重金屬分析電極穩定性佳，且分析極限多遠低於放流水標準，可做為放流水質合格與否之預警工具。如欲運用至自然水體，現階段所開發之重金屬電極仍面對降低分析極限、電極選擇性，以及降低干擾等挑戰，因此擬進一步進行重金屬分析電極之改良，運用不同伏安分析，以降低分析極限。所開發之重金屬分析電極，預期可有效做為地下水重金屬污染快篩之工具，有效縮短樣品分析前處理及分析時間。

1.2 研究目的

本研究乃以本研究團隊已開發的 Au/SWCNT/GCE 電極為基礎，進一步提升對 As(III)的分析能力，如降低分析極限以及降低水中其他重金屬之干擾。研究擬利用具有增進擬電容能力之 MnO_x ，進一步修飾 Au/SWCNT/GCE 電極。由電極表現選定製備步驟等製備條件，並以表面特性分析為輔，確認所製備電極之結構等特性。利用所製備之電極選定適當的伏安分析方法，進行 As(III)的伏安法分析，並進行干擾試驗以及電極耐性試驗，如記憶效應等。



第 2 章 文獻回顧

2.1 水中重金屬即時分析技術現況

水體中重金屬污染主要來自於工業排放(如銅、鎳、鉻等)、礦冶(如汞)以及地質特性(如砷)。重金屬的標準分析方法多利用原子吸收光譜法(Atomic adsorption spectroscopy, AAS)進行，可以得到精確並且低濃度的結果。但利用 AAS 分析水中重金屬需要以強酸進行前處理外，受限於需將待測金屬原子霧化並解離為氣態基態原子，因此無法進行現場即時分析。雖然如此，部分重金屬的即時分析已相當純熟，如工廠平日廢水處理操作常用的比色法或是離子選擇性電極，但以上方法仍有其限制。此外，也有運用分光光度計或陽極析出伏安法為原理進行線上即時分析。這節將對上述不同原理之重金屬(線上)即時分析設備之現況進行評析。

A. 比色法

一些重金屬離子與特定化學物質反應後，其產物具有顏色，或是因此造成化學物質溶液的顏色產生變化，顏色變化程度與產物的量有關，所以若固定反應試劑的濃度，則顏色變化程度受重金屬離子濃度控制，便可藉由色卡比對反應後水樣顏色或是以分光光度計量測色度的方式判定重金屬離子濃度，表 2-1 列出常藉由比色法分析之重金屬及其可量測範圍與顏色。通常運用比色法即時分析水中重金屬是以運用測試包、試紙、或是比色管進行分析。目前也有線上連續工作站型設備，可分析常見重金屬物種，如 Cu、Cr(III)、Cr(VI)，以及 Zn 等。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

表 2-1 運用比色法分析濃度之重金屬

重金屬離子	As	Al	Cu	Cr(VI)	Fe
顏色	無-(紅)棕	粉紅-紅	粉紅-紫	無-紫	橘紅
濃度範圍 (ppm)	0.01-5	5 - 500	0.2 - 300	0.5-100	2-1000
重金屬離子	Mo6+	Ni	Pb	Sn	Zn
顏色	無-綠	黃-橘	無-橘	無-深藍	橘-紅
濃度範圍 (ppm)	5-250	0.1-1000	0.2-500	10-500	0.5 - 250

B. 離子選擇性電極

離子選擇性電極則為另一種常用且發展純熟的線上即時監測技術，已廣泛應用在環境水體與廢水處理程序監測、水質和土壤分析、工業製程控制以及地質、冶金、農業、食品和藥物分析等領域。離子選擇性電極其原理與 pH meter 相同，運用對於特定離子具有選擇性的穿透膜(如玻璃等)，使待測溶液與內充電解質溶液之參考電極之間產生電位差，再運用 Nerst 方程式計算水中待測離子濃度。

C. 分光光度計

水中的溶解性物質被光照射時，吸收某特定頻率光子的能量使得價電子被激發，造成電子能階躍升，得到一丘狀吸收帶，吸收帶的波峰位置即為特徵吸收波長。UV-vis 吸收光譜分析即表示光源在 UV 光至可見光範圍內，包含了近紫外光區(near-UV, NUV)至近紅外光區(near-IR, NIR)，待測物質對與入射光源的吸光強度對上入射光源強度的比值。紫外光吸收光譜在分析化學上，常被用來進行過渡金屬與具有特殊官能基之有機分子的分析，而重金屬多屬於過渡金屬，因此可以藉由分光光度計吸光值分析其濃度。以 UV 光分析生活污水時，水中 COD 的濃度與波長為 254 nm 的吸光值具有相關性，爾後的學者發現其可能是因許多有機污染物具有苯環，所以一般是以波長 254 nm 與 260 nm 之吸光值進行化學需氧量的量測(Rieger et al., 2004 ; Matsché and Stumwöhrer,1996 ; Khorassani et al., 1999)。但以分光光度計分析水中重金屬時，由於各種金屬的吸收波峰位置不同，不似 COD 以 254 nm 為主產生偏移，其他重金屬之分光光



譜會與待測重金屬之分光光譜重疊，則需進一步運用邏輯運算，將分析之圖譜鑑別出不同重金屬之濃度。

D. 陰(陽)極析出伏安法

市面上已有利用陰極與陽極析出伏安法 (Anodic/cathodic stripping voltammetry) 定量測定特定的離子種類的設備。析出 (stripping) 是結合重金屬待測物藉由預濃縮 (preconcentration) 或者沉積 (deposition) 的還原步驟，將待測物從溶液中沉積到電極上，再以藉由氧化將已電鍍上的待測金屬離子析出，析出時的氧化峰電流便與待測金屬離子濃度具有相關性。目前的設備可以攜帶至現場，亦有工作站形式，利用鍍膜在玻璃碳電極 (Glassy carbon electrode, GCE) 上的方式來檢測重金屬，將水中重金屬離子還原至電極上，接著施加析出的氧化電位，再藉由觀察峰電流與電位間的關聯進行檢測。綜合前面重金屬離子的文獻彙整，以及市面上現有設備，陽(陰)極析出分析具有以下優點：

- 對於微量金屬的分析再現性高以及靈敏度好
- 分析極限與 AAS 或是 ICP 相近，但設備相對便宜許多
- 分析時間僅需 30 秒至 5 分鐘
- 目前以有約 12 種離子可以被分析，除了離子選擇性電極常見的銅與鉛等，還可以量測的有鉻、鎘、鎳、汞等，甚至於銻、鉬、鎢等微量金屬

E. X-ray 螢光分析

利用 X-ray 激發樣品中的原子，依元素的特性產生特定的誘發 X-射線，進行 X-射線的強度和能量進行測定，此方法不需使用化學藥劑呈色，無須電鍍甚至前處理，並且不受色度與水中懸浮固體物影響，但操作須使用 X-ray，以連續式來說，增加其操作限制。目前可測定金屬種類僅有砷與鉛。

F. 技術評析

綜合來說比色法與離子選擇性電極這兩種技術發展歷史已久，也已相當純熟，因此最被廣泛應用於工業廢水處理程序、放流水水質分析，或自然水體之水質分析，尤其是比色法，因為台灣許多的中小企業缺乏廢水水質分析人員或廢水分析實驗室，或為快速掌握水質，所以多採用測試包或是試紙與色卡比色



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

後判定水中待測重金屬之濃度，但此法是利用待測重金屬離子與反應試劑反應後呈色，因此容易受水中其他物質干擾，若廢水中因前端製程所使用的化學物質導致干擾無法去除，水質特性複雜，或是水質性質不清楚，則不適用，其適用於水質特性穩定且組成單純的的產業廢水，並且有良好的準確度，無需架設與維護，亦無水樣前處理問題。相較於地表水體，雖然地下水中干擾物質有限，但比色法所能測得的重金屬濃度相當高，並無法測得地下水中之重金屬離子濃度。離子選擇性電極雖已廣泛運用於工業製程、廢水處理程序以及環境水體監測，並且有攜帶型設備可以不受野外的限制，以及線上即時系統同時監測多項水質。在進樣、去除顆粒干擾、架設方式、與操作界面已相當純熟，可以將水樣導入場區的水質實驗室或是現場監測站，唯此一技術仍有兩大限制，一是由於運用 Nernst 方程式計算待測離子濃度，即已設定量測電位差是由特定價態等離子物種所貢獻，因此不易得知重金屬物種的分布。再者通過測量電勢直接計算離子的活度或濃度，其準確度不高，且受到離子價態的限制。理論計算表明，對於一價離子，1 毫伏的測量誤差會導致產生 $\pm 4\%$ 的濃度相對誤差。UV 分光光度法，如前所述，可藉由標準品得到特定重金屬離子之吸光波長與波型，並經由運算而得知不同重金屬離子之濃度，但同樣的，水中的重金屬可能以不同價態存在，或是並非以自由態離子存在，而是以錯合物形式，因此若對於待測水樣本身可能具有的重金屬物種分布沒有相當的了解，可能無法得到正確的重金屬濃度外，亦可能因為資訊掌握不足，造成運算錯誤而誤判。此外，運用 UV-vis 分光光度計分析重金屬時，許多時候同比色法需要添加藥劑，使待測重金屬與藥劑反應後呈色。陽極析出伏安法與離子選擇性電極同為電化學法，雖然技術存在已有一段時日，但較近期才有商品出現，除了鹼金族(Alkali metal)與鹼土族(Earth metal)元素外，許多過渡與微量金屬均可分析，並且與離子選擇性電極一樣已有即時分析設備。但如前所述，離子選擇性電極運用 Nerst 方程式，由膜上電化差計算特定價態重金屬，而陽極析出伏安法是在不同電位下量測是否有氧化還原反應發生，因此前者只能夠量測單一價態，而後者除可以量測不同價態外，更可以同時量測不同重金屬。不過既有設備所運用的析出伏安法必需先將待測物沉積在電極表面，通常與汞、金、鈹一同沉積，此時可能將其它的重金屬或是水中其它污染物一同沉積，因此可能造成電極表面的電化學性被改變、待測物的析出電位受到共同沉積物的干擾，或是反覆的沉積造成記憶效應，使得在實際運用上仍有其限制。



2.2 伏安法原理介紹

電化學反應是一種伴隨著電子轉移的化學反應(胡，2011)，當電位改變時，電極表面的電子能量也跟著改變，所以有電子轉移現象，促使氧化或還原反應順利進行，這種反應會符合法拉第定律，所以稱為法拉第程序。當電極施以正電位時，電極表面能障減少，電解液內的電子流動到電極表面而產生氧化電流(Oxidation current)；當施以一負電位時，電子由電極流動至電解液而發生還原電流(Reduction current)。電化學反應系統中，主要由兩個分開的電極與電解液所構成，所以一般研究包含這兩個部分：一為電解液的研究，包括電解液的導電性與離子的傳輸性質等(鄭，2004)；另一則為電極的研究，也就是電極與電解質界面上的電化學行為(歐陽，2004)，影響電化學反應的各種變因由圖 2-1 表示。

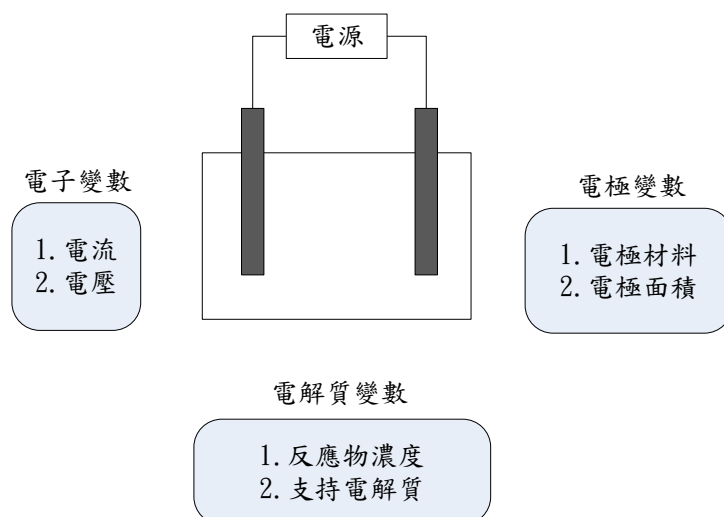


圖 2-1 電化學反應的各種變因(胡，2011)

電化學反應系統最常使用三電極電解槽(Three-electrode cell)，系統中包含工作電極(Working electrode)、參考電極(Reference electrode)與輔助電極(Auxiliary electrode)。工作電極可分為固態電極與液態電極兩類，常見的玻璃碳(Glassy carbon)、金(Au)、鉑(Pt)及銀(Ag)是屬於固態電極，在使用之前必須拋光，以避免電極表面的雜質會干擾實驗結果。參考電極主要用來準確設定工作電極之電位，因此必須選用穩定性高且具有可逆性的電極，才能在實驗中保持固定的電位，電極電位為工作電極與參考電極之電位差，兩者為一相對電位關係(Brad and Faulkner, 2001)，常用的參考電極有甘汞電極(Calomel electrode)和銀/氯化銀電極(Ag/AgCl electrode)。輔助電極的功用在於使電化學反應進行



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

時，維持溶液中的電中性，選用時以不影響工作電極為原則，一般常用的輔助電極為白金絲線。

伏安法(voltammetry)，包括線性掃描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)、循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)、方波伏安法(square wave voltammetry, SWV)和微分脈衝伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)，而這些方法中，SWV 及 DPV 有很好的靈敏度及高信號雜訊比(Signal-to-noise ratios, S/N)，是非常強大測量重金屬離子的工具。SWV、DPV 及 LSV 可結合預濃縮(preconcentration)或者沉積(deposition)，再進行析出(stripping)分析微量重金屬，此分析方法具有顯著的靈敏性。SWV、DPV 和 LSV 的析出分析，稱為方波陽極/陰極析出伏安法(Square wave anodic/Cathodic stripping voltammetry, SWASV or SWCSV)、微分脈衝陽極/陰極析出伏安法(Differential pulse anodic/Cathodic stripping voltammetry, DPASV or DPCSV)和線性掃描陽極/陰極析出伏安法(Linear sweep anodic/Cathodic stripping voltammetry, LSASV or LSCSV)(Liu and Huang, 2014)。

2.2.1 線性掃描伏安法

線性掃描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV) 是常見的電化學研究方法，可用於電極反應的性質、機制及動力學參數的探討。它主要是施加一可變電位激發訊號(potential excitation signal)於工作電極時，會產生特定的電流反應，此電流即為法拉第電流(Faradaic current)。簡單來說是由儀器對控制電極，提供一個隨著時間線性變化的電位，進而量測其電流變化。當系統有氧化劑存在時，電位向陽極方向掃描時，還原產物會在電極上氧化，產生氧化峰；或是當系統有還原劑時，電位向陰極方向掃描，氧化產物則在電極上還原，產生還原峰。

線性掃描伏安法測試通常可分為三類：(a)非常緩慢掃描：電位掃描速率在 0.1 – 2 mV/s 範圍之內，系統可被視為處於平衡狀態，這類型測試常應用於研究金屬的鈍化(passivation)與腐蝕(corrosion)。(b)研究溶液中物種之氧化或還原反應：電位掃描速率在 0.01 – 100 V/s 範圍內，並且需維持實驗全時間小於 10 – 50 s，受限於對流質傳變為重要因素之前完成實驗。(c)研究電極表面物種氧化或還原反應：典型的掃描速率範圍在 0.01 – 100 V/s，且在攪動溶液中進行實驗，研究吸附於電極表面具氧化還原行為之物種 (格里第, 1996)。反應電流會與電極面積、反應物濃度、電子轉移數及掃描速率有關。對一可逆反應，氧化還原峰電流可由 Randle-Sevcik 方程式表示(Bard and Faulkner, 2001)，如式



(2-1a)。若為不可逆，則氧化還原峰電流可由式(2-1b)修正。

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2-1a)$$

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2-1b)$$

其中 i_p 為波峰電流(A)， n 為反應物半反應之電子轉移數， A 為電極之有效反應面積(cm^2)， D 為反應物的擴散係數(Diffusion coefficient, cm^2/s)， C 為反應物濃度(mol/cm^3)， v 為掃描速率(V/s)。由式(2-1)可以清楚得知，電流強度與反應物濃度呈一線性關係，也因此可以藉此分析水中污染物的濃度 (胡, 2011)。

2.2.2 循環伏安法

循環伏安法(cyclic voltammetry, CV) 為另一常被利用的電化學分析方法，被視為線性掃描伏安法的延伸。同樣是由儀器對控制電極，提供一個隨著時間線性變化的電位，進而量測其電流變化。先後向陽極與陰極方向掃描，因此一次三角波掃描完成一個氧化和還原過程的循環，故此稱為循環伏安法(王, 2005; 周, 2007)。

圖 2-2 為電位隨時間的變化關係圖。掃描速率會決定氧化還原的反應時間，若掃描速率越快，則在給定的電位範圍內反應時間會較少，因此不易觀察其反應機制；若掃描速率越慢，則反應的資訊會較顯著，因此可以藉由改變掃描速率來了解該反應的動力學。峰電流的大小同樣的可由 Randle-Sevcik 方程式(式 2-1a)所定義。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

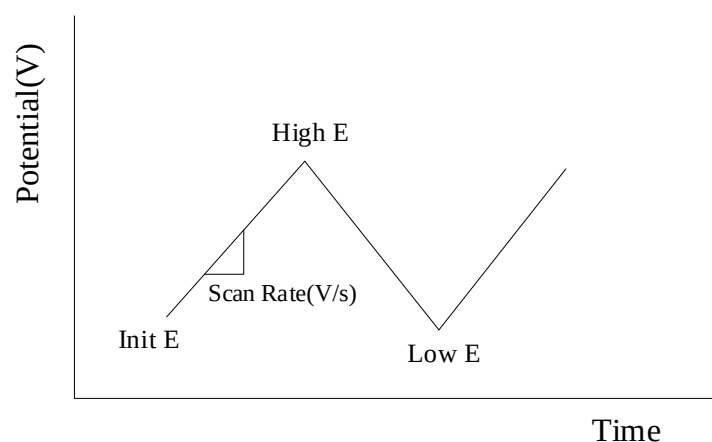


圖 2-2 循環伏安法之電位控制圖

循環伏安法可藉由圖中的峰電流(i_p)、峰電位(E_p)與電位差(ΔE_p)和掃描速率(v)，判斷活性物質在電極表面反應的可逆程度。若反應是可逆的，表示電子轉移速率快速，曲線會上下對稱；若反應不可逆，則曲線上下不對稱。如果反應為擴散控制(Diffusion-controlled)，如圖 2-3 所示。

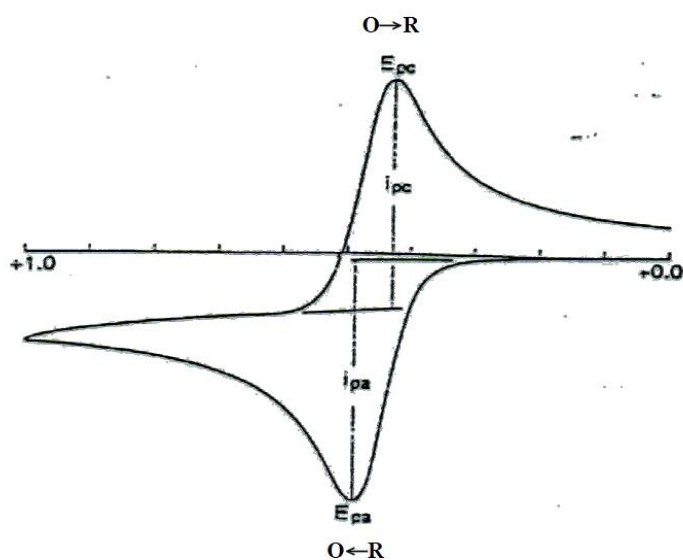


圖 2-3 擴散控制之循環伏安圖(鄭，2004)



若電化學反應牽涉到吸附物種，則為吸附控制(adsorption-controlled)，其氧化峰與還原峰會以電位軸成鏡像對稱($\Delta E_p = 0$ mV)，如圖 2-4 所示。這表示反應物可能在電極表面形成單層之化學吸附，並且進一步氧化或還原為其他物種。若反應為吸附控制時，其方程式如下(Brown and Anson, 1977):

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \tau_0^* \quad (2-2)$$

其中 F 為法拉第常數(Faraday constant, 96485 C/mole)， R 為氣體常數(universal gas constant, 8.314 J/mol K)， T 為絕對溫度(Absolute temperature, K)， τ_0^* 為吸附量(mole/cm²)。由 2-3 式可得知吸附控制的峰電流值會與掃描速率(v)成正比關係，而擴散控制(式 2-1)的峰電流值則是與掃描速率的平方根($v^{1/2}$)成正比。因此可以藉由此關係式判斷待測物質是否有氧化還原反應且吸附於電極表面之現象。

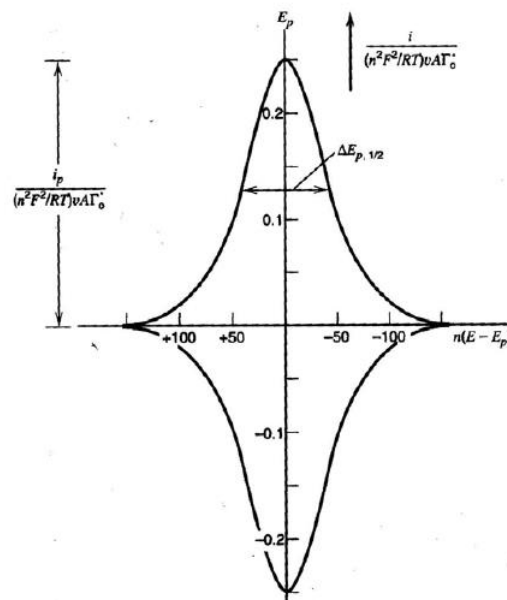


圖 2-4 吸附控制之循環伏安圖(歐，2004)



2.2.3 方波伏安法 (SWV)

方波伏安法之電位波形是在一隨時間改變的階梯電位(ΔE_s)上，加上週期性且固定振幅(ΔE_p)的方形波(圖 2-5 所示)，由於電流的量取為正向波和逆向波即將結束之際，此時非法拉第電流已經衰退至可忽視的程度，因此利用此電流的取樣技術，可將大部分由於施予電位之極性改變所引起的瞬間充電電流(Charging current)，衰減至可忽略的程度。由於電流為正逆向電流相減後得到，不但背景電流的干擾可獲大幅改善，電流大小也有加成的效果，尤其對於可逆系統的分析物偵測較微分脈衝伏安法(DPV)更為靈敏，加上其掃描速度比微分脈衝伏安法快速，因此已成為近年來主流的電化學方法之一。再配合預濃縮步驟，即可成為更靈敏之方波析出伏安法。

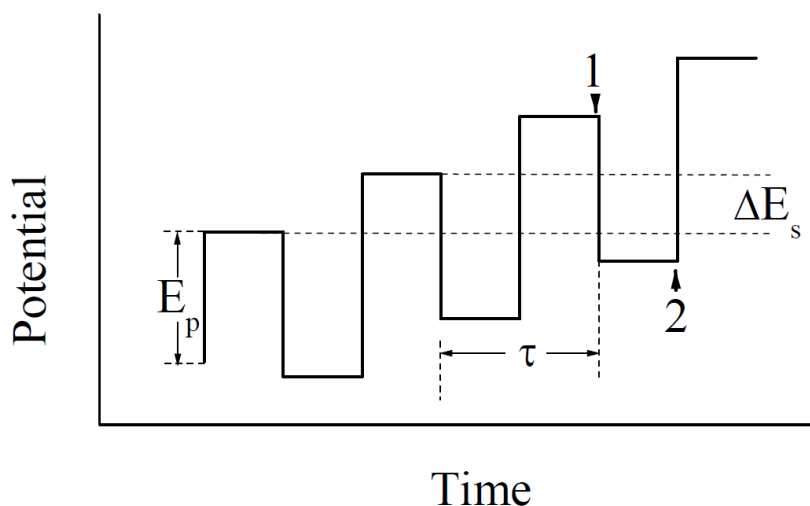


圖 2-5 方波伏安法之波形圖(陳，2002)

2.2.4 微分脈衝伏安法 (DPV)

微分脈衝伏安法的電位波形是在一個隨時間作線性改變的直流電位上，加上一個週期且固定振幅的脈波(如圖 2-6)。當脈波剛加於電極時，由電雙層的電容作用產生的充電電流與由分析物產生得法拉地電流會同時產生，若於此時即記錄電流，則無法有效避免充電電流的影響，因為充電電流會隨時間成指數型衰退，法拉第電流也會隨時間減小。但相對於充電電流，法拉第電流衰退的速度遠比充電電流緩慢，因此在適當的時機量取電流，可得到已去除大部分充電電流干擾之電流，因此電流取樣(Current sampling)技術的運用，在脈波結束前量取電流，雖然電流訊號較剛施加脈波時小，卻能大大減小了充電電流的比



例，降低背景電流，相當於提高靈敏度。但比起方波伏安法仍有一個最大的缺點，就是掃描的速度較慢。

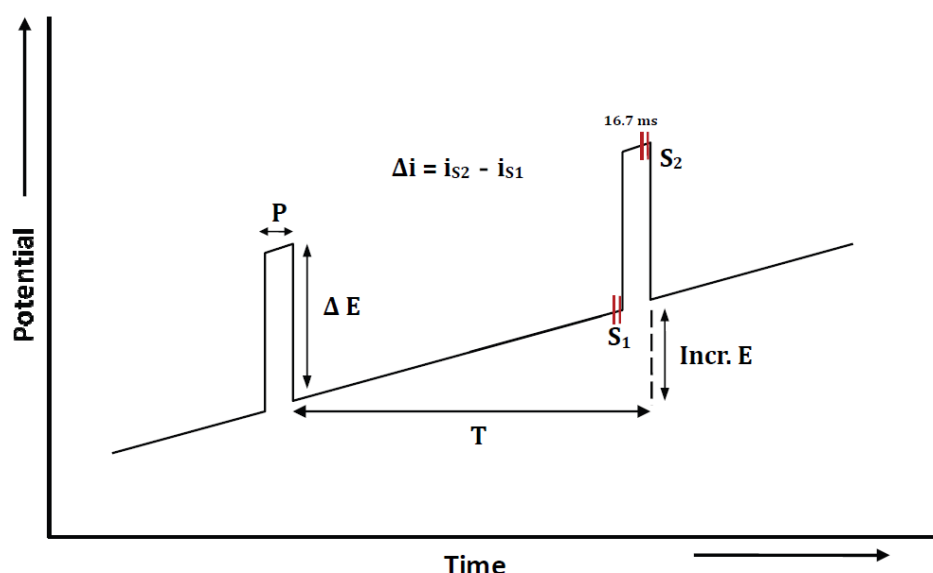


圖 2-6 微分脈衝伏安法所施加之電位波形圖 (林，2010)

2.3 重金屬的伏安分析

重金屬之中，如：銅、鉛、鉻、鎘、鋅等在低濃度時就視為有害化合物，可藉由各種來源進入生物體，由於重金屬是生物不可降解的，由生物圈中食物鏈層層累積進入各階層生物體，進而嚴重影響了人類的健康。重金屬的毒性是透過抑制酶和誘導氧化反應，擾亂細胞功能而導致毒性，造成器官之損傷。利用伏安法分析方法來偵測重金屬具有操作上快速、簡便、高靈敏度、樣品用量少，且價格便宜等多項優點，近年來更由於多種不同伏安法的發展以及電極材料的改進，使伏安法分析水中重金屬的研究引起高度重視。以下針對數種重金屬伏安法分析進行說明。

重金屬中汞(Hg)以及其化合物對於環境品質和人體健康有顯著的影響，汞會造成人體急性和慢性的危害，世界衛生組織(WHO)已嚴格規定飲用水中二價汞的含量(1ppb)。Turyan et al., (2001)利用 spin-coation 的方式將 Kryptofix 和 Nafion 修飾 GCE 表面形成薄膜，並在 0.1 M 醋酸緩衝溶液(pH 4)中，利用循環伏安法在掃描電位範圍為 0.3 V - -0.5 V 之間，成功的偵測到汞離子。利用金電極以陽極析出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV) 與方波電位法

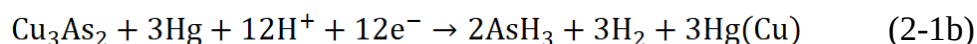
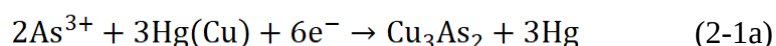


運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

(Square wave potential wave form)偵測汞離子，結果顯示運用方波電位法和選用 HCl 為支持電解液會有較好的汞電流訊號值(Giacomino et al., 2008)。若以 AuNPs/CFM(金奈米粒子/碳纖維氈)修飾電極偵測水中汞離子，結果顯示 Hg(II) 濃度範圍在 0.2 – 50 ppb 時，在 0.52 V 有明顯的訊號峰且與峰電流值與二價汞離子濃度有良好的線性關係，偵測極限為 0.1 ppb (Li et al., 2014)。此外，添加不同材料進行電極修飾，可使修飾電極對於汞分析上更有選擇性。也有以 polymer 修飾碳電極的方式，如製備 C | polyL 修飾碳電極偵測重金屬 Hg(II)、Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)離子，且此電極材料特別對 Hg(II)和 Cu(II)有很大的親和力，代表此電極有選擇性(Buica et al., 2009)。

砷(As)存在的形式包含亞砷酸根(arsenite, As(III))、砷酸根(arsenate, As(V))、單甲基砷酸(Monomethylarsonic acid, MMA)、雙甲基砷酸(Dimethylarsinic acid, DMA)及各種有機砷類(organoarsenicals)。在這些無機砷形式中，亞砷酸根 As(III)及砷酸根 As(V)是天然水中主要物種，毒性較大且具有較佳的流動性。低濃度無機砷的偵測中，陰極析出伏安法(Cathodic stripping voltammetry, CSV)一般與汞電極(Mercury electrodes)結合，且偵測過程中必須存在四價硒 Se (IV) 或二價銅 Cu(II)。以二價銅 Cu(II)為例，砷預電解(pre-electrolysis)時，金屬間化合物(Cu_xAs_y)可能形成於汞表面。在測砷的整體過程中，會包含銅汞齊(Copper amalgam)的形成，伴隨強酸介質預濃縮並且進一步以陰極方向掃描，得到砷化氫(arsine)的峰電流形成(Bento et al., 2008; Hung et al., 2004)。

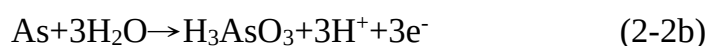
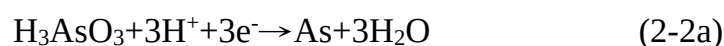
以 CSV 測定砷過程描述如式 2-1 所示：



但 CSV 存在一些限制因素，包括氧的干擾訊號、生成毒性砷化氫氣體及毒性汞，目前仍有研究學者持續進行如汞合金電極(Amalgam electrode)(Piech et al., 2007)及鉍膜電極(Bismuth-film electrode)(Jiajie and Nagaosa, 2007)改善限制的研究。值得一提的是，陽極析出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV)是目前最佳的電化學偵測技術之一，主要是因為 ASV 能替代 CSV 避免產生砷



化氫氣體和氧的干擾訊號。ASV 方法中，As(III)經預濃縮(preconcentration)還原成 As(0)於工作電極表面上，預濃縮過程即是透過控制時間和電位發生沉積反應，如式 2-2a 為預濃縮的步驟，當預濃縮完成後，陽極測定析出電流將 As(0)氧化成 As(III)，即為方程式 2-2b 所示(Wang et al., 2013; Munoz and Palmero, 2005)。



Xiao et al. (2008)曾以電化學陽極析出伏安法(ASV)檢測亞砷酸根 As(III)，將金奈米粒子修飾碳奈米管滴附在電極表面上，製備方法是透過電解氯金酸(HAuCl₄)在硼氫化鈉(NaBH₄)還原沉積金奈米粒子，所得到的奈米金覆蓋多壁奈米碳管再以氯仿(chloroform)懸浮液蒸發固定在玻璃碳(Glassy carbon electrode, GCE)電極表面上。得到偵測極限(Limit of detection, LOD, 3 倍 σ)為 0.1 ppb，遠低於世界衛生組織(WHO) 設定技術方法之偵測濃度，10ppb。Gu et al. (2013)則運用雙信號陽極析出線性掃描伏安法(Anodic stripping linear sweep voltammetry, ASLSV)測定痕量亞砷酸根 As(III)，如圖 2-7 所示，這個方法可以得到零價砷 As (0)氧化成亞砷酸根 As (III) 與亞砷酸根 As(III)氧化成砷酸根 As (V)的兩個訊號，零價砷 As (0)氧化成亞砷酸根 As (III)在 0.02 到 3 μM 試驗範圍內得到偵測極限(LOD)為 0.9 nM (0.07 ppb)；同時亞砷酸根 As (III)氧化成砷酸根 As (V)在 0.02 到 1 μM 試驗範圍內得到偵測極限(LOD)為 4 nM (0.3 ppb) (S/N = 3)。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

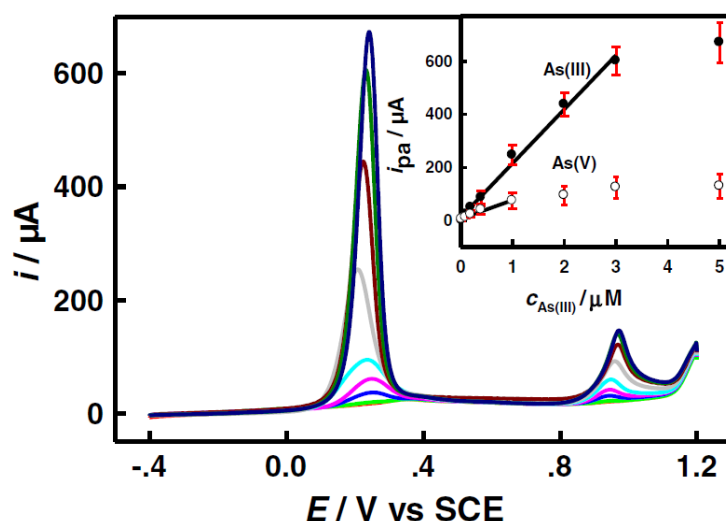


圖 2-7 砷之陽極析出線性掃描伏安圖(Gu, et al., 2013)

在 ASV 過程中，常見氧化電位引起析出峰重疊及形成金屬化合物的現象 (Wang et al., 2013; Huang and Chen, 2013; Khairy et al., 2010)，若存在界面活性的有機化合物會形成吸附作用，導致電極結垢電化學偵測不良，發生工作電極抑制砷的沉積，影響砷的峰電流值 (Song and Swain, 2007)。因此其它伏安法的運用也曾被研究。如 Teixeira et al. (2014) 開發碳糊電極 (Carbon paste electrodes, CNTPE)，進行線性掃描 (LSV) 和微分脈衝 (DPV) 電化學分析，測定甘蔗白蘭地樣品中亞砷酸根 As (III) 的還原電位及濃度，溶液中透過銅二價離子 Cu^{2+} 沉積還原成亞砷酸根 As^{3+} ，測得銅的還原峰電壓為 -0.13 V，砷的還原峰電壓 -0.50 V 及 -0.55 V，差異大不會互相干擾，能夠測得最低砷濃度為 10 ppb，比較電流峰值和峰電位的重複性誤差小於 5%，並且能在很短的時間 (約 150 秒) 量測砷，證實此電極靈敏度高而且穩定，所需測定時間短，且具有良好的再現性。奈米碳管的靜電作用更可以使電極表面更平滑，更利於提高析出反應的訊號。

Bagheri et al., (2015) 以離子液體及石墨烯塗層修飾電極，在醋酸鹽緩衝液中使用陽極析出伏安法 (ASV) 同時檢測微量鉛、鉍及汞離子，三種離子都得到良好的偵測極限，金屬之間因為電位不同而不互相干擾。Zhao et al. (2014) 透過陽極析出伏安法，以奈米碳管為修飾電極，可以同時檢測出四種微量金屬離子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ，偵測極限分別為 0.27 nM、1.5 nM、1.9 nM 及 1.4 nM，這顯示伏安法具有良好尖銳析出訊號，能同時檢測不同重金屬離子。



2.4 伏安法的電極製備

納米碳管 (CNTs) 是納米技術發展中最受歡迎的納米材料之一，其獨特的物理和化學性質可廣泛用於材料，電子學，光電子學和生物醫學領域。碳納米管具有許多獨特的性質，如耐腐蝕性，耐熱性，良好的導電性和良好的生物兼容性 (Tseng, 2009)。此外，CNT 具有高比表面積，有助於將分析物吸附到材料表面，放大電化學反應的信號。它可以提高電化學分析的靈敏度並降低檢測限。另一方面，納米材料表面以複合材料的形式存取特定分子以提高分析物的選擇性。因此，CNT 在電化學分析中具有很高的價值。

2.4.1 奈米碳管的結構與特性

CNT 是一種具有三維結構的碳，通過石墨片捲曲形成圓柱形，形成單層碳納米管。根據碳納米管壁層數的不同，納米碳管主要分為兩種類型，一種為單壁納米碳管 (SWCNT)，另一種為多壁納米碳管 (MWCNT)，如圖 2-8 所示 (Ihsanullah et al., 2016)。SWCNT 的直徑約為 0.4-2 nm，MWCNT 的直徑不超過 50 nm，其長度可以從幾微米到幾十微米不等，如表 2-2 所示 (Chang, 2015)。雖然 SWCNT 比 MWCNT 更昂貴，但 SWCNT 更大的比表面積可以增強分析信號 (Luong et al., 2014)。SWCNT 是具有 sp^2 雜化碳的六角形結構，由於六角形結構被彎曲以形成空間拓撲結構 (Tseng, 2009)，因此被捲成中空管。另一方面，多壁納米碳管由多層同心圓柱體組成 (Jacobs et al., 2010)。

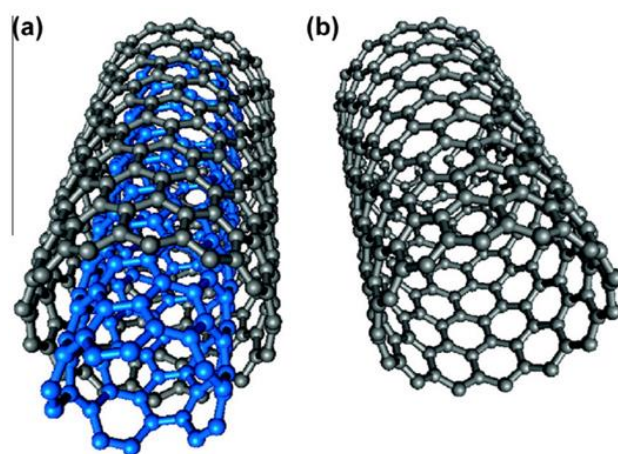


圖 2-8 結構表示 (a) 多壁奈米碳管 (b) 單臂奈米碳管 (Ihsanullah et al., 2016)。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

表 2-2 多壁奈米碳管與單臂奈米碳管的尺寸特徵(Chang, 2015)

	直徑 (nm)	長度 (μm)	表面積 (m ² g ⁻¹)
單壁奈米碳管	0.4–2	5–30	50–1315
多壁奈米碳管	<50	10–50	10–200

2.4.2 金屬/CNT 複合材料電極

除了 CNT 以外，CNT 與聚合物混和壓片而成電極，以及 CNT/金屬複合材料電極均為常見的奈米碳管修飾電極。許多貴重或過渡金屬等，如金、銀、鉑、鈦、銅、二氧化鈦等，本身或其複合金屬材料便是相當良好的觸媒、具有高度的催化能力。所謂「複合奈米材料」，即希望能藉著結合彼此的優點以提高所欲達到的應用或處理效率。CNT 由於其高表面積，可視為一良好的金屬奈米顆粒載體；另一方面，CNT 單位面積的吸附能力較活性碳高出許多(Chin et al., 2007)，因此單位面積上可進行電化學或是氧化還原反應的被分析物質較多，有助於分析訊號放大。例如，將銅奈米顆粒與 SWCNT 結合，不論是在玻璃碳(glassy carbon)電極或是在 Cu 電極上，可將葡萄糖分析的靈敏度提高為四倍之多(Male et al., 2004)。將 SWCNT 電極以鉑修飾後，對於 H₂O₂ 分析的靈敏度也增加 (Harpovic et al., 2004)。CNT/金屬複合材料電極的製作方式分為兩種，第一種是將奈米級的金屬顆粒與奈米碳管混合，利用 polymer 等固定；第二種是直接將奈米金屬顆粒在奈米碳管表面，藉由化學沉降、凝膠、氣相沉積、或是以電鍍等方式析出，常用的金屬有銅、二氧化鈦、金、銀、白金、以及鈦。當電鍍法被用來製備 CNT/金屬複合材料時，金屬顆粒的粒徑大小與分布可以藉由通電電壓控制，但對於不同重金屬，由於成長動力的不同，電鍍時間的長短對於金屬顆粒之密度或大小的影響則因金屬種類而異(Balasubramanian and Burghard, 2008)。



2.4.3 TiO₂/CNTs

在奈米碳管表面披覆鈦則被認為是提高場發射效果最佳的金屬，因此在提昇電化學亦或是氧化還原反應效率時，在奈米碳管表面披覆二氧化鈦奈米顆粒受到相當重視。研究指出在 TiO₂ 薄膜添加 CNT 可以增加染料電池的光解效率 (Jung et al., 2002)，便開啟了 TiO₂/CNT 複合材料製備的研究 (Lee and Sigmund, 2003)。研究指出，在 TiO₂ 與 CNT 混合的系統，光催化反應的效率會較單純的 TiO₂ 佳，這可能是因為電子電洞對的再結合被抑制或是表面缺陷造成觸媒反應的熱區等 (Yao et al., 2008)。TiO₂/CNT 複合材料主要分為兩類，一是將 TiO₂ 奈米顆粒直接與 CNT 顆粒混合 (Yao et al., 2008)，另一種是以 CNT 為載體，在其表面合成 TiO₂，方法有溶膠凝膠法(sol-gel) (Xia et al., 2007; Eder and Windle, 2008)，水熱法 (Lee and Sigmund, 2003; Xia et al., 2007)，濺鍍 (Kedem et al., 2005)等，其中以溶膠凝膠法最被廣為使用。溶膠凝膠法主要是將含鈦有機物或是鈦鹽與醇類等反應物，加入 CNT 懸浮溶液中，經由水解與聚縮合反應後，再經由鍛燒得到晶型為銳鈦礦之 TiO₂/CNT 複合材料。CNT 做為 TiO₂ 載體的優點之一為其高比表面積，且主要分布在碳管表面，因此 CNT 的分散性將影響其提供 TiO₂ 包覆的位置。

TiO₂/CNT 複合材料的抑菌效果為例，近期文獻顯示兩者結合後的效力較單一奈米物質時的試驗結果為佳。合成後的 TiO₂/CNT 複合物質可縮短抑制內孢子活化所需的時間 (Krishna et al., 2005)。除了內孢子外，此複合材料對於 *E. coli* 的殺菌效果也較僅有單一的奈米碳管或 TiO₂ 存在時為佳 (Oh et al., 2009)。更甚者，複合材料在可見光而非紫外光的照射條件下也觀察到顯著的抑菌效果 (Akhavan et al., 2009)。此外，不照光的暗反應實驗也顯示出抑菌的能力 (Oh et al., 2009; Zhang et al., 2011)，呼應之前的觀察結果 (Adams et al., 2006)。在光催化分解有機物的研究上，也有相同的結論。將 TiO₂ 混合少量的 CNT 後，可提升對甲基藍的光降解效率 (Gao et al., 2009; Jiang et al., 2011)。與上述抑菌研究相似的，在 CNT 表面披覆 TiO₂ 後，在可見光下對染劑便可有良好的分解效率 (Tian et al., 2011; Wang and Zhou, 2011)。以上結果推測與光子激發而生成的電子-電洞重組速率減緩以及活性氧的產生速率提升有關，也因此，當上述反應速率加速時，電子轉移的量或是速率也會增加，即可能增加在 TiO₂/CNT 電極表面的電流訊號，使得 TiO₂/CNT 電極的靈敏度如 CNT/Cu 或是 CNT/Au 電極提高。利用 TiO₂/CNT 電極分析草酸時，在氧化還原峰電位的電流值，約為單獨 CNT 電極時的 2 倍 (Fakhari et al., 2012)。複合材料電極亦可能降低有機物被氧化還原的活化能，即氧化還原峰電位減小，使得利用 CNT 電極分析有機物



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

所需要提供的電位降低。Ensafi et al. (2010)製備 TiO_2/CNT 電極分析尿酸(Urine acid)中的青黴胺(penicillamine)，將 CNT 電極披覆 TiO_2 後，可以將氧化還原峰電位自 725 mV 降至 530 – 550 mV。Tsai et al.(2014)利用鐵氰化鎳(NiHCF)藉靜電力披覆在胺基化多壁奈米碳管(AFCNT)上，用於修飾玻璃碳電極(GCE)並將此 NiHCF -AFCNT 奈米複合膜以各種電化學法測定硫酸鹽(persulfate)及單寧酸(Tannic acid)，以此奈米複合膜修飾電極測定硫酸鹽及單寧酸的結果為，在硫酸鹽濃度 0.1 mM – 19 mM 及單寧酸濃度 10 – 170 mM 間有線性關係且相關係數 R^2 分別為 0.9921 及 0.9869，其偵測極限分別為 0.1 mM 及 1 mM。

2.4.4 Au/CNTs

在金屬奈米顆粒如：金(Au)、鉑(Pt)和鈀(Pd) 皆同為貴金屬，特別是金奈米粒子(GNP)，已在越來越多的電化學領域中被使用，因其具有高電催化活性，液相中穩定性高，且合成簡便，用於傳感器中有助於提升靈敏性，導電性優異和特有電光學特性，為相當良好的奈米材料(Liang et al., 2012)。由於金容易藉由連接特定官能基去捕捉特定的生化物質(如抗體等)，因此被視為生醫(化)感測器的熱門材料。電極加入奈米碳管後，增加了電極表面積反應，再以金屬作為觸媒修飾後，電極之電流訊號值明顯上升，所得之重金屬偵測極限更佳(Kachoosangi et al., 2013)。化學還原與電鍍為常見的奈米金顆粒製備方式。化學還原(Chemical reduction)通常是使用化學還原劑，在均勻溶液相中將金屬離子還原成金屬或金屬化合物奈米粉體的方法，還原劑的種類及濃度會影響還原速率，當還原速率遠大於核凝及粒子成長速率時，晶核數量大且可幾乎同時產生，有助於粒徑的減小與均一化，但必須避免粒子的凝聚及提高粒子的分散性與穩定性(張雅雯，104)。電鍍則是非常普遍的金屬/奈米碳管複合材料合成技術，用來進行表面沉積改性，十分快速與方便，重要的是研究者能輕易的地控制金屬奈米顆粒的成核和生長(Guo and Li, 2005; Day et al., 2005; Wildgoose et al., 2006; Guo and Li, 2004a; 2004b)。透過沉積電位以及沉積時間能控制金屬的顆粒大小及分布，優於化學方法需要較繁瑣和耗時的製程，過程中所使用的藥劑或雜質也會結合到碳管表面上，損害奈米粒子的催化與電學特性。電化學沉積的奈米顆粒，特別是貴金屬往往純度都非常的高，形成也十分的快速，並與 CNT 載體具有良好接合力(Guo and Li, 2004a; 2004b; He et al., 2004; Wildgoose et al., 2006)。由於成長動力的不同，電鍍時間的長短對於金屬顆粒之密度或大小的影響則因金屬種類而異(Balasubramanian and Burghard, 2008)。



Guo et al., (2010) 將金奈米顆粒與 MWCNT 對玻璃碳電極修飾，在偵測色氨酸 (Tryptophan) 的應用上，該修飾電極表現出低偵測極限、良好線性關係與再現性、穩定性高和檢測色氨酸濃度快速等優點。以及 Silva et al., (2013) 將金奈米棒和 MWCNT 所修飾的 GCE 電極(AuNR /MWCNT /GCE)可偵測半胱氨酸(L-cysteine, Cys)，偵測極限為 8.25 nM 且在同時含有 AA(Ascorbic acid)、UA(Uric acid)，和 NAD^+/NADH (Nicotinamide adenine dinucleotide)時，其基質中之其它物種的氧化電位與 Cys 有很大的不同，代表此電極有良好的選擇性。Wan et al., (2015) 利用金奈米顆粒修飾絲網印刷電極(Screen-printed gold electrode, SPGE)，使用方波陽極析出伏安法(SWASV)在乙酸鹽緩衝液，使用最佳條件定量性同時檢測銅、鉛離子，由於金奈米顆粒之催化力提升，金奈米顆粒修飾電極顯示出更好的靈敏度，得到最佳的偵測極限。



第 3 章 研究方法

3.1 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 製備方法

3.1.1 單壁奈米碳管(SWCNT)之前處理

SWCNT 是利用 HNO₃ 進行前處理，目的在增加表面官能基與增加分散性，以利後續進一步均勻改質。奈米碳管的破壞受到酸化程度的限制(Shih et al., 2017)，運用有控制的酸化處理，可以減少對碳管的破壞，打開奈米碳管閉鎖的尾端和減少污染物，並同時增加奈米碳管表面的含氧官能基。取 SWCNT 加入 3M HNO₃ 中後，震盪 30 分鐘，攪拌 12 小時後，於室溫中冷卻。將 SWCNT 溶液進行多次離心，用去離子水沖洗至接近中性後，在 80 度 C 烘箱中烘乾 2 小時。

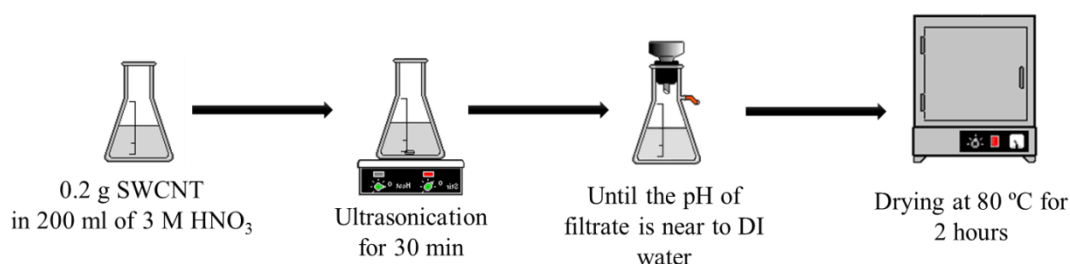


圖 3-1 SWCNT 酸化步驟

3.1.2 Au/SWCNT/GCE 與 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 電極製備

將玻璃碳電極(glassy carbon electrode, GCE)用鋁粉拋光至電極表面光滑，浸泡於乙醇中震盪清洗，再浸泡於去離子水中震盪清洗。取改質後的 SWCNT 加入乙醇溶液和 0.5%全氟磺酸，震盪 30 分鐘後，得到 SWCNT 懸浮液。取 3 μ L SWCNT 懸浮液滴至 GCE 表面光滑處，並在室溫下乾燥，就能夠得到 SWCNT/GCE。如圖 3-2 所示，再透過透過不同的電鍍程序將金(Au/SWCNT/GCE)或是金和氧化錳鍍在 SWCNT/GCE 上，分別為先鍍 MnO_x再鍍金(Au/MnO_x/SWCNT)、先鍍金再鍍錳(MnO_x/Au/SWCNT)，以及同時電鍍(Au-MnO_x/SWCNT)。上述實驗使用電化學儀(CHI 6146D, CH Instruments, USA)進行。反應系統為三電極系統，以本研究所製備之 Au+MnO_x/SWCNT 所修飾之 glassy carbon electrode (GCE) 為工作電極，Ag/AgCl 為參考電極，鉑金絲為輔助電極。圖 3-3 為所使用三電極系統與 GCE 電極。

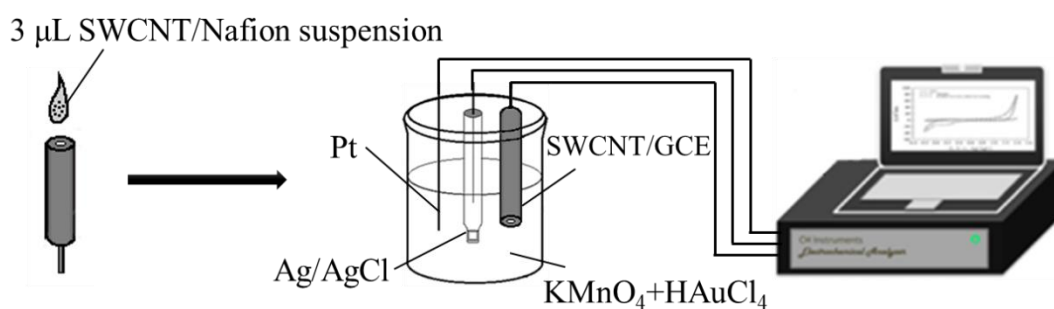


圖 3-2 電鍍修飾金奈米顆粒與氧化錳示意圖

(a)



(b)

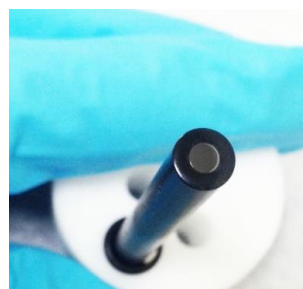


圖 3-3 所使用電極系統。(a)反應槽，(b) GCE

3.2 電極性質分析

為了解金奈米顆粒與氧化錳是否確實形成於 SWCNT 的表面，運用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy)分析表面結構以及 X-ray 繞射(X-ray diffractor, XRD) 分析所製備顆粒之晶相。將純化的 SWCNT 分散於乙醇溶液中，震盪 30 分鐘。並利用上述 SWCNT 懸浮液，透過不同的電鍍程序將金和氧化錳鍍在 SWCNT/GCE 上，製備 $\text{Au-MnO}_x/\text{SWCNT/GCE}$ 。在分析 SEM 前，將所有的複合材料於真空烘箱中乾燥一周。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

3.3 As 的伏安分析

3.3.1 As(III)與 As(V)模擬水樣之伏安檢測

電化學實驗在最佳的製備條件下進行。將 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 浸入含不同 As(III)濃度(As₂O₃)的 0.1 M 碳酸鹽緩衝溶液中，並在三電極槽體中進行。接著通過線性掃描伏安法(LSV)進行伏安法分析，掃描範圍從-1 V 至 0 V，掃描速率為 0.1 V s⁻¹。透過伏安法研究來了解砷的電化學特性，在每次分析前，將修飾電極浸泡於電解液中，進行預處理。

利用 LSV 法分析 As(V)，由於反應電位超出所使用電極的電位窗範圍，無法得到 As(V)的還原反應，因此需利用其它伏安法對 As(V)進行分析。在嘗試脈衝伏安法(derivative pulse voltammetry, DPV)與方波析出伏安法(square wave stripping voltammetry, SWSV)後，決定以 SWSV 進行分析。此外，本計畫所開發的 Au-MnO_x/SWCNT/GCE，可能因為最佳製備參數是以對 As(III)的 LSV 分析判定，初步測試後發現，用以分析 As(V)的能力不佳，因此改以本研究團隊前一代的 Au/SWCNT/GCE，略加改善製備參數，進行 As(V)的 SWSV 分析。Au/SWCNT 修飾 GCE 電極在 0.1 M 碳酸中，利用 SWSV 檢測 As(V)之分析條件，選定方波頻率為 45 Hz，增量電位為 1 mV，掃描電位範圍為-0.4 V 至+0.8 V。

3.3.2 干擾分析

在真實水體和廢水中通常有其他重金屬的存在，本研究討論其他重金屬對 As(III)的伏安法分析影響，如 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)，以及 Cr(III)。砷的濃度固定在 100 ppb，其他重金屬濃度為砷濃度的五分之一至兩倍。記憶效應在每次實驗進行前會去除。

3.3.3 地下水樣分析

為了解地下水中常見離子對於本研究所開發電極可能的干擾，採取中央大學校園內做為水源用之地下水進行實際水樣之伏安分析，共計五次。採集水樣後，即利用離子層析儀(ion chromatography, IC)分析水中的 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Ca，以及 Mg；以及以原子吸收光譜(Atomic absorption spectroscopy, AAS)分析水中 Cu、Cr，以及 Fe。



地下水樣的 As(III)與 As(V)之伏安法分析，以添加不同濃度的 As(III)與 As(V)標準品的方式，分別進行 LSV 與 SWSV 的分析，並進行空白試驗(即去離子水)，比較分析結果之差異。最後同時添加干擾金屬離子，以了解當有其他重金屬離子同時存在時，可能的干擾情形。

3.3.4 長效性與成本分析

在研究期程中，同時進行電極長效性，以及其他電極穩定度相關之分析，以便評估電極使用可能之限制。最後在以使用次數與時間等進行成本分析。

電極開始使用後，即以標準電解液(如磷酸緩衝液)或是砷標準品，在每一次試驗分析以及不定期進行電極表現性之確認，以電流訊號是否衰減，衰減幅度，或是訊號偏移等為判斷依據，估算電極之使用次數以及使用時間(包含閒置於保存液)，即為長效性。藉此便可藉由電鍍液化學品使用量、奈米碳管用量以及 GCE 電極等估算分析成本。

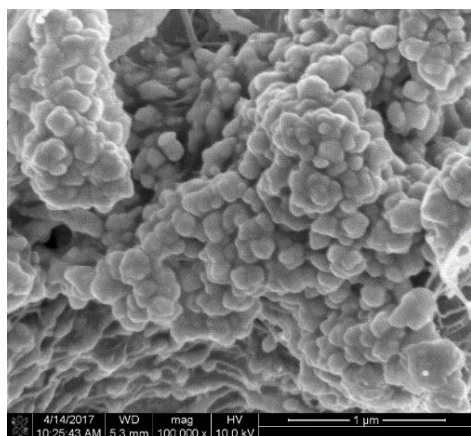
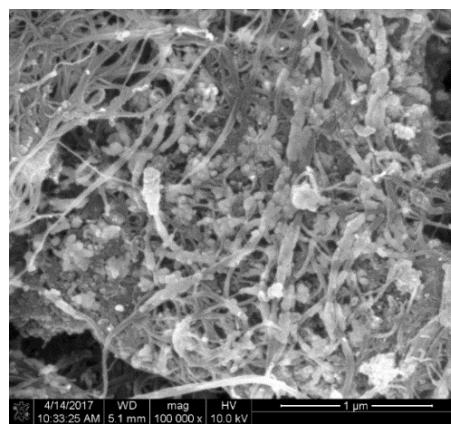
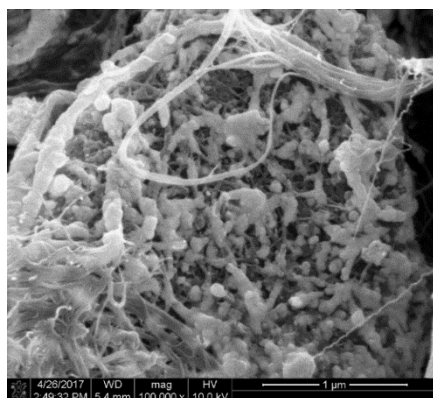


第 4 章 結果與討論

4.1 電極特性分析

4.1.1 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)

為確定製備程序是否成功將金奈米粒子與氧化錳複合至奈米碳管表面，並了解其結構可能對於分析結果的影響，因此利用電子掃描顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)進行表面結構分析，結果如圖 4-1 本研究中利用三種製備程序，分別是先鍍氧化錳再鍍金(Au/MnO_x/SWCNT)、先鍍金再鍍氧化錳(MnO_x/Au/SWCNT)以及共電鍍(Au-MnO_x/SWCNT)。圖 4-1 (a)為先鍍氧化錳再鍍金(Au/MnO_x/SWCNT)的 SEM 圖，可以看見表面有許多樹突結構，可能是 MnO_x所造成的基本結構，再於表面形成奈米金顆粒層，圖 4-1 圖 4-1 不同鍍層步驟之 Au+MnO_x/SWCNT 複合材料表面之 UHR FE-SEM 圖。圖 4-1 (b) 則是先鍍金再鍍氧化錳 (MnO_x/Au/SWCNT)，可以清楚看見碳管的外觀，表面的結構較混亂，有小顆粒，也有極小的樹突結構，可能是 MnO_x在奈米金粒子表面聚集所造成。圖 4-1 (c) 則是同時電鍍 Au 與 MnO_x的結果，可以看見表面結構較圖 4-1(b)為粗糙，有較多較大的顆粒，並且包覆 SWCNT 聚集。由以上推測 MnO_x的結構較粗大。

(a) Au/MnO_x/SWCNT(b) MnO_x/Au/SWCNT(c) Au-MnO_x/SWCNT圖 4-1 不同鍍層步驟之 Au+MnO_x/SWCNT 複合材料表面之 UHR FE-SEM 圖。

(a) Au/MnO_x/SWCNT，(b) MnO_x/Au/SWCNT，(c) Au-MnO_x/SWCNT (100,000×)。

4.1.2 製備程序選擇

圖 4-2 為利用經用不同修飾之 GCE 電極，以線性伏安法進行 As(III)之分析結果，偵測 As(III)的峰電流值則列於表 4-1。若單以 MnO_x 修飾 SWCNT/GCE，則無法測得 As(III)的訊號。若單以 Au 修飾 SWCNT/GCE，則可以看到有明顯的還原峰，峰電流值為 55.70 μA。因此推斷，As(III)必須要有 Au 在電極表面上才可發生還原反應。所以進一步比較



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

Au/MnO_x/SWCNT/GCE、MnO_x/Au/SWCNT/GCE，以及 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 時，可以發現，若 MnO_x 在電極最表面(MnO_x/Au/SWCNT/GCE)，則可能因為 MnO_x 遮蔽掉部份金，使得 As(III) 可與金反應的位置變少，因此在三者當中，其峰電流值最低，為 33.87 μA。當 Au 包覆在 MnO_x 外層時，可能由於 MnO_x 可以增加電極的擬電容，提升 A(III) 電化學反應，因此峰電流值較 Au/SWCNT/GCE 略高，為 60.89 μA。但 Au 與 MnO_x 同時電鍍於 SWCNT/GCE 的表面時，可以看到峰電流值明顯提升，為 152.1 μA，可能是由於 Au 與 MnO_x 粒子在共電鍍後的合金，造成協同效應，進而增強 As(III) 的反應電流。藉由不同修飾電極以 LSV 法分析 As(III) 的表現，因此選定以同時電鍍 Au 與 MnO_x 於 SWCNT/GCE 表面的方式製作電極。

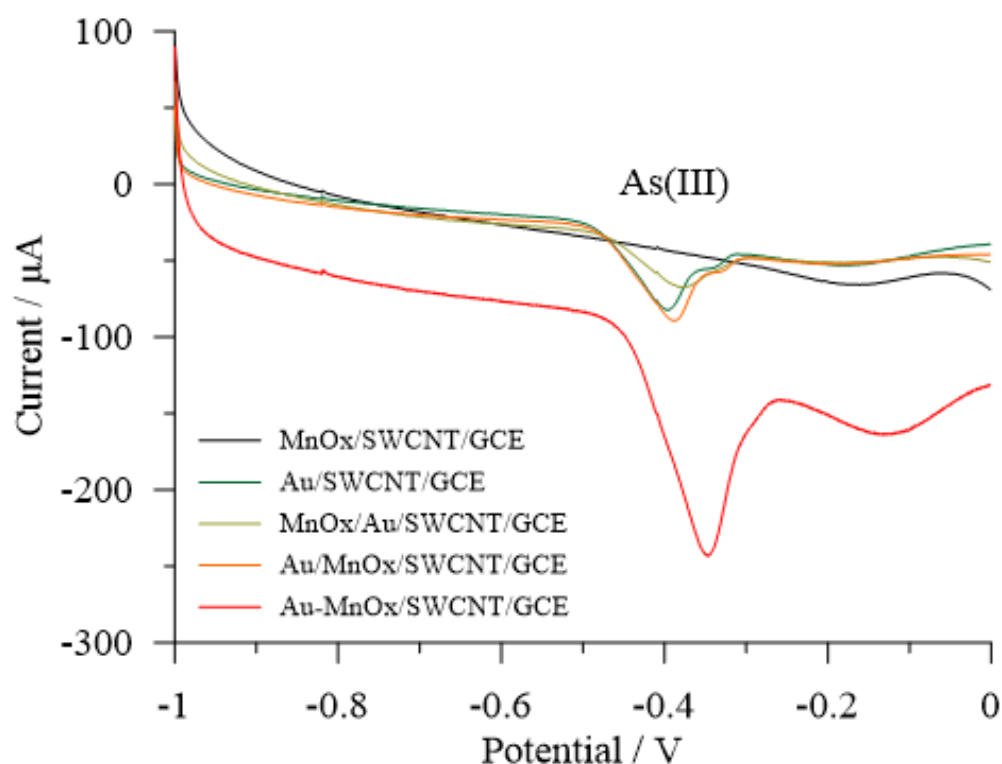


圖 4-2 不同修飾電極分析 As(III) 之 LSV 圖譜。0.1 M NaHCO₃-Na₂CO₃，5 ppm As(III)，掃速 0.1 V s⁻¹。



表 4-1 不同修飾電極以 LSV 分析 As(III)之峰電流值

Modified electrode (SWCNT/GCE)	Au	MnO _x	MnO _x /Au	Au/MnO _x	Au-MnO _x
Peak current of 5 ppm As(III) (μA)	55.70	—	33.87	60.89	152.10

— : no As(III) signals.

4.1.3 XRD analysis

圖 4-3 為 XRD 分析 Au-MnO_x/SWCNT 之結果。黑線為 SCNT 之 XRD 圖譜，可以看見奈米碳管的捲曲石墨結構在 26.4°(002)、42.9°(100)、44.2°(101)有其特徵峰值 (Agrawalla et al., 2014)。同樣的，Au-MnO_x/SWCNT 也在 26.4°(002) 有一峰值，至於 42.9°(100) 的峰值則相對渺小許多。Au-MnO_x/SWCNT 複合材料在 38.2°(111)、44.4°(200)、64.6°(220)、77.6°(311)、81.8°(222)具有峰值訊號，這代表了其具有金的立體結構(Yi et al., 2013)。

金奈米粒子的粒徑可以藉由 Scherrer's equation [4-2] (Yesil and Bayram, 2011) 估算。

$$D_p = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [4-2]$$

這裡，D_p 為金顆粒之粒徑，k 為 Scherrer 常數(一般為 0.9)，β 為半峰全寬 (full width at half maximum, FWHM)，經由計算，Au-MnO_x/SWCNT 複合材料中的金奈米顆粒約為 23.30 nm。不過在圖中並無發現 MnO_x 的繞射峰，這表示 Au-MnO_x/SWCNT 複合材料中的 MnO_x 可能為非晶型，研究指出電鍍產生 MnO_x 時，電流強度與電壓會影響具有晶型的 MnO_x 之生成 (Koza et al., 2014; Liu et al., 2016; Loukil and Feki, 2017)。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

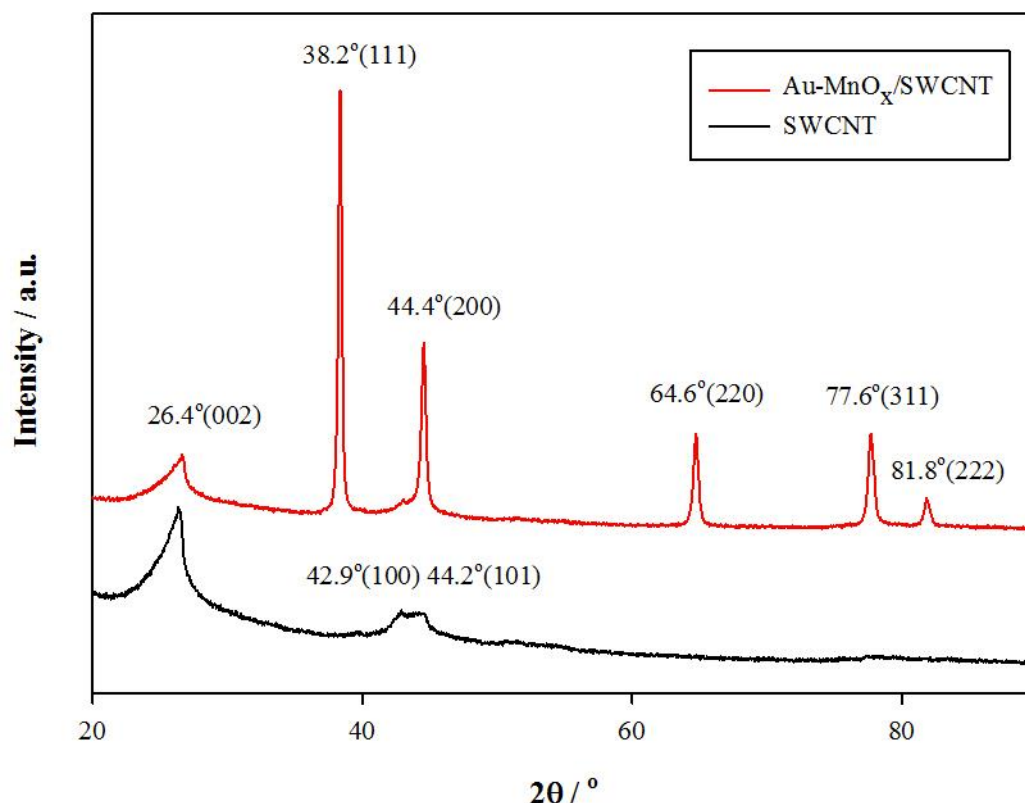


圖 4-3 SWCNT 與 Au-MnO_x/SWCNT 之 XRD 圖譜。

4.2 As(III)與 As(V)的伏安分析

4.2.1 As(III)的線性伏安分析

將 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 浸入含不同 As(III) 濃度的 0.1 M 碳酸鹽緩衝溶液中，並在三電極槽體中進行。接著通過線性掃描伏安法(LSV)進行伏安法分析，掃描範圍從 -1 V 至 0 V，掃描速率為 0.1 V s⁻¹。在每次進行掃描前，對電極進行預處理(preconditioning)。

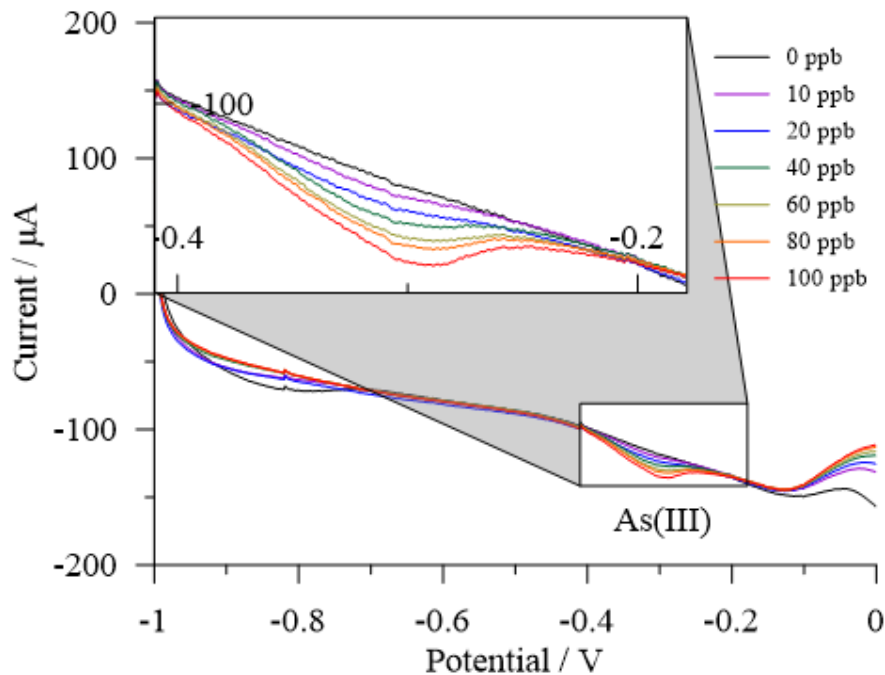
圖 4-4 (a)和(b)顯示 As(III)的峰電流值約在 -0.3 V 處出現，掃描的濃度範圍分別為 10-100 ppb and 100-500 ppb，隨著砷濃度的增加，峰電流值也跟著增加。圖 4-4(c)顯示利用 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 和 LSV，檢測含砷的 0.1 M 碳酸鹽溶液有良好的表現。在低濃度的 As(III)溶液中，檢量線方程式為 $I_p(\mu A) = 3.633 + 0.1387[As(III)]$ ($[As(III)]$, ppb), R^2 為 0.9964；在高濃度的 As(III)溶液中，檢量線方程式為 $I_p(\mu A) = 8.992 + 0.0845[As(III)]$ ($[As(III)]$, $\mu g L^{-1}$), R^2 為 0.9987。在低濃度和高濃度 As(III)溶液中，改質電極皆具有良好的檢測 As(III) 表現。本研究製備 Au-MnO_x / SWCNT / GCE 用於 LSV 檢測砷，最低偵測濃度



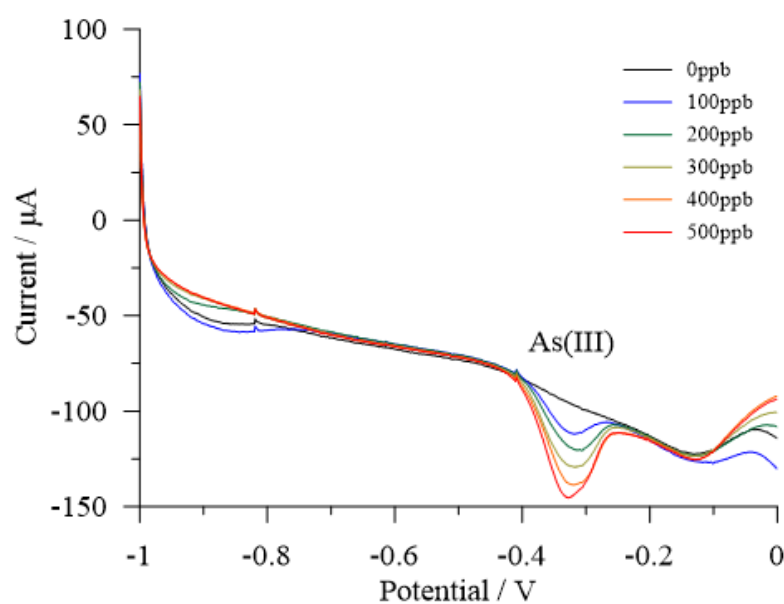
第四章 結果與討論

為 10 ppb，理論偵測極限(LOD)為 7.04 ppb(訊噪比, $S/N=3$)，線性動態範圍(LDR)為 10-100 ppb。所檢測到的 As(III) 濃度比放流水標準(0.5 ppm)和飲用水標準(10 ppb)還要低，這表示這種電極和偵測物在水質監測方面有良好的潛力。

(a)



(b)





運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

(c)

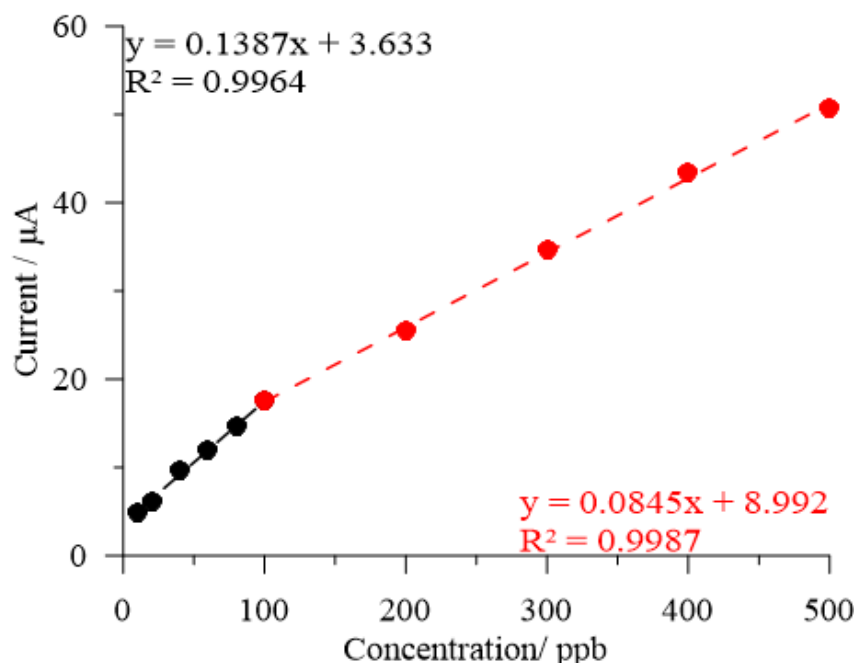


圖 4-4 伏安法分析 As(III)。 (a) LSV 圖-低濃度，(b) LSV 圖-高濃度，(c) 電流值與濃度之關係 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ，掃速 0.1 V s^{-1} 。

4.2.2 干擾分析

在真實水體和廢水中通常有其他重金屬的存在，本研究討論其他重金屬對 As(III) 的伏安法分析影響。透過使用 $\text{Au-MnO}_x\text{/SWCNT/GCE}$ 和 LSV 方法，以掃描速率 0.1 V s^{-1} 來分析 As(III) 與其他重金屬離子的干擾，如 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)，以及 Cd(II)。將砷的濃度固定在 100 ppb，其他重金屬濃度為砷濃度的五分之一至兩倍，且在每次實驗進行前會去除記憶效應。

分析中先對圖譜進行檢視，檢核(1)是否有其它氧化還原反應峰出現，(2) As 的反應峰是否偏移、遮蔽，或是消弱。接下來則對反應電流偏移進行統計，以下以 Cu(II) 的分析為例說明 LSV 圖譜的檢核過程。

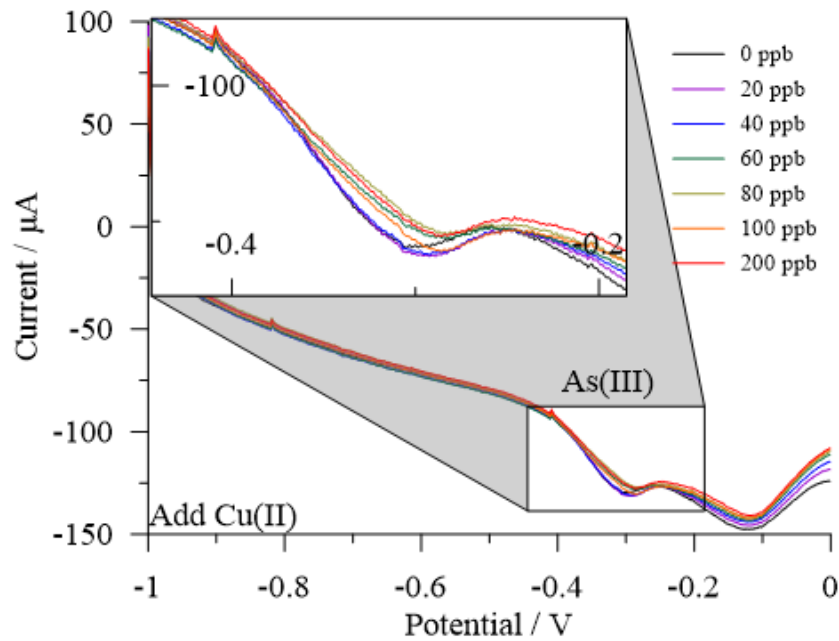
圖 4-5(a) 利用 LSV 掃描含 100 ppb As(III) 的電解液，且電解液中分別添加 20、40、60、80、100、200 ppb Cu(II)，圖中的箭頭表示實驗的掃描方向，該掃描從 -1 V 掃到 0 V。由圖 4-5(a) 可發現 As(III) 的峰電流值保持在 -0.3 V，代表



第四章 結果與討論

As(III)的峰電位不會受到 Cu(II)的影響，但添加 Cu(II)後，As(III)的峰電流略有變化，除此之外，可以發現沒有 Cu(II)的峰值。

(a)



(b)

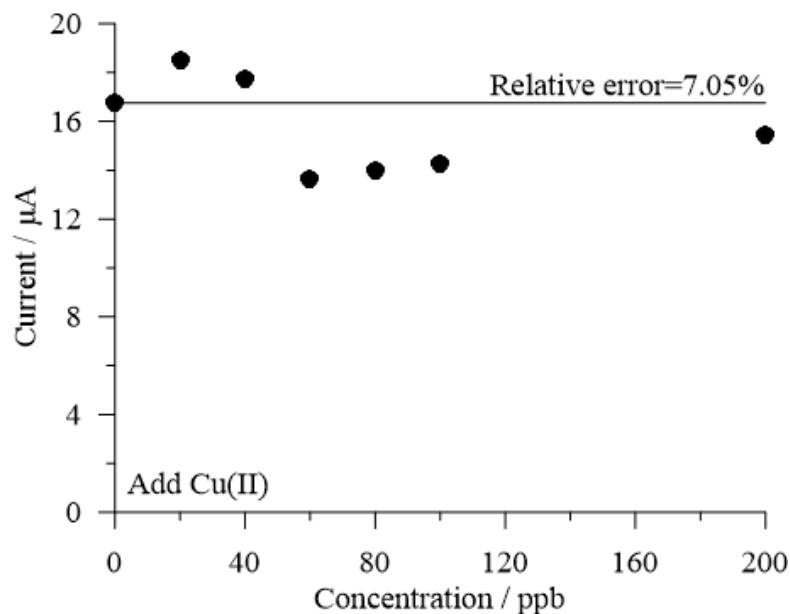


圖 4-5 不同 Cu 濃度對 As 分析之干擾試驗。(a) LSV, (b) 峰電流值變異。As(III) 100 ppb。



由圖 4-5(b)顯示 100 ppb As(III)和不同濃度 Cu(II)的峰電流變化，水平線表示沒有受到 Cu(II)干擾的 As(III)峰電流值，Cu(II)對 As(III)的峰電流值變化的相對誤差為 7.05%。文獻中表示，As(III)的峰電流值在伏安法中容易受到 Cu(II)的影響(Bu et al., 2015b; Chen and Huang, 2014; Liu et al., 2013)，原因是 As(III)和 Cu(II)的峰電位過於接近，甚至導致峰電流重疊，並且隨著 Cu(II)的存在，會使 As(III)的峰電流值減弱。

接下來以同樣的方式對 Pb(II)、Cr(VI)，以及 Cd(II)進行干擾分析，結果列於表 4-2。一般來說，Cu(II)對於 As(III)有相當的干擾，但本研究所開發的 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 電極，當 Cu(II)的濃度在 200 ppb 以下，對 As(III) 的干擾有限。Cr(VI)與 Cd(II)對於 As(III) 反應電流的影響更小於 5%，可忽略不計。唯 Pb(II)的干擾相當大，但對於台灣地區的地下水來說，Pb(II)的污染少見，因此在實際運用上受到含 Pb 水體的影響應有限。

表 4-2 不同金屬離子對於 As(III)之干擾分析

Interference	Interference concentration range (ppb)	As(III) concentration (ppb)	Relative error of As(III) peak current (%)
Cu(II)	20-200	100	7.05%
Pb(II)	20-200	100	37.35%
Cr(VI)	20-200	100	2.85%
Cd(II)	20-200	100	3.81%



4.2.3 As(V) 的方波析出伏安分析

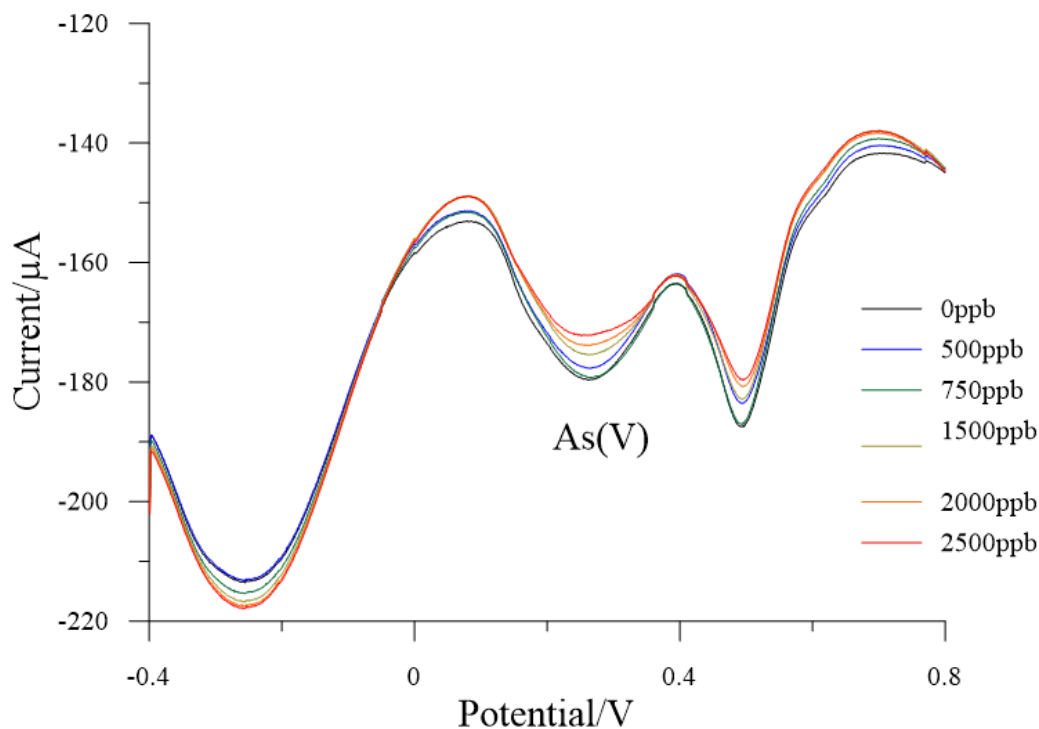
利用 LSV 法分析 As(V)，由於反應電位超出所使用電極的電位窗範圍，無法得到 As(V)的還原反應，因此需利用其它伏安法對 As(V)進行分析。在嘗試脈衝伏安法(derivative pulse voltammetry, DPV)與方波析出伏安法(square wave stripping voltammetry, SWSV)後，決定以 SWSV 進行分析。此外，本計畫所開發的 Au-MnO_x/SWCNT/GCE，可能因為最佳製備參數是以對 As(III)的 LSV 分析判定，初步測試後發現，用以分析 As(V)的能力不佳，因此改以本研究團隊前一代的 Au/SWCNT/GCE，略加改善製備參數，進行 As(V)的 SWSV 分析。

Au/SWCNT 修飾 GCE 電極在 0.1 M 碳酸中，利用 SWSV 檢測 As(V)之分析條件，選定方波頻率為 45 Hz，增量電位為 1 mV，掃描電位範圍為 -0.4 V 至 +0.8 V。在每次開始掃描前，對電極進行預處理(preconditioning)。圖 4-6 (a) 顯示 As(V)的峰電流值約在 -0.25 V 處出現，掃描的濃度範圍為 0 – 2500 ppb，隨著砷濃度的增加，峰電流值也跟著增加。圖 4-6(b)顯示利用 Au /SWCNT/GCE 和 SWSV，檢測含 As(V)的 0.1 M 碳酸鹽溶液有良好的表現。檢量線方程式為 $I_p(\mu A) = 4.1143 - 1.1457[As(V)]$ ($[As(V)]$, ppm)， R^2 為 0.9996。現階段最低偵測濃度為 0.25 ppm，理論偵測極限(LOD)為 0.06 ppm (訊噪比，S/N=3)，對 As(V)的偵測能力達地下水第二類監測標準。其他重金屬離子對於 As(V)的干擾，則直接以地下水水樣進行。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

(a)



(b)

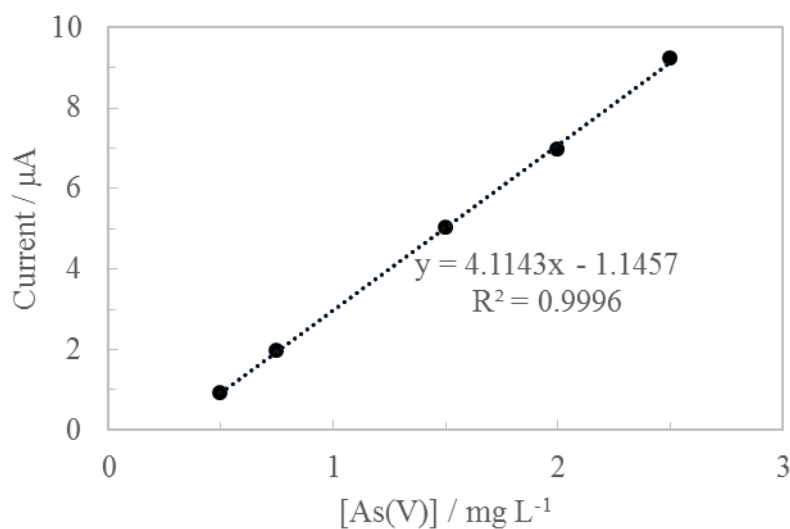


圖 4-6 Au/SWCNT/GCE 運用方波析出伏安法(SWSV)分析 As(V)之濃度與峰電流關係圖。(a) SWSV 圖，(b) 濃度與電流線性關係圖。(0.1 M carbonate buffer，方波頻率為 45 Hz，方波振幅為 25 mV)



4.3 地下水樣分析

真實水樣中多具地殼元素，即 Ca、Mg 離子，部份地區亦富含鐵離子，為確認地下水中常見離子對於所開發電極是否有干擾，因此採取中央大學校園中做為水源使用之地下水，進行五次真實水樣之分析。首先先了解地下水基本水質對電極表現是否有影響，以添加 As(III) 與 As(V) 標準品的方式進行量測。接下來模擬受其他重金屬污染之地下水，除添加 As(III)與 As(V)，還同樣以添加標準品的方式，分別加入台灣地區地下水污染常見的 Cu 與 Cd。同時，對於所採取水樣之水質，分別以 IC 與 AA 進行分析。對於地下水中常見離子可能之干擾，僅針對陽離子，這是因為常見的陰離子，如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 等，多存在在重金屬離子伏安分析時，必須添加之電解液中，且添加之濃度高達 0.1 M 甚至於 1 M 之多，遠高於地下水中陰離子濃度，因此水中陰離子的影響不考慮，但為了解水質，仍進行陰離子濃度分析。五次水樣基本分析結果如 表 4-3。

比對 106 年 11 月鄰近本校中華電信研究所地下水測站之水質，本研究分析之重金屬離子濃度多較高，這可能因為本研究所採集之水樣由地下抽取後，收集於一沉澱/蓄水池，取用時則由水龍頭流出，因此水中的鈣鎂離子可能已經沉澱，而水龍頭本身所含金屬材料可能在取水時有些微溶出所造成。由於本水樣分析目的乃在了解水樣中所含其他重金屬離子可能對本研究所開發電極對於 As(III)或 As(V)的分析的干擾，可能的溶出並不影響本工作項目之目的，反更提供干擾來源供試驗。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

表 4-3 本研究所採集地下水水質。(濃度為 ppm)

水樣編號	1	2	3	4	5	中華電信 研究所
溫度(°C)	25.8	25.9	24.7	25.5	25.2	26
pH	6.86	6.77	6.51	6.55	6.71	4.8
導電度 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	261	263	261	261	260	1140
Cl	25.97	26.21	26.69	27.45	27.77	201
NO ₃ ⁻ -N	3.53	3.63	3.61	3.69	3.71	0.59
SO ₄ ²⁻	4.23	4.42	4.43	4.60	4.60	180
Mg	1.65	1.60	1.63	1.49	1.64	21.4
Ca	1.50	1.46	1.48	1.36	1.51	23.2
Cu	0.033	0.034	0.033	0.03	0.038	0.1
Cr	0.034	0.031	0.038	0.036	0.037	0.002
Fe	0.047	0.043	0.02	0.002	0.121	0.022



每一次的水樣均先以循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)進行掃描，初步確認是否有新的氧化或還原反應，以釐清是否有明顯干擾之可能。五次水樣之 CV 結果如圖 4-7 所示，可以看見五次地下水樣之 CV 圖與空白水樣相同，並沒有多出新的氧化或還原反應峰，亦即地下水中離子並未造成明顯之干擾。另，雖然第三、第四，與第五批水樣之循環伏安圖並未與前幾筆水樣完全重疊，但因為計算電流與濃度關係的峰電流值需要扣除基線，而非伏安圖之絕對值；伏安圖的差異亦可能由於電極本身些微的差異造成，也因此單以 CV 圖未重疊並不可用以斷定水中基質會造成分析結果不同。

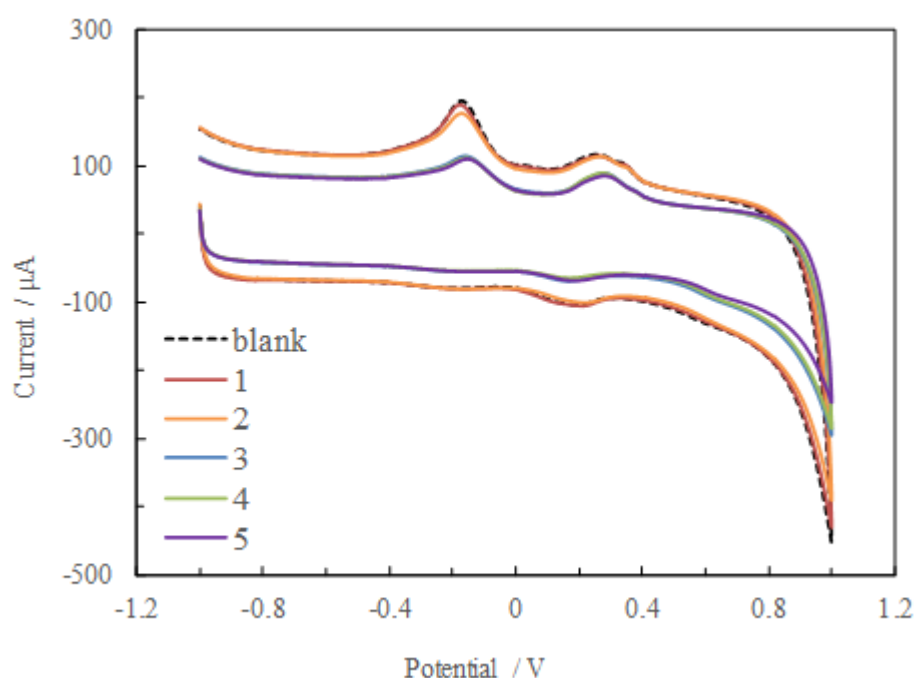


圖 4-7 五次地下水樣之 CV 圖

接下來以所製備之 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 與 Au/SWCNT/GCE 電極，分別對地下水樣分別添加不同濃度的 As(III)與 As(V)，進行分析。每一批水樣均以新的電極進行分析。空白水樣與五次地下水樣之峰電流值與濃度的關係如表 4-4 所示。由表可見，以 As(III)的分析來說，每一批水樣除了均有良好的線性關係， R^2 多達 0.95 以上。此外，關係式均相近，表示電極穩定度高，在同一



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

基質特性的水樣中可以得到穩定的結果。As(V)的分析由於運用 SWSV，需將待測物富集在電極表面後再電解出，過程中會將水中其他離子與待測物同時富集在電極表面，因此影響程度較高，加上現階段所使用的 Au/SWCNT/GCE 的選擇性較低，所以穩定度較 As(III)略低，但不同批水樣仍有良好的線性關係，且線性關係相近， R^2 值亦多有 0.95。同時，地下水與空白樣品的關係式亦接近，表示地下水中其他離子，包括重金屬離子，在如表 4-3 中的濃度下，對 As(III)與 As(V)的干擾有限。

表 4-4 五次地下水樣分析 As(III)與 As(V)對反應電流的關係

	As(III)	As(V)
空白	$y=0.0405x-0.2395$ $R^2 = 0.9737$	$y=4.1143x-1.1457$ $R^2 = 0.9996$
1	$y=0.032x-0.1234$ $R^2 = 0.9484$	$y=2.0668x-0.3362$ $R^2 = 0.8916$
2	$y=0.0394x-0.3665$ $R^2 = 0.9766$	$y=2.3528x-0.8185$ $R^2 = 0.9426$
3	$y=0.0412x-0.1884$ $R^2 = 0.9903$	$y=2.9745x-0.5040$ $R^2 = 0.9808$
4	$y=0.0329x+0.0509$ $R^2 = 0.9925$	$y=2.2775x-0.5116$ $R^2 = 0.9749$
5	$y=0.0473x+0.0497$ $R^2 = 0.9589$	$y=2.2838x-0.0735$ $R^2 = 0.9596$



第四章 結果與討論

為進一步模擬地下水若受其他重金屬污染時可能的干擾，另以添加標準品的方式，對所開發的電極進行 As 的分析，結果如表 4-5 所示。在模擬水樣中，即便 Cu 或 Cr(VI) 濃度達 As(III) 兩倍，干擾僅分別為 7% 與 2.85%，但在地下水的干擾試驗則因為添加的干擾離子濃度較高，出現相當大的誤差。本研究所開發的電極為希望能多次使用，因此未架接對 As(III) 具選擇性的分子，單純以反應電位做區隔，因此當干擾離子濃度較高時，與 As(III) 對電極表面的競爭行為，由於濃度優勢而造成明顯的影響，在文獻中亦顯少進行相對高濃度的干擾測試。另一方面，當干擾離子濃度較低時，電極的預處理可以有效移除前一次量測留在電極表面的干擾離子；但當干擾濃度增加時，所使用的預處理方式並無法有效去除前一次量測的干擾，使得在較高干擾濃度的誤差增加。

在 As(V) 的部份，則因為使用到 SWSV 方法，在分析時需要先將待測物富集於電極表面再自電極表面電解，干擾離子同時被富集，導致反應訊號嚴重被遮蔽，以 Cu 來說，即便 Cu 濃度降低至 50 ppb，仍導致 As(V) 的偵測電流大幅降低。這個問題為析出伏安法的嚴重限制，市面上現有商品亦有同樣的問題，即在水樣重金屬污染較複雜(不止單一重金屬離子)且濃度略高時，或是對水質狀況不清楚，無法得知需要何種前處理時，完全無法得到待測物的電流訊號。

表 4-5 地下水樣中的 Cu 與 Cr(VI) 對於 As 分析之干擾

		As (III)		As(V)	
		50 ppb	100 ppb	500 ppb	1000 ppb
Cu	50 ppb			-81%	-71.8%
	100 ppb	-17.2%	-19.3%	N.D	N.D.
	500 ppb	-4.9 %	-25.2%	N.D	N.D.
Cr(VI)	100 ppb	-15%	95%	101%	25%
	500 ppb	11.3%	127%	774%	815%



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

4.4 電極表現與成本分析

4.4.1 電極記憶效應

待測重金屬可能因為吸附或氧化還原反應殘留在電極表面，造成下一次進行量測時，所得電流強度高於實際應有之強度，即所謂記憶效應。本研究對所開發之電極如何去除記憶效應進行測試，結果圖 4-8 所示。首先先對空白溶液，即只有電解液的溶液進行掃描，再對 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 的 As(III) 進行分析，若未經過清洗變對空白溶液進行掃描，則發生記憶效應。若將電極靜置於空白溶液中且不進行掃描。數分鐘後再對空白溶液進行分析，則可以發現電極的記憶效應被消除。這也表示本研究所開發之電極，可以重複使用。

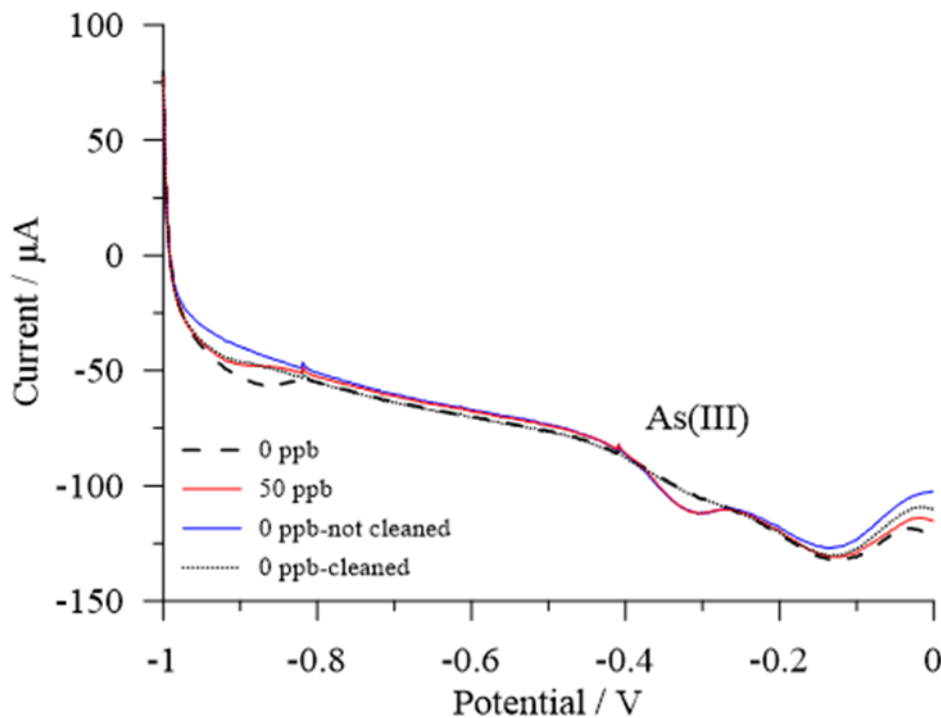


圖 4-8 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 電極之記憶效應測試



4.4.2 電極穩定性

透過使用 $\text{Au-MnO}_x/\text{SWCNT}/\text{GCE}$ ，對含 100 ppb As(III) 的 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 進行 LSV，掃瞄範圍為 -1 到 0 V，掃描速率為 0.1 V s^{-1} 。如圖 4-9 顯示，連續 5 次測量 100 ppb As(III) 後，修飾電極的峰電流實際上未發生變化，相對標準偏差為 1.51%，這說明此修飾電極對 As(III) 的偵測具有良好的穩定性。此外由地下水水樣分析結果，可以看見本研究所開發 $\text{Au}/\text{SWCNT}/\text{GCE}$ 電極，當水質條件佳時，不同水樣的析出電流與 As(V) 的濃度關係相近，亦表示電極表現穩定。

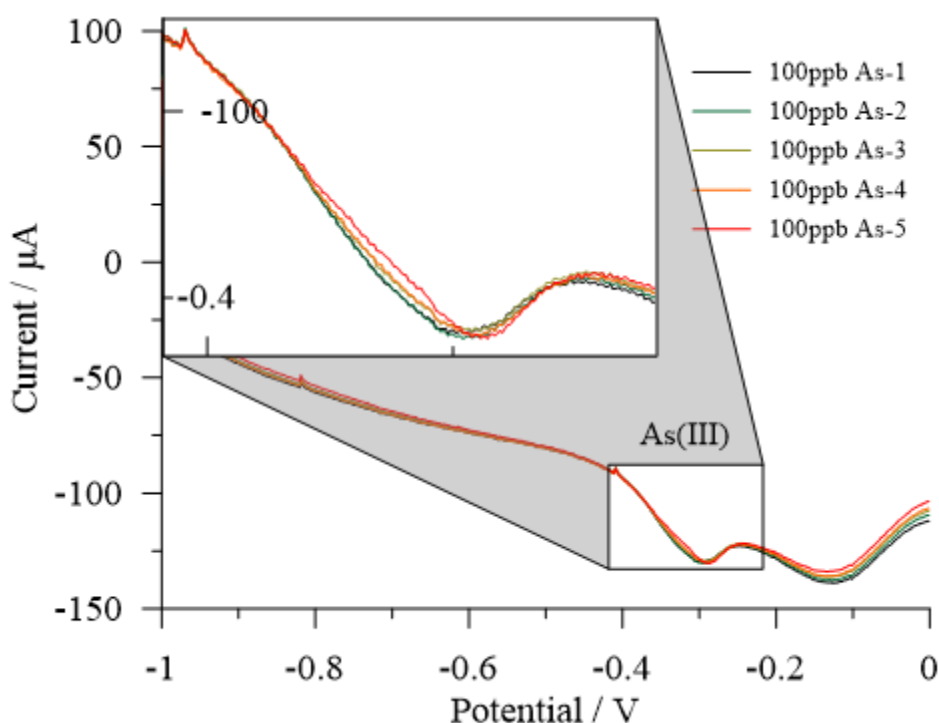


圖 4-9 電極穩定性分析。0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ，100 ppb As(III) ，掃速 0.1 V s^{-1} 。

4.4.3 成本分析

本研究所開發電極，目的在進行地下水中砷的快速分析，了解地下水是否遭到 As 的污染，並且減少化學藥劑使用，且無需使用昂貴的儀器。在確定本研究所開發電極可以穩定的測定水中 As 濃度後，依據最適製備條件估算電極製作成本。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

本研究以 GCE 為基材，利用 Nafion 將單壁奈米碳管固著於 GCE 表面，再以 HauCl_4 與 KMnO_4 在單壁奈米碳管表面鍍上金錳化合物。其中 GCE 為相當穩定且不易耗損之材料，可以不斷除去表面修飾材料後再使用，在此為估算方便，先保守估計可以重製修飾電極 200 次（非分析水樣次數，實際重製電極次數可更高）。

確認本研究所開發的電極可以消除記憶效應後，電極可以重複使用。唯現階段所開發之電極，可能因為 Au 或是 MnO_x 參與反應，使用後僅可保存二日，期間可以進行約 15 ~ 20 次量測。所以若每隻電極製備後僅使用一次，則電極成本為 250 元（未計入配置原料之純水、電解液等；若電極製備後使用 10 次之多，則每次分析之電極成本僅需 70 元）。

4.5 總結

本研究所開發的電極，對 As(III) 可分析至 10 ppb，低於地下水的監測標準，對 As(V) 的分析極限為 250 ppb，則達到地下水第二類監測標準。以模擬水樣進行常見的 Cu、Cr、Cd，以及 Pb 的干擾，除了 Pb 外，其他干擾有限，多小於 5%，且可以重複使用。進一步以未受污染之地下水進行電極表現實測，電極本身同樣相當穩定，不同隻電極在不同批水樣的表現性相近。但當添加較高濃度的干擾重金屬離子時，誤差較大，尤其是 As(V)。市面上現有商品亦有同樣的問題，即在水樣重金屬污染較複雜（不止單一重金屬離子）且濃度較高時，或是對水質狀況不清楚，無法得知需要何種前處理時，完全無法得到待測離子訊號。

雖然 As(V) 嚴重受到干擾，但由於地下水中的 As 以 As(III) 為主，而且運用的分析方法與市售儀器不同，無需先行富集於電極上，因此對於重金屬污染較複雜的水體，不至於發生訊號完全被遮蔽的情形，也因此本研究所開發電極對 As(III) 的分析濃度與干擾程度，仍應可以快速篩測地下水是否受 As 污染，且電極成本低廉，具有開發之潛力。



第 5 章 結論與建議

5.1 結論

本研究完成 Au/SWCNT/GCE 與 Au+MnO_x/SWCNT/GCE 之製備。針對 As(III)的分析，由電極表面結構分析以及電極表現性確定製備方法(即 Au 與 MnO_x 之電鍍順序，以同時電鍍 Au 與 MnO_x 所製備之 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 之表現性最佳。利用所製備之電極對 As(III)進行線性伏安法之分析，所能測得之最低濃度為 10 ppb，LOD 為 7.04 ppb，低於地下水監測標準。以 Au/SWCNT/GCE 對 As(V)進行分析，現階段最低濃度為 250 ppb，LOD 為 0.06 ppm，達地下水第二類監測標準。

對 Cu、Cd、Cr(VI)進行干擾測試，結果顯示，Cu 對於 As(III)的峰電流干擾在 7%左右，Cd 與 Cr 的干擾更是小於 5%，顯示此電極不易受到這三種重金屬之干擾。本研究所開發電極對地下水水樣進行實測後發現，在就本研究所採集水樣的離子濃度範圍，水中常見離子對不論是 As(III)或 As(V)的分析表現沒有影響。進一步添加 Cu 與 Cr(VI) 至管制或監測標準，模擬受污染水體的狀況，則隨著干擾的重金屬離子濃度升高，干擾也隨之增加，這個現象與許多文獻類似。

現階段電極在分析 As 之後，可以經由預處理或是清洗去除記憶效應，穩定測定約 15~20 次，由使用次數、奈米碳管用量，以及電鍍液等估算，電極若僅使用一次，單次電極材料成本約為 250 元，若重複使用 10 次，每次分析的電極成本僅 70 元。因此本計畫所開發之電極，可以快速分析，價格便宜，且分析方法無須過多前處理，也不會產生大量廢液。

綜合以上，現階段所開發電極，對 As(III)的分析能力已低於地下水第一類監測標準，對於 As(V)的分析，雖然僅達第二類地下水監測標準，但可能由於在改良 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 的製備條件時，是以 As(III)的分析能力做評估所致。本研究團隊過去已開發利用 Au/SWCNT/GCE 分析 As(III)，因此這個結果顯示已可成功利用單一 Au/SWCNT/GCE，快速篩測分析 As(III)與 As(V)。本計畫中進一步改良的 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 更能有效的降低 As(III) 的分析極限。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

5.2 建議

以未受污染之地下水進行電極表現實測，電極本身同樣相當穩定，不同支電極在不同批水樣的表現性相近。但當添加較高濃度的干擾重金屬離子時，誤差較大，尤其是 As(V)。在 As(III) 的分析方面，這是由於本研究所開發的電極為希望能多次使用，因此未架接對 As(III) 具選擇性的分子，單純以反應電位做區隔，因此當干擾離子濃度較高時，與 As(III) 對電極表面的競爭行為，由於濃度優勢而造成明顯的影響，在文獻中亦顯少進行相對高濃度的干擾測試。對 As(V) 分析方面，則主要是因為富集的程序所造成。針對本研究的成果，對於後續研究或是現階段電極應用提出以下建議：

- 現階段已成功運用 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 分析地下水中主要的 As(III)，但若要運用在含其他重金屬污染之地下水體，可能仍有相當程度干擾。若以快篩角度，而非連續監測，可以利用現階段改質 GCE 成果，改以修飾拋棄式的電極，並增加電極對 As(III) 的選擇性。
- 在 As(V) 的部份，現階段因為使用的電極為分析能力較差的 Au/SWCNT/GCE 電極，最低偵測濃度遠高於第一類地下水監測標準，建議後續持續改良 Au/SWCNT/GCE 電極以提升對 As(V) 的分析能力。
- 將所製備電極嘗試結合現有市售的重金屬伏安分析現場分析設備，對真實水體進行量測並與市售儀器進行比較。
- 對於連續監測之電極，需要提升長效性以及電極記憶效應(尤其是其他干擾)去除能力。



第五章 結論與建議

執行進度(甘特圖)

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備註
工作項目												
文獻與技術資料調查												
電極製備												
製備條件選擇												
掃描方法選擇												
掃描條件確認												
模擬水樣分析												
靈敏度與分析極限												
干擾試驗												
地下水水樣分析												
基本水質測定												
As 標準品添加試驗												
長效與成本分析												
期中報告												
期末報告初稿												
期末報告定稿												
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	15%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	95%	100%	



參考文獻

Adams, L.K., Lyon, D.Y., and Alvarez, P.J.J., “Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO water suspensions,” *Water Research*, 40, 3527-3532, (2006).

Ai, S., Li, J., Yang, Y., Gao, M., Pan, Z., and Jin, L., “Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ system,” *Analytica Chimica Acta*, 509, 237-241, (2004).

Ahammad, A.J.S., Lee, J.-J., Rahman, M.A., “Electrochemical sensors based on carbon nanotubes,” *Sensors*, 9, 2289-2319, (2009).

Akhavan, O., Abdollahad, M., Abdi, Y., and Mohajezadeh, S., “Synthesis of titania/carbon nanotube heterojunction arrays for photoinactivation of *E. coli* in visible light irradiation,” *Carbon*, 3280-3287, (2009).

Arduini F., Calvo J. Q., Amine A., Palleschi G., and Moscone D., “Bismuth-modified electrodes for lead detection,” *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 11, (2010).

Ashkenani, H. and Taher, M. A., “Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 80-87, (2012).

Bagheri, H., Afkhami, A., Khoshshafar, H., Rezaei, M., Sabounchei, S. J. and Sarlakifar, M., “Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode,” *Analytica Chimica Acta*, 870, 56-66, (2015).

Balasubramanian, K., and Burghard, M., “Electrochemically functionalized carbon nanotubes for device applications,” *Journal of Materials Chemistry*, 18, 3071–3083, (2008).

Bard, A. J. and Faulkner, L. R., “Electrochemical methods fundamental and application,” John Wiley & Sons Canada 2nd ed, (2001).

Bento, F. R., Grassi, M. T., Sales, A., and Mascaro, L. H., “Determination of Cu and As by stripping voltammetry in utility poles treated with chromated copper arsenate (Cca),” *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1523 – 1533, (2008).

Bonard, J. M., Stora, T., Salvétat, J. P., Maier, F., Stockli, T., Duschl, C., Forro, L., Deheer, W. A., and Chatelain, A., “Purification and size-selection of carbon nanotubes,” *Advanced Materials*, 9, 827-831, (1997).

Britto, P. J. ., Santhanam, K. S. V., and Ajayan, P. M., “Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine,” *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 41, 121-125,



(1996).

Brown, A. P., and Anson, F. C., "Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface", *Analytical Chemistry*, 49(11), 1589–1595 (1997)

Buica, G. O., C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman & E. M. Ungureanu, "Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly(EDTA-like) Film Modified Electrode," *Electroanalysis*, 21(1), 77-86, (2009).

Caridade C. G., Pauliukaite R., and Brett C.M. A., "Influence of Nafion Coatings and Surfactant on the Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes," *Electroanalysis* 18, 9, 854-861, (2006).

Cerovac, S., Guzsány V., Kónya, Z., Ashrafi A. M., Švancara, I., Rončević, S., Kukovecz, Á., Dalmacija, B., and Vytrás, K., "Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxochloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode.," *Talanta*, 134, 640–649, (2015).

Chang, C., and Liu, Y., "Electrical Conductivity Enhancement of Polymer/Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Composites by Thermally-Induced Defunctionalization of MWCNT," *Applied Materials & Interfaces*, 3, 2204-2208, (2011).

Chen, H., Zhang, J., Chen, Q., and Li, D., et al., "Assessment of a COD analytical method based on the photoelectrocatalysis of TiO₂ nanotube array sensor," *Analytical Methods*, 4, 1790-1796, (2012).

Chen, J., Zheng, X., Miao, F., Zhang, J., Cui, X., and Zheng, W., "Engineering graphene/carbon nanotube hybrid for direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor," *Journal of Applied Electrochemistry*, 42, 875-881, (2012).

Chin, C.-J. M., Shih, M.-W., and Tsai, H.-J., "Adsorption of nonpolar benzene derivatives on single-walled carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, 256, 6035–6039, (2010).

Chin, C.-J. M., Shih, L.-C., Tsai, H.-J., and Liu, T.-K., "Adsorption of O- and P-Xylene from Water by SWCNT," *Carbon*, 45 (5), 1254–1260, (2007).

Day, T. M., Unwin, P. R., Wilson, N. R., and Macpherson, J. V., "Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10639-10647 (2005)

Deo, R. P., and Wang, J., "Electrochemical detection of carbohydrates at carbon-nanotube modified glassy-carbon electrodes," *Electrochemistry Communications*, 6, 284–287, (2004).

Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., Hiura, H., and Tanigaki, K., "purification of



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

nanotubes,” *Nature*, 367, 519-519, (1994).

Eder, D. and Windle, A. H., “Carbon-inorganic hybrid materials: The carbon-nanotube/ TiO₂ interface,” *Advanced Materials*, 20, 1787–1793, (2008).

Ensafi, A.A., Khoddami, E., Rezaei, B., and Karimi-Maleh, H., “p-Aminophenol –multiwall carbon nanotubes–TiO₂ electrode as a sensor for simultaneous determination of penicillamine and uric acid,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, 42–49, (2010).

Fakhari, A.R., Rafiee, B., Ahmar, H., and Bagheri, A., “Electrocatalytic determination of oxalic acid by TiO₂ nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes modified electrode,” *Analytical Methods*, 4, 3314–3319, (2012).

Fu, X-C., Wu, J., Nie, L., Xie, C-G., Liu, J-H., and Huang, X-J., “Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water,” *Analytica Chimica Acta*, 720, 29-37, (2012).

Gao, B., Chen, G. Z., and Puma, G. L., “Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNT/ TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 503–509, (2009).

Ghadimi, H., Tehrani, R.M.A., Ali, A. S. M., Mohamed, N., and Ghani, S.A., “Sensitive voltammetric determination of paracetamol by poly(4-vinylpyridine)/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode,” *Analytica Chimica Acta*, 765, 70-76, (2013).

Giacomino, A., Abollino. O., Malandrino, M., and Mentasti, E., “Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode,” *Talanta*, 75, 266-273, (2008).

Gu T. A., Bu L. J., Huang Z., Liu Y., Tang Z. Y., Liu Y., Huang S. Y., Xie Q. J., Yao S. Z., Tu X. M., Luo X. B., and Luo S. L., “Dual-signal anodic stripping voltammetric determination of trace arsenic(III) at a glassy carbon electrode modified with internal-electrolysis deposited gold nanoparticles,” *Electrochemistry Communications*, 33, 43–46, (2013).

Guo, D. J., and Li, H. L., "Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surfaces", *Electrochemistry Communications*, 6(10), 999-1003 (2004a).

Guo, D. J., and Li, H. L., "High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573(1), 197-202 (2004b).



參考文獻

Guo, D. J., and Li, H. L., "High dispersion and electrocatalytic properties of palladium nanoparticles on single-walled carbon nanotubes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 274-9 (2005).

Guo, Y., Guo, S., and Fang, S. D., "Gold nanoparticle/carbon nanotube hybrids as an enhanced material for sensitive amperometric determination of tryptophan," *Electrochimica Acta*, 55, 3927-3931, (2010).

Guo, X., Lee, W. H., Alvarez, N., Shanov, V. N. Heineman, W. R., "Detection of trace zinc by an electrochemical microsensor based on carbon nanotube threads, " *Electroanalysis* 25, 1599-1604, (2013).

Harpovic. , S., Lui, Y.L., Male, K.B., and Luong, J.H.T., "Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes," *Analytical Chemistry*, 76, 1083-1088, (2004).

Heras, A., Colina, A., López-Palacios, J., Ayala, P., Sainio, J., Ruiz, and V., Kauppinen, E. I., "Electrochemical purification of carbon nanotube electrodes," *Electrochemistry Communications*, 11, 1535–1538, (2009).

Holloway, A.F., Wildgoose, G.G., Compton, R.G., Shao, L., and Green, M.L.H., "The influence of edge-plane defects and oxygen-containing surface groups on the voltammetry of acid-treated, annealed and super-annealed multiwalled carbon nanotubes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, 1337–1348, (2008).

http://www.a-a-inc.com/documents/AA_AN016_Measuring-Metal-Ions.pdf.

<http://www.metrohmusa.com/Products/Process-Analyzer/Online-Process-Analyzers/Voltammeter.html>.

Huang, J. F., and Chen, H. H., "Gold-nanoparticle-embedded nafion composite modified on glassy carbon electrode for highly selective detection of arsenic(III)," *Talanta*, 116, 852-9, (2013).

Huang, W., Yang, C., and Zhang, S., "Simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol based on the multi-wall carbon nanotubes Nafion-modified electrode," *Analytical in Bioanalytical Chemistry*, 375, 703–707, (2003).

Hung, D. Q., Nekrassova, O., and Compton, R. G., "Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review", *Talanta*, 64(2), 269-77, (2004).

Hwang, G. H., Han, W. K., Park, J. S., and Kang, S. G., "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode," *Talanta*, 76, 301-308, (2008).

Jiajie, L., and Nagaosa, Y., "Cathodic stripping voltammetric determination of As(III) with in situ plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave," *Analytica Chimica Acta*, 593(1), 1-6, (2007).



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

Jiang, G., Zheng, X., Wang, Y., Li, T., Jiang, X.S.G., Zheng, X., Wang, Y., Li, T., and Sun, X., "Photo-degradation of methylene blue by multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites, *Powder Technology*, 207, 465–469, (2011).

Jung, K.H., Hong, J.S., Vittal, R., and Kim, K.J., "Enhanced photocurrent of dye-sensitized solar cells by modification of TiO₂ with carbon nanotubes," *Chemistry Letters*, 8, 864–865, (2002).

Kachoosangi, R. T. and Compton, R. G., "Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 555-562, (2013).

Kedem, S., Schmidt, J., Paz, Y., and Cohen, Y., "Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles," *Langmuir*, 21, 5600–5604, (2005).

Khairy, M., Kampouris, D. K., Kadara, R. O., and Banks, C. E., "Gold nanoparticle modified screen printed electrodes for the trace sensing of arsenic(III) in the presence of copper(II)", *Electroanalysis*, 22(21), 2496-2501, (2010).

Khan A. A. A., and Abdullah M. A., "Bismuth-modified Hydroxyapatite Carbon Electrode for Simultaneous in-situ Cadmium and Lead Analysis," *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 195-203, (2013).

Kim Y.S., Yang S. J., Lim H. J., Kim T., and Park C. R., "A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect," *Carbon*, 50, 3315–3323, (2012).

Krishna, V., Sumprueg, S., Lee, S.-H., Zhao, J., Sigmund, W., Koopman, B., and Moudgil, B.M. "Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes", *Process Safety and Environmental Protection*, 83, 393–397, (2005).

Kruusenberg, I., Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Kozlova, J., Matisen, L., Sammelselg, V., Solla-Gullo'n, J., and Feliu, J.M., "Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution," *Carbon*, 49, 4031-4039, (2011).

Lee S., Bong S., Ha J., Kwak M., Park S. K., and Piao Y., "Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafioncomposite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals," *Sensors and Actuators B*, 215, 62-69, (2015).

Lee, S.-W., and Sigmund, W. M., "Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes," *Chemical Communication*, 6, 780–781, (2003).

Li, D. Li, J., Jia, X., and Wang, E., "Gold nanoparticles decorated carbon fiber mat as a novel sensing platform for sensitive detection of Hg(II)," *Electrochemistry*



Communications, 42, 30-33, (2014).

Li, J., Li, L., Zheng, L., Xian, Y., and Jin, L., “Determinatino of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano- TiO_2 film on quartz,” *Talanta*, 68, 765–770, (2006).

Li, L., Zhang, S., Li, G. and Zhao, H., “Determination of chemical oxygen demand of nitrogenous organic compounds in wastewater using synergetic photoelectrocatalytic oxidation effect at TiO_2 nanostructured electrode,” *Analytica chimica acta*, 754, 47-53, (2012).

Lu, J. A., Mullen, J. R., Brill, S. Kleff , J., S., Romeo , A. M., and Sternglanz, R., “purifying single-walled nanotubes,” *Nature*, 383, 679, (1996).

Luo, H., Shi, Z., Li, N., Gu, Z., and Zhuang, Q., “Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-Wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode,” *Analytical Chemistry*, 73(5), 915–920, (2001).

Luo, L. Q., Zou, X. L., Ding, Y. P., and Wu, Q. S., “Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode,” *Sensors and Actuators B*, 135, 61–65, (2008).

Luo, L., Wang, X., Ding, Y., Li, Q., Jia J., and Deng, D., “Voltammetric determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} with montmorillonite-bismuth-carbon electrodes”, *Applied Clay Science*, 50, 154–157, (2010).

Male, K. B., Hrapovic, S., Liu, Y. L., Wang, D.S., and Luong, J.H.T., “Electrochemical detection of carbohydeates using copper nanoparticles and carbon nanotubes,” *Analytica Chimica Acta*, 516, 35-41, (2004).

Matsché, N. and Stumwöhrer, K., “UV absorption as control-parameter for biological treatment plants,” *Water Science and Technology*, 33(12), 211–218, (1996).

Moraes, F. C., Cabral, M. F., Mascaro, L. H., and Machado, S. A. S., “The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development,” *Surface Science*, 605, 435–440, (2011).

Munoz, E., and Palmero, S., “Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: a review,” *Talanta*, 65(3), 613-20, (2005).

Musameh, M., Wang, J., Merkoci, A., and Lin, Y., “Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes,” *Electrochemistry Communications*, 4, 743-746, (2002).

Oh, W.-C., Jung, A.-R., and Ko, W.-B. “Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/ TiO_2 composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity,” *Materials Science and*



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

Engineering C, 29, 1338–1347, (2009).

Orozco, J., Fernández-Sánchez, C., Mendoza, E., Baeza, M., Céspedes, F. and Jiménez-Jorquera, C., “Composite planar electrode for sensing electrochemical oxygen demand,” *Analytica Chimica Acta*, 607, 176-182, (2008).

Ouyang, R., Zhang, W., Zhou, S., Xue, Z. L., Xu, L., Gu, Y., and Miao, Y., “Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI),” *Electrochimica Acta*, 113, 686-693, (2013).

Pan, B. and Xing, B., “Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes,” *Environmental Science and Technology*, 42, 9005-9013, (2008).

Pan, Y., Cheng, H., Li, L., Chan, S., Zhao, J., and Yang, K., “Annealing Induced Electrical Conductivity Jump of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites and Influence of Molecular Weight of Polypropylene,” *Polymer Physics*, 48, 2238-2247, (2010).

Piech, R., Bas, B., Niewiara, E., and Kubiak, W. W., “Determination of trace arsenic on hanging copper amalgam drop electrode,” *Talanta*, 72(2), 762-7, (2007).

Qu, X., Tian, M., Chen, S., Liao, B., and Chen, A., “Determination of Chemical Oxygen Demand Based on Novel Photoelectro-bifunctional Electrodes,” *Electroanalysis*, 23, 1267-1275, (2011).

Rieger, L., Langergraber, G., Thomann, M., Fleischmann, N., and Siegrist, H., “Spectral in-situ Analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the Effluent of a WWTP,” *Water Science and Technology*, 50, 143–152, (2004).

Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M. and Akasaka, T., “Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid,” *Carbon*, 43, 3124-3131, (2005).

Salinas-Torres, D., Huertab, F., Montilla, F., and Morallona, E., “Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes,” *Electrochimica Acta*, 56, 2464–2470, (2011).

Silva, C. R., Conceicao, C. D. C., Bonifacio, V. G., Filho, O. F., and Teixeira, M. F. S., “Determination of the Chemical Oxygen Demand (COD) using a Copper Electrode: a Clean Alternative Method,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 665–669, (2009).

Silva, F. A. S., Silva, M. G. A., Lima, P. R., Meneghetti, M. R., Kubota, L. T., and Goulart, M. O. F., “A very low potential electrochemical detection of L-cysteine based on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes/gold nanorods,” *Biosensors and Bioelectronics*, 50, 202-209, (2013).

Song, Y., and Swain, G. M., “Total inorganic arsenic detection in real water



參考文獻

samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode,” *Analytica Chimica Acta*, 593(1), 7-12, (2007).

Sun, D., X. Xie, Y. Cai, H. Zhang & K. Wu, “Voltammetric determination of Cd^{2+} based on the bifunctionality of single-walled carbon nanotubes-Nafion film,” *Anal Chim Acta*, 581(1), 27-31, (2007).

Tao Y., Gu X., Pan Y., Deng L., Wei Y., Kong Y., and Li W. “Overoxidation of Conducting Polymers Combined with In Situ Plated Bismuth Film: An Approach for Simultaneous Detection of Cadmium and Lead Ions,” *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (4), H194-H199, (2015).

Teixeira M. C., Tavares E. de F. L., Saczk A. A., Okumura L. L., Cardoso M. das G. C., Magriotis Z. M., and Oliveira M. F. de, “Cathodic stripping voltammetric determination of arsenic in sugarcane brandy at a modified carbon nanotube paste electrode,” *Food Chemistry*, 154, 38-43, (2014).

Tian, L., Ye, L., Deng, K., Zan, L., “ TiO_2 /carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity,” *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1465–1471, (2011).

Turyan, I., Atiya, M., and Mandler, D., “Comparing Different Approaches for Assembling Selective Electrodes for Heavy Metals,” *Electroanalysis*, 13, 653-659, (2001).

Vairavapandian, D., Vichchulada, P., and Lay, M.D., “Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing,” *Analytica chimica acta*, 626, 119–129, (2008).

Vashist, S. K., Zheng, D., Al-Rubeaan, K., Luong, J.H.T., and Sheu, F.-S., “Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications,” *Biotechnology Advances*, 29, 169–188, (2011).

Wan, H., Sun, Q. Y., Li, H. B., Sun, F., Hu, N. and Wang, P., “Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination of lead and copper,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 336-342, (2015).

Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B. and Farias, P. A. M., “Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry,” *Analytical Chemistry*, 72, 3218-3222, (2000).

Wang, J., Li, M., Shi, Z., Li, N., and Gu, Z., “Electrocatalytic oxidation of norepinephrine at a glassy carbon electrode modified with single wall carbon nanotubes,” *Electroanalysis*, 14(3), 225-230, (2002a).

Wang, J., Li, M., Shi, Z., Li, N., and Gu, Z., “Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

nanotubes,” *Analytical Chemistry*, 74(9), 1993–1997, (2002b).

Wang, J. J., Yin, G. P., Zhang, J., Wang, Z. B., and Gao, Y. Z., “High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell,” *Electrochimica Acta*, 52, 7042-7050, (2007).

Wang, S., Jiang, S. P., and Wang, X., “Polyelectrolyte functionalized carbon nanotubes as a support for noble metal electrocatalysts and their activity for methanol oxidation,” *Nanotechnology*, 19, 265601-265606, (2008).

Wang, S. and Zhou, S., “Photodegradation of methyl orange by photocatalyst of CNT/P-TiO₂ under UV and visible-light irradiation,” *Journal of Hazardous Materials*, 185, 77–85, (2011).

Wang, J., Wu, C., Wu, K., Cheng, Q., and Zhou, Y., “Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film,” *Analytica Chimica Acta*, 736, 55–61, (2012b).

Wang, D., Zhao, Y., Jin, H., Zhuang, J., Zhang, W., Wang, S., and Wang, J., “Synthesis of Au-decorated tripod-shaped Te hybrids for applications in the ultrasensitive detection of arsenic,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5733-40, (2013).

Wei, J., D. Yang, H. Chen, Y. Gao & H. Li, “Stripping voltammetric determination of mercury(II) based on SWCNT-PhSH modified gold electrode,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 968-974, (2014).

Wildgoose, G. G., Banks, C. E., and Compton, R. G., “Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications”, *Small*, 2(2), 182-93 (2006).

Wu, K., Hu, S., Fei, J. and Bai, W., “Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes,” *Analytica Chimica Acta*, 489, 215-221, (2003).

Xia, X.-H., Jia, Z.-J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., and Ma, L.-L., “Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O,” *Carbon*, 45, 717–721, (2007).

Xiao L., Wildgoose G. G., and Compton R. G., “Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry,” *Analytica Chimica Acta*, 620, 44-49, (2008).

Xie, X., Mai, Y., and Zhou, X., “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 49, 89-112, (2005).

Xu, H., Zeng, L., Xing, S., Xian, Y., Shi, G. Y., and Jin, L. T., “Ultrasensitive Voltammetric Detection of Trace Lead (II) and Cadmium (II) Using



參考文獻

MWCNT-Nafion/Bismuth Composite Electrodes,” *Electroanalysis*, 24, 2655 – 2662, (2008).

Yang, C., “Electrochemical determination of 4-Nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode,” *Microchim. Acta*, 148, 87–92, (2004).

Yang, D., Wang, L., and Chen, Z., “Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles,” *Microchimica Acta*, 181, 1199–1206, (2014).

Yao, Y., Li, H., Ciston, S., Lueptow, R. M., and Gray, K. A., “Photoreactive TiO₂/carbon nanotube compositesL synthesis and reactivity,” *Environmental Science and Technology*, 42, 4952–4957, (2008).

Yu, H., Wang, H., Quan, X., Chen, S., and Zhang, Y., “Amperometric determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond (BOD) sensor,” *Electrochemistry Communication*, 9, 2280-2285, (2007).

Yuan, S., He, Q., Yao, S., and Hu, S., “Mercury-free detection of europium (III) at a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes by adsorptive stripping voltammetry,” *Analytical Letter*, 39, 373–385, (2006).

Zhang, F.-J., Chen, M.-L., and Oh, W.-C., “Photoelectrocatalytic properties and bactericidal activities of silver-treated carbon nanotube/titania composites,” *Composites Science and Technology*, 71, 658-665, (2011).

Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V. N., and Heineman W. R., “Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread,” *Electroanalysis*, 26, 488-496, (2014).

Zhao, F., Liu, L., Xiao, F., Li, J., Yan, R., Fan, S., and Zeng, B., “Sensitive voltammetric Response of p-Nitroaniline on single-wall carbon nanotube-Ionic liquid gel modified glassy carbon electrodes,” *Electroanalysis*, 19, pp. 1387-1393, (2007).

Zhu, L., Chen, Y., Wu, Y., Li, X., and Tang, H., “A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand,” *Analytica Chimica Acta*, 571, 242–247, (2006).

王凱平，「奈米孔洞碳電極之孔洞結構與電化學電容之相關性研究」，碩士論文，國立成功大學化學工程學系碩士班，台南，2005。

周允文，「利用表面修飾自組裝合金/奈米複合碳材料與其電化學特性研究」，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學學系，中壢，2007。

胡啟章，「電化學原理與方法」，五南圖書出版社，2011。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

格里第，鮮祺振，「電極動力學」，財團法人徐氏基金會，1996。

張雅雯，「運用金奈米粒子/單壁奈米碳管複合材料修飾電極進行砷(III)之伏安法分析」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，中壢，2015。

陳成裕、曾志明、石東生，「尿中TTCA電化學偵測技術研究」，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，台北，2002。

歐陽姍佩，「鹼性溶液中鎳大環錯鹽聚合膜修飾電極對甲醇及苯甲醇之氧化電觸行為研究」，碩士論文，國立台南師範學院自然科學教育學系，台南，2004。

鄭人豪，「白金奈米顆粒修飾玻璃碳電極及其應用於葡萄糖生醫感測器之研究」，碩士論文，南台科技大學化學工程研究所，台南，2004。



**行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案**

107 年度專案成果績效自評表

二、專案基本資料

填表日期：107 年 06 月 12 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☐ 整治 ☒ 其他		
申請機構系所	國立中央大學環境工程研究所	計畫主持人	秦靜如
專案名稱	運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

三、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。（僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數）

（一）學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文						
		(2)研討會論文	1		1		1	運用氧化石墨 烯/單壁奈米 碳管/碲化鉍 修飾電極 進行鎘之方波 析出伏安法分 析/第 15 屆環 境保護與奈米 科技研討會
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1					因手肘骨折開 刀影響進度 目前正著手撰 寫中
		(2)研討會論文						
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告						
		(2)研究報告						
	4.專著 (本數)							
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
		(2)成果發表會						
		(3)論壇						
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
		(2)技術平台						



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2			2	2	
		(2)博士						
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中心						
		(4)形成實驗室						
	9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

項目\目標達成程度				申請 預估數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	4.技術移轉 (應用技術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
(2)品種/系(件數)									
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數							
		金額(仟元)							
	7.促成投資	件數							
		投資金額(仟元)							
	8.促成取得 業界科專	件數							
		業界投資金額(仟元)							
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	工作進度達成數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數						
		收入(仟元)						
	2.諮詢服務	次數						
		收入(仟元)						
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策						
		(2)法規						
		(3)規範						
		(4)標準						
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)							
	5.獲得獎項(件數)							
	6.提升能源效率(%)							
	7.節能減碳效率(%)							
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

四、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。(簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限)

1. 本研究運用奈米碳管修飾電極發展快速檢測方法，希冀可減少或免去前處理步驟與藥劑使用，避免二次污染，以符合綠色化學分析的精神。
2. 本研究所開發之快速篩測方法，可應用於現場水質分析，快速掌握水質變化，以作為地下水與井水等環境監測及水質保育工作之工具。現地快篩分析技術可以大幅縮短水質採樣、保存，以及分析時間，提高地下水調查之效益。
3. 不同干擾物質(如地下水中之 Fe、Cu、Zn 等)與實際地下水樣分析結果，可做為本技術後續開發其他污染物質分析電極之基礎。
4. 本計畫所發展之電極與分析技術，未來可搭配現有攜帶型電化學儀，或與國內相關儀器設備廠商合作開發適用之電化學儀，無需再仰賴進口原廠高價之分析藥品，可大幅降低分析成本。



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

構想書審查意見表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		申請經費	1,452,000	NO : 20
專案主持人	秦靜如 副教授	專案主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它		
服務單位	國立中央大學 環境工程研究所				
專案名稱	地下水重金屬銅與砷快篩技術之開發				
委員意見			意見回覆		
委員一					
1.建議地下水具 Cu、As 污染之代表性水樣不多，後續應用性宜從地下水受母質影響 As 之區域地下水為樣品。			1. 謝謝委員意見。地下水水樣分析工作將尋求受母質影響 As 之區域地下水為樣品。		
2.宜評估以快篩方式與傳統分析節省時間、經費？電極之效能與週期應規畫評估			2. 電極成功製備後則將依使用次數以及穩定性等層面評估其使用壽命，再依據製備成本等評估分析費用等與傳統方法比較之。		
委員二					
1.本計畫屬於快篩技術開發。			1. 謝謝委員。		
2.國內地下水銅污染的案例極有限			2. 構想書中原擬進行銅電極開發是由於銅對於 As 之分析為一重要干擾，因此原擬同時進行銅電極開發以便釐清銅分析訊號對砷分析結果之影響。計畫書中已移除銅電極開發工作。		



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

3.地下水砷污染是國內自然環境的特性，建議研究對象將國內的自然特性列入評估。	3. 模擬水樣分析工作將參考自然水體中可能重要干擾，並且地下水水樣分析工作將尋求受母質影響 As 之區域地下水為樣品。
4.干擾因子的評估。	4. 一般會設計一定濃度之干擾離子，對偵測目標進行氧化或還原電位偏移以及氧化還原峰電流值偏移之分析，依使用需求，5~10%之內之差異則為可接受，則其他金屬離子之干擾可忽略不計。
5.與既有的其他快篩工具之間的競合，建議評估(穩定性、信賴性與經濟性?)	5. 電極成功製備後則將依使用次數以及穩定性等層面評估其使用壽命，再依據製備成本等評估分析費用等與傳統方法比較之。
6.經費編列過高。	6. 電極表面物化性質有助於了解電極優劣以及分析目標與干擾離子與電極表面之可能反應，藉以提升電極效能與增加其選擇性，因此多數的經費使用於貴重儀器。刪減銅電極開發工作後，部份費用已刪減。
7.三價及五價砷是否均適用？可量化否？	7. 曾有文獻顯示可以同時分析 As(III)與 As(V)，並可以量化。 本研究團隊過去成功開發 As(III)之伏安電極，本計畫則擬選用不同伏安技術搭配改良之伏安電極，以達成可以鑑別 As(III)與 As(V)之目標。
委員三	



1. 綠色快篩針對地下水砷之檢測，是否須添加藥品之前處理步驟，砷之型式是否影響檢測結果	1. 一般來說，運用伏安法進行重金屬分析並無需對樣品進行前處理。水中顆粒對於電極的影響亦有限，若對水中微生物或懸浮固體物對分析的影響仍有顧慮，水樣經過簡單的過濾即可進行分析。
2. 若所發展之電極是否有配合之機電儀表廠商能將結果形成一個“類”產品或產品。	2. 目前市場上有攜帶型之伏安法電極分析水中重金屬，唯使用經驗上發現穩定度不佳，因此開發一選擇性佳之電極仍有其必要性。此外國內亦有攜帶型電化學分析設備商，致力於相關技術之研發，可以支援本技術後端所需要之機電儀表需求。
委員四	
1. 有關奈米石英管修飾電極對重金屬快篩之靈敏度為何？可靠度為何？如何進行驗證？請予以說明。	1. 奈米碳管具有相當高之比表面積，並且因其具有導電性，因此在電化學應用上，具有更高的有效反應面積，因此可以大幅提升玻璃碳電極(GCE)的分析能力，相關文獻與本研究群過去成果均證實此一問題。詳見計畫內容與目的中文獻回顧。
2. 地下水中其它污染物對電極之干擾因素或影響為何？如何克服？	2. 部分重金屬離子，如銅，會造成 As 反應電流偏移，導致無法得到精確得 As 濃度。但當銅濃度有限時，As 仍可有相當之反應電流，可以達成定性半定量之功能。對於會造成干擾之污染物，可以思考先以捕捉劑自水中去除，亦或是改變電極材料增加其選擇性。



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

3. 本開發技術之快篩時間為何？是否會受到遮蔽(masking)效應之影響？如何克服？	3. 不同的伏安技術所使用分析時間不同，但均在 5~10 min 左右。水中顆粒等對於電極的遮蔽有限，若對水中微生物或懸浮固體物對分析的影響仍有顧慮，水樣經過簡單的過濾即可進行分析。
4. 奈米石英管修飾電極之製備成本為何？	4. 本研究群所使用之單壁奈米碳管為購置，雖然成本較高，但使用量相當少，若電極可重複使用，亦可降低分析成本。若自行製備奈米碳管，亦可進一步降低成本。詳細分析將於電極成功製備後，依使用次數以及穩定性等層面評估其使用壽命，再依據製備成本等評估分析費用等與傳統方法比較之。
5. 電極重複使用之試驗規劃為何？	5. 請見委員四意見 4 之回答。
本署建議： 請說明本研究為何選擇銅為研究之標的？	構想書中原擬進行銅電極開發是由於銅對於 As 之分析為一重要干擾，因此原擬同時進行銅電極開發以便釐清銅分析訊號對砷分析結果之影響。計畫書中已移除銅電極開發工作。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他	主持人：秦靜如	
計畫名稱	運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 • 本案績效自評表已完成研討會論文一篇，國外期刊論文尚缺，請努力完成。 • 本案期中已為成 Au+MnO_x/SWCNT/GCE 之製備，且進行 As(III)之線性伏安法之分析，獲知能測得最低濃度為 10 µg/L。並對 Cu 及 Cd 進行干擾測試，效果極佳。 • 本報告缺進度甘特圖，無法比對進度是否符合，請補充。 • 本案所開發之電極與分析技術到實用性(適用之電化學儀)尚有哪些瓶頸，請在期末實並予釐清。		• 本計畫截至期中之結果正在撰寫國外期刊投稿論文中。(後因手骨折開刀復健停擺，目前仍在著手撰寫中) • 謝謝委員肯定。 • 甘特圖補充於報告中。 • 謝謝委員建議，將於期末報告中說明。	
委員二 • 實際進度符合預定進度。 • 報告建議增加工作執行進度甘特圖。 • 建議後續對電極耐用、穩定性加強評估。		• 謝謝委員。 • 甘特圖補充於報告中。 • 謝謝委員建議，本項工作正在執行中，將於期末報告中說明。	



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

委員三 • 干擾測試分別測試 Cu 及 Cd 對 As(III)之干擾，惟實務之可能存在 Fe、Mn、Cu、Zn...，多種元素同時存在時之干擾。 • As 的型態除 III，與 V 價外，亦可能以有機砷形式存在，本快篩方法否適用，應予說明。	• 一般來說，伏安分析重金屬離子時，其他離子之干擾的原因是(1)其他離子與電極之反應優於對待測物之反應、(2)干擾物種之反應電位與待測物之反應電位過於接近，導致遮蔽效應、(3)干擾物質與待測物質反應。因此在干擾分析中，多先以單一物種進行對待測物之干擾分析，並假設若單一干擾可忽略，則推測多物種之干擾亦同樣可忽略。確實自然水體之成份複雜，可能發生之反應眾多，是否因交互作用而更複雜的物種干擾，有待未來相關研究更進一步釐清。 • 期中完成 Cu 及 Cd 對 As(III)之干擾，後續將持續進行其它離子，如 Cr(VI)等之干擾。 • 當水中含有機砷時，水樣需要經過前處理，如消化，即可利用此技術進行分析。
委員四 • 已成功製備 Au-MnO_x/SWCNT/GCE 電極，利用線性伏安法對 As(III)進行分析，對 10~100 ppb 與 100~500 ppb 均有線性相關，最低偵測濃度 10 µg/L，LOD 為 7 µg/L。 • 干擾離子分析顯示 Cu、Cd 對 As(III)之電流干擾僅 7%與 4%。 • 已完成期中被告查核成果。	• 謝謝委員。 • 謝謝委員。 • 謝謝委員。



委員五 • 本案擬以伏安分析技術為基礎，開發現場快速快篩地下水中砷之技術。 • 期中報告進度符合。 • 公式 2-1a 請修正。 • 本案所開發之快篩技術是否可以檢測五價砷。 • 建議將快篩的結果與 ICP 的數據進行比較。 • 建議探討 pH 值對檢測結果之影響。 • 除了 Cu 及 Cd 等金屬離子的干擾外，地下水中的配位物質是否會對檢測結果造成影響。請補充說明。 • 請補充說明本案所開發的設備是否具有現場檢測的方便性與攜帶性。	• 謝謝委員。 • 謝謝委員。 • 謝謝委員，已修正。 • 期中完成 As(III)之分析電極開發，As(V)之分析技術則擬於期末完成。 • 地下水質分析以 IC 與 AA 進行。 • 伏安分析法需要相當之電解質(0.1~1 M)，因此水中 pH 值主要受電解質成份影響。 • 配位物質確實可能因捕捉金屬離子，致使待測重金屬離子無法被偵測。可以先藉由消化等技術先將有機物分解。 • 本案先以實驗室設備進行電極開法。目前有攜帶式之伏安分析設備，未來可結合本案所開發之電極。
委員六 • 請說明本計畫 5 價砷難以篩測主要原因。 • 請於報告中補充本計畫所使用之相關設備及篩測情形照片。 • 請說明本計畫快篩所需時間何，不同製備是否會影響快篩時間。 • 何謂修飾電極？ • 請說明本計畫所篩測之水樣來源為何？	• 伏安分析仰賴待測物之不同之氧化還原電位，反應時離子為自由態亦或是已富集在電極表面(析出法)，待測離子之氧化還原電位亦不同。由文獻與本團隊過去經驗得知，As(V)若未經富集，其還原電位可能超出玻璃碳電極可掃描區間，因此無法測定。但富集方法受水中其他離子影響較大，因此計畫執行至期中，先針對 As(III)以自由態方式進行分析，現則運用析出法對 As(V)之篩測進行開發。 • 將使用設備，製備之電極，與篩測過成補充於報告之研究方法中。 • 快篩時間受掃描速度影響，改變範圍有限，分析方法約 10~20 分鐘。 • 基於環境耐受性，穩定性以及價格，所運用的基本電極為最廣泛使用之玻璃碳電極，在其表面添加奈米碳管與鍍層，因此稱為修飾電極。 • 電極開發先以模擬水樣進行，後續將進行



運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發

實際地下水樣之測試。

專案主持人： 秦靜如 (簽名及蓋章)



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他	主持人：秦靜如	
計畫名稱	運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 成果績效自評表已完成研討會論文一篇，國外期刊論文因傷開刀，影響進度，請努力完成。研發人員碩士兩名，未達標，請說明。 2. 已完成 Au+MnO _x /SWCNT/GCE 之製備，對水中 As(III)之分析，可測得最低濃度 10µg/L。對其他重金屬仍有相當程度干擾，但適合快篩之用。 3. 建議事項，指出電極與分析技術之實用性所遭遇問題，期待未來能予解決。		1. 計畫執行期間培養研發人員兩名碩士生，進行電極開發以及協助行政工作，表格填報疏漏已補上。 2. 謝謝委員肯定。 3. 若改以拋棄式電極，可以加強電極的選擇性；如以連續監測電極為開發目標，電極穩定度為重點。後續將針對不同目標電極進一步修正並解決現階段遭遇的問題。	
委員二 1. 計劃進度達成原訂目標。 2. 國外期刊論文撰寫中，後續情形請修正於定稿本。 3. 計畫成果已發表於國內研討會論文。 4. 研究成果，建議未來可以與廠商合作開發國內商品。		1. 謝謝委員。 2. 投稿期刊論文撰寫中，以申請展延，預計於 1 月投稿。 3. 謝謝委員。 4. 謝謝委員建議，正規畫下一階段電極開發，修正並解決現階段遭遇的問題，以商品化為目標。	
委員三 1. 本計畫之屬性為技術開發，依據(TRL)技術發展里程碑以及技術成熟度分級，從概念發展到產品評估共分八級，目前本計畫成果位於其中第二或第三級。 (1)TRL 2 - 應用基礎科學(Applied Science)研究：標定實際的應用，確認材料或製程滿足技術發展要求的可能性。 (3)TRL 3 - 關鍵應用或概念證明的確立：確認應用的關鍵領域研究。及初步實驗量測		1. 謝謝委員。 2. 同委員二意見 4 之回應。	



運用伏安法現場快速篩地下水中砷之技術開發

驗證個別技術成分的分析預測。 2. 土基會支持計畫應於後續能陸續達到原型系統在真實環境下使用以及實際系統在真實環境下成功運作，並準備好正式商品佈建工作。	
委員四 1. 計畫成果確實已達研究目的各項成果。 2. 研究成果已成功證實 Au + MnO_x/SWCNT/GCE 之製備且可析 As(III) 之線性伏安法，最低偵測極限 10 µg/L。干擾離子分析找出 Cu、Cd 對 As(III) 之干擾僅 7% 與 4%。已成功利用 Au/SWCNT/GCE 可快速篩測分析 As(III) 與 As(V) 之線性伏安法，但仍需改良此電極以提升對 As(V) 的分析能力。 3. 本研究成果有潛力對污染實場進行連續監測地下水砷物種污染進行連續性研究與評估，以達技術移轉之價值。 4. 計畫主持人對 107 案專案成果績效自評表具體，已達計畫執行目標，建議期末報告通過。	1. 謝謝委員。 2. 未來將繼續努力改良 As(V) 電極分析能力。 3. 謝謝委員。 4. 謝謝委員肯定。
委員五 1. 本案擬以伏安分析技術為基礎，開發現場快速快篩地下水中砷之技術。 2. 建議補充說明本研究所開發之電極的表面活性是否會被自然環境中的物質所毒化。 3. 對 Cu、Cd、Pb，以及對 As(III) 的干擾分析，結果顯示除了 Pb 之外，對偵測 As(III) 的電流干擾在 5% 上下，建議補充說明此干擾的程度是否與所偵測的 As 濃度有關。如果在低 As 濃度下，干擾的程度是否會隨著 Cu、Cd 的濃度增加而增加。 4. 除了 Cu 及 Cd 等金屬離子的干擾外，地下水中的配位物質是否會對檢測結果造成影響。請補充說明。 5. 請補充說明本案所開發的設備是否具有現場檢測的方便性與攜帶性。	1. 謝謝委員。 2. 由於本研究所開發電極以碳材料為基礎，水中有機物確實可能對重金屬分析造成干擾。現有設備做法則是對有機物可能造成影響的水樣進行前處理，如 UV 光觸媒等方式分解有機物。 3. 本研究團隊先期所開發電極的試驗結果顯示 Cu 對於 As 的比例升高時，確實可能造成干擾程度增加。文獻中均提出，Cu 對於多項重金屬均有嚴重的干擾問題，這也是目前技術開發需要突破的問題。 4. 配位物質存在對檢測結果的影響，技術開發多直接利用實際水樣進行試驗。依本研究採取未受污染地下水進行試驗結果顯示，利用本研究所開發電極分析地下水中 As，水中基質對於檢測結果並無影響。



	5. 市場上有攜帶式電化學設備，僅需更換不同種類電極，電極基本型式均類似(電極片或棒式)，因此本案所開發電極(或是改質方式)，可結合這些設備，便於使用。
委員六 1. 本案中所研發之電極約使用 10 次即需要更換，請問電極的更換便利嗎？ 2. 文中提到每次使用的電極成本約 70 元，其他方法大約多少呢？本案技術是否具競爭力？ 3. 伏安法受限於電極之比表面積，雖可量測到極低的砷濃度(0.01~0.25 mg/L)，惟對於超過本署地下水第二類管制標準(砷為 0.5 mg/L)以上者，卻無法從目前所建立的線性關係做應用。未來能否做改善？	1. 更換電極僅需直接與電線鱷魚夾取下，換上新電極即可。換下的電極可以再重新製備新的材料，重複使用。 2. 目前即時分析水中重金屬的方法有比色法以及離子交換電極，離子交換電極雖價格較高，但可以連續監測，比色法的成本也約百元上下，但比色法與離子交換電極的分析濃度僅達 ppm 等級，並無法低於地下水之監測，甚至於管制標準，因此均不適用。 3. 本研究開發電極以快篩為目的，即是能夠即時得知水中 As 濃度是否超出管制或監測標準，若得到訊號已超出標準，即必須對水樣進行進一步分析。因此在實驗設計上必須能夠偵測低於較嚴格標準之濃度。又過去開發經驗得知，此電極分析能力在 5 ppm 以下均有良好關係，因此未針對較高濃度進行線性關係分析。若得到濃度遠超出電極分析上限，可以現場稀釋後進行分析即可。