




行政院環境保護署

109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

開發現場快篩水中鎘之分析電極

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： 109 年01月30日起至
109 年12月04日止

中 華 民 國 109 年 12月 印製





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	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	申請經費	1,446,500
專案主持人	秦靜如 副教授	專案主題	<input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它
服務單位	國立中央大學 環境工程研究所		
專案名稱	開發現場快篩水中鎘之分析電極		
委員意見		意見回覆	
委員一			
1.應考量將前期研究成果，有關快篩 Cu 或 As 之技術轉化為商業化產品。		1.謝謝委員建議。	
委員二：			
1.本研究案為 1 年期研究型專案，沒有模場型專案之規劃，目前團隊之現有技術之 TRL 為 4，研究後可提升 TRL 為 5，惟國外已達 TRL9，已有專利，並已接近商業化程度了，不解為何還需進行相關之開發研究。		1.謝謝委員指教。如計畫書中 3.6 節現有商品評析說明，先雖有宣稱可以即時分析微量重金屬，運用於工作站型式的設備，實需經過一段時間測試，分析訊號表現後調整檢量線，因此對未知水樣，並無法達成快篩的目的。產品網站的介紹也強調其宣稱之分析能力是在 clean water 下得結果，即水質不瞭解的情況下，並不一定可以達成分析目標。 依據構想書中所界定之 TRL，確實目前有商業化產品並量產中，因此在 TRL 評估中，填選 TRL 9，但是否可確實達成快篩目的實有待商確。 同時，本計畫所開發電極，無模型放	



	<p>大問題，雖然為將設備帶至現場測試，取樣後將水樣適當保存並儘速分析，實等同於真實環境試驗，因此在計畫書中將現有 TRL 修正為 TRL 5，未來擬與國內電化學平台廠商合作，可將 TRL 提升至 6。</p>
<p>2. 依計畫書內容稱臺灣目前並無受鎘污染地下水場址，以地下水作基本水樣，添加目標重金屬方式，與現實情況仍有很大的差異，爰認為本計畫沒有進行之必要。</p>	<p>2. 多謝委員指教。國內雖現無受鎘污染地下水場址，但有土壤作物遭受鎘污染之威脅。在文獻中及開發過程中，也多必須瞭解水中常見基質，如硫酸根，硝酸根、氯離子以及鐵錳對分析之影響，利用地下水進行測試，除可以達成以上目標，當發生地下水鎘污染情事時，若已有快篩工具，必當對於採樣工作有助益。</p> <p>另一方面，國內鎘的土壤與作物污染事件，多是由於上游工廠排放所致，因此仍由需要利用快篩或即時監測工具瞭解所使用灌溉水是否受污染，以保護土壤與作物不受污染，因此本計畫亦將採取其它類型水樣對進行對鎘的分析及干擾試驗。</p>
委員三：	
<p>1. 執行過類似性質研究計畫，有具體成果報告</p>	
<p>2. 預期由實驗可控制環境，到較複雜環境的快篩技術應用，技術本身可行，成效待檢驗。</p>	<p>2. 複雜環境與實驗可控環境的差異可以分為常見可預期且可模擬(如廢污水中常見重金屬或地下水中常見離子)與無法確知物種並模擬者(如造成化學需氧量之有機物種累)，因此在電極開發過程多會針對可模擬部份進行干擾試驗，在本計畫中亦將進行。</p>



3. 快篩有應用面的需求，值得嘗試。	3. 謝謝委員支持。
委員四	
1. 本研究延續前期水中砷(III)快篩檢測之成果，擬進一步研發水中鎘(Cd)即時檢測電極，若能獲致預期成果，應可降低檢測成本，增加應用方便性。	1. 謝謝委員支持。
委員五	
1. 本計畫屬於研究型，國內有已有類似相關研究(國內其他機構既有的研究成果實用性仍待驗證)。	
2. 本計畫屬於快篩技術開發，對現行國內土水污染技術的應用性仍待驗證。	2. 計畫中將採取真實水樣進行分析，以便能夠更真實的評估所開發電極之應用性。另本團隊會積極與國內電化學分析平台設備商商討未來開發合作可能。
3. 本計畫是否有專利之價值目前不易評估，待有具體的研究成果後，再加以完整的說明。	
4. 本計畫的研究成果具有技術轉移、實場應用性的可能性。	4. 本團隊會積極與國內電化學分析平台設備商商討未來開發合作可能。
5. 本計畫書中對研究工作的構想與規劃的說明完整。	5. 謝謝委員
6. 本計畫對研究方法的說明具體，研究工作與執行流程具可執行性。	6. 謝謝委員肯定
委員 6	
1. 核心技術掌握明確，學理掌握亦具體。	1. 謝謝委員
2. 影響參數掌握。	2. 謝謝委員



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	109年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：秦靜如 副教授	
計畫名稱	開發現場快篩水中鎘之分析電極		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 主持人與計畫執行團隊 (1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。 (2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。 (3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。 2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性 (1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。 (2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。 (3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則有待執行成果中加以明確說明。(原計畫書中說明：“...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，配合運用不同伏安法，降低偵測極限與提高選擇性與靈敏度。計畫中亦將對所開發電極進行表面物		1. 謝謝委員肯定。 2. (2) 研究成果將會提出分析極限、靈敏度，以及對真實水樣添加 Cd 之分析結果，以瞭解水中基質可能的影響。 (3) 台灣雖然目前土壤與地下水受 Cd 污染場址少見，放流水或承受水體中 Cd 污染也逐漸降低，但由於相關產業仍可能有含鎘廢水之排放，進而發生影響水質之情事。107年度曾進行 As 電極之開發，未來也擬持續開發如 Cu、Cr，與 Ni 等電極。	



<p>化以及電化學特性分析，以釐清電極表面反應原因以及干擾發生機制，作為修正電極表現性之依據。最後將針對地下水特性，分別以模擬水樣與真實地下水水樣，進行其它離子之干擾試驗,如其他重金屬以及酸根離子等，以降低分析極限。預期可有效做為水中鎘之快篩之工具...”）（國內地下水 Cd 污染較少見，放流水或承受水體中 Cd 污染也逐漸降低，是否可能以其他常見的污染物為標的？）。</p> <p>(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。</p> <p>(5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。</p> <p>(6) 本專案計畫屬延續性計畫 (已有前期研究基礎)。</p>	
<p>委員二</p> <p>1. 研究計畫以發展新式水中鎘分析電極目標，本計畫研究團隊具備所需之專業背景，並具有相關研發經驗；本次計畫書內容已針對前期審查意見補充資料說明。</p> <p>2. 水中重金屬即時監測技術發展，將有助於地下水污染防治與政策控管，建議本項研究若達預期成果，可將監測分析項目擴及其他重金屬。</p>	<p>1. 謝謝委員。</p> <p>2. 謝謝委員建議。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 實驗步驟掌握具體。</p> <p>2. 影響參數之設定範圍、優先性/敏感性未具體設定。</p>	<p>1. 謝謝委員</p> <p>2. 關於影響參數如製備與測定條件等，在文獻中亦常因製備方法與電極特性而大不同，必須經過初步測試後才有明確的試驗範圍。</p>



<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 主持人已經執行多項類似計畫，而採用技術方法應無疑問。 2. 目前最需要突破的是將以往成果商品化，而非輪換不同金屬測試。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定。 2. 感謝委員建議。除對於尚未嘗試重金屬開發快篩電極，為將成果商品化，本研究團隊同時持續對已開發 sensor 進行優化。
<p>委員五</p> <p>已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。</p>	<p>謝謝委員。</p>
<p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 人事費請以11個月編列。 2. (一)人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以15,000元為限。 3. p.38(一)人事費-兼任助理月支酬金有誤，依徵求書規定大專院生月支酬金以 6,000元為限。 4. p.40(二)貴儀使用費(如 IC、AA)編列計畫有誤。 5. 雜項費用-報告書印刷建議編列以12,000元為限。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 已修正。 2. 已依建議調整。 3. 本計畫未有聘用大專院生，均為碩士班研究生。因尚碩士在學中，因此在原人事費中之最高學歷說明僅填寫學士學歷，已改以現階段學籍填寫兼任助理資料。 4. 已重新估算。 5. 依建議調整金額。



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

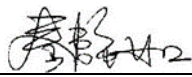
審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：秦靜如 NO：A2	
計畫名稱	開發現場快篩水中鎘之分析電極		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 進展說明具體。		謝謝委員。	
委員二 1. 伏安法之電極材料已配置完成，pH 值的最佳狀況也確定。後續之工作項目亦明確。 2. 未提供查核點及甘特圖，尚難確認其進度是否符合。 3. 未提供經費動支情形資料。 4. 報告內容未提供專案成果績效自評表。		謝謝委員提醒，期末報告補充進度成果與經費查核說明。	
委員三 1. P.29 宜列明電極材料 GO/SWCNT/Bi ₂ Te ₃ 結合情形，以利了解材料之穩定性。 2. P.31 宜進行各種離子(尤其陽離子)干擾試驗，以利了解所製備電極之選擇性。 3. P.32 宜與 ICP 所量測結果進行比較，以利了解與標準方法之差異性。 4. P.34、35 線條顏色過於接近不易判讀，宜使用彩色或其他各種線條。 5. P.36 宜有線性分析與方法偵測極性分析。		1. 由於 GO/SWCNT/Bi ₂ Te ₃ 為奈米材料，結合情形無法以肉眼判段，以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)與穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)進行分析，材料鑑定結果確認三種材料能成功結合，說明於第四章結果與討論。 2. 在確定電極製備與分析條件(即 pH 與電解液等)後，則將利用 GO/SWCNT/Bi ₂ Te ₃ 在不同濃度下得到線性分析與偵測極限。確立線性關係後，便可添加其它重金屬或是利用真實地下水水樣進行干擾測試，結果也將與 AA(或 ICP)分析結果進行比較。 3. 請見第 2 點意見回應 4. 謝謝委員指教，由於線條數量多，將再視情況調整 5. 請見第 2 點意見回應	



<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 請補充計畫執行進度及預定進度查核表。 2. P.6 第六行，有關地表水體、地下水中重金屬離子濃度及比色法等敘述文字，請斟酌修正；以鎘為例，地面水體保護人體健康環境基準為 0.01 mg/L，放流水標準則為 0.02 mg/L，並未高於第二類地下水污染管制標準為 0.05mg/L。 3. P.31 3.4.3 干擾試驗部分，計畫以第二類地下水污染管制標準為基準，可能有不足之處，請考量地下水污染整治場址可能為複合式污染，同時存在數種重金屬濃度均超過管制標準，而影響本研究分析之鎘濃度，如地下水污染場址銅>10mg/L、鎳>1mg/L、鋅>50mg/L 同時超標情形。 4. 承上，臺灣地下水體因地質條件背景因素，普遍存在鐵、錳偏高情形，但是鐵、錳並非地下水污染管制標準項目，請一併考慮可能造成干擾狀況。 5. P.46 結論，請評估上述干擾事宜(尤其是鐵、錳)，對於本研究可能造成影響，以利後續實場推廣應用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 期末報告補充進度成果查核說明。 2. 謝謝委員指正，已修正相關敘述。 3~5. 謝謝委員建議。干擾濃度設計將參考多數文獻做法、水樣性質，以及可能發生之複合式污染等情形進行試驗。
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫最主要以過去開發之伏安分析技術為基礎，開發水質快速分析技術，運用不同伏安法，降低偵測極限與提高選擇性與靈敏度。 2. 執行團隊過去在重金屬分析電極部分，亦初步完成偵測銅、鉛、砷之電極。 3. 建議補充說明 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 複合 	<ol style="list-style-type: none"> 3. 由於 GO 與 SWCNT 同樣具有石墨結構，本身即因其非極性之特性容易聚集。Bi₂Te₃ 則可以嵌入 GO 之層狀結構中，因此三種材料僅單純均勻混合即可形成進行複合材料。相關說明將補充於報告中 4. 相較於 SWCNT，GO 的導電性其實較差，但由文獻得知，金屬奈米粒子可以嵌入 GO 的層狀結構，所得到的電極反應性會較僅單純混合 SWCNT 與金屬奈米粒子為佳。本研究所使用 GO 購自 Cheap Tube，雖為 Hummer



<p>懸浮液，三種材料是否復合在一起。複合的機制為何，應補充說明。</p> <p>4. 建議補充說明使用 GO 的目的。GO 為 Hummer 法製備，品質較難控制。</p> <p>5. 建議補充說明相關組成材料的分散方法。</p> <p>6. GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 的伏安法性能，會受 pH 值影響。pH 值也會影響鎘的物種分布，應進一步考量相關影響。</p>	<p>法製備，但經過純化篩選步驟，使用至今性質尚屬穩定。謝謝委員建議，未來若有性質更佳的商品將再做嘗試。</p> <p>5. SWCNT、GO，以及銻化鉍三種材料，僅 SWCNT 因其疏水性，因此在製備懸浮液時有聚集的問題。置於硝酸中以超音波處理後，即增加其分散性。GO 與 Bi₂Te₃ 僅單純利用超音波震盪即達成分散目的。</p> <p>6. 後續將再加強鎘物種在不同 pH 下之討論。</p>
<p>委員六</p> <p>1. 建議補充即時分析技術優劣分析，以及補充選擇伏安法之理由。</p> <p>2. 內文第 1 次提及之英文縮寫，建議可補充中文及英文全寫，以利閱讀。</p> <p>3. 針對複合材料製備建議可補充篩選理由，以及比較優劣分析。</p>	<p>1. 相關評析說明於 2.1 節 F 小節。</p> <p>2. 將補充中文及英文全寫</p> <p>3. 選用理由補充於第三章研究方法初始段落。</p>
<p style="text-align: center;">專案主持人：  (簽名及蓋章)</p>	



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

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：秦靜如 NO：A2	
計畫名稱	開發現場快篩水中鎘之分析電極		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 模擬水樣與真實水樣測試比較結果宜請完整解析，以供應用檢核參考。 2. 各項方法之檢測再現性，變異程度，請說明。		1. 模擬水樣與真實水樣的干擾試驗結果說明於 4.5 節，亦節述於 5.1 節結論中。 2. 伏安法一般”再現性”檢視電極製作方法是否穩定，以及”重複性”以確定電極在多次使用時，是否有嚴重記憶效應或脫落的問題。本計畫開發之電極，再現性與穩定性均在 5% 之內。相關分析說明於 4.6 節	
委員二 1. 本計畫之 KPI 中，期刊論文尚未提出(目前僅在撰寫)，宜請其於結案半年內達成。 2. 本計畫運用於工業廢水中仍有很大的干擾問題，至結案前仍難克服。		1. 期刊論文已著手撰寫，預計明年四月前完成投稿。 2. 伏安電極對於重金屬的選擇性，在重金屬種類較多的工業廢水方面確實仍有相當的限制，後續將持續電極改良，提高電極對於鎘的選擇性。	
委員三 1. 原期中審查意見 2(各種離子干擾)，意見 3(與 ICP 或 AA 比對)與意見 5(線性分析與方法偵測極限)：尚未看到相關訊息，宜再補充相關資料。 2. P.33-36：因圖示為黑白，較難比對哪種材料，宜採用不同型態線條，以利比對。		1. 電流值與 Cd 濃度的線性關係說明於 4.4 節”Cd(II)的分析性能”中，偵測極限達 0.99 µg/L. 定量極限為 3.3 µg/L. 真實水樣中重金屬濃度與干擾添加濃度之 AA 分析結果列於表 4-6. 2. 原圖為彩色，應是報告印製時之疏忽，定稿會以彩色印刷。	



<p>3. P.37-38：原 Bi_2Te_3 中 Bi 與 Te 原子比應為 2:3，但 SEM-EDS 與 TEM-EDS 分析所得 Bi 與 Te 比例與此結果差異甚大，宜分析原因。</p> <p>4. P.45、P.47-48：文字敘述表 4-6 應改為表 4-4，另 Cu(II)干擾如何避免，宜予以列明；宜利用 ICP 或 AA 分析廢水中 Cu(II)與 Cd(II)濃度，以利比對。</p>	<p>3. SEM-EDS 及 TEM-EDS 分析結果確實有相當差異，且不符合原子數比例。Bi_2Te_3 不溶於水，但可溶於乙醇，推測在修飾材料懸浮液配製使用乙醇，使得部份 Bi_2Te_3 溶解並吸附於 GO 與 CNT 表面，已非原加入之 Bi_2Te_3，也因此 EDS 結果不符合原化合物之原子比例。</p> <p>4.(a) p.45 中文字敘述已改正為表 4-4. (b) 依據本研究群經驗, Cu(II)對於多種重金屬之伏安法分析多有干擾。本研究群曾參考文獻建議，利用 EDTA 降低 Cu(II)干擾，但實不可行，伏安電極對於重金屬的選擇性，在重金屬種類較多的工業廢水方面確實仍有相當的限制，後續將嘗試努力進行電極的改良，提高電極對於鎘的選擇性。 (c) 真實水樣中(含工業區廢水) Cu 濃度以及 Cd 添加結果均以 AA 分析，分列於表 4.4 與表 4.5 中。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 成果績效自評表中設定 1 篇國外學術投稿，惟說明尚撰寫中，請持續辦理。</p> <p>2. P.45 干擾試驗之離子干擾濃度設定偏低，僅以 $1000\ \mu\text{g/L}$ 濃度(1 mg/L)單一金屬測試，恐有不足；評估項目亦僅以鉻、砷、鋅、鉛、銅離子測試，可能也缺乏代表性。臺灣地下水體因地質條件，普遍存在鐵、錳偏高情形，建議評估鐵、錳可能造成快篩實驗技術之影響，以利後續實場推廣應用。</p>	<p>1.期刊論文已著手撰寫，預計明年四月前完成投稿</p> <p>2. (a) 伏安法的干擾離子濃度設定，視測試目標而定，一般以水質特性或是以待測物濃度的 20 倍進行。若以工業廢水來說, Cu 濃度雖高於 1 mg/L, 但同時 Cd 也會高於 $50\ \mu\text{g/L}$. 所以統一以 Cd 濃度之 20 倍進行干擾測試。 另一方面，快篩目的並非準確得知所有重金屬濃度，只要有單一污染物超過設定的濃度，便應採集水樣進行實驗室分析，因此未以其他重金屬可能遠高於水質標準條件設計干擾測試。</p>



<p>3. 另考量地下水污染整治場址可能為複合式污染，建議需納入數種重金屬同時存在之干擾效應。</p> <p>4. P.50 第一段「截至期中報告為止…」，本次為期末報告審查，請更新修正相關文字敘述。</p>	<p>(b) 台灣的地下水普遍存在鐵錳，不過因文獻與本團隊研究經驗發現，鐵錳的氧化或還原電位並不會在掃描區間出現。本團隊於 107 年度進行之其他重金屬快篩電極開發研究結果也顯示，本團隊所採地下水是經由水井並從水龍頭取水，鐵錳含量遠高於地下水中之鐵錳，但對分析結果毫無影響，因此本年度在模擬干擾中先忽略鐵錳的干擾，後續地下水水樣的分析結果也同樣顯示，本研究所開發之 Cd 快篩電極不受鐵錳影響。(4.5 節)</p> <p>3. 謝謝建議，後續電極開發會將多金屬干擾納入考量。</p> <p>4. 感謝委員指正，已修正類似文字。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 水體中的物質可能作為配體螯合吸附劑，可能與金屬離子形成離子錯合物，建議補充說明配位體對於 ASV 的敏感性和選擇性之影響。</p> <p>2. 建議補充探討螯合吸附劑與鎘形成複合物的動力學。</p> <p>3. 建議補充說明本案所開發之快篩鎘電極的檢出極限 (LOD)。</p>	<p>1. 謝謝委員建議。確實研究團隊在開發其它重金屬電極時有發現類似問題。相關敘述補充於 5.2 節建議之中。</p> <p>2. 本計畫開發鎘之快篩電極，以鎘離子為目標，雖然鎘可能與螯合吸附劑形成錯合物，唯伏安法原理並無法測得所有不同錯合型式之重金屬離子，因此探討螯合吸附劑與鎘形成複合物之動力學仍無法解決本案所開發鎘快篩電極所遭遇的問題。</p> <p>3. 本案所開發之鎘快篩電極偵測極限 (LOD, $S/N=3$) 達 $0.99 \mu\text{g/L}$，定量極</p>



<p>4. 建議補充說明本案所開發之快篩鎘電極對於其他污染物的干擾及選擇性。</p> <p>5. 現階段已完成氧化石墨烯「單壁奈米碳管」碲化鉍修飾玻璃碳電極 GO/SWCNT/Bi₂Te₃/的初步製備。建議補充說明所披覆之物質的附著強度。</p> <p>6. 建議補充本案所開發之快篩鎘電極所檢測之結果與標準方法所檢測之結果得比較。</p> <p>7. 建議補充說明本案所開發之電極的偵測速率。</p>	<p>限 (LOQ, S / N = 10) 為 3.3 µg/L, 說明於 4.4 節</p> <p>4. 其他重金屬對於本案開發之快篩電極之干擾, 分別以模擬水樣與真實水樣進行探討, 說明於第 4.5 節中。</p> <p>5. 本計畫所完成 GO/SWCNT/Bi₂Te₃/GCE, 為進行 SEM 與 TEM 分析, 經過處理後可以看見各材料複合一起。同時, 電極穩定度分析即是為了瞭解電極在重複使用過程中是否有脫落的情形。本案所開發電極之穩定度在 5%之內 (4.6 節), 因此可以判定所披覆之物質附著良好。此一說明補述於 4.6 節</p> <p>6. 真實水樣之 Cd 添加分析, 運用本案所開發之快篩鎘電極檢測, 並與標準方法所檢測之結果比對, 回收率均相去不遠, 在 10%之內, 結果列於 4.5 節。</p> <p>7. 本計畫所開發之鎘快篩電極, 分析時間包含 SWASV 法所需要的沉積步驟(2 min) 以及析出時間(約 3~5 min), 分析時間不到 10 min.</p>
---	--



專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型	
研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 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 國立中央大學環工所					
專案主持人		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	開發現場快篩水中鎘之分析電極					
	英文	Development of in-situ detection of Cd by voltammetry					
	關鍵字	伏安法、奈米碳管、石墨烯					
執行期程		自民國 109 年 01 月 30日起 至民國 109 年 12 月 04日止					
專案主持人		姓名：秦靜如		E-mail： cjchinkk@gmail.com		專線：03-4227151 ext 34675 手機：0911224312	
專任助理		姓名：卓晉瑋		E-mail： stussy9527@gmail.com		專線： 手機：0910812750	
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	418,000		(1~5項相加之50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	200,000		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	474,545		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	62,000		(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	115,455		(1~5項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	0		(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		1,270,000		總金額：1,270,000		
	計畫總金額(1~7項)		1,270,000		總金額：1,270,000		

專案主持人(簽名及蓋章)： 秦靜如 日期： 2020/12/24



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

109年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109年12月24日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	中央大學環境工程研究所	專案主持人	秦靜如
專案名稱	開發現場快篩水中鎘之分析電極		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 中 <input checked="" type="checkbox"/> 期期末		

二、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欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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					
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	1	論文已在撰寫中
		(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					
B 人才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	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	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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)							



(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	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)					

三、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。



專案執行績效審核—自評表

專案主持人		秦靜如		專案名稱		開發現場快篩水中鎘之分析電極			
專案類型		<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型		專案主題		<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他			
項次	類別	缺失點數	自評項目	執行單位檢核		本署審核			
				是	否				
一	計畫書核定修正	1點	依規定期限內備文提送	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	書面資料完整且無補件情況	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	報告依格式規定撰寫	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	依規定期限內上傳電子檔	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	系統資料依規定期限內登錄且資料登錄完整(含本署專案系統與 GRB 系統)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
二	期中及期末	1點	依規定期限內備文提送	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	書面資料完整且無補件情況	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	報告依格式規定撰寫	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	依規定期限內上傳電子檔	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	系統資料依規定期限內登錄且資料登錄完整(含本署專案系統與 GRB 系統)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
三	結案及核銷	1點	依規定期限內備文提送	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		4點	結案提送原始憑證清冊及相關資料完整且無補件情況	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
四	其他	4點	計畫主持人配合出席本專案成果發表活動(或指定代理人如協同主持人、同專業且為助理研究員以上職等,備文經本署同意者)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
		1點	計畫執行者於執行期間與單位內各處室溝通良好,行政作業效率良好。	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
合計		20點							

註：執行單位於計畫執行期間進行缺失檢核於期中及期末送本署審核，並於期末統一計算。
未依實況登錄者，由本署補登依各階段執行紀錄進行缺失點數扣款。



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，配合運用不同伏安法，降低偵測極限與提高選擇性與靈敏度。計畫中亦將對所開發電極進行表面物化以及電化學特性分析，以釐清電極表面反應原因以及干擾發生機制，做為修正電極表現性之依據。最後將針對地下水特性，分別以模擬水樣與真實地下水水樣，進行其它離子之干擾試驗，如其他重金屬以及酸根離子等，以降低分析極限。預期可有效做為水中鎘之快篩之工具，有效縮短樣品分析前處理及分析時間。

本研究完成氧化石墨烯/單壁奈米碳管/碲化鉍修飾玻璃碳電極(GO / SWCNT / Bi₂Te₃/GCE)的製備，選定方波陽極析出伏安法分析水中的鎘。所選用的製備方法簡單無須過多的化學藥劑，對環境有益。電極的電化學性質分析也顯示 GO / SWCNT / Bi₂Te₃/GCE 能有效的將各材料的特性發揮使反應電流有效增加。對於 Cd(II)之檢測極限(LOD, S / N = 3)為 0.99 µg / L，定量極限(LOQ, S / N = 10) 為 3.30 µg / L，低於放流水與自來水標準。在干擾分析部份，除銅離子外，Pb(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) and As(V)濃度達 Cd(II)的 20 倍時，仍可忽略其干擾，也因此是自來水與地下水的真實水樣分析中均顯示良好的回收率。最後，所製備的電極具有良好的再現性與重複性。



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 complex speciation and reactions. Compared to surface waters, concentrations of heavy metal are very low in groundwater. Also, the contaminated sites may locate in rural areas, and the amount of samples is large. Therefore, technologies with rapid, low detection limits and simple usage are necessary for the in-situ determination of heavy metal ions in groundwaters. This work aims to enhance the performance of the existing voltammetry technique so that it can be used for the detection of cadmium in natural water. By modifying the SWCNT/GCE electrode developed from our previous works and by incorporating different voltammetric techniques. The surface physical and chemical as well as the electrochemical properties of the modified electrodes will be characterized. The synthetic and real groundwater samples will be used to study the interferences of other heavy metal ions and inorganic compounds on the detection of Cd. It is expected to lower the detection limit, improve the accuracy and selectivity.

By now, GO / SWCNT / Bi_2Te_3 /GCE has been successfully synthesized by a simple method, which also uses little chemicals and friendly to the environment. The electrochemical characterization also confirmed that such composite effectively incorporated the advantages of each material and enhanced the detection ability of Cd(II). The limit of detection is 0.99 $\mu\text{g/L}$, and the limit of quantification is 3.3 $\mu\text{g/L}$, which are lower than the drinking water standard and discharge standard. Interferences test was conducted by adding Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), As(III), and As(V) with concentration 20 times of Cd(II) concentration. It was found that, except Cu(II), other metal ions tested in this work had little or none interferences. Therefore, GO / SWCNT / Bi_2Te_3 /GCE also showed good recovery in groundwater and tap water. The GO / SWCNT / Bi_2Te_3 /GCE also has good reproducibility and good regeneration ability.



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
2.3 重金屬的伏安分析	13
2.4 伏安法的 CNT 修飾電極	18
第 3 章 材料與方法	26
3.1 儀器與化學材料	26
3.2 修飾工作電極 (GCE)	27
3.3 修飾電極的表面特性與電化學性質鑑定	30
3.4 鎘的伏安法分析	31
3.5 真實水樣分析	32
第 4 章 結果與討論	33
4.1 修飾電極的特性分析	33
4.2 伏安法的選擇	41
4.3 掃描參數優化	43
4.4 Cd(II)的分析性能	44
4.5 其他金屬的干擾測量和環境水的分析	46



4.6 修飾電極的穩定性	49
第 5 章 結論與建議.....	51
5.1 結論	51
5.2 建議	53
參考文獻	54



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	9
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 3-1 三電極化學電池系統	26
圖 3-2 SWNCT 的純化過程	28
圖 3-3 Bi_2Te_3 的剝蝕程序	28
圖 3-4 $\text{GO} / \text{SWCNT} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ 複合懸浮液。	29
圖 3-5 裸露的 GCE 和經過修改的 GCE 的圖片	30
圖 4-1 不同修飾電極的循環伏安圖	34
圖 4-2 裸 GCE 電極，GO， $\text{GO} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ ， GO / SWCNT 和 $\text{GO} / \text{SWCNT} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ 修飾的 GCE 的 CV 圖。	35
圖 4-3 裸電極，GO， $\text{GO} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ ， GO / SWCNT ， $\text{GO} / \text{SWCNT} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ 修飾 GCE 電極的 Nyquist plots。	37
圖 4-4 含有 GO，SWCNT 和 Bi_2Te_3 複合材料的 UHR FE-SEM 圖	38
圖 4-5 不同電鍍程序的複合材料的 HR-TEM 圖	40
圖 4-6 $\text{GO} / \text{SWCNT} / \text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{GCE}$ 對 Cd(II) 的 LSV	42



圖 4-7	GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ / GCE 對 Cd(II)的 LSASV , DPASV 和 SWASV=	42
圖 4-8	pH 對 GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ 上 250μg/ L Cd(II)的陽極析出電流的影響	43
圖 4-9	GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ / GCE 上的沉積電位對 Cd(II)的析出電流的影響	44
圖 4-10	GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ / GCE 分析 Cd(II)的 SWASV 以及剝離電流與 Cd(II)濃度的關係。	45
圖 4-11	GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ / GCE 分析 Cd(II)中之重複性	50
圖 4-12	製備 5 隻不同電極的再現性	50



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	19
表 4-1 Simple Randles equivalent circuit 模式運算的電阻。	36
表 4-2 GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ (SEM) 元素分析的百分比。	38
表 4-3 GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ (TEM)元素分析的百分比。	39
表 4-4 優化條件下陽離子乾擾對 50μg/ L Cd (II) 溶出電流的影響	46
表 4-5 真實水樣的水質分析	48
表 4-6 以 GO / SWCNT / Bi ₂ Te ₃ 分析自來水，地下水樣品和廢水中的 Cd(II)	49





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(XRF, X-ray fluorescence) 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。



1.2 研究目的

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。106 年執行環保署土壤地下水基金會”運用伏安法現場快篩地下水中砷之技術開發”計畫，成功開發偵測水中砷之電極，對 As(III)的 LOD 達 0.1 ppb，亦可以同電極分析水中 As(V)。因此本團隊擬運用過往經驗，持續進行不同重金屬快篩電極之開發。若可以低成本並快速分析灌溉水中鎘濃度，甚至於長期監測，對於土地與作物的安全將可有效提升。本計畫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。



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、鎘、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。



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	Mo	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瞭解，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。

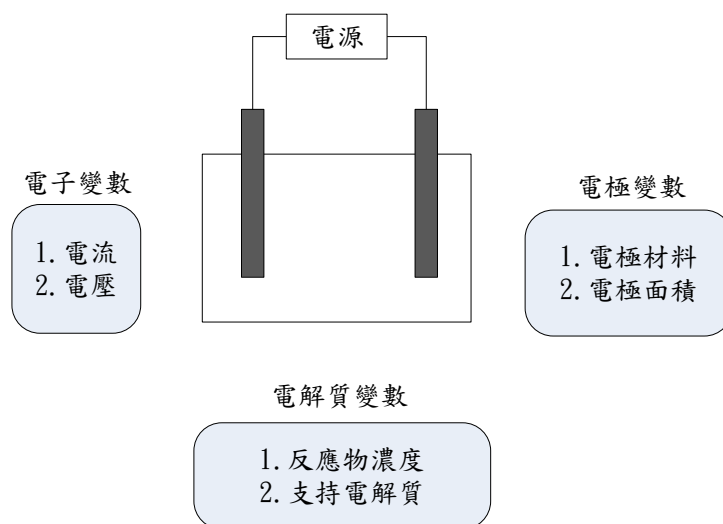


圖 2-1 電化學反應的各種變因(胡，2011)

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



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。

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

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

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瞭解該反應的動力學。峰電流的大小同樣的可由 Randle-Sevcik 方程式(式 2-1a)所定義。

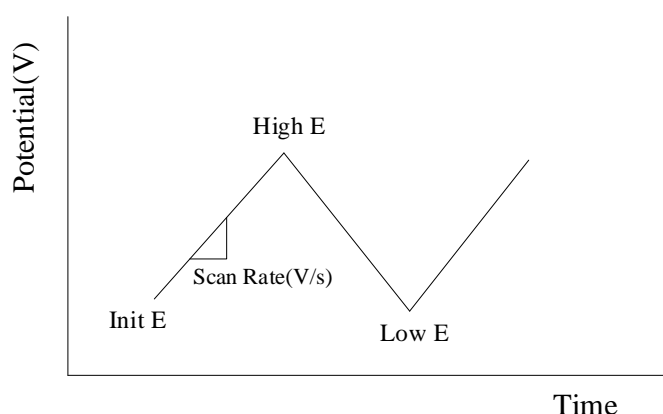


圖 2-2 循環伏安法之電位控制圖



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。

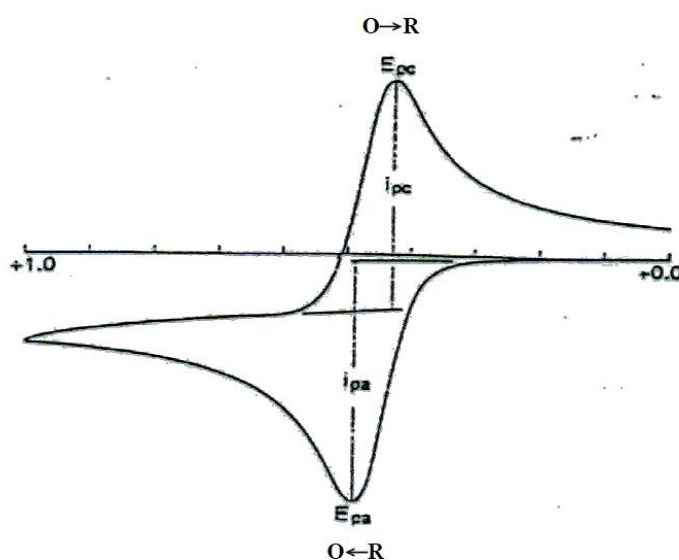


圖 2-3 擴散控制之循環伏安圖(鄭，2004)

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):

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \tau_0^* \quad (2-1)$$



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)， Γ_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。

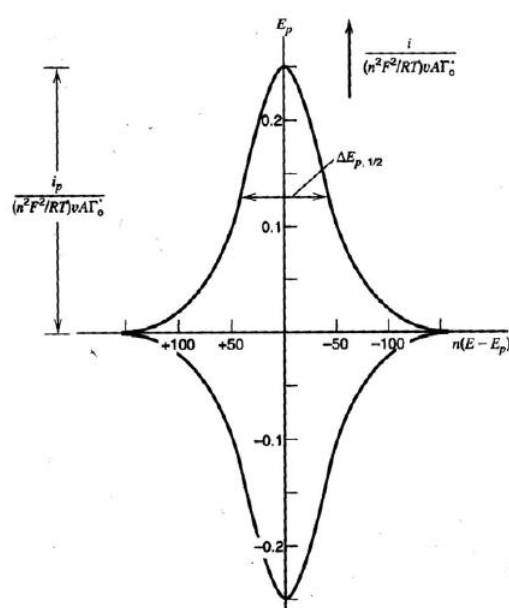


圖 2-4 吸附控制之循環伏安圖(歐，2004)

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。

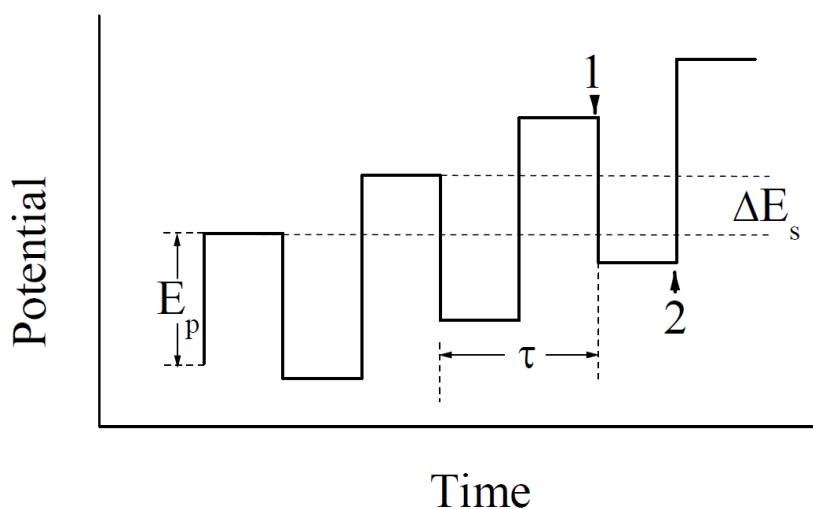


圖 2-5 方波伏安法之波形圖(陳，2002)

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。

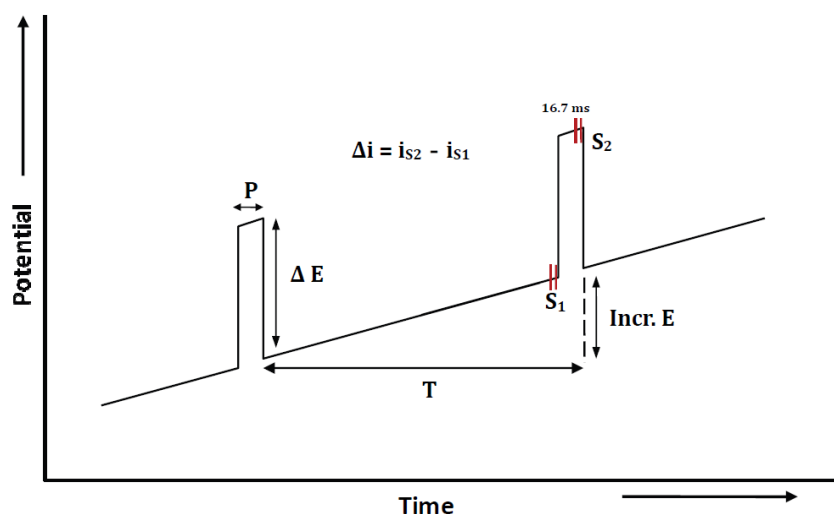


圖 2-6 微分脈衝伏安法所施加之電位波形圖 (林，2010)

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。

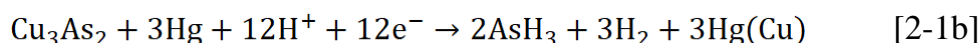
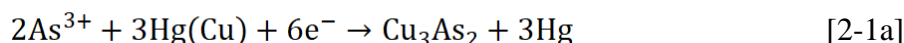
重金屬中汞(Hg)以及其化合物對於環境品質和人體健康有顯著的影響，汞會造成人體急性和慢性的危害，世界衛生組織(WHO)已嚴格規定飲用水中二價汞的含量(1ppb)。Turyan et al., (2001)利用 spin-coation 的方式將 Kryptofix 和 Nafion 修飾 GCE 表面形成薄膜，並在 0.1 M 醋酸緩衝溶液(pH 4)中，利用循環伏安法在掃描電位範圍為 0.3 V - -0.5 V 之間，成功的偵測到汞離子。利用金電極以陽極析出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV) 與方波電位法(Square wave potential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

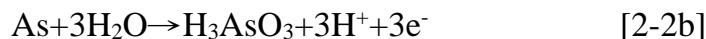
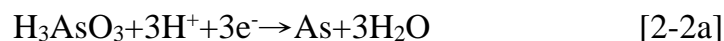
以 CSV 測定砷過程描述如式 2-1 所示：



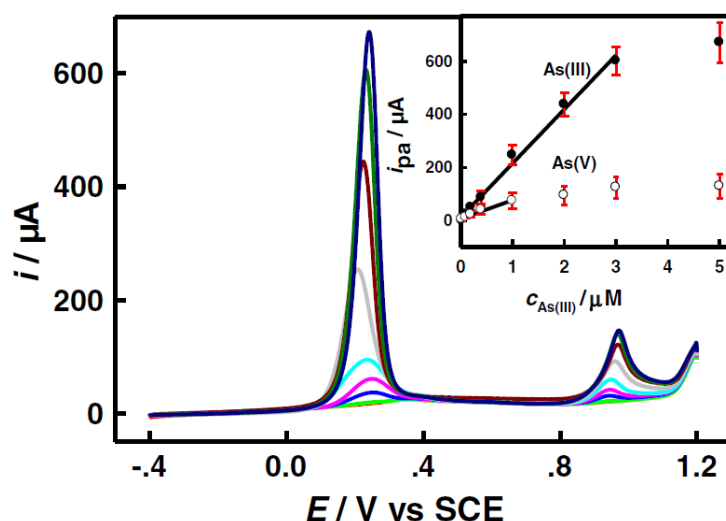
但 CSV 存在一些限制因素，包括氧的干擾訊號、生成毒性砷化氫氣體及毒性汞，目前仍有研究學者持續進行如汞合金電極(Amalgam electrode)(Piech et al., 2007)及鉍膜電極(Bismuth-film electrode)(Jiajie and Nagaosa, 2007)改善限制的研究。值得一提的是，陽極析出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV)是目前最佳的電化學偵測技術之一，主要是因為 ASV 能替代 CSV 避免產生砷化氫氣體和氧的干擾訊號。ASV 方法中，As(III)經預濃縮(preconcentration)還原成 As(0)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(HAuCl_4)在硼氫化鈉(NaBH_4)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)。



圖

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。



鎘重金屬鎘有毒，如果存在於環境中，將通過食物鏈進入人體並影響健康。因此，快速而靈敏的檢測方法可以防止過量的鎘流入環境。許多研究已經通過電化學傳感器靈敏地檢測重金屬 Cd(II)離子。這些研究發現，具有獨特的物理化學性質的碳奈米材料由於易於修飾，靈敏度高，良好的選擇性與再現性等特點，最適合用於重金屬的電化學檢測(Mao et al., 2015)。由於這些原因，碳奈米材料通常用作改性電極的材料。受歡迎的碳奈米材料包括中孔碳材料，碳奈米管，碳奈米纖維和石墨烯。

中孔碳材料(mesopore carbon, MPC)加上 Sn-Pb 複合奈米粒子曾被用來改質 GCE 電極，以 SWASV 檢測痕量 Cd(II)。由於材料之間的協同作用，包括電子轉移能力，粒徑和親水性，Sn-Pb / MPC / GCE 性能得到了顯著改善。在 0-140 $\mu\text{g/L}$ 的濃度範圍內有一條良好的線性曲線，該電極可用於河流樣品(Xu et al., 2014)。

利用半胱氨酸(Cys)共價官能化加強碳奈米管分散性後對 GCE 進行修飾。以 LSASV 法分析 Cd(II)，結果顯示在 1 - 300 $\mu\text{g/L}$ Cd(II)濃度之間存在線性關係，且對地下水樣進行分析 (Gutierrez et al., 2017)。在另一項研究中，則以有排列的 MWCNT 電極對痕量重金屬離子 Cu (II)，Zn (II)，Pb (II) 和 Cd (II) 進行了痕量 SWASV 分析檢測，該電極材料具有良好的分辨率，訊號可直接區分這四種金屬離子(Guo et al., 2011)。

以氧化石墨烯(GO)為修飾基材的電極蓬勃發展，在過去的幾年中，至少有 20 篇關於 GO 修飾電極測量的鎘的論文。其中，由於氧化石墨烯易於聚集且導電性差，因此通常不單獨使用。為了提高 GO 的電導率和捕獲金屬的能力，通常使用不同的化學物質進行官能基化和還原，例如二氨基苯並肉桂酸(Çelik et al., 2016)、杯芳烴(Göde et al., 2017)、植酸 (Dai et al., 2016)、環糊精(Lv et al., 2013)、L-半胱氨酸(Zhou et al., 2016)、 β -環糊精(Liu et al., 2011)、聚吡咯(Zhao et al., 2012)、 $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Xing et al., 2016)，以及鋁碳化矽(Wu et al., 2017)。另一種常見的方法是將氧化石墨烯與鈇膜結合進行電化學還原以修飾電極(Lee et al., 2016; Ren, 2018)。此外，使用 GO 複合金屬氧化物來改善電化學性能以測量鎘的方法也相當常見，例如 Fe_3O_4 (Dahaghin et al., 2018)， TiO_2 (Zhang et al., 2015)。



上述修飾 GO 的方法通常需要化學試劑和複雜的製備程序。此外，還有另一種改善 GO 缺點的方法，該方法比其他方法更簡單，更快捷，並且不需要消耗化學藥品。這種方法是利用 GO 和 CNT 的混合，這種混合材料的協同作用已被許多文獻證實(Huang et al., 2014; Mani et al., 2013; Qiu et al., 2010; Shen et al., 2017; Xuan and Park, 2018)。因此，將 GO 與 CNT 方法相結合是非常有前途且綠色的。

以 800°C 對纖維素的碳化後形成碳奈米纖維 (CNF)，對 GCE 進行修飾，以 DPASV 法對 2-100 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd (II) 和 Pb (II) 進行分析，而且對自來水和廢水進行試驗，結果發現可用於自來水與廢水中(Qin et al., 2017)。在另一項研究中，利用二氧化矽奈米顆粒增加 CNF 的孔洞性並使用三硫氰尿酸的熱解法使 CNF 富含 N, S 官能團後，對 GCE 進行修飾，運用此電極對 2-500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd (II) 以 DPASV 法進行分析，剝離電流呈線性增加，且該電極可用於自來水中 Cd (II) 的測定(Gao et al., 2018)。

綜合論之，選擇適當材料進行電極改質為一重要的課題。每種材料都有其優點和缺點，值得探索如何有效發揮各種材料其功能。

2.4 伏安法的 CNT 修飾電極

奈米碳管 (CNTs) 是奈米技術發展中最受歡迎的奈米材料之一，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。碳奈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，奈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，形成單層碳奈米管。根據碳奈米管壁層數的不同，奈米碳管主要分為兩種類型，一種為單壁奈米碳管 (SWCNT)，另一種為多壁奈米碳管 (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 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，多壁奈米碳管由多層同心圓柱體組成(Jacobs et al., 2010)。

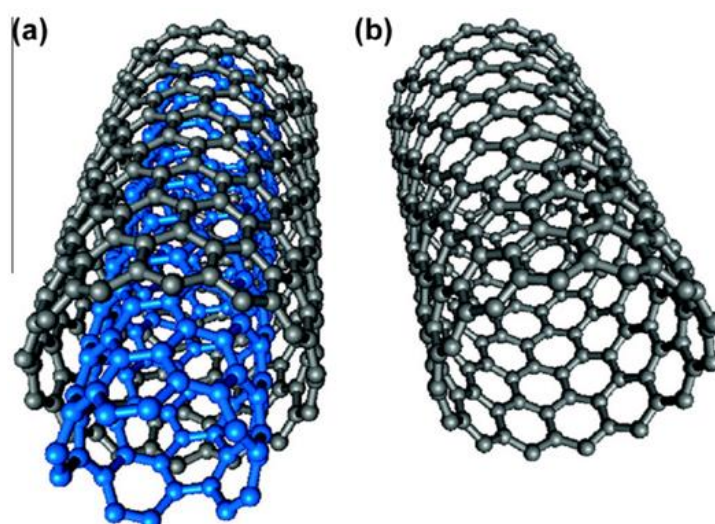


圖 2-8 結構表示 (a) 多壁奈米碳管 and (b) 單臂奈米碳管(Ihsanullah et al., 2016).

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)
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 H_2O_2 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、以及鈱。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)。

A. TiO_2 /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 TiO_2 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 TiO_2 /CNT 複合材料製備的研究 (Lee and Sigmund, 2003)。研究指出，在 TiO_2 與 CNT 混合的系統，光催化反應的效率會較單純的 TiO_2 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)。 TiO_2 /CNT 複合材料主要分為兩類，一是將 TiO_2 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 TiO_2 ，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 TiO_2 /CNT 複合材料。CNT 做為 TiO_2 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 TiO_2 包覆的位置。

TiO_2 /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 TiO_2 /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 TiO_2 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 TiO_2 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 TiO_2 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 TiO_2/CNT 電極表面的電流訊號，使得 TiO_2/CNT 電極的靈敏度如 CNT/Cu 或是 CNT/Au 電極提高。利用 TiO_2/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 (Uric 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。

B. 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物物質 (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，使用最佳條件定量定性同時檢測銅、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。

C. GO/CNT

GO 與奈米碳管結合可以有效增加電極電容能力(Zhao et al., 2013)，並且因電子能階的不同，因此有協同效應(Qiu et al., 2010; Shen et al., 2017)，有助電化學氧化還原反應，因此漸漸多見 GO 與 CNT 複合材料運用於電極製作。如 GO/CNT 電極曾被用來分析 methotrexate (Asadian et al., 2017); Au/rGO/CNT 亦被用於改質網版印刷電極，用於測定水中的雙酚 A (Wang et al., 2015)。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。GO 曾與 Fe_3O_4 複合用來做為以 CV



法分析水中鉻的電極(Prakash et al., 2012)，或是與奈米金粒子複合後來以 ASV 法偵測水中的 Hg(II) (Gong et al., 2010)。

D. Bi/CNTs

電化學分析對於偵測重金屬具有卓越的靈敏度，它可以偵測微量重金屬；自從 Heyrovsky 發明極譜法，汞(Hg)由於高過電位值能夠用於負電位上，成為電化學析出分析的膜電極首選。但近年來由於綠色化學的趨勢和歐洲條例中明文規定禁止含有金屬汞的輸出與貯存，因此需要減少有害物的使用以及開發新的替代電極。鈹(Bi)、金(Au)、銀(Ag)、銻(Sb)、碳(C)與含硼金剛石測試的結果具有取代汞的能力。在過去的幾年當中，Arduini et al., (2010)統計了超過了 150 篇文獻利用不同電極來偵測重金屬鉛，其中，鈹對於偵測鉛就佔了總研究的 37%。鈹膜的形成牽涉到電鍍在電極表面上的形成，過程分為兩種形式；一是異地(ex-situ)，另一種為現地方式(in-situ)，異地方式為先將鈹膜在偵測重金屬前先進行電鍍於電極上，現地方式為直接將 Bi 離子加入電解液當中，與待測金屬形成鈹膜後進行分析。Wang et al. (2000)指出，包覆鈹的碳電極(BiFE)具有可和汞膜電極相比的析出伏安性能，將鈹和標的金屬共同沉積在玻璃碳或碳纖維上形成合金，利用析出伏安測量後，鎘、鉛、銻、鋅皆有明確的峰值出現，足以成為汞膜電極的替代電極。近 15 年來，BiFE 由於擁有對環境友善、能夠和不同的元素形成金屬間化合物之合金，以及能夠廣泛的應用在不同領域中之特性而成為相對熱門的材料(Cerovac et al., 2015)。

Yang et al. (2014)在玻璃碳電極表面電鍍上鈹奈米顆粒，並使用方波析出陽極伏安法同時偵測鉛和鎘，並與裸玻璃碳電極以及 Nafion 做比較，結果顯示鉛和鎘的析出訊號明顯增加。Hwang et al. (2008)利用鈹修飾奈米碳管電極 (Bi/CNT)，在 0.1 M 醋酸緩衝溶液中，透過操作參數，如預濃縮電位、鈹濃度、預濃縮時間以及轉速的最佳化來偵測微量金屬；利用方波陽極析出伏安法同時測定鉛、鎘、鋅，指出 Bi/CNT 擁有良好的再現性以及明顯的析出訊號。在金屬濃度 2-100 ppb 的範圍內呈現了良好的線性關係，鉛、鎘和鋅的偵測極限分別為 1.3、0.7、12 ppb，顯示 Bi/CNT 電極能夠應用於分析真實環境中的微量金屬上。

Xu et al. (2008)將多壁奈米碳管(MWCNT)分散在 Nafion 中並與鈹結合形成 MWCNT-NA/Bi 複合材料，利用差分脈衝陽極析出伏安法(DPASV)偵測微量鉛(II)、鎘(II)，其偵測結果與原子吸收光譜儀有很高的相關性。鈹膜的製備藉由異地(ex-situ)電鍍於 MWCNT-Nafion / SPE 上，此修飾電極的特性藉由電化學交



流阻抗分析儀顯示出其差異性，傾向於減少負電荷轉移電阻應用的潛力。在確定最佳的實驗操作參數後，方波伏安的峰電流訊號在低濃度時呈現性關係。鉛、鎘和鋅在電鍍 120 秒後的最低偵測極限分別為 0.7 nM、1.5 nM 以及 11.1 nM (Mandil et al., 2012)。Chamjangali et al. (2015)將多壁奈米碳管(MWCNTs)/鄰苯二酚紫(Pyrocatechol violet, PCV)與鈹膜電鍍於玻璃碳電極(Glassy carbon electrodes, GCE)上，並在 0.1 M 醋酸緩衝溶液中同時測定鉛與鎘是由於鈹會與鉛及鎘形成合金，並且改善分析效能。其文中指出，在製作修飾電極上，鈹離子濃度為一個非常重要的參數，由於活性位置減少以及 Bi^{3+} 濃度上升與標的金屬形成合金，當濃度太高，鈹膜層在電極表面形成，部分會結塊而導致活性位置減少，造成靈敏度逐漸下降。Bi 薄膜披覆在 SWCNT 表面後修飾的 GCE 電極曾用在 Cr 的分析，並且用於河川水體的分析中發現，並無其他離子干擾的情形，偵測極限可達 0.036 nM (Ouyang et al., 2013)。結果發現，相較於將 Bi 直接修飾 GCE 電極，當 Bi 披覆在 SWCNT 表面時，除了可以增加反應面積外，由於奈米碳管表面帶負電，Bi 與奈米碳管的靜電作用可以使電極表面更平滑，更利於提高析出反應的訊號。

另外，有研究利用 in-situ 的方式以及活性石墨電極來合成鈹膜。此電極搭配差分脈衝陽極析出伏安法可以同時增加鋅、鉛、鎘的電化學訊號。此複合電極之電化學特性如沉積電位、沉積時間、鈹濃度以及預濃縮時的攪拌速度，在 0.1 M 的醋酸緩衝溶液下偵測重金屬。在重金屬濃度 5-100 ppb 的範圍間呈現性關係，鋅(II)的偵測極限為 0.57 ppb，鎘(II)的偵測極限為 0.07 ppb，鉛的偵測極限為 0.05 ppb，與 WHO 所規定的飲用水偵測極限相較之下，此電極的偵測極限要低許多，且同樣成功的應用在實際水樣當中(Lee et al., 2015)。並有利用鈹修飾蒙脫石-碳電極(MMT/BiCE)偵測鉛及鎘，偵測極限分別為 0.2 及 0.35 ppb (Luo et al., 2010)。

SWCNT 上的羧基($-\text{COOH}$)在 0.1 M 醋酸/醋酸鈉(NaAc/HAc)中，可以與 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 中的 Bi^{3+} 產生靜電吸引力，改善電子傳輸效率且增加電極的親水性。比較在此條件下將鈹電鍍在裸露的 GCE 上(BiF/GCE)與 GCE 附著碳管($\text{Bi}/\text{SWCNT}/\text{GCE}$)對偵測鉻(VI)的差異，結果顯示， BiF/GCE 上的鈹顆粒較 $\text{Bi}/\text{SWCNT}/\text{GCE}$ 上大且不均勻， $\text{Bi}/\text{SWCNT}/\text{GCE}$ 展現了較好的電流訊號值，具有良好的再現性及重複性(Ouyang et al., 2013)。Cеровac et al. (2015)將鈹和三氯化鈹修飾多壁奈米碳管之玻璃碳電極($\text{Bi}/\text{MWCNT}-\text{GCE}$ 和 $\text{BiOCl}/\text{MWNT}-\text{GCE}$)複合材料與 BiF/GCE 比較， $\text{Bi}/\text{MWCNT}-\text{GCE}$ 和 $\text{BiOCl}/\text{MWNT}-\text{GCE}$ 擁有較高的比表面積，對於偵測水中鉛及鎘與石墨爐式原



子吸收光譜儀(GF-AAS)的結果相符，具有能夠替代傳統偵測重金屬儀器的潛力。此外，利用羥基和鈹離子將鎘與鉛透過羥基進行離子交換沉積，鈹膜和羥基在電極表面利用循環與方波析出伏安法以及交互作用與鉛同時沉積在電極上；在 0.1 M 醋酸緩衝溶液與沉積電位為-1.0 V 的條件下電鍍沉積 240 秒，接著以方波伏安法以掃描電位從-1.0 到-0.2V 析出鎘(II)與鉛(II)繪製出析出伏安圖。而鎘(II)與鉛(II)的最低偵測極限分別為 5 ppb 以及 150 ppb，說明了此電極具有一定的靈敏度以及選擇性。鈹能夠在電極表面以及活性位置上與標的金屬形成合金，這也是鈹能夠成為修飾電極首要選擇的原因(Khan et al.,2013)。

在 2015 年，Tao et al.(2015)將過氧化的導電聚合物使用現地製造的方式合成鈹膜，並同時偵測鎘與鉛離子。文中指出，硫原子會改善導電聚合物偵測鉛與鎘的預濃縮效率，而聚合物的表面結構與活性位置會使得鈹在上面有成核反應。由於硫醇化作用、氧化與鈹膜的合成反應，使修飾電極能夠在偵測鉛與鎘有良好的析出訊號，在範圍 6-240 ppb 有良好的線性關係，鎘與鉛的最低偵測極限分別為 0.02 ppb 與 0.04 ppb；這項新的方法提供了另一個途徑得以準確的測定水中重金屬離子。在電解液 pH 的部分，此篇研究顯示，當 pH = 6 時擁有最佳的析出訊號值。



第 3 章 材料與方法

3.1 儀器與化學材料

3.1.1 儀器

電化學實驗使用三電極系統進行，如圖 3-1 所示。修飾的玻碳電極 (GCE，直徑 3 mm)，Ag / AgCl 電極和鉑絲分別用做為工作電極，參考電極和輔助電極。使用 CHI 6146D 電化學工作站 (CH Instruments, USA) 進行循環伏安法 (CV)，線性掃描陽極溶出伏安法 (LSASV)，脈衝陽極溶出伏安 (PDASV)，方波陽極溶出伏安法 (SWASV) 和電化學阻抗光譜學 (EIS)。用 CHI 6146D 電化學工作站 (CH Instruments, USA) 進行循環伏安法 (CV)，線性掃描陽極溶出伏安法 (LSASV)，脈衝陽極溶出伏安法 (PDASV)，方波陽極溶出伏安法 (SWASV) 和電化學阻抗 (EIS) 分析。材料的表面形貌通過超高分辨率場發射掃描電子顯微鏡 (UHR-FE-SEM, FEI Nova Nano SEM 230)，能量分散光譜儀 (EDS) 和高分辨率透射電子顯微鏡 (HR-TEM, JEM-2100)。用 pH 計測定環境水的 pH。UP-DQ 超純水系統產生的超純水 ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。離心機 (HSIANGTAI CN-1050) 用於分離不同大小的 Bi_2Te_3 。使用原子吸收光譜法 (Varian-AA280FS) 測定環境水中的重金屬離子濃度。

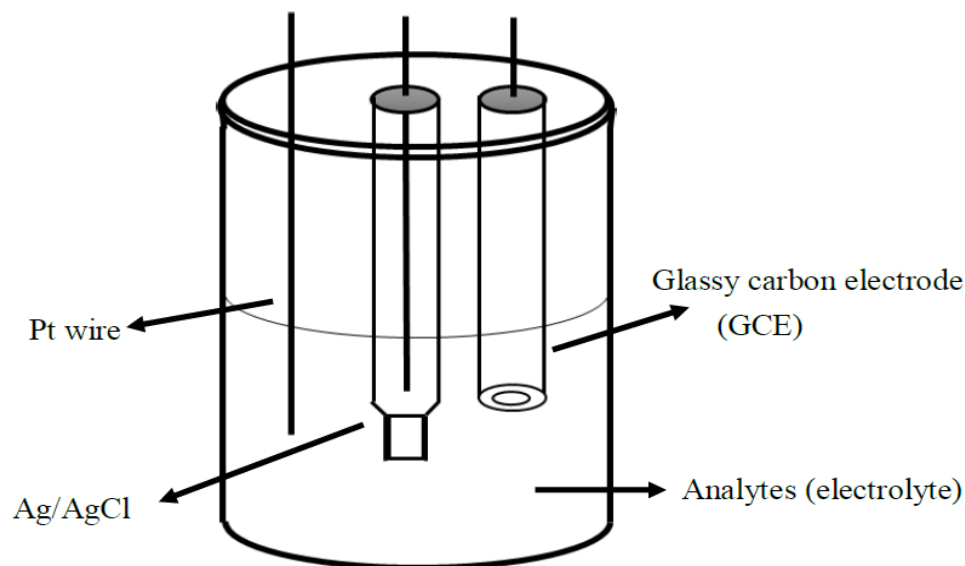


圖 3-1 三電極電化學系統。



3.1.2 材料與化學品

單壁碳奈米管 (SWCNT) 購自 Cheap Tubes Inc.。它們的規格：外徑：1-4 nm，內徑：0.8-1.6 nm，長度：5-30 μm ，灰分： $<1.5\text{ wt}\%$ ，純度： $>90\text{ wt}\%$ ，附加的 MWCNT 含量： $>5\text{ wt}\%$ ，無定形 碳含量： $<3\text{ wt}\%$ ，長度：5-30 μm ，比表面積： $407\text{ m}^2/\text{g}$ ，電導率： $>102\text{ S}/\text{cm}$ 。單層氧化石墨烯 (GO) 也可從 Cheap Tubes Inc. 獲得。它們的規格為：厚度：0.7 – 1.2 nm，X 和 Y 尺寸：300 – 800nm，純度：99 wt%，製備方法為 Hummers' method。碲化鉍 (III) (Bi_2Te_3 ，99.999%，Alfa Aesar)。

1-環己基-2-吡咯烷酮 (CHP, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ ，99%)，六氰合鐵酸鉀 (II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，99%)，Nafion (5 wt.% in lower aliphatic alcohols and water, contains 15–20% water) 購自 Sigma-Aldrich。氯化鈉 (NaCl ，99%)，乙酸 (CH_3COOH ， $\geq 99.7\%$)，三水合乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，99%)，氫氧化鈉 (NaOH ，98.6%)，乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $>99.9\%$) 來自 JT Baker。丙酮 (CH_3COCH_3 ，99%) 由 Merck 提供。鎘(II)標準溶液 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ，1000 mg/L Cd(II) in 0.5 mol/L HNO_3)，鉛(II)標準溶液 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，1000 mg/L Pb(II) in 0.5 mol/L HNO_3 ，Merck)，鋅(II)標準溶液 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ，1000 mg/L Zn(II) in HNO_3 ，Merck) 和銅(II)標準溶液 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，1000 mg/L Cu(II) in 0.5 mol/L HNO_3 ，Merck)。鉻(III)和鉻(VI)標準溶液 (chromium metal, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cr(III) in H_2O ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cr(VI) in H_2O)，砷(III)和砷(V)標準溶液 (As_2O_3 ，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As(III) in 2% HCl , high-purity standards; $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As(V) in 2% HCl , high-purity standards)。所有其他試劑均為分析等級，無需進一步純化即可使用。所有實驗均在室溫下進行。

3.2 修飾工作電極 (GCE)

3.2.1 SWCNT 的預處理

增加奈米碳管之分散性與官能基含量，本研究將選用 HNO_3 做為氧化劑。依據本研究團隊過去的經驗， HNO_3 加熱迴流法處理吸附試驗用之碳管，雖然表面積與外觀來看，對於碳管的破壞有限，但對於在電化學試驗中，僅使用非常少量的碳管，即使縮小反應體積，加熱迴流法對碳管的破壞劇烈，處理後的碳管聚集情形較嚴重，不利於製作奈米碳管修飾電極，因此改以溫和的浸泡法進行碳管改質。並且，在碳奈米管上引入含氧官能基團可以提高 SWCNT 的親



水性、可打開碳管的末端以增加表面積。同時，酸化可以去除雜質。如圖 3-2 所示，將 0.2 g SWCNT 混合在 200 mL 3M HNO_3 中，攪拌 12 小時以上。將溶液以 4000 rpm 離心（3 次），然後用去離子水洗滌，直到其 pH 值接近中性，最後真空乾燥（周貝倫，2006 年）。

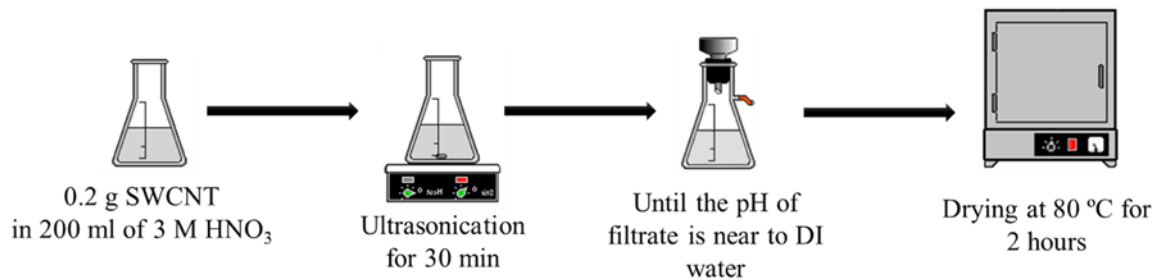


圖 3-2 SWNCT 的純化過程。(盧怡君, 2015)

3.2.2 Bi_2Te_3 的剝蝕處理

Bi_2Te_3 的剝蝕方法是參考文獻並修改 (Tseliou et al., 2017)。研磨適量的 Bi_2Te_3 金屬錠使其成為細粉，然後將其加入丙酮和 CHP 的溶液中。將懸浮液超音波處理 3 小時，然後以離心 1 小時以去除大顆粒，如圖 3-3 所示。然後獲得剝落的 Bi_2Te_3 懸浮液。

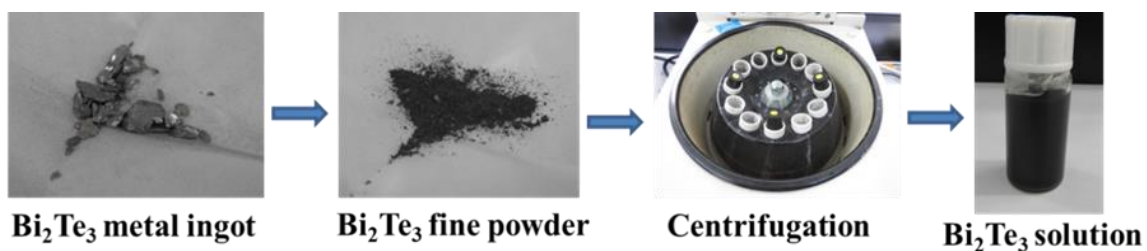


圖 3-3 Bi_2Te_3 的剝蝕程序



3.2.3 GO, GO/Bi₂Te₃, GO/SWCNT, GO/SWCNT/Bi₂Te₃ 複合懸浮液製備

所使用的 GO 是以 Hummers 方法製備 (Cheap Tubes Inc.)。取適量的 GO 溶於乙醇與去離子水的混合溶液中，經過超音波震盪 30 分鐘後則可以得到均勻的 GO 溶液。再將等量的 Bi₂Te₃ 分散液和 GO 溶液混合在一起，並將所得混合物進一步超音波震盪 1 小時，則可以獲得 GO / Bi₂Te₃ 複合懸浮液。

對於 GO / SWCNT 懸浮液，添加不同量的 SWCNT 以與 GO 形成溶液，然後超音波震盪 1 小時。SWCNT 的重量比分別為 10 : 5 (GO : 5, SWCNT : 1)，10 : 3 (GO : 10, SWCNT : 3) 和 10 : 1 (GO : 10, SWCNT : 1)。

將上述不同比例的 GO / SWCNT 懸浮液和 Bi₂Te₃ 分散液以超音波聲混合 1 小時後，便得到 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 複合懸浮液，GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 複合懸浮液如圖 3-4 所示。最後，將 Nafion 加入 3 mL 複合懸浮液中以超音波震盪 30 分鐘，然後將其沉積在電極上。添加 Nafion 的目的是作為粘合劑，並可以改善薄膜的分散性和抗陰離子的滲透選擇性 (Chen et al., 2012; Huang et al., 2014; Liu et al., 2011; Lv et al., 2013; Zhao et al., 2017)。

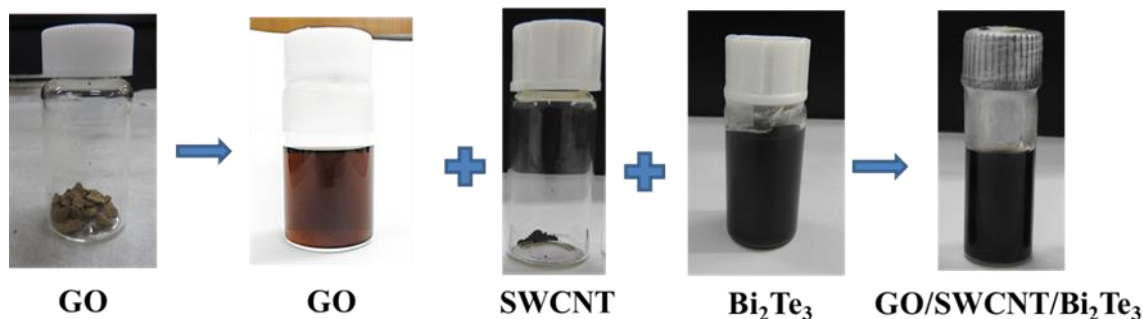


圖 3-4 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 複合懸浮液。

3.2.4 GCE 修飾

在進行修飾之前，將裸玻璃碳電極 (GCE) 小心地用 0.5 μm 氧化鋁粉末 (Al_2O_3) 拋光，用去離子水洗滌，然後在 2M HCl 中浸泡 2 分鐘。之後，將裸 GCE 在去離子水中超音波處理 30 分鐘，然後用超純水和乙醇洗滌。在使用前將複合修飾材料懸浮液超音波震盪 30 分鐘，以使懸浮液均勻懸浮。將等分試樣的 3 μL 複合懸浮液澆鑄在裸露的 GCE 表面上，然後在烘箱中將溶劑揮發。



裸 GCE，GO / GCE，GO / Bi_2Te_3 / GCE，GO / SWCNT / GCE，GO / SWCNT / Bi_2Te_3 / GCE 通過相同的程序獲得。裸露的和修飾後的 GCE 如圖 3-5 所示。

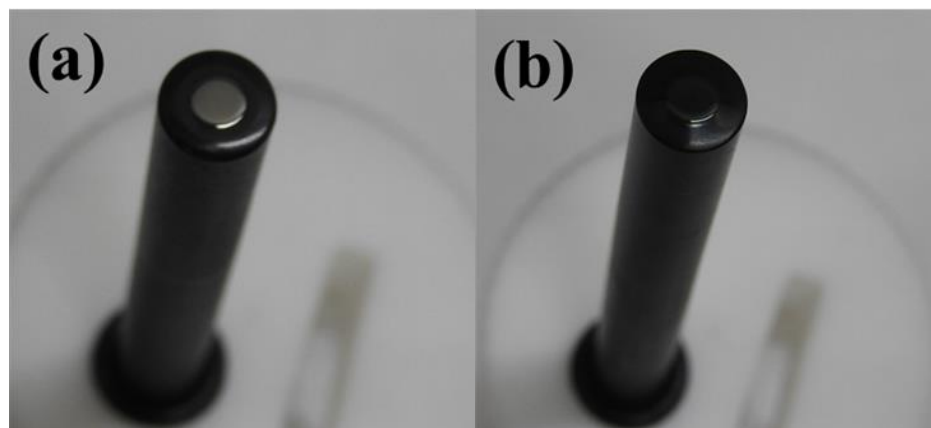


圖 3-5 裸露的 GCE 和經過修改的 GCE 的圖片。(a) 裸露的 GCE 和 (b) 修飾後的 GCE。

3.3 修飾電極的表面特性與電化學性質鑑定

複合修飾材料在表面結構部份則將以電子掃描顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)分析 Bi 與 GO 在 SWCNT 表面複合之情形；以穿透式電子掃描顯微鏡(transmitted electron microscopy, TEM)對於 Bi 與 GO 的結構進行瞭解。藉由表面特性的分析結果，輔助瞭解不同製備條件下，電流訊號優劣之可能原因。樣品於表面性質分析前需經過烘乾與真空乾燥等前處理。

在電化學特性方面，用線性掃描伏安法(linear scanning voltammetry, LSV)或循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)掃描，由氧化還原峰電位與電流來瞭解所製備的 Bi/GO/SWCNT/GCE 電極之電化學特性。在電極確效性方面，則將在 pH = 7，磷酸緩衝液(phosphate buffer solution, PBS)為 0.1 M 的溶液中，對常用來進行電極確效確認的的黃血鹽($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)以不同速率與濃度進行掃描。



3.4 鎘的伏安法分析

3.4.1 伏安法的選擇

第2章介紹了各種伏安法。由文獻回顧彙整可知，以線性掃描伏安法(LSV)法進行重金屬離子分析時，不論是受擴散控制或是吸附控制，離子在電極表面的發生氧化還原反應的濃度較文獻中常用的陽極析出伏安法(ASV)為低；相較於方波伏安法(SWV)，即便掃速小至 0.01 V/s，線性掃描伏安法(LSV)法在反應電壓下之停留時間較短。所以可能導致先前無法得到顯著的氧化還原反應，或是可測得之最低濃度不甚理想。但 ASV 在真實水樣測試時難以判斷還原峰的位置，這可能是當水質較複雜時，當待測目標金屬離子在電極表面沉積時，將水中其他離子或有機物共沉積，使得重金屬並非如模擬水樣的單純系統僅由重金屬的固態析出，而是自混合物中析出，而混合物的組成必然因各真實水樣而異，即無法如文獻中得到一固定的還原峰電位與電流。

雖然運用析出法可能因水中其他物質在富集時同時被沉積在電極表面，導致最後析出時之電位不穩定，但在灌溉水或地下水中，一般來說有機物及其他重金屬等物質濃度較低，但其它礦物質含量可能較高，但其濃度範圍相對穩定，共沉積可能造成電位不穩定的問題並不清楚，也因此本計畫中將運用所製備之電極，配合不同伏安分析法，如 ASV、陽極方波析出(SWASV)、亦或是陽極脈衝伏安法(DPASV)等、進行 Cd 之靈敏度以及偵測極限之測定。

3.4.2 複合材料製備條件最佳化

選定分析所使用的伏安法之後，則透過比較 Cd (II) 的剝離電流來選擇複合材料（即 GO、GO / Bi₂Te₃、GO / SWCNT 和 GO / SWCNT / Bi₂Te₃）中 GCE 的最佳修飾條件。同樣，還可以通過在 pH 4.75 的 0.10 M 醋酸鹽緩衝液中進行 SWASV 來確定 GO / SWCNT 的最佳混合比例、沉積電位以及 pH 對剝離電流的影響。

3.4.3 干擾試驗

重金屬離子模擬水樣的濃度範圍將參考待測重金屬離子的水質標準，以第二類地下水管制標準為基準，配製不同濃度之干擾重金屬水樣，利用所選定之伏安法分析後，觀察氧化還原峰電位是否有偏移或是有新的氧化還原峰出現，以及峰電流值與重金屬濃度相關性是否偏移等等，並統計電流值偏移之誤差。



3.5 真實水樣分析

最後為瞭解所開發電極分析真實水樣的能力，擬採取地下水以及河川水進行分析。經由搜尋”土壤及地下水污染整治網”資料，台灣目前並無受鎘污染之地下水場址有限，因此擬採取本校所在地或鄰近縣市之地下水做為基本水樣，以添加分析目標重金屬的方式，對於分析地下水中重金屬之實測，瞭解地下水中可能干擾物質，如鐵錳等離子，對所開發電極或分析程序分析鎘之影響並嘗試去除干擾。如研究緣起所述，國內土壤作物污染的另一大主因為上游水體遭受排放廢污水所致，所以直接採取工業區廢(污)水處理場廢水，運用本計畫所開發的電極進行真實水樣中鎘的分析。真實水樣的重金屬以及酸根離子濃度、將分別利用原子吸收光譜(AAS)與離子層析儀(IC)分析。

水樣依 NIEA W102.51C 採樣及保存。由於本研究所採用之伏安法分析並未對水樣進行預處理，即為分析非溶解相之重金屬，因此標準法亦只分析水樣之溶解量分析，所以需於採樣後，先經 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔徑的濾膜過濾，再以硝酸酸化水樣至 pH 值 ≤ 2 ，加酸後之水樣應貯藏於 $4\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下，以避免因水分蒸發而改變水樣體積。在此保存條件下可保存180天。溶解量分析之前處理，取部分經過過濾且酸化保存之水樣 ($\geq 20\ \text{mL}$)，添加適量硝酸，使其硝酸濃度約為1%

(v/v)，混合均勻後即可以原子吸收光譜(atomic adsorption spectroscopy, AA)進行重金屬分析，以離子層析儀(IC)分析水中其它酸根離子。同時，採取的水樣會以添加不同濃度之 Cd 進行所選定的伏安法分析，計算其回收率。

。



第 4 章 結果與討論

4.1 修飾電極的特性分析

4.1.1 修飾電極的電化學特性

A. 修飾電極的電化學反應

在包含不同材料的修飾電極上，在 0.1M 醋酸緩衝溶液 (pH 4.6) 中進行 CV 測。結果如圖 4-1 (a) 所示，該實驗的掃描速率為 0.2 V / s。與 GCE (黑線) 相比，可以觀察到 GO (藍線) 的添加對 CV 電流 (電容) 的貢獻不大，在僅包含 SWCNT 的修飾電極中 (電容)，電容略有上升，當修飾電極包含 GO 和 SWCNT (紅色和橙色線) 時，CV 電流會大大增加。該結果驗證了 GO 和 SWCNT 的有效結合可能導致有用的協同效應，並彌補了各自的不足 (Huang et al., 2014 ; Qiu et al., 2010)。

對於陽極掃描，GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 修飾的 GCE (紅線) 比 GO / SWCNT / GCE (橙線) 多兩個峰值，分別是 -0.055 V 和 +0.42 V。-0.055 V 處的峰歸因於 Bi₂Te₃ → 2Bi(III) [Bi⁰ → Bi(III)]，而 +0.42 V 處的峰歸因於 Bi₂Te₃ → 3HTeO₂⁺ [Te⁰ → Te(IV)] 氧化反應。陰極掃描期間 -0.7 V 處的峰可能是 Bi₂Te₃ 的還原峰 (Tseliou et al., 2017)。

在圖 4-1 (b) 中，可以看到 GO 電極和 GO / Bi₂Te₃ 電極之間的差異與 GO / SWCNT / GCE 和 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 之間的差異相似。添加 Bi₂Te₃ 可獲得另外三個峰。

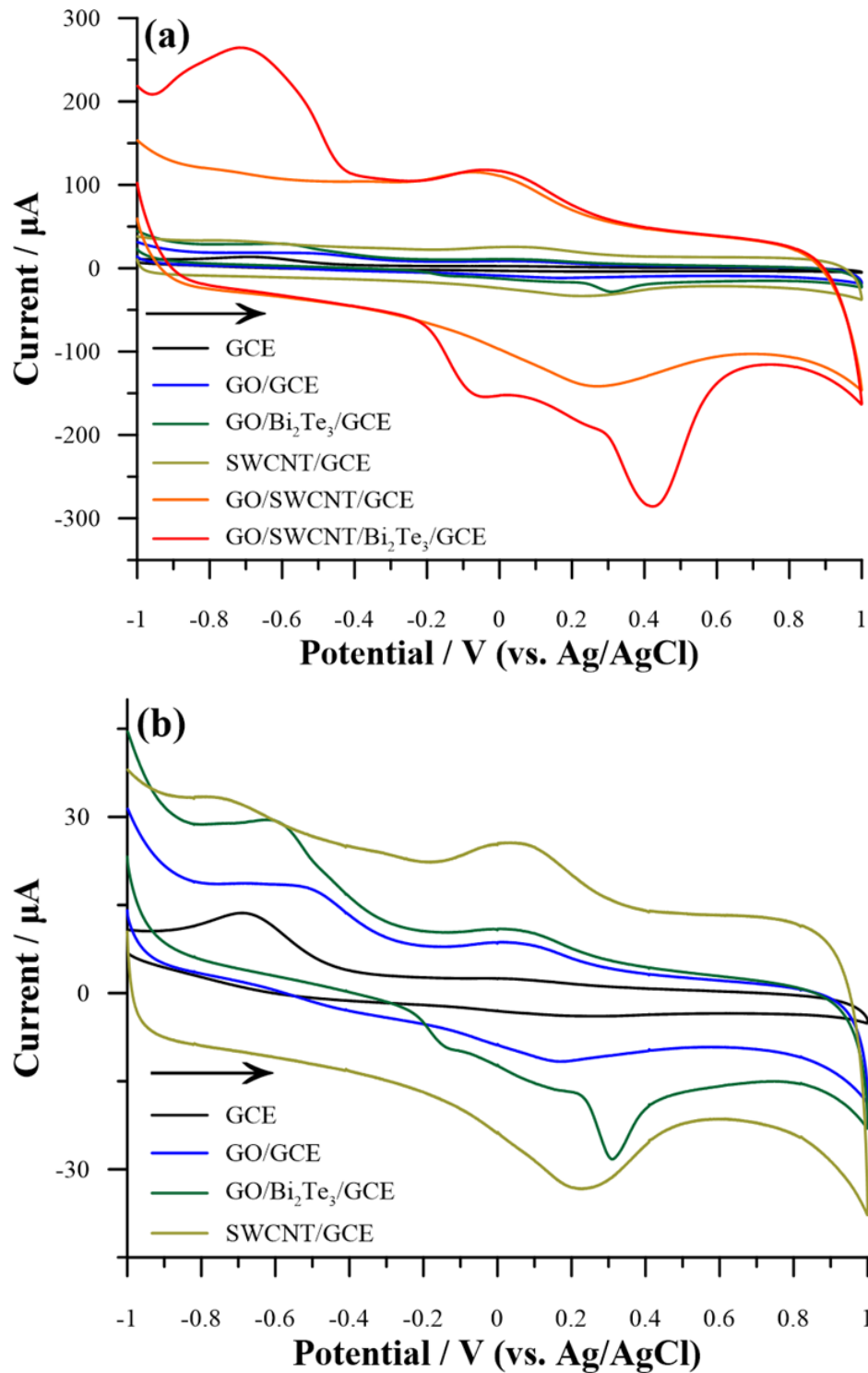


圖 4-1 (a)不同修飾電極的循環伏安圖。(b)該圖放大顯示了 GCE, GO / GCE, SWCNT / GCE 和 GO / Bi₂Te₃ / GCE 在 0.1 M 醋酸緩衝溶液 (pH 4.6) 中, 掃描速率為 0.2 V / s 的反應。



B. 電荷轉移率

電極/溶液界面的電荷轉移速率可以利用 CV 評估(Tang et al., 2009)。圖 4-2 顯示了在含有 0.1 M NaCl 溶液的 50 mM $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 中，裸 GCE, GO, GO / Bi_2Te_3 , GO / SWCNT 和 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 修飾的 GCE 的 CV 響應。在裸 GCE (黑線) 上，觀察到一對氧化還原峰。與 GCE 的其他修飾電極相比，GO / SWCNT (橙色線) 和 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 (紅色線) 上的氧化還原峰顯著增加，表明界面處的快速電子傳輸速率。在 GO (藍線) 和 GO / Bi_2Te_3 (綠線) 修飾的 GCE 上，氧化還原峰的增加小於 GO / GCE 和 GO / Bi_2Te_3 上的，表明界面處的電傳輸速率很慢。這是因為 GO 的電導率不良，這會限制修飾的電極/溶液界面處的電荷轉移速率(Huang et al., 2014)。 Bi_2Te_3 的添加只能稍微改善電導率。

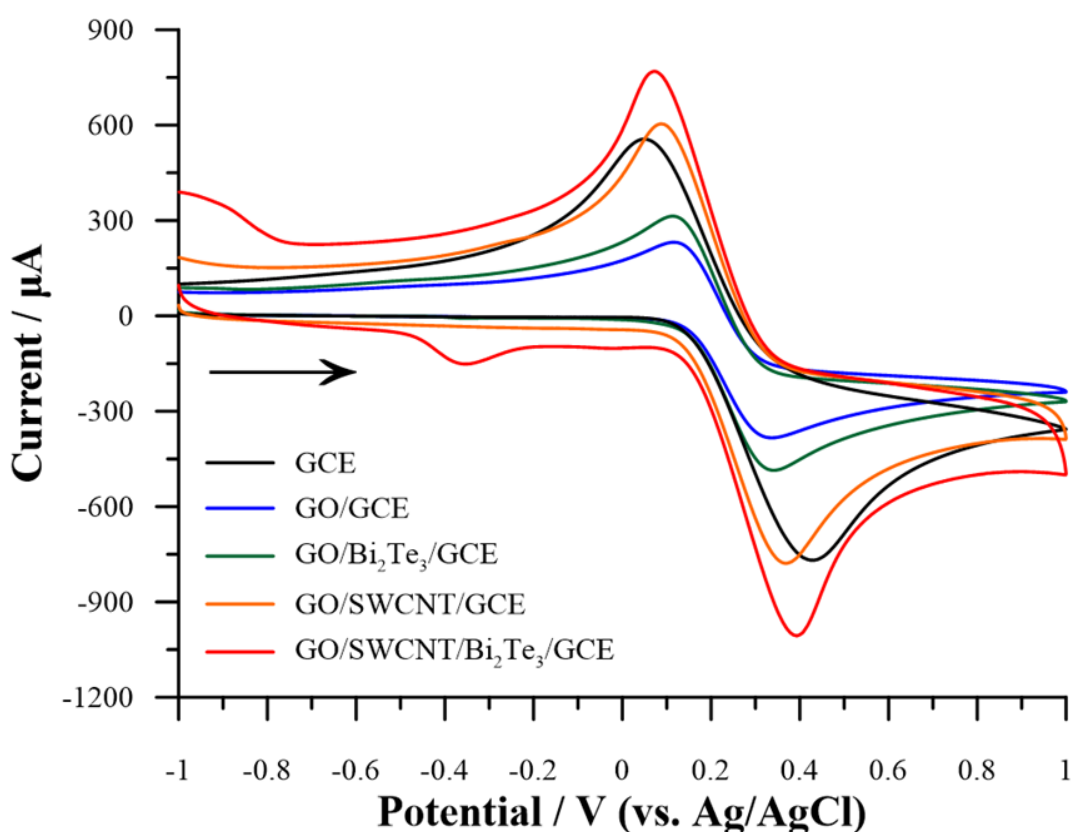


圖 4-2 裸 GCE 電極，GO，GO / Bi_2Te_3 ，GO / SWCNT 和 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 修飾的 GCE 在 50 mM $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ with 0.1 M NaCl 溶液的 CV 圖。



添加 SWCNT 後，改性材料的電極電導率顯著增加。毫無疑問，SWCNT 由於其高電導率而可以提高電荷轉移速率(Huang et al., 2014)，SWCNT 和 GO 板之間的碳阻止了它們的重新堆積(Xuan and Park, 2018). 因此，在引入 SWCNT 之後，GO / SWCNT 改性電極的電導率增加。此外，在 GO / SWCNT 中添加 Bi_2Te_3 也會增加電導率，因此最高的氧化還原峰電流值出現在 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 電極上。

4.1.2 電化學阻抗 (EIS)

EIS 用於進一步確認修飾電極的電子轉移能力。圖 4-3 顯示了裸 GO，GO / Bi_2Te_3 ，GO / SWCNT 和 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 修飾的 GCE 的奈奎斯特圖。表 4-1 顯示了圖 4-3 中 ZView 軟件的擬合結果。電導率可以通過奈奎斯特圖中的半圓形來確認，EIS 由對應於電子傳輸電阻(R_{ct})的半圓形部分和對應於擴散過程的線性部分組成。與裸 GCE(黑線, $R_{ct} \approx 175.1 \Omega$)相比，GO / GCE (藍線) 的半圓直徑明顯增加，表明電子轉移電阻顯著增加($R_{ct} \approx 1119.0 \Omega$)。當 Bi_2Te_3 加入 GO (綠線) 時，半圓的直徑減小($R_{ct} \approx 614.1 \Omega$)，但仍大於裸 GCE 的直徑。對於 GO / SWCNT(橘線, $R_{ct} < 0.001 \Omega$)和 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 (紅線, $R_{ct} < 0.001 \Omega$)，在奈奎斯特圖中幾乎看不到半圓形，這表明添加 SWCNT 顯著地增強了電導率。此結果與 CV 中的結果一致 (圖 4-1)，SWCNT 由於其較低的電化學阻抗而可以提高電荷轉移速率。

表 4-1 Simple Randles equivalent circuit 模式運算的電阻。

Modified electrode	R_Ω (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (μF)
GCE	101.8	175.1	8.8907
GO/GCE	100.9	1119	87.519
GO/ Bi_2Te_3 /GCE	100.4	614.1	46.828
GO/SWCNT/GCE	105.8	<0.001	70.509
GO/SWCNT/ Bi_2Te_3 /GCE	109.5	<0.001	95.566

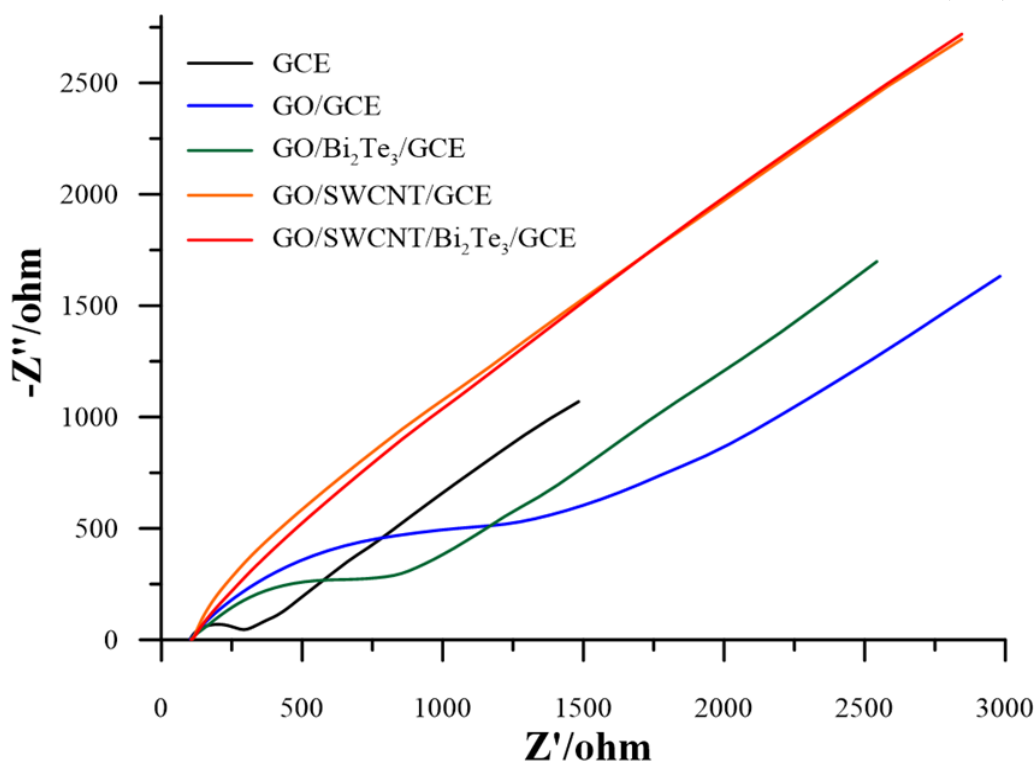


圖 4-3 裸電極，GO，GO/Bi₂Te₃，GO/SWCNT，GO/SWCNT/Bi₂Te₃ 修飾 GCE 電極在含 0.1M NaCl 的 50 mM K₄Fe(CN)₆·3H₂O 中在頻率範圍為 0.01–100 kHz 的 Nyquist plots。

4.1.3 SEM & TEM & EDS 分析

A. SEM & EDS

儘管在電化學特性分析的 CV 中已觀察到 Bi₂Te₃ 材料的氧化還原峰，但是為了確認 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 改性材料是否確實包含 Bi₂Te₃，需要進行 SEM 觀察和 EDS 分析。圖 4-3 是 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 複合材料的 SEM，表 4-2 是圖 4-4 的元素分析數據。

從圖 4-4 可以清楚地看到層狀石墨烯結構。複合材料主要由片狀結構組成。但是，由於放大率不足，無法看到 SWCNT 和 Bi₂Te₃ 的結構，這將在後面討論。表 4-2 顯示了 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 的元素分析。碳和氧是材料的主要成分，其中碳為 71.98%，氧為 25.58%。通常，首先對材料進行鍍鉑處理以提高照片的分辨率，因此元素中具有 Pt。另外，在元素分析中未觀察到 Bi 的含量，但是 Te 的含量（0.04%）足以證明復合物中存在 Bi₂Te₃。

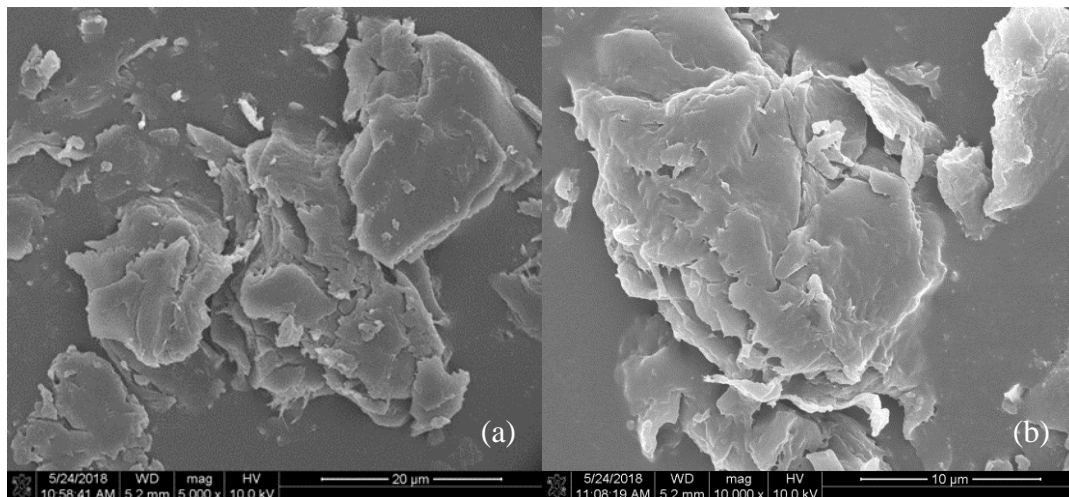


圖 4-4 含有 GO，SWCNT 和 Bi_2Te_3 複合材料的 UHR FE-SEM 圖。 ((a) 5,000 倍和 (b) 10,000 倍)。

表 4-2 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 (SEM) 元素分析的百分比

	C	O	Pt	Bi	Te	Total
Atomic %	71.98	25.58	2.40	0.00	0.04	100
Weight %	49.49	23.43	26.81	0.00	0.27	100

B. TEM& EDS

製備的 GO 奈米複合材料的形貌和微觀結構運用 TEM 觀察。圖 4-5 是不同複合材料的 TEM 圖，表 4-3 是元素分析數據。圖 4-5(a)是 GO / Bi_2Te_3 的 TEM 圖像，表明 Bi_2Te_3 分散在層狀 GO 奈米片上。 Bi_2Te_3 的直徑約為 50-150 nm，呈不規則形狀。放大的 TEM 圖（圖 4-5 (b)）說明 Bi_2Te_3 可以剝落成碎片，這顯然是由於超音波的高能量導致的 (Tseliou et al.,2017)。剝蝕會增加碎片和毛孔。

從圖 4-5 (c)和(d)可以看出，管狀奈米管結構與 GO 纏結在一起。同時，SWCNT 很好地分散在 GO 奈米片上。可以相信，GO 薄片和 SWCNT 的組合構成了互連的框架，其中 SWCNT 和 GO 的聚集被有效地抑制。因此，GO 片



第四章 結果與討論

大而展開的平面可以增加大的表面積，並且 GO 提供了良好的親水性。SWCNT 提供良好的導電性。圖 4-5 (e)和(f)顯示了 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 的 TEM 圖。可以觀察到圖中同時存在三種材料，這證明成功製備了 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 。此外，GO / SWCNT / Bi_2Te_3 的元素分析顯示了更大的 Bi_2Te_3 視野中的成分 (表 4-3)。在元素分析中可以清楚地觀察到碳，鉍和碲的含量(重量%)，其中碳為 55.90%，碲為 38.79%，鉍為 5.31%。

表 4-3 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 (TEM)元素分析的百分比

Element	C	Te	Bi	Total
Atomic %	93.480	6.018	0.502	100.00
Weight %	55.90	38.79	5.31	100.00

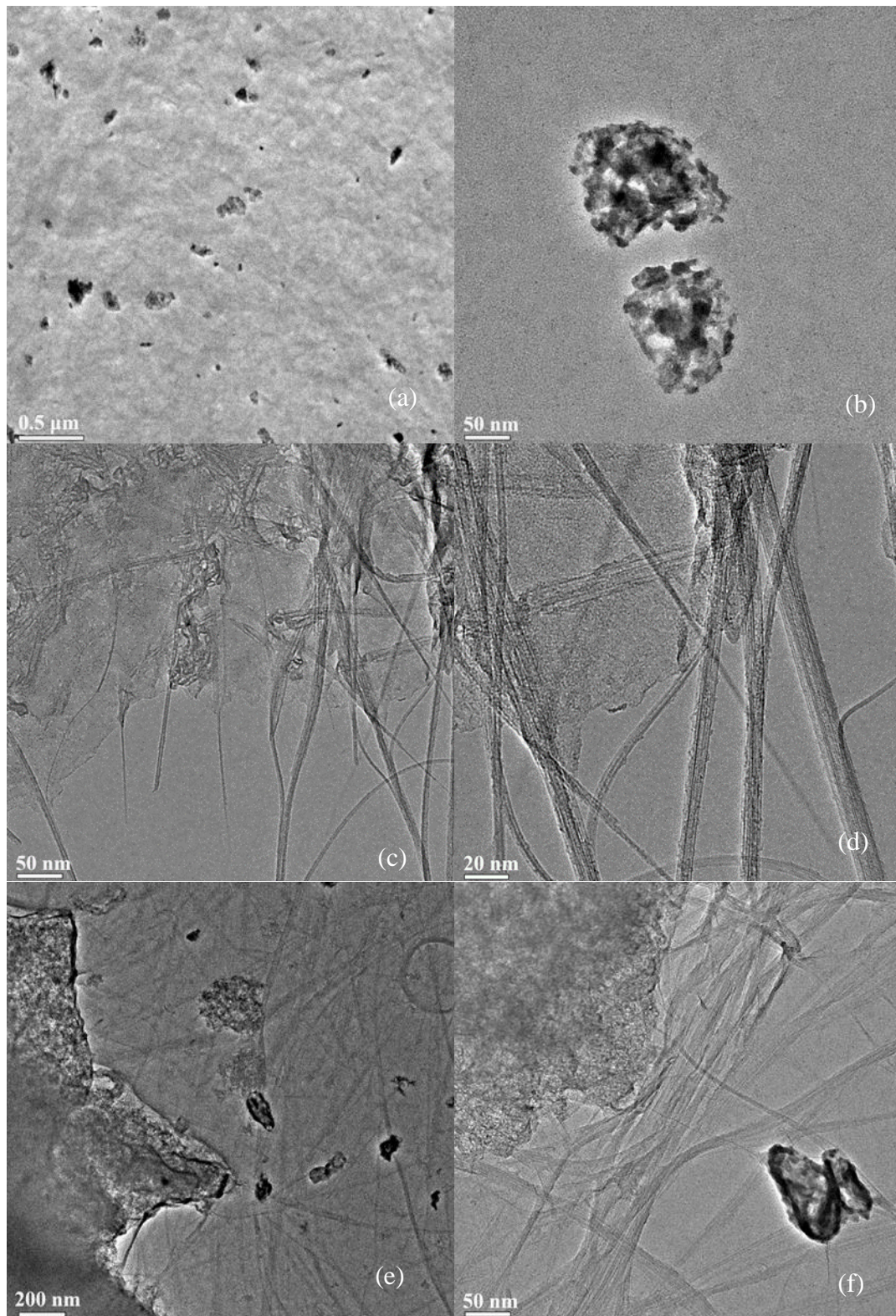


圖 4-5 不同電鍍程序的複合材料的 HR-TEM 圖像。(a, b) GO / Bi₂Te₃ (c, d) GO / SWCNT (e, f) GO / SWCNT / Bi₂Te₃。比例尺：(a) 0.5 μm，(b, c, f) 50 nm，(d) 20 nm，(e) 200 nm。



4.2 伏安法的選擇

在第 2.2 節中已經指出，SWASV 在檢測痕量金屬時具有出色的電流信號。為了確認這種現象，本節比較了通過不同伏安法檢測 Cd (II) 的情況，以選定信號最佳的伏安掃描法。

在材料方面，儘管在第 4.1 節中討論了各種材料的電導率，GO 與 CNT 的比例會影響整體效率，並且大量 CNT 會增加電導率(Xuan and Park, 2018)。但是，太多的 CNT 會掩蓋 GO 的效果，因此找到 CNT 與 GO 的最佳比例非常重要，這也將在此處討論。

圖 4-6 顯示了 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 在含有 250μg/L Cd (II) 的醋酸緩衝溶液（黑線，pH 5）中的 LSV（紅線）。在該圖中，包含 Cd(II) 和僅緩衝溶液的線幾乎重疊，並且找不到 Cd(II) 的氧化峰。因此，僅 LSV 無法檢測痕量的 Cd(II)。原因是 LSV 快速運行（無沉積步驟），因此由於傳質的影響，質量對痕量金屬的檢測不敏感。而且，分辨率不高，因為它容易受到背景電流干擾。

圖 4-7 比較了三種伏安法。有 LSASV，DPASV 和 SWASV。從圖中可以清楚地看到，與 DPASV 和 SWASV 相比，LSASV 的 Cd(II) 溶出峰相對較小。而且，SWASV 遠遠優於 DPASV，因此本實驗選擇 SWASV 作為分析方法。這種現象與第 2 章中討論的伏安理論相一致。

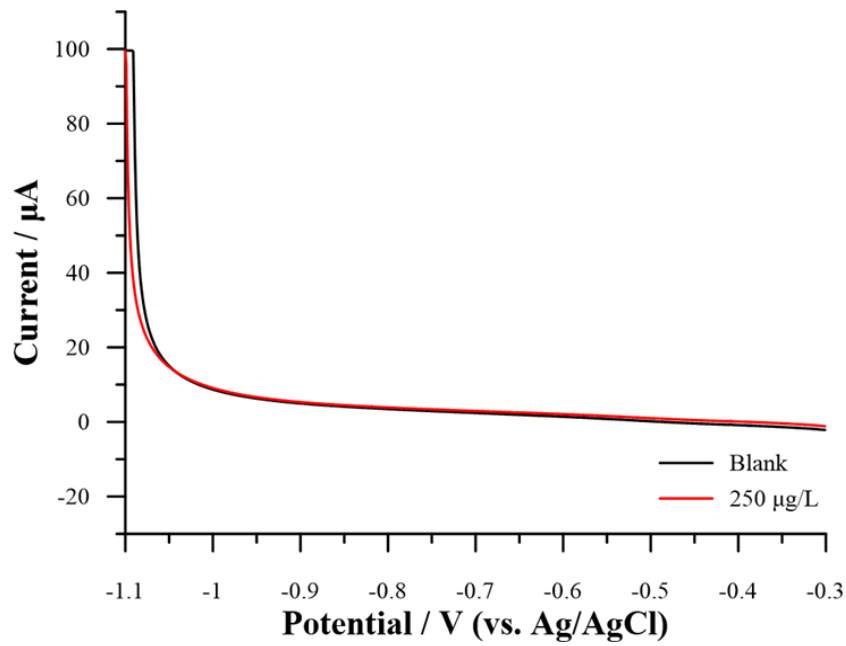


圖 4-6 GO / SWCNT / Bi₂Te₃/GCE 對 Cd(II)的 LSV。0.1 M 乙酸緩衝溶液 (pH 5), Cd(II) = 250 μg/L。

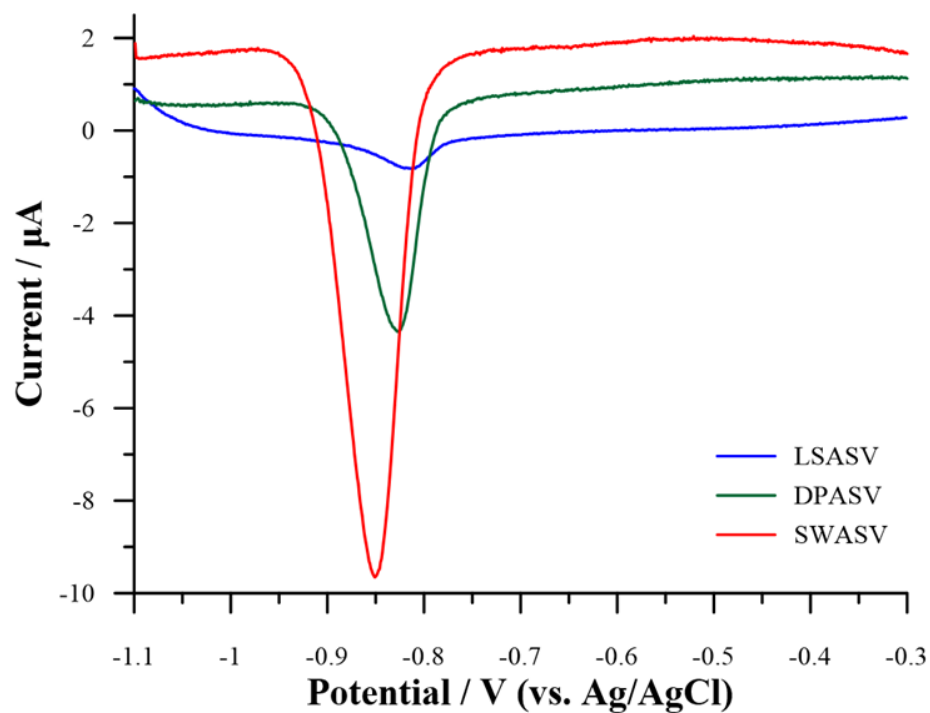


圖 4-7 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 對 Cd(II)的 LSASV, DPASV 和 SWASV。0.1 μM 醋酸緩衝溶液 (pH 5), Cd (II) = 250 μg/L。



4.3 掃描參數優化

為了優化 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 的方波陽極溶出伏安法性能，分析了檢測過程中的幾個重要參數，例如電解質的 pH 值，沉積電勢和沈積時間。

4.3.1 電解液 pH 的選擇

由於金屬離子在修飾電極上的沉積強烈依賴於 pH 值(Lv et al., 2013)，因此研究了 0.1 M 醋酸緩衝溶液的 pH 值（範圍 3.5~5.5）對溶出電流的影響。如圖 4-8 所示，pH 值對剝離電流有很大影響。溶出電流隨 pH 在 3.5 至 5 範圍內的增加而增加，並且在約 pH 5 處觀察到最大析出電流，然後在較高 pH 值下下降。當 pH 值低於 5 時，GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 修飾電極保留 Cd(II) 的能力很差 (Dahaghin et al., 2018)，並且電流的下降可歸因於親水基團的質子化 在石墨烯上(Huang et al., 2014)。

還有文獻指出，在較低的 pH 值下，金屬離子和質子之間會競爭材料表面上的結合位點(Dahaghin et al., 2018)。另外，在 pH 3.5 和 4 下觀察到氣泡的產生，這降低了活性的表面積。由於 Cd(II) 離子水解形成金屬氫氧化物絡合物，pH 值大於 5 時電流對應降低。(Dahaghin et al., 2018; Huang et al., 2014; Lv et al., 2013)。因此，選擇 pH 為 5 的醋酸鹽緩衝液作為分析的最佳 pH。

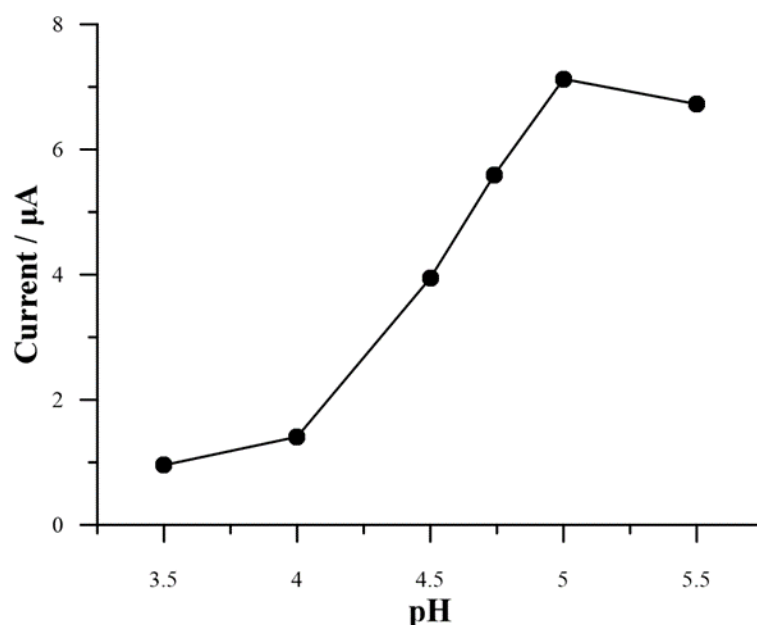


圖 4-8 pH 對 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 上 250 $\mu\text{g/L}$ Cd(II) 的陽極析出電流的影響。



4.3.2 沉積電位

接下來選定分析 Cd(II) 時的沉積電位，其影響範圍為 -0.9 V 至 -1.4 V。如圖 4-9 所示，隨著施加電勢從 -0.9 V 增加到 -1.1 V，Cd(II) 的剝離電流增加。這是因為提供了更高的能量來誘導更多的金屬離子參與電化學還原過程(Xuan and Park, 2018)。然而，當預濃縮電勢變得比 -1.1 V 負時，剝離電流降低，因此，選擇 -1.1 V 的沉積電位作為後續工作的最佳電位。

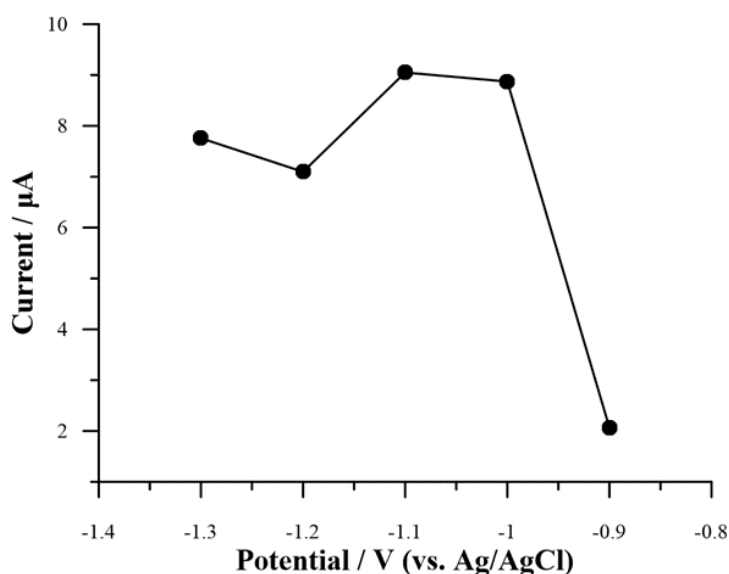


圖 4-9 在 250 $\mu\text{g/L}$ Cd (II)，0.1M 醋酸鹽緩衝液 (pH 4.6) 中，GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 上的沉積電位對 Cd(II) 的氧化峰電流的影響。

4.4 Cd(II) 的分析性能

在上述確定的最佳條件下，選定 SWASV 測定了 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 電極上 Cd(II) 的含量 pH 值為 5；沉積電位為 -1.1 V；沉積時間為 120 s。圖 4-10(a) 的 Cd(II) 的 SWASV。Cd(II) 的剝離電壓約為 -0.86 V。顯然，隨著沉積時間的延長，可以檢測到較低濃度的 Cd(II)。隨著 Cd(II) 濃度的增加，反應電流對應增加。圖 4-10(b) 顯示，GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 能以具有很好的檢測 SWASV 的 0.1 醋酸緩衝溶液中 Cd(II) 的性能。

析出電流與濃度之間的關係為 $I_p (\mu\text{A}) = 0.0823 - 1.375 ([\text{Cd(II)}], \mu\text{g/L})$ ， R^2 為 0.9488。在沉積時間為 120 s 的情況下，檢測極限 (LOD, $S/N=3$) 為 0.99 $\mu\text{g/L}$ ，定量極限 (LOQ, $S/N=10$) 為 3.30 $\mu\text{g/L}$ 。遠低於廢水標準和飲



第四章 結果與討論

用水標準。

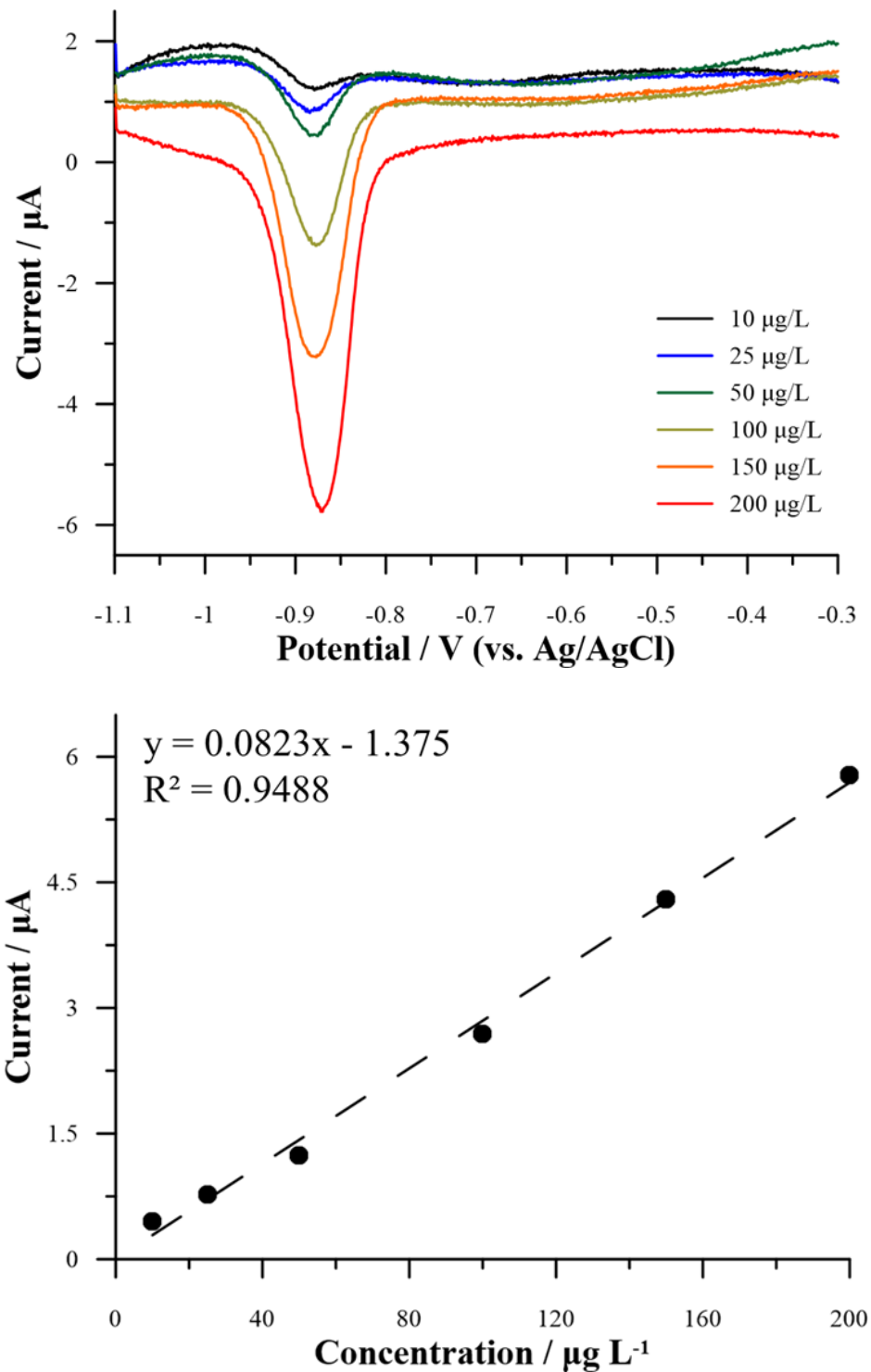


圖 4-10 (a)GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 的 SWASV 響應用於檢測不同濃度的 Cd(II)，在 0.1 M 醋酸緩衝溶液中的濃度範圍為 10–200 $\mu\text{g/L}$ 。(b)剝離電流與 Cd(II)濃度的關係。



4.5 其他金屬的干擾測量和環境水的分析

為了實際使用本文開發的電極檢測環境水中的 Cd(II)，本節討論了其他常見金屬離子的干擾和實際水樣品的測試。此外，還評估了在真實水樣中以本研究開發之修飾電極進行 Cd(II) 的可行性。

4.5.1 Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) and As(V) 的干擾

考慮到可能與目標金屬共沉積並競爭修飾電極表面活性部位的常見金屬離子引起的潛在干擾，因此，有必要了解修飾電極的選擇性，在 1000 $\mu\text{g/L}$ 不同金屬離子 0，分析 50 $\mu\text{g/L}$ Cd(II)，以評估其它金屬離子之干擾。如表 4-4 所示，在 Cr(III), Cr(VI), As(III) As(VI), Zn(II) 和 Pb(II) 中，Cd(II) 的剝離電流變化為在 $\pm 10\%$ 之間。這表明，除 Cu(II) 以外，即便其他重金屬離子濃度高達 Cd(II) 濃度的 20 倍，其干擾多可以忽略。

表 4-4 優化條件下陽離子乾擾對 50 $\mu\text{g/L}$ Cd (II) 溶出電流的影響

Interferences	Ratio of concentration	Recovery (%)
Cr(III)	20-fold	100.0
Cr(VI)	20-fold	108.6
As(III)	20-fold	102.9
As(V)	20-fold	100.6
Zn(II)	20-fold	109.4
Pb(II)	20-fold	99.9
Cu(II)	20-fold	0.00
Cu(II)	1-fold	42.6



4.5.2 真實水樣分析

為了評估將 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 用於在 Cd(II)的這項工作分析中製備的重金屬的可行性，使用環境水樣品進行了 SWASV。實際水樣本取自自來水，地下水和工業園區廢水處理廠，在進行 SWASV 之前，將其通過親水性 PVDF（孔徑為 0.45μm）膜過濾。

為了分析真實的水樣品，將 10 mL 的真實水樣品和 10 mL 的 0.2 M 醋酸鹽緩衝液（pH 5）充分混合，並將所得的混合溶液用作電解液。然後，將準備好的 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 電極用於測定實際樣品中的 Cd(II)。

A. 自來水和地下水

實際水樣水質列於表 4-5。根據表 4-6，在自來水樣品中，不添加鎘就無法檢測到 Cd(II)的溶出電流，而且 AAS 也無法檢測到 Cd(II)。通過 SWASV 分別添加的 Cd(II)濃度為 53.4μg/L 和 74.4μg/L，鎘分別為 50μg/L 和 75μg/L。Cd(II)離子的回收率分別為 106.8%和 99.2%。

對於地下水樣品，如果不添加鎘，則無法檢測到 Cd(II)的溶出電流，而且 AAS 也無法檢測到 Cd(II)。通過 SWASV 分別添加 50 μg/L 和 75 μg/L 的 Cd(II)所測到的濃度分別為 53.6μg/L 和 75.9μg/L。Cd(II)離子的回收率為 107.3.8%和 101.2%。自來水和地下水樣品的回收率與 AAS 之回收率相去不遠，因此可以得知，以本研究所開發之鎘快篩電極進行鎘濃度測定是有一定可信度。



表 4-5 真實水樣的水質分析

Samples	Tap water	Groundwater	Wastewater
pH	6.30	7.70	6.07
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	200	201	2,920
COD (mg/L)	-	-	43.8
Cu (mg/L)	-	0.033	0.389
Mg (mg/L)	-	1.602	-
Ca (mg/L)	-	1.462	-
Cr (mg/L)	-	0.035	-
Fe (mg/L)	-	0.045	-
Cl (mg/L)	-	26.82	-
NO_3^- -N (mg/L)	-	3.634	-
SO_4^- (mg/L)	-	3.570	-

B. 工業園區廢水處理廠

從表 4-9 中可以看出，如果不添加 Cd(II)，則無法檢測到 Cd(II)的剝離電流。但是，即使添加 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 75 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Cd (II)，也沒有 Cd(II)剝離的信號。這表明工業廢水中有非常嚴重的干擾。推測回收率低的原因可能是 Cu(II)。為了確認廢水中是否含有大量的銅離子，對水樣品進行了原子吸收光譜法測定，結果銅的含量為 389 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，如表 4-8 所示。這樣的 Cu 濃度足以影響 Cd(II)的剝離電流信號。

表 4-6 以 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 分析自來水，地下水樣品和廢水中的 Cd(II)

Samples	Added μg/L	Detected μg/L	Recovery %	AA μg/L	Recovery %
Tap water	0	ND	-	ND	-
	50	53.4	106.8	49	98
	75	74.4	99.2	74	98.7
Groundwater	0	ND	-	ND	-
	50	53.6	107.2	48.75	97.5
	75	75.9	101.2	73.75	98.3
Wastewater	0	ND	-	ND	-
	50	ND	-	46.25	92.5
	75	ND	-	71.75	95.7

4.6 修飾電極的穩定性

為了研究 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 的穩定性，研究了重複性和可重複性。如圖 4-11 所示，使用同一電極對 250μg/L Cd(II) 進行 15 次 SWASV 分析，得到 RSD 為 2.6%。另外，為了確認 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ / GCE 對於 Cd(II) 分析的可重複性，通過 5 個不同的電極進行同一步驟的測量，如圖 4-12 所示。再現性 RSD 為 3.7%。由重複性和再現性分析可知，本研究所開發之電極具有良好的穩定性，可使用至少 20 次分析，顯示修飾材料附著性佳，且材料性質穩定。

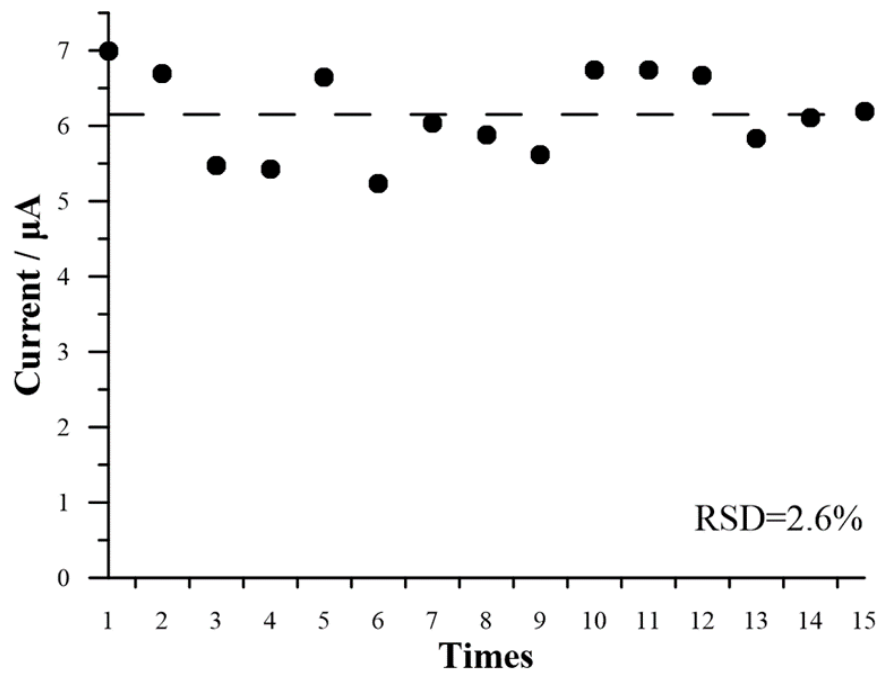


圖 4-11 GO / SWCNT / Bi_2Te_3 / GCE 分析 Cd(II)之重複性

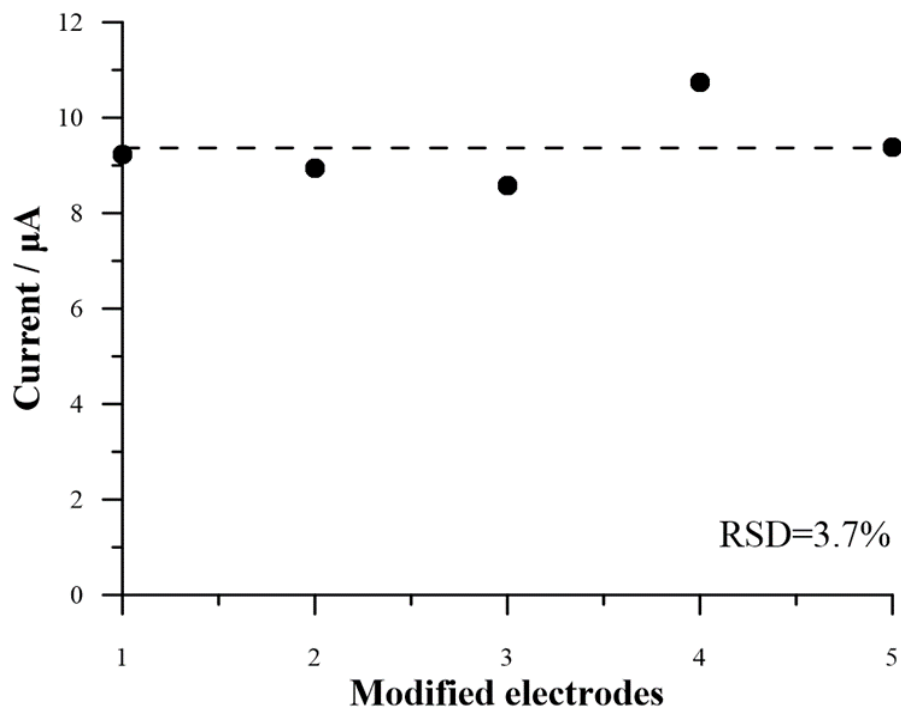


圖 4-12 製備 5 隻不同電極的再現性



第 5 章 結論與建議

5.1 結論

本研究團隊成功製備 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 奈米複合材料對 GCE 進行修飾，並將其用於 SWASV 測定 Cd(II)。GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 奈米複合材料的合成簡單，廉價且環保。SEM (EDS) 和 TEM (EDS) 可以清楚地觀察到材料的表面，確定成功將三種材料結合。GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 的電化學特性分析也證實了 GCE 的電化學反應面積增加，並且 GO 上的 SWCNT 可以改善電子傳遞並降低電阻。

LSASV、DPASV 與 SWASV 三種伏安分析法的試驗結果顯示，SWASV 有最大的剝蝕電流，因此將以此方法進行後續製備條件與掃描條件優化的試驗。在材料配比上，結果發現當 GO / SWCNT / Bi₂Te₃ 上的 GO : SWCNT = 10 : 3 時，Cd(II)的剝離電流最高。掃描條件之 pH 為 5、沉積時間為 120 秒。

利用所製備的電極對 Cd(II)以 SWASV 進行分析，析出電流與濃度之間的關係為 $I_p (\mu A) = 0.0823 - 1.375 ([Cd(II)], \mu g/L)$ ， R^2 為 0.9488。在沉積時間為 120 s 的情況下，檢測極限 (LOD, $S/N = 3$) 為 0.99 $\mu g/L$ ，定量極限 (LOQ, $S/N = 10$) 為 3.30 $\mu g/L$ 。遠低於廢水標準和飲用水標準。在其他重金屬的干擾部份，除了 Cu(II)之外，即使干擾離子 (Cr(III), Cr(VI), As(III) As(VI), Zn(II) 和 Pb(II)) 濃度高達 Cd(II) 的 20 倍以上，析出電流的變化均在 10% 之內。

進一步對於真實水樣進行分析，在地下水與自來水中，尤其本身並不含 Cd，因此以添加的方式進行分析，均可以得到良好回收率，唯獨工業區廢水，由於水中銅離子濃度較高，因此無法測定 Cd(II)。最後對電極進行再現性與重複性試驗，一隻電極可以使用達 20 次，不同隻電極對 Cd(II) 的分析也有良好的再現性，RSD 均在 5% 以下。

本計畫執行符合預定進度，至繳交期末報告初稿已完成 98%。詳細工作進度詳下表。



計畫執行進度

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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													
真實水樣分析													
基本水質測定													
Cd 標準品添加試驗													
期中報告													
期末報告初稿定稿													
工作進度百分比 (累 積 數)	5%	15%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	98%	100%	
查核點	期中		1. 完成 Bi/GO/SWCNT 修飾 GCE 步驟與電鍍條件確認 2. 完成電極電化學性質及表面形態分析 3. Cd 掃描方法測試與掃描條件確認										
	期末		1. 完成 Cd 之分析 2. 完成干擾分析 3. 完成真實水樣伏安法分析 4. 長效性與成本評估										



5.2 建議

本研究所開發的電極，對於 Cd 有良好的偵測能力，在較潔淨的水樣中可以快速且準確的分析，但對於水質性質較複雜的水樣，尤其是含銅的狀況下，受干擾較嚴重。因此仍需要進一步改良以提升對於 Cd 的選擇性。或是瞭解水樣預處理以降低干擾的方法。

此外，本研究團隊在進行相關調查中發現，部份重金屬可能由於工廠製程使用螯合劑或是水體中含有可與重金屬形成錯合物，因而無法在特定氧化還原電位發生反應進而測得其電流，因此也需要進一步建立水樣快速前處理的方法，進行後續快篩分析。



參考文獻

- Adams, L.K., Lyon, D.Y., and Alvarez, P.J.J., "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions," *Water Research*, 40, 3527-3532, (2006).
- Akhavan, O., Abdollahad, M., Abdi, Y., and Mohajerzadeh, 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).
- Asadian, E., Shahrokhian, S., Zad, A.I., and Ghorbani-Bidkorbeh, F., "Glassy carbon electrode modified with 3D graphene-carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**, 617-627(2017).
- 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).
- 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).
- Çelik, G.K., Üzdürmez, A.F., Erkal, A., Kılıç, E., Solak, A.O., and Üstündağ, Z., "3, 8-Diaminobenzo [c] Cinnoline Derivatived Graphene Oxide Modified Graphene Oxide Sensor for the Voltammetric Determination of Cd ²⁺ and Pb ²⁺", *Electrocatalysis*, **7**, 207-214(2016).
- 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-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon



- electrode.," *Talanta*, **134**, 640–649, (2015).
- Chen, L., Su, Z., He, X., Liu, Y., Qin, C., Zhou, Y., Li, Z., Wang, L., Xie, Q., and Yao, S., "Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb ions at a Bi/Nafion/thiolated polyaniline/glassy carbon electrode", *Electrochemistry Communications*, **15**, 34-37(2012).
- 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).
- Dahaghin, Z., Kilmartin, P.A., and Mousavi, H.Z., "Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a glassy carbon electrode modified with GO@ Fe₃O₄@ benzothiazole-2-carboxaldehyde using square wave anodic stripping voltammetry", *Journal of Molecular Liquids*, **249**, 1125-1132(2018).
- 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)
- 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).
- Fort, C.I., Cotet, L.C., Vulpoi, A., Turdean, G.L., Danciu, V., Baia, L., and Popescu, I.C., "Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb (II) and Cd (II)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **220**, 712-719(2015).
- 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).
- Gao, S., Liu, J., Luo, J., Mamat, X., Sambasivam, S., Li, Y., Hu, X., Wågberg, T., and Hu, G., "Selective voltammetric determination of Cd (II) by using N, S-codoped porous carbon nanofibers", *Microchimica Acta*, **1**, 185-282(2018).
- 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).
- Göde, C., Yola, M.L., Yılmaz, A., Atar, N., and Wang, S., "A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: Application to simultaneous determination of Fe (III), Cd (II) and Pb (II) ions", *Journal of*



Colloid and Interface Science, **508**, 525-531(2017).

- Gong, J., Zhou, T., Song, D., and Zhang, L., "Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury (II)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **150**, 491-497(2010).
- 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).
- 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, X., Yun, Y., Shanov, V.N., Halsall, H.B., and Heineman, W.R., "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a carbon nanotube tower electrode", *Electroanalysis*, **23**, 1252-1259(2011).
- 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).
- Gutierrez, F.A., Gonzalez-Dominguez, J.M., Ansón-Casaos, A., Hernández-Ferrer, J., Rubianes, M.D., Martínez, M.T., and Rivas, G., "Single-walled carbon nanotubes covalently functionalized with cysteine: a new alternative for the highly sensitive and selective Cd (II) quantification", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **249**, 506-514(2017).
- 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).
- Huang, H., Chen, T., Liu, X., and Ma, H., "Ultrasensitive and simultaneous detection of heavy metal ions based on three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid electrode materials", *Analytica Chimica Acta*, **852**, 45-54(2014).
- 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).
- 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., "An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **135**, 309-316(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).
- 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).
- 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).
- Lee S., Bong S., Ha J., Kwak M., Park S. K., and Piao Y., "Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals," *Sensors and Actuators B*, 215, 62-69, (2015).
- Lee, S., Park, S.-K., Choi, E., and Piao, Y., "Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **766**, 120-127(2016).
- Lee, S.-W., and Sigmund, W. M., "Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes," *Chemical Communication*, 6, 780–781, (2003).
- Liu, K., Wei, J., and Wang, C., "Sensitive detection of rutin based on β -cyclodextrin@chemically reduced graphene/Nafion composite film", *Electrochimica Acta*, **56**, 5189-5194(2011).



- Lv, M., Wang, X., Li, J., Yang, X., Zhang, C.a., Yang, J., and Hu, H., "Cyclodextrin-reduced graphene oxide hybrid nanosheets for the simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) using square wave anodic stripping voltammetry", *Electrochimica Acta*, **108**, 412-420(2013).
- 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).
- Mani, V., Chen, S.-M., and Lou, B.-S., "Three dimensional graphene oxide-carbon nanotubes and graphene-carbon nanotubes hybrids", *Int J Electrochem Sci*, **8**, e60(2013).
- Mao, S., Chang, J., Zhou, G., and Chen, J., "Nanomaterial-enabled rapid detection of water contaminants", *Small*, **11**, 5336-5359(2015).
- Oh, W.-C., Jung, A.-R., and Ko, W.-B. "Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/ TiO₂ composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity," *Materials Science and Engineering C*, **29**, 1338–1347, (2009).
- 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).
- 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).
- Qin, D., Gao, S., Wang, L., Shen, H., Yalikun, N., Sukhrobov, P., Wagberg, T., Zhao, Y., Mamat, X., and Hu, G., "Three-dimensional carbon nanofiber derived from bacterial cellulose for use in a Nafion matrix on a glassy carbon electrode for simultaneous voltammetric determination of trace levels of Cd (II) and Pb (II)", *Microchimica Acta*, **184**, 2759-2766(2017).
- Qiu, L., Yang, X., Gou, X., Yang, W., Ma, Z.F., Wallace, G.G., and Li, D., "Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives", *Chemistry–A European Journal*, **16**, 10653-10658(2010).
- Ren, W., "Sensitive determination of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ at electrochemically reduced nanoporous graphene oxide/ bismuth film electrode", *International Journal of Electrochemical Science*, **13**, 1331-1342(2018).
- 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).
- Shen, Y., Zhu, X., Zhu, L., and Chen, B., "Synergistic effects of 2D graphene oxide nanosheets and 1D carbon nanotubes in the constructed 3D carbon aerogel for high performance pollutant removal", *Chemical Engineering Journal*, **314**, 336-346(2017).
- 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 samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode,” *Analytica Chimica Acta*, 593(1), 7-12, (2007).
- Tang, L., Wang, Y., Li, Y., Feng, H., Lu, J., and Li, J., "Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films", *Advanced Functional Materials*, **19**, 2782-2789(2009).
- 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., “TiO₂/carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity,” *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1465–1471, (2011).
- Tsai, Y.-C., Chen, J.-M., Li, S.-C., and Marken, F., "Electroanalytical thin film electrodes based on a NafionTM–multi-walled carbon nanotube composite", *Electrochemistry Communications*, **6**, 917-922(2004).
- Tseliou, F., Avgeropoulos, A., Falaras, P., and Prodromidis, M.I., "Low dimensional Bi₂Te₃-graphene oxide hybrid film-modified electrodes for ultra-sensitive stripping voltammetric detection of Pb (II) and Cd (II)", *Electrochimica Acta*, **231**, 230-237(2017).
- 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).
- Xiao, L., Wang, B., Ji, L., Wang, F., Yuan, Q., Hu, G., Dong, A., and Gan, W., "An efficient electrochemical sensor based on three-dimensionally interconnected mesoporous graphene framework for simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II)", *Electrochimica Acta*, **222**, 1371-1377(2016).
- Xing, H., Xu, J., Zhu, X., Duan, X., Lu, L., Wang, W., Zhang, Y., and Yang, T., "Highly sensitive simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions on N-doped graphene modified electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **760**, 52-58(2016).
- 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 MWCNT-Nafion/Bismuth Composite Electrodes,” *Electroanalysis*, 24, 2655 – 2662, (2008).



- Xu, L., Ouyang, R., Zhou, S., Wen, H., Zhang, X., Yang, Y., Guo, N., Li, W., Hu, X., and Yang, Z., "Sn-Pb hybrid nanoparticle decorated mesoporous carbon for sensitive stripping detection of Cd (II)", *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, H730-H737(2014).
- Xuan, X., and Park, J.Y., "A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 1220-1227(2018).
- 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).
- 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).
- Zhang, H., Shuang, S., Wang, G., Guo, Y., Tong, X., Yang, P., Chen, A., Dong, C., and Qin, Y., "TiO₂-graphene hybrid nanostructures by atomic layer deposition with enhanced electrochemical performance for Pb (ii) and Cd (ii) detection", *RSC Advances*, **5**, 4343-4349(2015).
- 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).
- Zhao, G., Wang, H., Liu, G., Wang, Z., and Cheng, J., "Simultaneous determination of trace Cd (II) and Pb (II) based on Bi/Nafion/reduced graphene oxide-gold nanoparticle nanocomposite film-modified glassy carbon electrode by one-step electrodeposition", *Ionics*, **23**, 767-777(2017).
- Zhao, M.-Q., Zhang, Q., Huang, J.-Q., Tian, G.-L., Chen, T.-C., Qian, W.-Z., and Wei, F., "Towards high purity graphene/single-walled carbon nanotube hybrids with improved electrochemical capacitive performance", *Carbon*, **54**, 403-411(2013).
- Zhao, Z.-Q., Chen, X., Yang, Q., Liu, J.-H., and Huang, X.-J., "Selective adsorption toward toxic metal ions results in selective response: electrochemical studies on a polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite", *Chemical Communications*, **48**, 2180-2182(2012).
- Zhou, W., Li, C., Sun, C., and Yang, X., "Simultaneously determination of trace Cd²⁺ and Pb²⁺ based on l-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode", *Food Chemistry*, **192**, 351-357(2016).



- 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。
- 周貝倫."純化程序對奈米碳管表面特性影響之研究"，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園(2006).
- 胡啟章，「電化學原理與方法」，五南圖書出版社，2011。
- 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。
- 盧怡君."以去官能基化二氧化鈦/單壁奈米碳管複合材料修飾玻璃碳電極進行 COD 之伏安法分析"，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園(2015).