

奈米金網版印刷感測試片在臺灣富砷地下水區域的快篩應用

Field Testing of Arsenic Using Gold Nanoparticles Modified Screen Printed Electrode (GNPs-SPE) in Arsenic-Rich Groundwater of Taiwan

許沈良(S.L. Xu)¹、王皓葳(H. W. Wang)¹、張漢予(H.Y. Chang)^{2*}、
王聖璋(S.W. Wang)³、鍾協訓(H.H. Chung)⁴、
陳鴻基(H.J. Chen)⁵、曾志明(J.M. Zeng)⁶

¹瑞準科技股份有限公司, 電化學工程師

²瑞準科技股份有限公司, 執行長

³業興環境科技股份有限公司, 經理

⁴禪譜科技股份有限公司, 執行長

⁵國立中興大學土壤環境科學系, 助理教授

⁶國立中興大學化學系, 特聘教授

* E-mail: hans@accusensing.com

2019
EPNT

摘要

砷為國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)公告之一級致癌物(Group 1)。世界衛生組織(World Health Organization, WHO)之資料指出, 長期接觸高濃度的砷, 早期會先於皮膚產生病變, 長期下來可能導致皮膚癌、肺癌與膀胱癌。1950年代南台灣地區之烏腳病即是長期飲用含高濃度砷地下水所導致。2019年1月1日起我國衛福部增訂糙米、白米與水產品中無機砷限量標準, 顯示砷在食安及環境層面已為一刻不容緩的議題。為即時掌控環境中砷污染源, 本研究藉由已商品化之手持式電化學分析儀, 搭配奈米金網版印刷感測試片(Gold Nanoparticles Modified Screen Printed Electrode, GNPs-SPE), 於環保署公告之地下水砷濃度潛勢範圍內, 挑選作為農田灌溉水之地下水抽水井, 針對水樣中之三價砷進行現地檢測, 此方法可免去樣品前處理、儀器免校正、偵測時間短, 於現地 3 分鐘即可獲知水中三價砷濃度。實際樣品採集35口地下水抽水井之水樣, 將現地快篩測值與實驗室 ICP-OES 測值進行迴歸分析, $R^2=0.9639$, 顯示本研究之現地快篩法與實驗室 ICP-OES 方法之間具有高度的相關性。利用手持式電化學感測儀搭配奈米金網版印刷感測試片(GNPs-SPE)偵測地下水中三價砷, 具有高穩定性、高相關性及低干擾性, 其快速分析與簡易操作的特點, 可於現地精準掌握砷含量趨勢, 達到即時監控灌溉水品質之目的, 確保食品安全。

關鍵字: 砷、奈米金網版印刷感測試片、免前處理、免校正、灌溉水

前言

砷金屬為一種慢性毒性物質, 對人體及環境的影響不容小覷。然而砷在硫化礦物[5]及鐵錳氧化物中為天然存在, 因地質特性在孟加拉、印度(西孟加拉地區)、中國及台灣部分地區[2]會有大量砷化合物存在於地下水體; 1950 年台灣西南沿海地區之烏腳病事件[1], 至近年牡蠣砷含量過高等; 1970 年起, 孟加拉及印度等國家開採地下井水作為民生用水, 導致數億人飲用後砷中毒[6], 砷污染對環境與食安的危害可見一斑。現行砷金屬檢測大致分為兩種, 一種為以比色法試紙進行粗略式檢測, 其人為誤差以及無法進行精準定量為不可避免之問題, 另一種則是原子吸收光譜法[3]及感應耦合電漿質譜[4]分析技術, 然這些方法受限於樣品需採集運回實驗室檢測, 無法於現地得知結果, 緩不濟急亦須耗費大量人、物力。故本研究藉由電化學分析技術開發出樣品免前處理, 儀器免校正, 偵測時間短即可獲得水中砷金屬濃度之試片與儀器, 依據實驗結果歸納整合最佳操作條件, 並將實驗室成果運用至真實水質檢測, 期許能藉此改善水質污染檢驗之時效性問題。

研究方法

本研究使用已商品化之手持式電化學分析儀, 搭配奈米金網版印刷感測試片(GNPs-SPE), 應用至灌溉水中砷之現地檢測, 使用時不需前處理、不須校正、可拋棄式等優點, 並運用電化學陽極剝除伏安法(Anodic Stripping Voltammetry, ASV), 將欲偵測之金屬離子在GNPs-SPE上依序進行沉積與剝除, 剝除後所獲得之氧化電流進行換算, 獲得其與三價砷濃度之線性關係。

在現地使用操作時(圖1), 僅需四步驟即可完成樣品檢測: 1. 以試片沾取欲偵測水樣、2. 將試片插入電化學分析儀、3. 按下檢測儀上啟動鈕、4. 3分鐘後即可獲得三價砷濃度。本研究將應用本套設備於臺灣雲、嘉、南地區(環保署公告之地下水砷濃度潛勢範圍), 探討現地檢測值與環保署公告之標準檢測方法(水中金屬及微量元素檢測方法-感應耦合電漿原子發射光譜法/ICP-OES, NIEA W311.53C)[7] 檢測值之相關性, 以確立此方法之可行性。



圖1、GNPs-SPE 搭配手持式電化學分析儀現地偵測地下水中三價砷

結果與討論

於實驗室探討最佳化偵測條件後, GNPs-SPE 針對三價砷線性範圍落於 10 ppb~500 ppb, 偵測時間為 5 分鐘, R^2 為 0.9996 (圖2), 精密度部分則使用 As^{3+} 標準液進行測試, 濃度為 100 ppb、300 ppb、500 ppb, CV 落於 1.3 ~ 4.0 % 間($n=10$, 表1); 真實樣品部份將已開發完成之設備應用至臺灣雲、嘉、南地區, 採集 35 口作為灌溉水源之地下水抽水井, 進行現地即時偵測, 現地偵測時間設定為 3 分鐘, 相同樣品現地偵測完後, 封存送至實驗室以 ICP-OES 進行檢測, 將兩者數據進行迴歸分析, 得到 R^2 為 0.9639 (圖3), 顯示地下水中之砷物種應仍以三價砷為主; 干擾物測試挑選 3 種較常見之離子(Cl^- 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) 添加至 100 ppb As^{3+} 標準液中進行偵測(表2), 以氯離子(Cl^-)干擾程度最低 (3,500 ppm), 銅離子(Cu^{2+})超過 0.3 ppm 就有可能對 As^{3+} 偵測造成干擾; 鎳離子(Ni^{2+})則超過 0.1 ppm 就有可能對 As^{3+} 偵測造成干擾。綜上所述, 此設備應用於現地偵測三價砷金屬, 操作簡易、使用方便, 且與環保署公告之標準檢測方法(NIEA W311.53C) 具有高度相關性, 又地下水中較不易發現銅、鎳等工業污染重金屬, 故較不易造成干擾, 可於現地精準掌握砷含量趨勢, 並迅速釐清高污染潛勢區域。

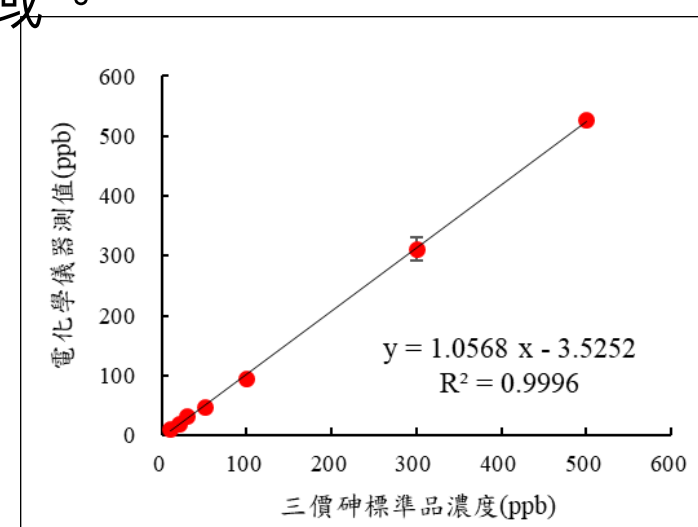


圖2、線性範圍測試

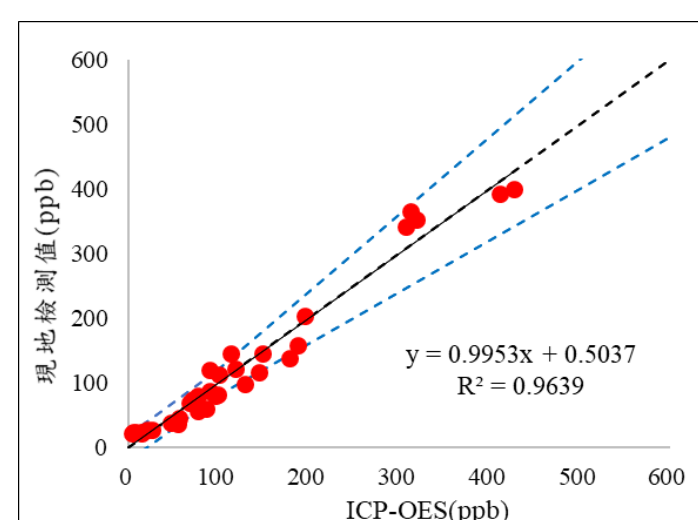


圖3、35 個地下水真實樣品與 ICP-OES 測值之迴歸分析

表1、網版印刷電極精密度測試(As^{3+} 標準液)

測試項目 (ppb)	100	300	500
總樣品數 (n)	10	10	10
平均值 (ppb)	95.5	312.3	516.5
SD (ppb)	3.4	3.9	20.8
CV (%)	3.5	1.3	4.0

表2、將干擾物添加至砷標準液中測試結果

干擾程度*	氯離子(ppm)	銅離子(ppm)	鎳離子(ppm)
無*	< 3,500	< 0.3	< 0.1
輕度 ^b	3,500 ~ 7,000(-)**	0.3 ~ 0.5(-)	0.1 ~ 0.3(-)
中度 ^c	7,000 ~ 14,000(-)	0.5 ~ 0.75(-)	0.3 ~ 0.5(-)
重度 ^d	> 14,000(-)	> 0.75(-)	> 0.5(-)

*干擾程度: a: < 10%; b: 10 ~ 20%; c: 20 ~ 50%; d: > 50%

** (+): 正偏差; (-): 負偏差

結論

運用手持式電化學分析儀搭配奈米金網版印刷感測試片(GNPs-SPE)針對真實水樣中三價砷進行現地偵測, 操作簡單、使用方便, 感測試片具有良好再現性, 準確度與環保署公告之標準方法具高度相關性($R^2=0.9639$)。本設備可作為環境水體現地快篩工具另一選擇, 在使用上水樣免經前處理、儀器免校正, 現地使用上相對簡單快速, 準確度亦有一定之代表性, 未來將持續針對其他常見之工業排放污染重金屬進行快篩工具開發, 並規劃將檢測值即時回傳至雲端系統, 讓環境資訊的揭露更快速、透明, 以達全面即時監控環境水質之目標。

參考文獻

- [1] 陳建仁, 2004。烏腳病導因砷中毒, 摘自科學人 2004 年 9 月號。
- [2] 陳文福、呂學諭、劉聰桂, 2010。台灣地下水之氧化還原狀態與砷濃度, 農業工程學報第 56 卷第 2 期。
- [3] 環署檢字第 0930064699 號公告, 2004。水中砷檢測方法—批發式氫化物原子吸收光譜法。
- [4] Richard G. Compton, Xuan Dai, Olga Nekrasova, Michael E. Hyde. 2004. Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. Analytical Chemistry, volume. 76, no. 19.
- [5] Unicef. 2004. Monitoring Arsenic in Water. Technical Bulletin No.8.
- [6] Marisa F. Naujokas, Beth Anderson, Habibul Ahsan, H. Vasken Aposhian, Joseph H. Graziano, Claudia Thompson, and William A. Suk. 2013. The Broad Scope of Health Effects from Chronic Arsenic Exposure: Update on a Worldwide Public Health Problem. Environmental Health Perspectives. volume 121.
- [7] 環署檢字第 1020104839 號公告, 2013。水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿原子發射光譜法