

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050213

利用太陽光合成金奈米粒子作為金屬感測器之
探討

學校名稱：新北市立三重高級中學

作者： 高二 許羽忻 高二 劉欣雅	指導老師： 張怡婷 李雁婷
-------------------------	---------------------

關鍵詞：金奈米十面體、重金屬檢測、偵測極限

摘要

本實驗符合綠色化學宗旨，以太陽光驅動奈米粒子生成取代以往加熱冷凝迴流的製程，將四氯金酸與還原劑檸檬酸鈉反應，合成金奈米十面體。研究涵蓋：一、比較照光與非照光條件，發現照光條件成功機率較高。二、探討金奈米對不同陽離子的檢測靈敏度，比較肉眼觀測與 UV-Vis 測量之差異。三、探討金奈米修飾穀胱甘肽對不同陽離子的檢測靈敏度，發現修飾後，含特殊官能基，使靈敏度提升，以鉛離子為例，以肉眼觀察溶液顏色由酒紅色轉為藍紫色，偵測靈敏度為 10 ppt。四、依據世界衛生組織對飲用水中要求鉛離子含量需少於 10 ppb，故針對周遭環境不同水質，進行檢測。此偵測材料為非選擇性試劑，是一個**廣譜示警試劑**，可以對多種金屬均有反應，水質一旦汙染即可變色。

壹、研究動機

近幾年綠色化學意識抬頭，目的是希冀透過綠色化學合成方法，提高反應效率，降低損耗，對環境的負荷降到最低等。從過去文獻得知，金奈米粒子合成大多透過加熱迴流冷凝的方法，製造 13 nm 金；希冀站在別人的肩膀上，以太陽光光照為反應熱源，驅動合成金奈米十面體，節省製程的能源。再者，高中化學課程內容提及膠體溶液的凝聚性、民國 102 年自來水鉛管新聞事件，鉛離子析出造成人心惶惶，因此我們也查詢世界衛生組織對飲用水中鉛離子限制量為 10 ppb，本實驗設計，期望透過金奈米十面體之膠體溶液，對不同的金屬陽離子進行偵測，比較不同金屬陽離子與金奈米粒子的凝聚效應，找出肉眼與儀器光譜的偵測極限的不同，記錄探討之，並比較分析最佳實驗條件和結果。最後，進一步以本實驗合成的材料用來檢測市面上的彩色吸管析出雜質、自來水的水質、各地溫泉水等，探討其及時偵測陽離子的效果。

貳、研究目的

- 一、透過四氯金(III)酸與檸檬酸鈉進行氧化還原反應，找出合成金奈米十面體的最佳時間與照光條件。
- 二、探討金奈米十面體對不同金屬陽離子的變色反應與其偵測極限並思考如何改善。
- 三、探討金奈米十面體修飾含有**胺基**、**羧酸基**的穀胱甘肽(GSH)分子後，對金屬陽離子反應之靈敏度並討論與未修飾的金奈米粒子之差異。
- 四、利用材料偵測有色吸管浸置純水中雜質析出量、自來水、溫泉水等含金屬陽離子之檢測。
- 五、鑑定、分析、綜合探討各實驗的結果與缺失改善。

參、研究設備及器材

一、實驗藥品及器材：

表一、藥品一覽表

藥品中文名	化學式	廠牌	純度(%)
四氯金酸(金鹽)	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99.99%
檸檬酸鈉	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	AppliChem Panreac	99%
穀胱甘肽(GSH)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	AppliChem Panreac	N/A
硝酸鉛	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Choneye Pure Chemicals	>98%
硫酸鋅	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Choneye Pure Chemicals	>98%
硝酸銅	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Choneye Pure Chemicals	>98%
硝酸鎳	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Choneye Pure Chemicals	>98%
硝酸鈣	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Choneye Pure Chemicals	>=98%
硝酸銀	AgNO_3	友和貿易股份有限公司	99.9%
硝酸鐵	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	J.T.Baker	99%
去離子水	H_2O	Merck	電阻率>18MΩ*cm

表二、使用器材一覽表

儀器設備	廠牌	用途
20 mL 樣品瓶	N/A	作為四氯金酸的容器
微量吸量管、微量吸管(tip)	witeg labortechnik	用來吸取微量液體
50 mL/15 mL/1.5 mL 離心管	N/A	配置藥品溶液用
試管架	N/A	放置樣品瓶的架子
超音波震盪器	DELTA DC400H	震開沉澱在底部的金
離心機	HSIANGTAI3600LED	將樣品中不同沉澱係數和不同密度、質量的物質分離
烘箱	DENG YNG DO45	用以烘乾樣品瓶及燒杯
磁石、磁石攪拌器	N/A	作為液體均勻混和的器材
秤量紙	N/A	用來盛裝待測固體物質
電子秤(小數點下四位)	PRECISA XS365M	以測量檸檬酸鈉
石英比色槽	N/A	測量光度計的比色槽
紫外光-可見光(UV-Vis)	CT-2800 SPECTROPHOTOMETER	光譜範圍為 190 nm ~ 1100 nm
原子吸收光譜(AA)	UNICAM Solaar M6 series	偵測金奈米的濃度
穿透式電子顯微鏡(TEM)	Hitachi H-7500	用以鑑定合成材料的形貌

肆、研究過程與方法

一、文獻探討及實驗設計

(一) 合成

1. 常見的奈米材料合成方法

奈米材料可依透過材料的形式做出區分，其中奈米粉體的發展較為快速，其中常分為化學法、物理法及生物法，簡單來描述物理法也就是透過物理方法來進行合成，化學法則是透過化學方法進行合成，而生物法較為特別，是透過細菌、真菌和酵母或是常見的植物進行合成（Shivaji, Madhu, & Singh, 2011; Li, He, Qian, Guan, Gao, Cui, Yokoyama, & Wang, 2012; Mourato, Gadanho, Lino, & Tenreiro, 2011）。

表三、常見奈米粒子合成方法

水熱法	透過再結晶形成過飽和溶液藉以得到奈米粒子
微乳液法	透過界面活性劑使溶液均勻分散在另一種液體中，形成穩定的澄清溶液，通常顆粒直徑可以小於 100nm。
共沈澱法	在含有各種產物離子的溶液中加入沈澱劑，使產物直接從溶液中析出、分離，例如可利用這方法製備鈦酸鋇、鈦酸鉛及氧化鋯等奈米粉體。
溶膠-凝膠法	藉由把反應物（例如金屬鹽類、多元醇、有機酸）溶解在溶劑中，經溶膠、凝膠等過程，再以低溫熱處理，即可製備奈米粒子。

（整理自：高達時，2005；Shivaji et al., 2011；Li et al., 2012，Mourato et al., 2011）

2. 利用光源製備奈米材料

藉由光學的方法能夠簡易地製出各種尺寸形狀的奈米顆粒，Stamplecoskie & Scaiano (2010) 的研究透過發光二極管的照射使黃色球形奈米銀變化出不同顏色及形狀的奈米銀粒子。而 Chien, Huang, Wang, & Yeh (2011) 研究中提出由於在全球能源的大量消耗及二氧化碳的增加，因而透過太陽的能量來合成奈米金粒子，透過太陽的能量產生出穩定的金奈米粒子，進而藉此用在各類的檢測上。

3. 本實驗合成金奈米粒子方法

本實驗是以上述合成奈米粒子的方法之一，**溶膠-凝膠法**，以**綠色化學概念**為依據，**溶劑**選用對環境無害的水，反應試劑選用對環境友善的氧化劑四氯金(III)酸（ HAuCl_4 ，aurichloric acid）及還原劑檸檬酸鈉（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，sodium citrate）（Raveendran & Wallen, 2003）。此外，以太陽光作為驅動合成反應之能量來源，節省能源；反應水溶液放置在太陽下照射 300 分鐘，不使用任何電器產品做攪拌合成金奈米十面體（Au decahedral nanoparticles）(反應流程，參考圖一)。藉由此材料特殊結構及包覆金奈米粒子的檸檬酸鈉之羧酸基（-COOH）對鉛離子有螯合力之特性，作為此實驗的金屬陽離子之感測器。

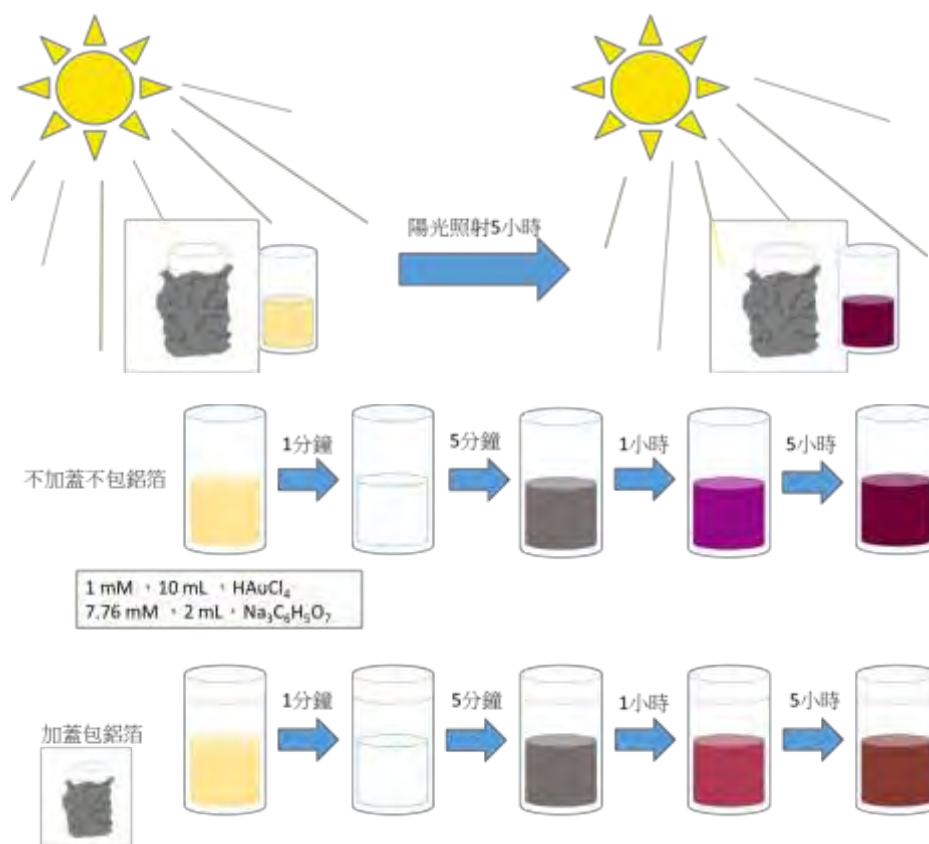
美國 Anastas & Warner (1998) 提出綠色化學 12 項原則，其為防廢、再生、簡潔、可解、保安、催化、節能、物盡、低毒、降輔、監測、思危。本實驗研究符合以下幾點：

1. 保安-使用**更安全的溶劑(水)**及反應條件盡量使產物具有高效的**功能與最低的毒性**。
2. 節能-提高能源效率**降低製程的能源消耗**。(此實驗使用太陽光)
3. 物盡-使用最少的原料製造出最高比例的產物，讓原料沒有浪費設計出可利用到反應

物每個原子的化學反應。(合成後材料離心蒐集)

4. 低毒-設計更安全的化學品及產品，不要使用有害反應物，不要製造有害的副產物

5. 監測-即時分析防止污染開發出即時監控有可能產生有害物質的方法。



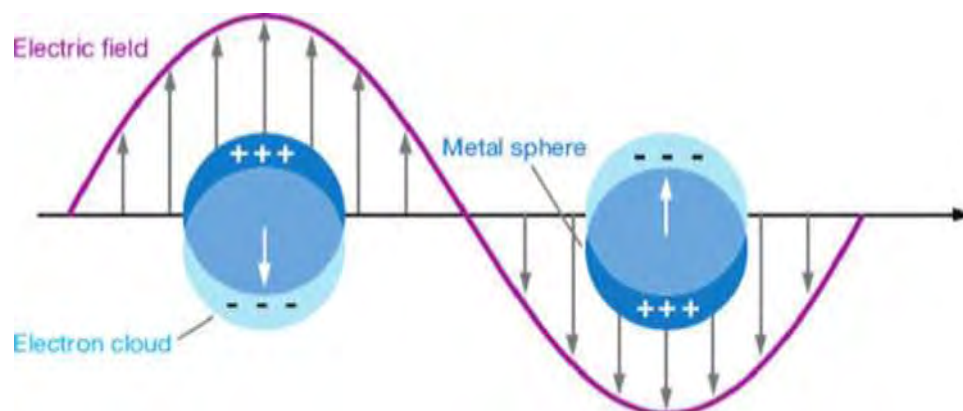
圖一、本研究合成金奈米材料實驗過程示意圖

(二) 鑑定

1. 金屬奈米材料的光學性質-表面電漿共振(SPR)

當金屬奈米粒子受人射光照射時，入射光的震盪電場會引起金屬奈米粒子表面的自由電子雲出現極化的現象，即自由電子雲背離電場方向移動，而金屬核朝向電場方向移動，使得電子雲和金屬核分離，如圖二所示。此時分離的金屬核和電子雲受到彼此庫倫引力的作用產生回復，因此產生震盪。當自由電子震盪頻率與電磁波的頻率相同時，自由電子將產生集體式的震盪行為，即是所謂的「表面電漿共振(surface plasmon resonance, SPR)」。金屬奈米粒子的表面電漿共振和幾個因素有關，包含：自由電子密度、電子有效質量、電核分佈形狀及大小。例如：當金屬奈米粒子越小時，自由電子密度越大，表面電漿共振頻率越大；反之粒子變大，共振頻率變小。例如：3 nm 與 13 nm 的金奈米粒子

之表面電漿共振頻率所相對應的特徵吸收波長分別為 510 nm 和 520 nm。



圖二、當金屬球體受到外來電磁輻射場影響產生表面電漿共振時，金屬球體上的電子雲團震盪位移與核位置之間相對關係圖。[摘自 Nuzzo, R. G. et al., Chem. Rev. 2008, 108 (2), 494-521.]

2. 紅外線光譜儀

FT-IR 光譜儀鑑定十面體金奈米粒子之表面官能基，應包含檸檬酸鈉分子中分別屬於羧基的非對稱伸縮振動 (asymmetric stretching, $\nu_{as}(\text{-COO-})$) 特徵峰吸收在 1400cm^{-1} 以及對稱伸縮振動 (symmetry stretching, $\nu_s(\text{COO-})$)，特徵峰吸收在 1730cm^{-1} ，而特徵吸收峰在 1070cm^{-1} 屬於三級醇官能基的彎曲振動 (bending vibration, $\delta \text{OH}(\text{tert-OH})$)，當這些屬於檸檬酸鈉分子上之官能基特徵吸收峰出現，即可間接說明檸檬酸鈉分子確實被包覆在金奈米粒子之表面。

(三) 分析檢測

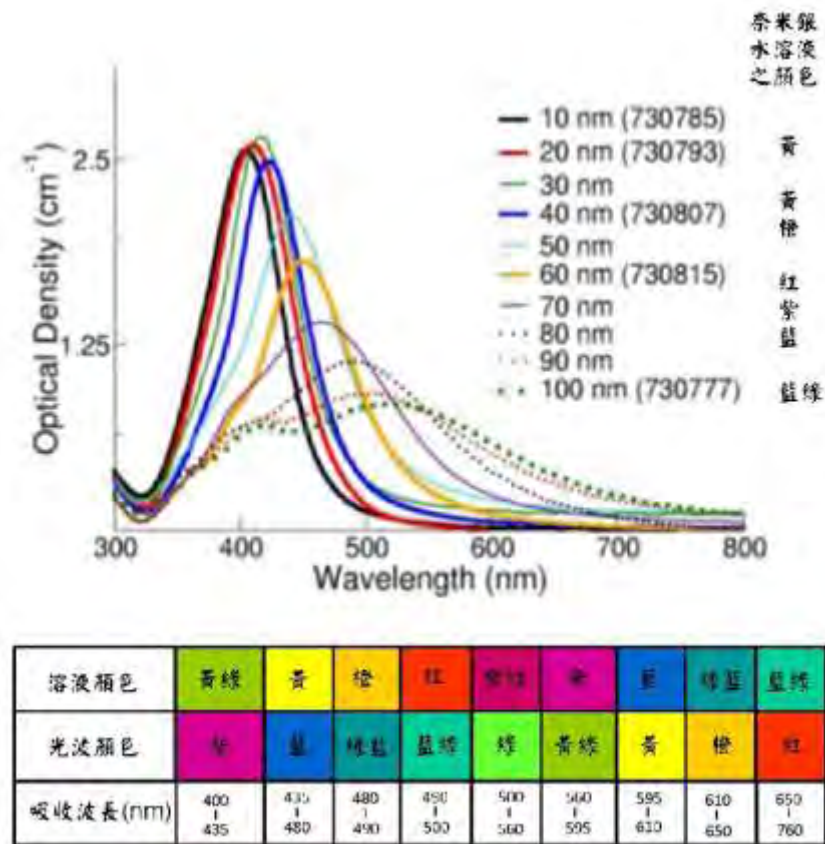
1. 金屬陽離子選定

環保署對土環及地下水污染管制項目中的重金屬，包括砷、鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛及鋅，因此我們去查找學校藥品櫃，發現學校的重金屬剛好有鉛、鋅、鈣、銅、鎳、鐵、銀，同時符合環保署對土環及地下水污染管制的四個管制項目，因此本次研究使用以上之金屬陽離子來進行實驗探討。

2. 溶液顏色與吸收光譜之關係

由於吸收光譜為測量溶液中能夠吸收的波段，於是我們查詢吸收光譜波段與實際溶液展現的顏色應為互補色，查詢到 Sigma-Aldrich 對於奈米銀不同粒徑大小的吸收光譜圖，如圖三所示，粒徑越大溶液顏色越偏向藍色，光譜波長增加會有紅移(Red shift)的

現象，中的色譜表是光波波長和光波顏色之間的關係以及顏色間的互補關係，藉此用於後續材料與金屬陽離子發生凝聚現象，用以觀察波段改變的現象。



圖三、不同粒徑奈米銀吸收光譜、與溶液顏色關係。[摘自 Sigma-Aldrich, <https://reurl.cc/4D17j>]

(四) 分析應用

民國 63 年以前大部分配置的自來水管為鉛管，自來水中含鉛離子的因素，除鉛管外，用水設備中含鉛焊料、銅合金水龍頭配件、家裡含鉛襯裡的蓄水設備等均有可能析出鉛濃度使水中濃度增加，在文獻中可知，彩色吸管亦有重金屬超標導致致癌，腦力損害等風險，尤其黃色吸管易有含鉛量超標的問題，與金奈米材料凝聚後可以產生顏色由酒紅色轉變為藍紫色，此偵測材料因透過配位基螯合陽離子金屬為非選擇性試劑，是一個**廣譜示警試劑**，可以對多種金屬均有反應，水質一旦汙染即可變色，故本實驗學校自來水、大學自來水、淡水河、黃色吸管浸置純水、烏來泉水、蘇澳冷泉做此探討。

二、實驗流程



圖四、實驗設計架構圖

三、實驗原理

(一) 奈米金粒子的製備原理：

以 2 mL, 1 mM 之檸檬酸鈉溶液與 10 μ L 0.1 M 的四氯金酸溶液配製出奈米金，當檸檬酸鈉/四氯金酸比率高時，製備所得奈米金粒子之粒徑小，檸檬酸鈉所加比例低時所得奈米金之粒徑大。其反應如下：

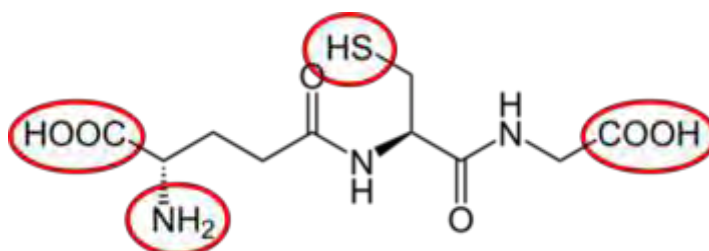


反應時溶液的顏色會從三價金離子的淡黃色，變為一價金離子的透明無色，最終轉變為酒紅色的金奈米粒子。

(二) 奈米金粒子修飾穀胱甘肽 (GSH)

金奈米粒子可以與硫原子形成穩定的金硫鍵，金硫鍵的鍵長為 2.271 Å。穀胱甘肽分子上有硫醇鍵(-SH)，透過反應可以修飾於金奈米粒子，產生穩定的金硫鍵。修飾後的金

奈米材料，因穀胱甘肽上含有胺基、羧酸基等官能基，如圖五所示，可與水溶液的陽離子進行螯合，形成配位共價鍵。另外，穀胱甘肽是一種近年被使用在醫療上的強螯合劑，可與毒物結合，形成水溶性無毒化物，由腎臟排出，用以治療鉛金屬中毒治療，希望透過此概念，使金奈米十面體修飾後穀胱甘肽螯合水溶液中的重金屬。



圖五、穀胱甘肽結構示意圖

(三) 奈米金粒子透過 UV-Vis 量測

根據比爾-朗伯定律 (Beer - Lambert law)，金奈米十面體之表面電漿共振，特徵吸收峰約在 520 nm 附近，且當奈米粒子濃度越高，吸收度也會提升；當金奈米粒子與陽離子反應，可能造成特徵峰的位移或吸收度的消長，因此希冀利用校內的設備 UV-Vis 作為監測反應的科學依據。

四、實驗步驟

(一) 製備十面體金奈米粒子材料

1. 配製 1 mM ，10 mL 之四氯金酸溶液。
2. 配製 7.76 mM ，2 mL 之檸檬酸鈉溶液。
3. 將配置好的四氯金酸溶液加檸檬酸鈉溶液放置到太陽下。
4. 觀察顏色變化，放至五小時收實驗。
5. 將放進離心機轉速為 10000rpm，離心 10 分鐘。
6. 濃縮收集離心後的材料成一管，送測原子吸收光譜。
7. 測得金離子濃度為 **135 ppm**

(二) UV-Vis 找尋金奈米粒子用來檢測金屬陽離子所需要的量

1. 取 200, 100, 75, 50 μ L 之奈米金溶液(濃度為 135 ppm)分別裝入空比色槽中。
2. 再分別加水至 1500 μ L。

3. 放置進 UV-Vis 中的檢測反應。

(三) 探討金奈米粒子對鉛、鋅、鈣、銅、鎳、鐵、銀之離子的檢測靈敏度

- 1、分別配置 1000ppm 的硝酸鉛、硝酸鈣、硫酸鋅、硝酸銅、硝酸鎳、硝酸鐵、硝酸銀。
- 2、再將濃度 1000ppm 的溶液稀釋出不同濃度（100, 50, 10, 5, 1, 0.1 ppm）的溶液加入 1.5 mL 空比色槽中。
- 3、分別加入 75 μ L 奈米金溶液，再準備一管比色槽加入 75 μ L 奈米金溶液。
- 4、最後，分別加水至 1500 μ L。
- 5、靜置 5 分鐘，以 UV-Vis 分光光度計測量。

(四) 探討修飾後的金奈米粒子檢測溶液中鉛離子的靈敏度

1. 以 0.15 g 的穀胱甘肽（GSH）置入 150 mL 的燒杯中，並用 100 mL 水溶開。
2. 取上述 1 mL 的穀胱甘肽（GSH）溶液放置 50 ml 的離心管，並加水至 50 mL，配置出 0.1 mM 的穀胱甘肽（GSH）溶液。
3. 將 1 mL(7.81mM)的金奈米粒子溶液放置 20 mL 的樣品瓶，並加入 100 μ L 的穀胱甘肽（GSH）溶液和 7 mL 的水，加入攪拌磁石。
4. 將樣品瓶放置超音波震盪器，均勻混合，在放置攪拌器攪拌 2 小時。
5. 反應後，以離心機進行離心，10000 rpm，10 min 移除上清液體中未修飾在金奈米粒子的穀胱甘肽(glutathione)分子。
6. 將修飾上穀胱甘肽之金奈米粒子沉澱物蒐集起來。

(五) 修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米材料對鉛離子與其他離子的檢測

1. 將修飾穀胱甘肽的金奈米材料取濃縮液 20 μ L，進行 UV-Vis 檢測確認吸收度。
2. 取修飾穀胱甘肽的金奈米材料 20 μ L 加上不同濃度的鉛離子，確認偵測極限。
3. 確認檢測鉛離子偵測極限提升後，改測試其他的金屬陽離子。

(六) 修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米材料對周遭環境水溶液的檢測。

1. 將早餐店取的黃色吸管，置於去離子水中靜置 10 天。
2. 取本校自來水、市內某大學自來水、淡水河水、烏來溫泉水、蘇澳冷泉。
3. 取修飾穀胱甘肽的金奈米材料 20 μ L 加上 500 μ L 上一步驟提及之各種液體(520 μ L)，加水至 1 mL，以肉眼與 UV-Vis 光譜的量測。。

(七) 儀器操作

紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)

1. 打開分光光譜儀 (CT-2800 SPECTROPHOTOMETER) 電源，熱機 20 分鐘。
2. 將光譜儀之功能切換至「Photometry(光度測驗)」。
3. 取 1 支石英比色管容槽，加入約 1.5 mL 去離子水作為參考溶液做 blank 校正，放入機器內，連接電腦軟體 M.Wave Pro 並按 Blank，將波長間隔 (interval) 設置「2.0 nm」進行校正。
4. 再將測完的容槽，用去離子水沖洗，並用丙酮潤洗過，且用吹風機吹乾。
5. 再將不同濃度重金屬金奈米溶液加入容槽作為試樣溶液，放入機器內，檢查設定(setup)的間隔(interval)在 2.0，再按開始 (start) 以進行吸收光譜測試。


原子吸收光譜(AA)

1. 取待測的金奈米材料 50 μL 溶於鹽酸、硝酸中，確認金奈米材料皆可被溶解，加水至 3 mL。稀釋倍率為 60 倍。
2. 使用金標準液配置 1, 2, 5, 10, 20 ppm，利用原子吸收光譜做檢量線，機器量測樣品值為 2.25 ppm，表示原濃度為 135 ppm。
3. 特意將波長規一化，是希望能夠透過光譜圖，更了解材料吸附陽離子後，吸收度改變的比值。

穿透式電子顯微鏡 TEM




1. 取待測的金奈米材料稀釋，稀釋成淡色，取 7 μL 於銅網上，待銅網上樣品透過減壓真空乾燥後，即可進入電子顯微鏡測試。
2. 電子顯微鏡的操作，由大學端協助操作測試，透過聯繫告知想要觀察的現象。

(八) 軟體操作

1. 透過 SigmaScan Pro5.0 軟體，，進行粒徑大小的量測，拉取線段計算透過 TEM 拍攝的粒子大小，換算拍攝照片比例尺，確認合成後的材料的平均粒徑約為 $24.8 \pm 2.4 \text{ nm}$ 。

伍、研究結果

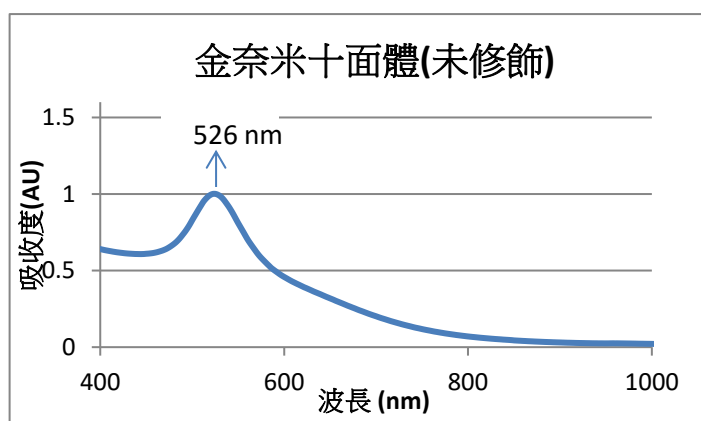
一、製備十面體金奈米粒子材料

	成功:	失敗:
		
圖六、合成材料現場實況與結果		

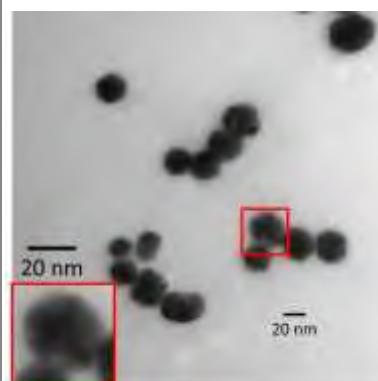
由上圖六可知，當四氯金(III)酸 (HAuCl_4) 和檸檬酸鈉 (sodium citrate) 水溶液混合均勻後，放置在太陽下照射 300 分鐘時，此時溫度可達 37.9°C 。若反應成功，樣品呈現酒紅色，失敗品則為橘色。從文獻得知，橘色產物是因為金濃度太高，或是合成過程器材處理不當而導致，例如實驗器材需清潔徹底。追溯實驗方法，發現市售品牌純水不夠使用，故與鄰近大學實驗室借用去離子水。此外，使用後的瓶子皆要泡酸，確認器皿乾淨。

二、**金奈米粒子之光譜鑑定**，金奈米粒子常用紫外光/可見光 (UV-Vis) 光譜儀鑑定其特徵吸收峰，金奈米粒子約在 520 nm 附近會有表面電漿共振特徵吸收峰，本實驗合成之材料於 526 nm、722 nm，皆有特徵峰，可以確認此樣品不單只圓球，有特殊結構，如圖七所示。

三、**穿透式電子顯微鏡** (transmission electron microscope, TEM)，用來檢視奈米材料面貌的方式，金奈米十面體粒子之 TEM 影像圖，如圖八所示，平均粒徑為 24.8 ± 2.4 nm，透過局部放大圖，發現有五星芒，此材料為十面體。



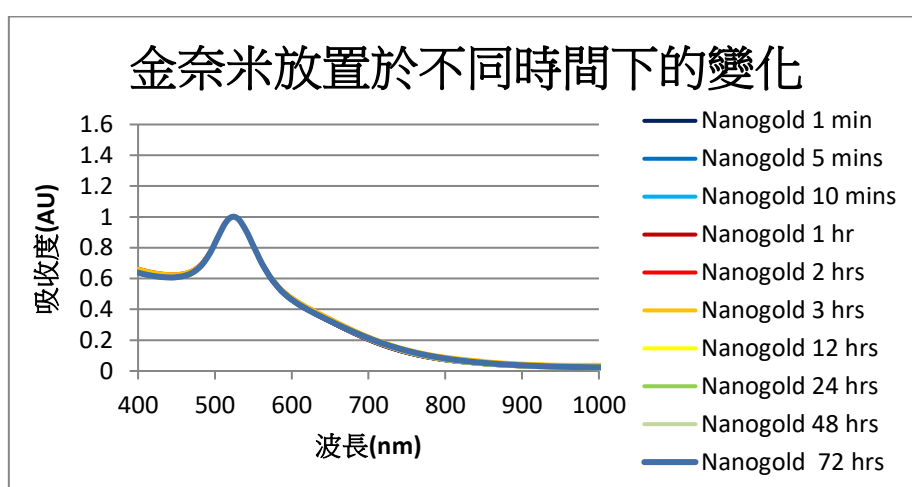
圖七、金奈米十面體之 UV-Vis 光譜圖



圖八、金奈米十面體 TEM 圖

四、探討金奈米放置於不同時間下的變化用來檢測材料的穩定性

將奈米材料放置 1、5、10 分鐘及 1、2、3、12、24、48、72 小時下，並進行 UV-Vis 檢測。而由圖九可知，放置 1、5、10 分鐘及 1、2、12、24、48、72 小時，光譜的吸收曲線有重疊的現象，故證明金奈米材料不因放置時間太長而導致聚集現象，表示材料在水溶液底下有很好的穩定性，後續在檢驗其他金屬陽離子時，確保材料的聚集並非材料不穩定所造成的。



圖九、金奈米放置於不同時間下的變化圖

五、金奈米材料的濃度鑑定

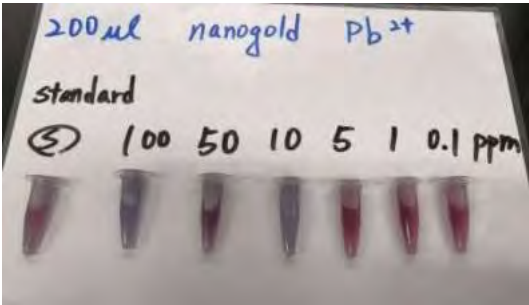
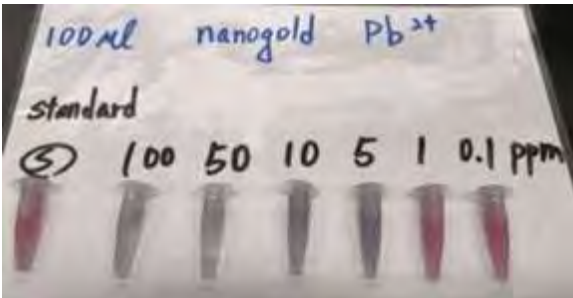
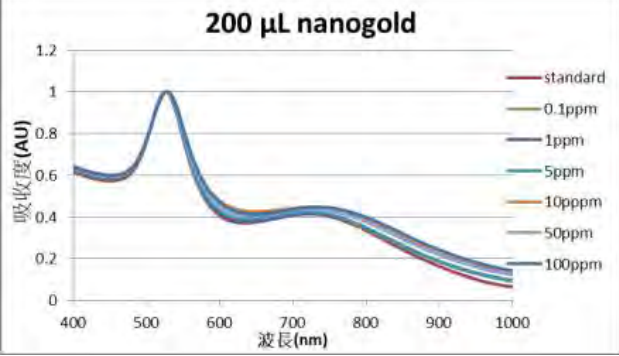
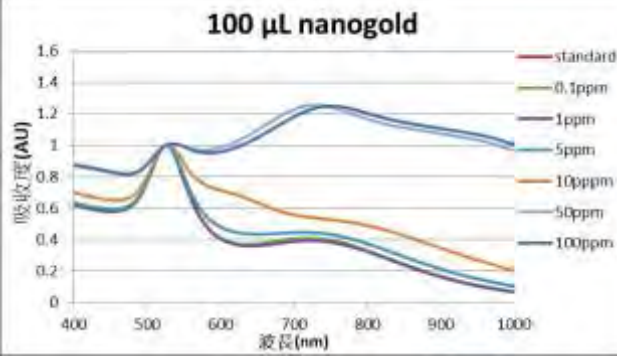
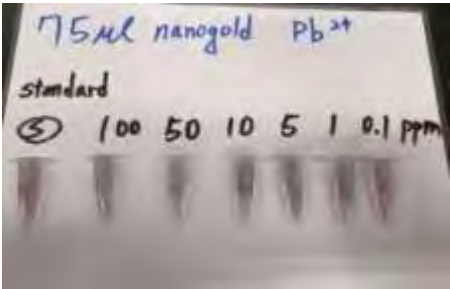
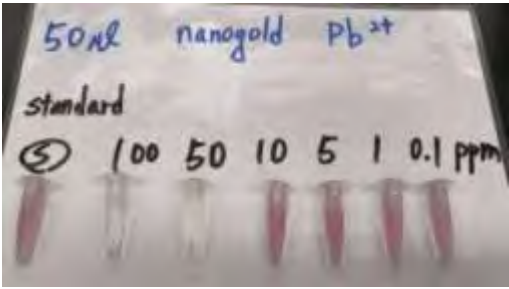
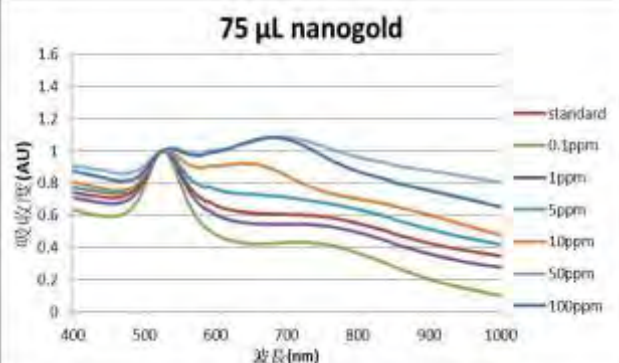
將奈米材料透過原子吸收光譜(AA)進行測定，發現我們做很多批的材料集中濃縮後分為兩組，檢測濃度分別為 135 ppm 與 1531 ppm，我們將以 135 ppm 為標準，作為未來合成反應的基準，並將較濃的材料稀釋濃度至 135 ppm，固定反應條件，且不同批的材料我們皆會事先在 UV-Vis 檢測，發現其具有再現性。

六、找尋金奈米粒子作為感測水溶液重金屬的最佳量

鑑定初期，無法知道需要用多少金奈米材料的量劑，故分別以不同的量(200 μ L、100 μ L、75 μ L、50 μ L)相同濃度(135 ppm)的金奈米材料，測試不同的濃度鉛離子，並加水至 1.5 mL，進行肉眼測試。參考下表四，以 200 μ L 金奈米溶液測試時，肉眼辨識不佳，且 UV 圖譜變化不大，推論是因金奈米的量過高。以 100 μ L 金奈米溶液測試時，肉眼辨識狀況稍佳，但測量 1 ppm 及 0.1 ppm 鉛離子溶液時，變化皆不明顯。以 75 μ L 金奈米溶液測試 1 ppm 鉛離子時，

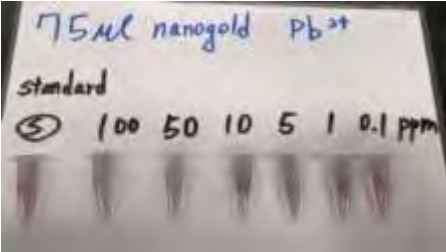
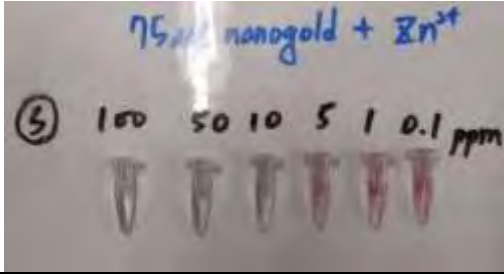
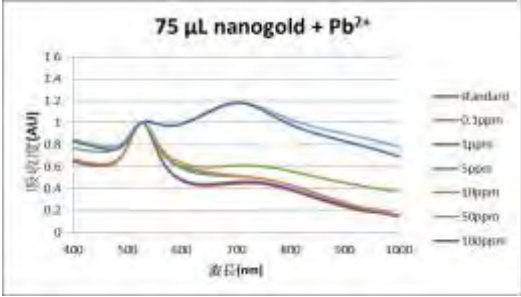
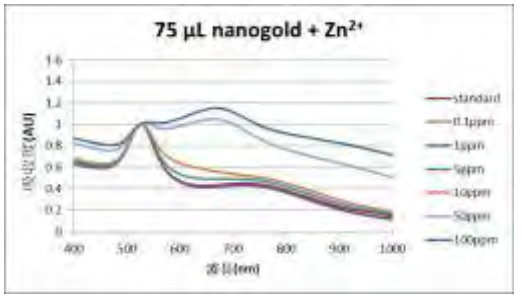
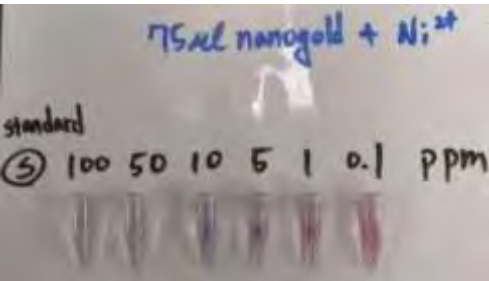
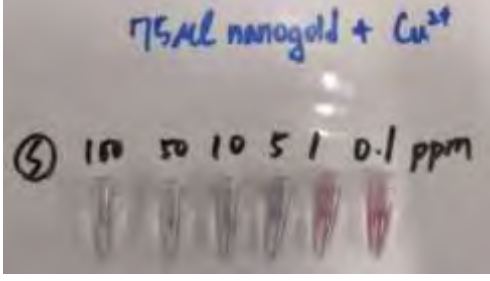
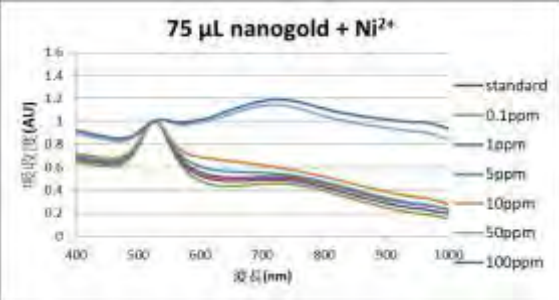
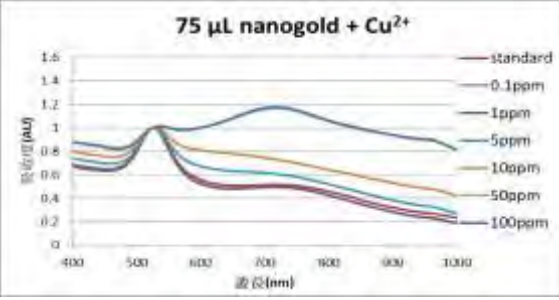
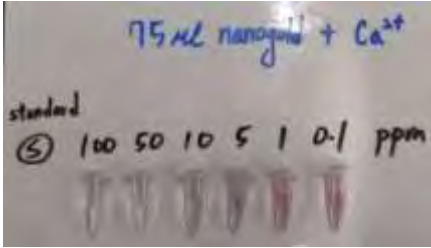
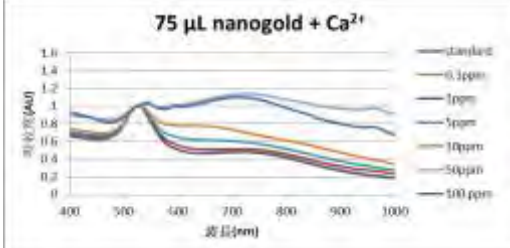
肉眼可觀測到混合溶液變色至藍紫色，且 uv 圖譜上即有明顯變化。以 50 μL 金奈米溶液測試時，沒有明顯的變化，推測是因金奈米粒子的量不足夠以檢測鉛離子。因此，我們最後選以 75 μL 的金奈米溶液作為後續檢測反應的劑量。

表四、不同量的金奈米十面體與各鉛離子濃度(100 ppm~0.1 ppm)反應之肉眼觀察及 UV 圖

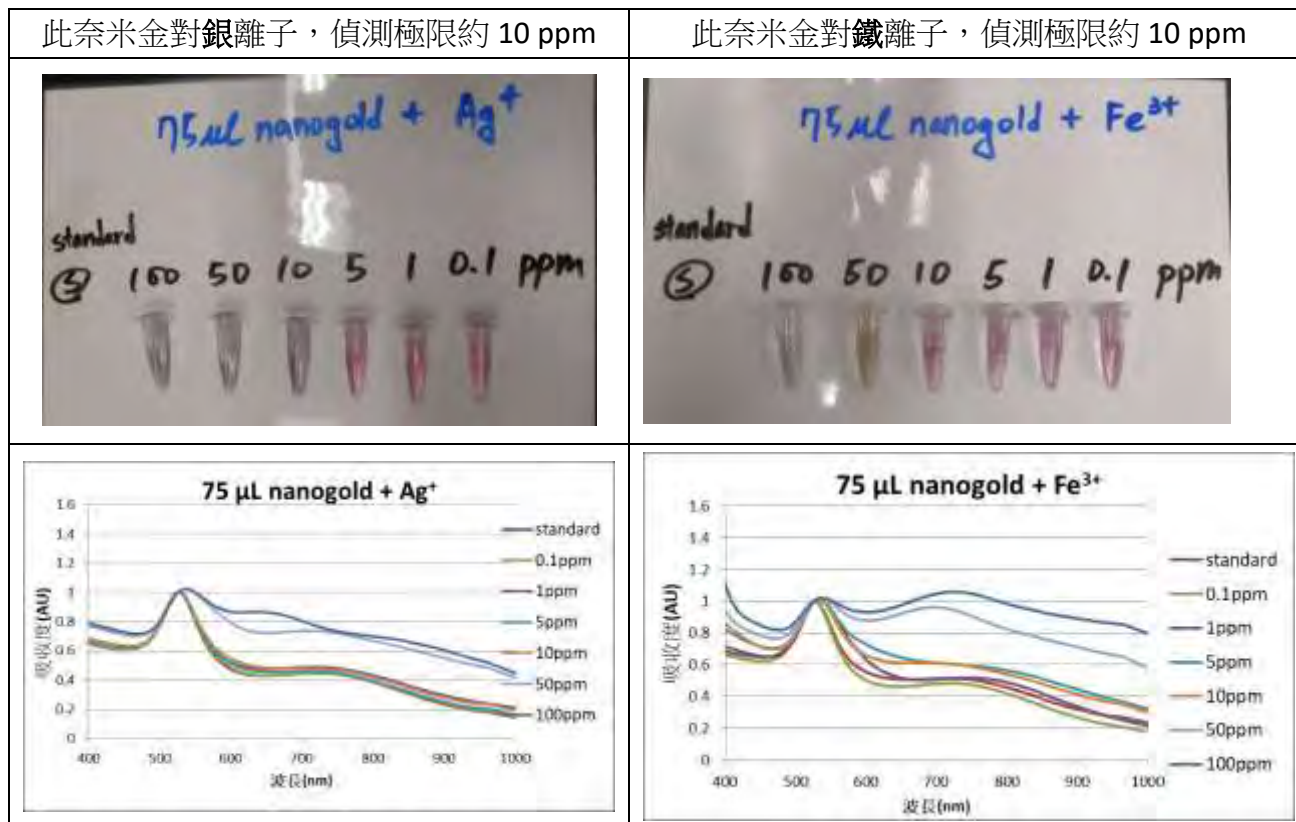
200 μL	100 μL
	
	
75 μL	50 μL
	
	<p data-bbox="807 1749 1426 1928">鉛離子濃度 100 ppm、50 ppm 與 50 μL 金奈米十面體反應後，迅速沉澱透明，且其於濃度呈現變色不明顯。</p>

七、探討金奈米粒子對鉛、鋅、鈣、銅、鎳、鐵、銀之離子的檢測靈敏度

表五、加入相同量奈米金與各不同濃度且不同 2+陽離子反應，以肉眼觀察、UV 圖譜

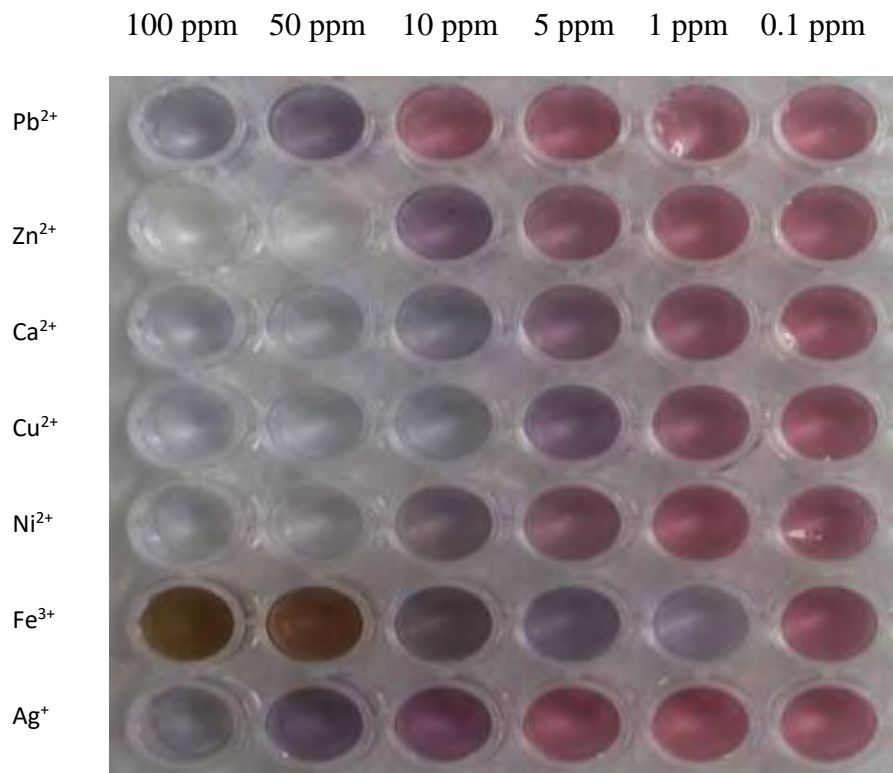
<p>此奈米金對鉛離子，偵測極限約 1 ppm</p> 	<p>此奈米金對鋅離子，偵測極限約 5 ppm</p> 
	
<p>此奈米金對鎳離子，偵測極限約 5 ppm</p> 	<p>此奈米金對銅離子，偵測極限約 5 ppm</p> 
	
<p>此奈米金對鈣離子，偵測極限約 5 ppm</p>	
	

表六、加入相同量奈米金與各不同濃度且不同陽離子(I⁺、III⁺)反應，以 UV 肉眼觀察、圖譜



由表五與表六可以知道，此金奈米十面體對於二價的陽離子，偵測極限差異不大，但是如果對於一價的銀離子與三價的鐵離子而言，偵測靈敏度較差，我們透過穀胱甘肽(GSH)的結構上了解，含有胺基、羧酸基等官能基亦與二價離子形成四配位的螯合物。因此，我們希望能夠在金奈米材料表面，進行修飾。透過文獻探討發現穀胱甘肽(GSH)能提高鉛離子的螯合能力上升，故後續合成穀胱甘肽(GSH)修飾的金奈米材料。

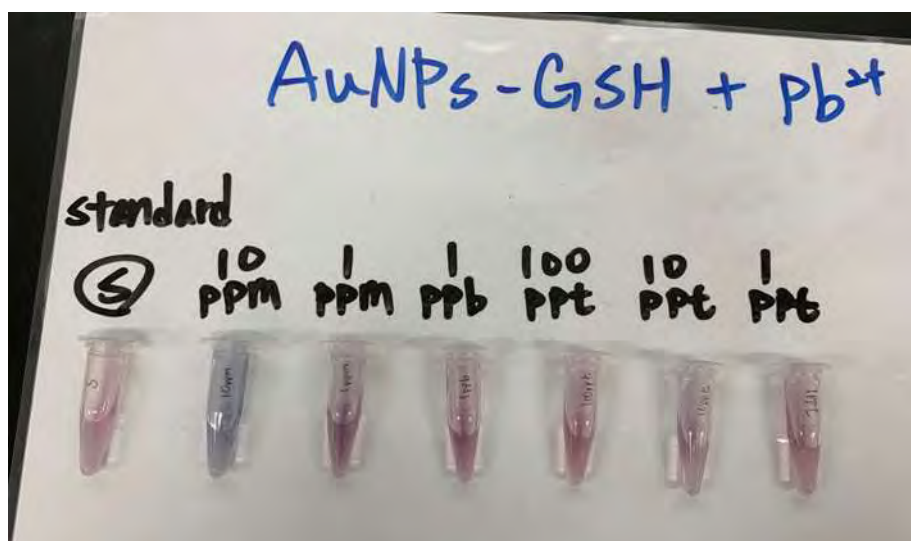
八、探討未修飾不同濃度金屬離子顏色變化之比較



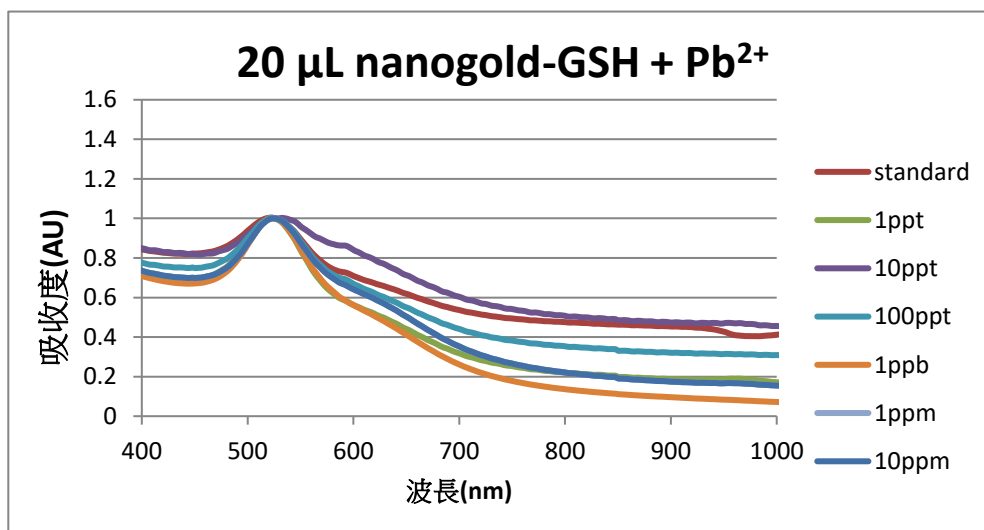
圖十、探討未修飾金奈米材料測試顏色變化比較

參考上圖十，將 7 種金屬離子放置於 96well 中，與未修飾的金奈米溶液反應(135ppm)，比較顏色變化。相較於一價的金屬，二價的金屬離子，在低濃度時更容易變色。而三價的鐵因為本身有顏色，才導致顏色變化這麼明顯(酒紅色到無色)。而由圖十得知，二價金屬離子偵測靈敏度相較於一價及三價來的好。

九、探討修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米粒子檢測溶液中鉛離子、不同陽離子的靈敏度

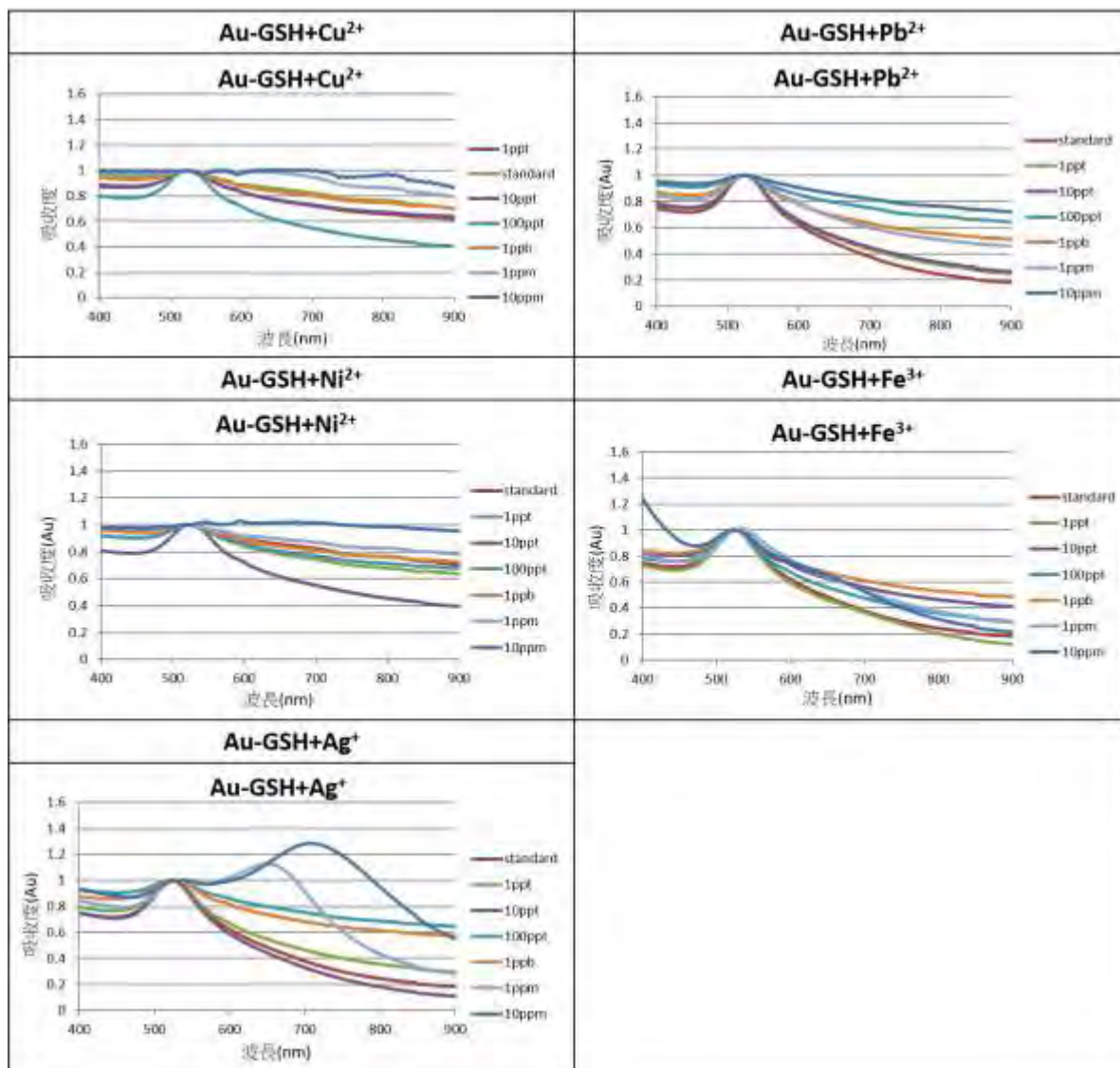


圖十一、修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度鉛離子之肉眼觀察



圖十二、修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度鉛離子偵測之光譜

表七、修飾穀胱甘泰(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度不同陽離子偵測之肉眼觀察



陽離子/濃度	10 ppm	1 ppm	1 ppb	100 ppt	10 ppt	1 ppt
Pb ²⁺						
Cu ²⁺						
Ni ²⁺						
Fe ³⁺						
Ag ⁺						

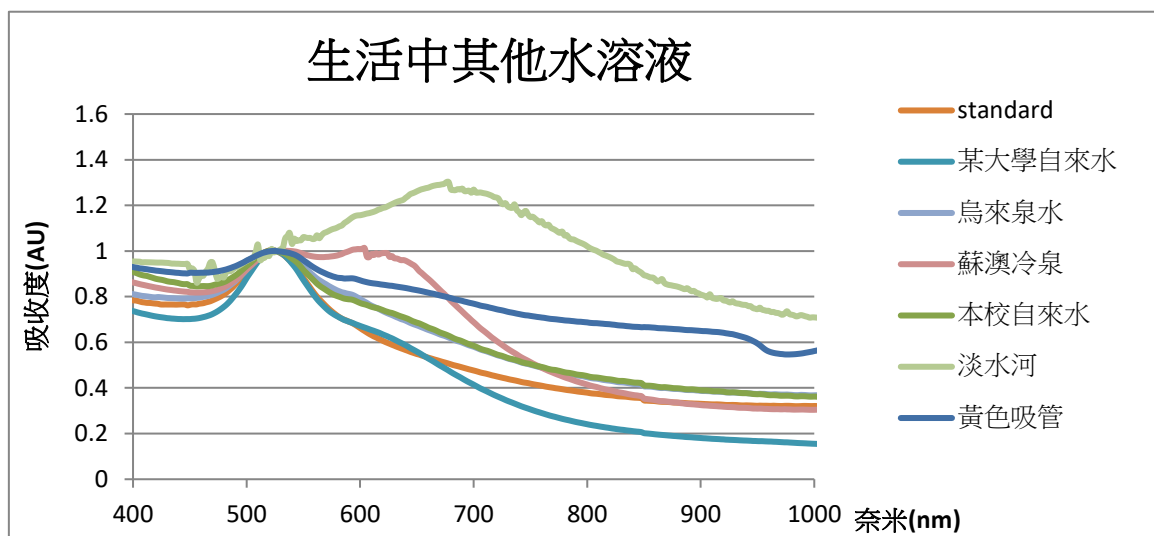
圖十三、修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度不同金屬離子偵測之光譜

由圖十一、圖十二可知，修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米材料，對鉛離子的偵測靈敏度大為提升，原先的 10 ppm 鉛離子溶液在未修飾的過程，需要放置 5-10 分鐘以上，才會有顏色明顯的改變。而修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米材料，一加入 10 ppm 鉛離子，即馬上變色。加入 10 ppt 鉛離子，15 分鐘後也可看到觀察到顏色變化。鉛離子濃度 1 ppt 時，雖肉眼觀測不明顯，但經由 UV-Vis 光譜發現仍有些許變化。另外，由表七、圖十三可知，當同樣對低濃度的各種陽離子進行檢測，僅有少部分的金屬，例如 Ag^+ ，在 10ppt 的情況下，對於此材料也敏感性，但是其他金屬離子卻沒有造成聚集的現象，如果能夠透過金奈米十面體的表面修飾不同的官能基，就可有效的能夠提升對陽離子低濃度捕捉的專一性，也可以應用在其他水溶液中。

十、探討生活周遭之水溶液(置泡吸管之水溶液、學校內自來水、淡水河、溫泉水)

表八、修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度不同陽離子偵測之肉眼觀察

standard	某大學自來水	烏來泉水	蘇澳冷泉	本校自來水	淡水河	黃色吸管



圖十四、修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體對更低濃度不同金屬離子偵測之吸收光譜

我們由表八、圖十四可知，烏來溫泉及蘇澳冷泉中，加入 GSH 後，顏色會立刻變成無色，那是因為溫泉中含有金屬離子，才會導致顏色變化極快。再者，校園中的自來水或多或少尚有許多的陽離子的存在，故皆須透過過濾裝置處理後才能飲用。偵測淡水捷運站後方之淡水中陽離子的濃度，變化更為顯著，加入修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米十面體後，立即聚集，呈現淡黑色的液體，在光譜上也尚失特徵吸收峰。另外，令我們稍感意外的事，使用浸泡過黃色吸管的去離子水，加入感測器金奈米十面體後，過 3 分鐘，竟然也有明顯的顏色改變，光譜上，也有明顯的改變。

陸、討論

一、討論初始合成材料時，失敗率高的原因

我們發現金奈米的合成過程中，非常容易受到其他的離子的干擾，故一開始我們選用市面上的純水，但失敗率極高。後來詢問大學端的實驗室協助提供去離子水的來源，表示奈米材料的合成過程中，需要去離子等級的水作為溶劑使用，也大幅提升我們合成材料的成功率。

二、探討溫度效應對金奈米材料合成之影響

比較於較冬天及春天反應合成的金奈米材料 UV-Vis 圖譜，發現於冬天室溫較低的情況下，金奈米材料 UV-Vis 圖譜於 722 nm 之處有一個明顯的特徵峰；而春天室溫較高的情況下，金奈米材料 UV-Vis 圖譜並沒有特徵峰於 722 nm 出現。參考文獻，當溫度越高時，所形成的金奈米十面體效能越好。推論冬天時合成之金奈米材料圖譜在 722 nm 有一個明顯的特徵峰是因為產生副產物導致。

三、探討未修飾的金奈米十面體對鉛、鋅、鎳、銅、鈣、鐵、銀之離子之檢測靈敏度

從未修飾的金奈米十面體對不同價數陽離子進行 UV-Vis 的檢測後結果來看，其對與二價鉛、鋅、鎳、銅、鈣離子偵測極限約在 5 ppm。對於一價的銀離子、三價的鐵離子來說，偵測極限僅約 10 ppm。故推論未修飾的金奈米十面體對於二價的陽離子的檢測靈敏度較高。

四、比較肉眼觀察將未修飾的金奈米十面體對重金屬離子之偵測結果比較

透過比色法讓金奈米粒子對鉛、鋅、鈣、銅、鎳、鐵、銀之離子進行比較，在較高濃度(100~10ppm)的重金屬樣品中皆能產生反應，從原本金奈米的酒紅色先轉變成紫色再反應成無色混合溶液。而在一價及三價的樣品中，像是鐵離子及銀離子的樣品，在低濃度時，巨觀的尺度上無法做出判斷，在本實驗中會較為著墨在二價的金屬離子檢測。

五、探討修飾後的金奈米粒子檢測溶液中鉛離子的靈敏度

從文獻中可得知鉛離子羧酸基或胺基這兩種官能基具有很好的親和力，故利用穀胱甘肽(GSH)修飾金奈米粒子。當鉛離子與GSH金奈米十面體混合後，與修飾GSH的金奈米十面體產生聚集，濃度越高聚集效應越明顯，因此推斷GSH金奈米十面體對鉛離子具有高度的專一性。利用肉眼觀察，可以發現修飾後的GSH-金奈米粒子水溶液與不同濃度鉛離子作用之顏色變化為(濃度由高到低):酒紅色(0 ppm)-紫紅色(10 ppt)-紫色(10ppm)，以肉眼最低的偵測極為10 ppt。進而以UV-Vis觀察，發現修飾後的GSH-金奈米粒子與在1ppt鉛離子作用時，在630 nm有凸起的特徵峰，證明此感測器以光譜觀測對鉛的偵測極限為1 ppt。

六、探討修飾後的金奈米粒子檢測溶液中各金屬離子的靈敏度

利用穀胱甘肽(GSH)修飾金奈米粒子，我們發現二價的金屬離子相較於一價及三價的金屬離子，偵測極限來的更靈敏，顏色變化則從10 ppm(無色)至10ppt(淡紫)，由此可知將穀胱甘肽(GSH)分子修飾在金奈米粒子的表現可提升靈敏度，將偵測極限降低至1ppt。

七、探討黃色吸管浸置於去離子水中使金奈米材料變色原因

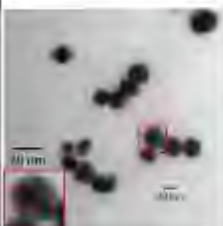
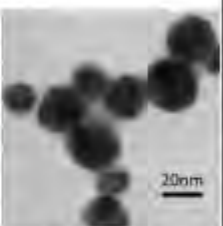
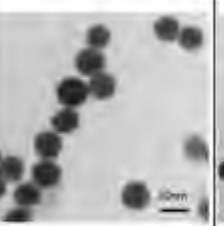
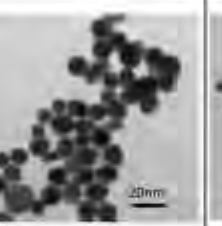
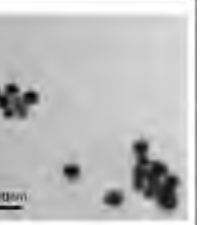
在黃色吸管靜置去離子水中0.5、1、2小時，原以為黃色吸管短時間內不至於析出金屬離子與材料螯合產生變色，但經2小時後，意外發現黃色吸管浸置去離子水中，與材料反應，顏色從酒紅色變成淡紫色，因次我們認定黃色吸管浸置去離子水中也會有陽離子的析出，推論其來自一氧化鉛(PbO)，俗稱鉛黃，是常用的黃色染劑。所以，我們認為有可能是吸管的陽離子析出，也可警惕自己未來使用彩色吸管的使用安全，或是減少使用，配合政府減塑政策。

八、探討若水質中有其他金屬陽離子、有機物要如何辨識，提升專一性？

根據文獻資料探討，在奈米材料外層包覆活性碳，可以針對有機物進行物理吸附，但是若是奈米材料表面修飾其他官能基，可以透過無機化學課本內容說明，soft-hard 的理論，修飾不同官能基，加上立體效應的概念，或許可以合成多功能(multifunctional)的奈米材料，提升其專一性。

九、探討金奈米十面體修飾前後、材料與金屬陽離子結合後的變化情形？

表九、金奈米材料 TEM 彙整圖

名稱	金奈米 (未修飾)	金奈米+Pb ²⁺ (聚集)	金奈米(修飾GSH)	金奈(修飾) +Pb ²⁺ (聚集)	合成上清油垢
TEM圖					
平均 粒徑	24.8 ± 2.4 nm	27.8 ± 3.4 nm	25.5 ± 2.5 nm	24.8 ± 2.7 nm	39.8 ± 4.3 nm

根據表九所示，金奈米顆粒在表面修飾前後，粒徑沒有明顯變化，但是混合鉛離子以後，粒徑變化些許變大，但是標準偏差增大，表示顆粒大小分布比起原先未加鉛離子前有所改變。

柒、結論

- 一、以綠色化學為主軸、簡單合成金奈米十面體，此材料具有良好的熱穩定性，修飾穀胱甘肽(GSH)分子後，對偵測鉛離子具有高靈敏性。
- 二、未修飾的十面體金奈米粒子，利用包覆在金粒子表面檸檬酸鈉分子之羧酸基(-COOH)有效地與鉛離子結合，導致溶液中金奈米顆粒產生聚集而達到目的，並且利用肉眼觀測與標準品進行比色發現鉛離子在未修飾時偵測極限為 0.1ppm。

- 三、當水溶液含有鉛離子時，在波長 720 nm 處有一顯著的吸收峰且在 525 nm 的吸收強度有下降的情形。當鉛離子的濃度越高，使金奈米十面體聚集現象就越明顯，吸收峰在 720 nm 的強度也越高，我們期望未來能夠找出更好的專一性。
- 四、利用穀胱甘肽（GSH）修飾金奈米粒子對於鉛離子進行偵測，肉眼觀測之偵測極限可以達到 10 ppt，這個值，可以用來呼應世界衛生組織(WHO)規定，飲用水中的鉛離子含量，不可高於 10 ppt 的值，用以偵測，若以 UV-Vis 光譜量測，偵測極限能達到 1ppt。
- 五、本實驗的金奈米粒子之偵測材料為非選擇性試劑，是一個廣譜示警試劑，可以對多種金屬均有反應，水質一旦汙染即可透過變色來反應水質，若要提高其專一性，可以透過不同的表面修飾，而增添其更多共功能。

捌、參考資料及其他

- 一、 Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green chemistry: Theory and practice*. New York: Oxford University Press.
- 二、 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2011). *Toxic Substances Portal - Lead*. Retrieved from <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=93&tid=22> (page last updated on 9 May 2019; Accessed on 9 June 2019)
- 三、 Chien, Y. H., Huang, C. C., Wang, S. W., & Yeh, C. S. (2011). Synthesis of nanoparticles: sunlight formation of gold nanodecahedra for ultra-sensitive lead-ion detection. *Green Chemistry*, 13(5), 1162-1166.
- 四、 Li, G., He, D., Qian, Y., Guan, B., Gao, S., Cui, Y., Yokoyama K., & Wang, L. (2012). Fungus-mediated green synthesis of silver nanoparticles using *Aspergillus terreus*. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(1), 466-476.
- 五、 Mourato, A., Gadanho, M., Lino, A., & Tenreiro, R. (2011). Biosynthesis of crystalline silver and gold nanoparticles by extremophilic yeasts. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2011(2011), 546074.
- 六、 Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. (2003). Completely“green”synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 13940-13941.
- 七、 Shivaji, S., Madhu, S., & Singh, S. (2011). Extracellular synthesis of antibacterial silver nanoparticles using psychrophilic bacteria. *Process Biochemistry*, 46(9), 1800-1807.
- 八、 Stamplecoskie, K. G., & Scaiano, J. C. (2010). Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(6), 1825-1827.
- 九、 Shouan Dong, Chun Tang, Hua Zhou, Huaizhi Zhao. (2004).Photochemical synthesis of gold nanoparticles by the sunlight radiation using a seeding approach *Gold Bulletin*, Volume 37, Issue 3-4, p185-187.
- 十、 Nuzzo, R. G.; Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Rev. (2008). Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A., Nanostructured Plasmonic Sensors. *Chem*. 108 (2), 494-521.
- 十一、 Nagatani, N.; Shinkai, M.; Honda, H.; Kobayashi, T. (2000). Gene delivery for genetically engineered mucosal cells with enhanced function. *Biotechnol. Lett.* 22, 999-1002.
- 十二、 Davids, M. J.; Taylor, J. I.; Sachsinger, N.; Bruce, I. J. (1998). Isolation of Plasmid DNA Using Magnetite as a Solid-Phase Adsorbent. *Analytical Biochemistry*, 262, 92-94.
- 十三、 World Health Organization. (2010). *Exposure to lead: A major public health concern*. Retrieved from https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/
- 十四、 高逢時 (2005)。奈米科技。科學發展，第三百八十六期，第 66-71 頁。
- 十五、 國家環境毒物研究中心。鉛。2019 年 6 月 9 日，取自 <https://reurl.cc/ob1Yj>
- 十六、 劉鎮宇、邱泰嘉、張志聰、胡焯淳 (2009)。鉛離子之金奈米粒子感測器。科學教育月刊，第 323 期，第 25-31 頁。
- 十七、 謝從卿、王文竹(1988)。無機化學。安和出版社。m

【評語】 050213

十面體金奈米之結構是一有趣的題目，學生的講述具說服性，問題回答適切，準備之實驗記錄本亦完整。準備的資料齊全，解說清楚，值得鼓勵。

摘要

本實驗符合綠色化學宗旨，以太陽光驅動奈米粒子生成取代以往加熱回流凝迴的製程，將四氯金酸與還原劑檸檬酸鈉反應，合成金奈米十面體。研究涵蓋：一、比較照光與非照光條件，發現照光條件成功機率較高。二、探討金奈米對不同陽離子的檢測靈敏度，比較肉眼觀測與UV-Vis測量之差異。三、探討金奈米修飾穀胱甘肽(Glutathione, GSH)對不同陽離子的檢測靈敏度，發現修飾後，含特殊官能基，使靈敏度提升，以鉛離子為例，以肉眼觀察溶液顏色由酒紅色轉為藍紫色，偵測靈敏度為10 ppt。四、依據世界衛生組織對飲用水中要求鉛離子含量需少於10 ppb，故針對周遭環境不同水質，進行檢測。此偵測材料為非選擇性試劑，是一個廣譜示警試劑，可以對多種金屬均有反應，水質一旦汙染即可變色。

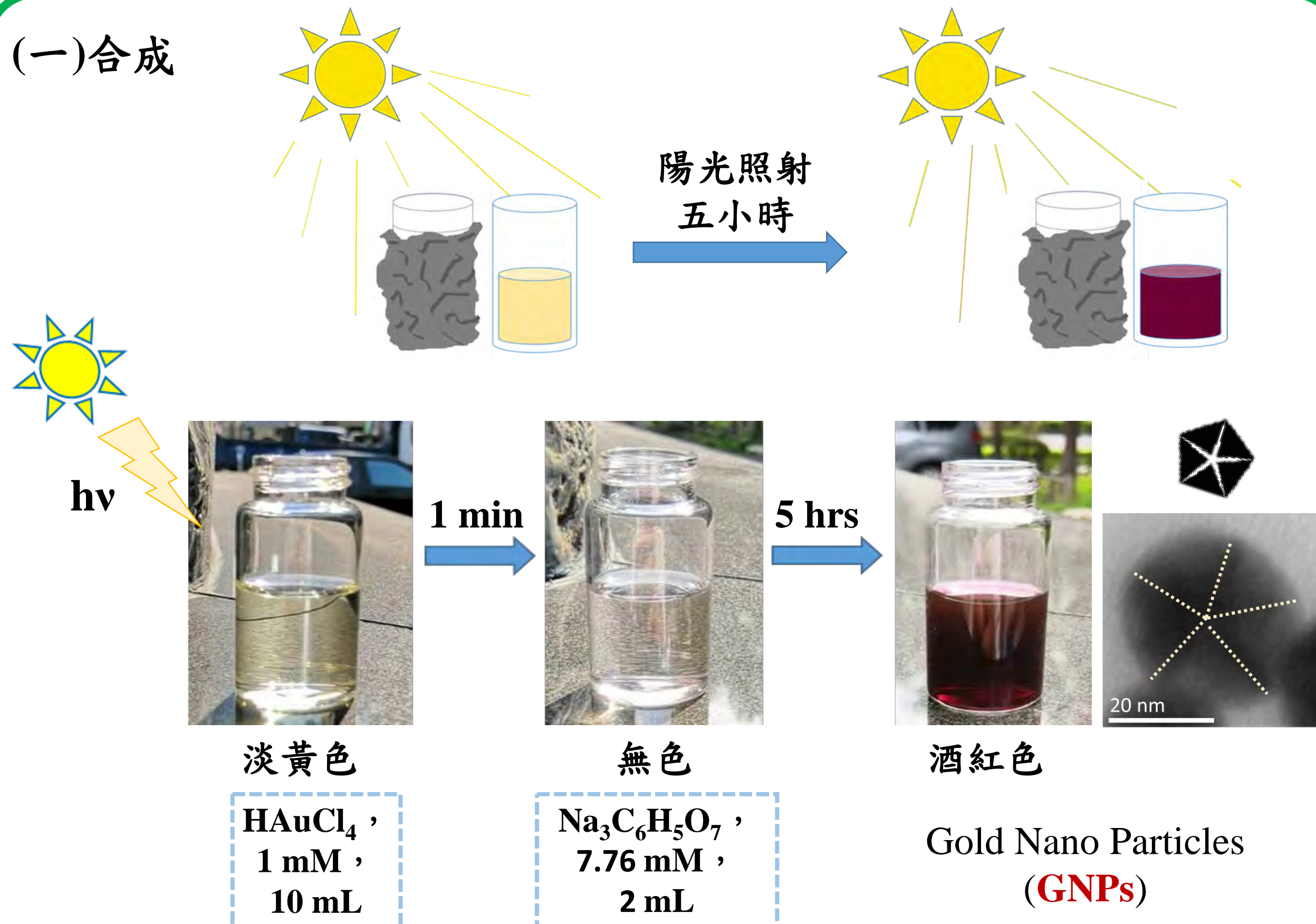
壹、研究動機

參照過去文獻，金奈米粒子(Au nanoparticles, GNPs)多透過加熱迴流凝迴(水熱法)之方法合成；本實驗希冀透過綠色化學合成方法以太陽光光照為反應熱源，驅動合成金奈米十面體，節省製程的能源，降低對環境的負荷。再者，高中化學課程內容提及膠體溶液的凝聚性；本實驗設計，期望透過金奈米十面體之膠體溶液，對不同的金屬陽離子進行偵測，比較不同金屬陽離子與金奈米粒子的凝聚效應，找出肉眼與儀器光譜的偵測極限的不同，並比較最佳實驗條件和結果。此外，民國102年自來水鉛管新聞事件提及鉛離子析出，造成人心惶惶；經查詢，世界衛生組織(WHO)對飲用水中鉛離子限制量為10 ppb。故進一步以本實驗的金奈米材料檢測自來水的水質、淡水河、泉水、市售彩色吸管析出雜質等，探討其即時偵測陽離子之效果。

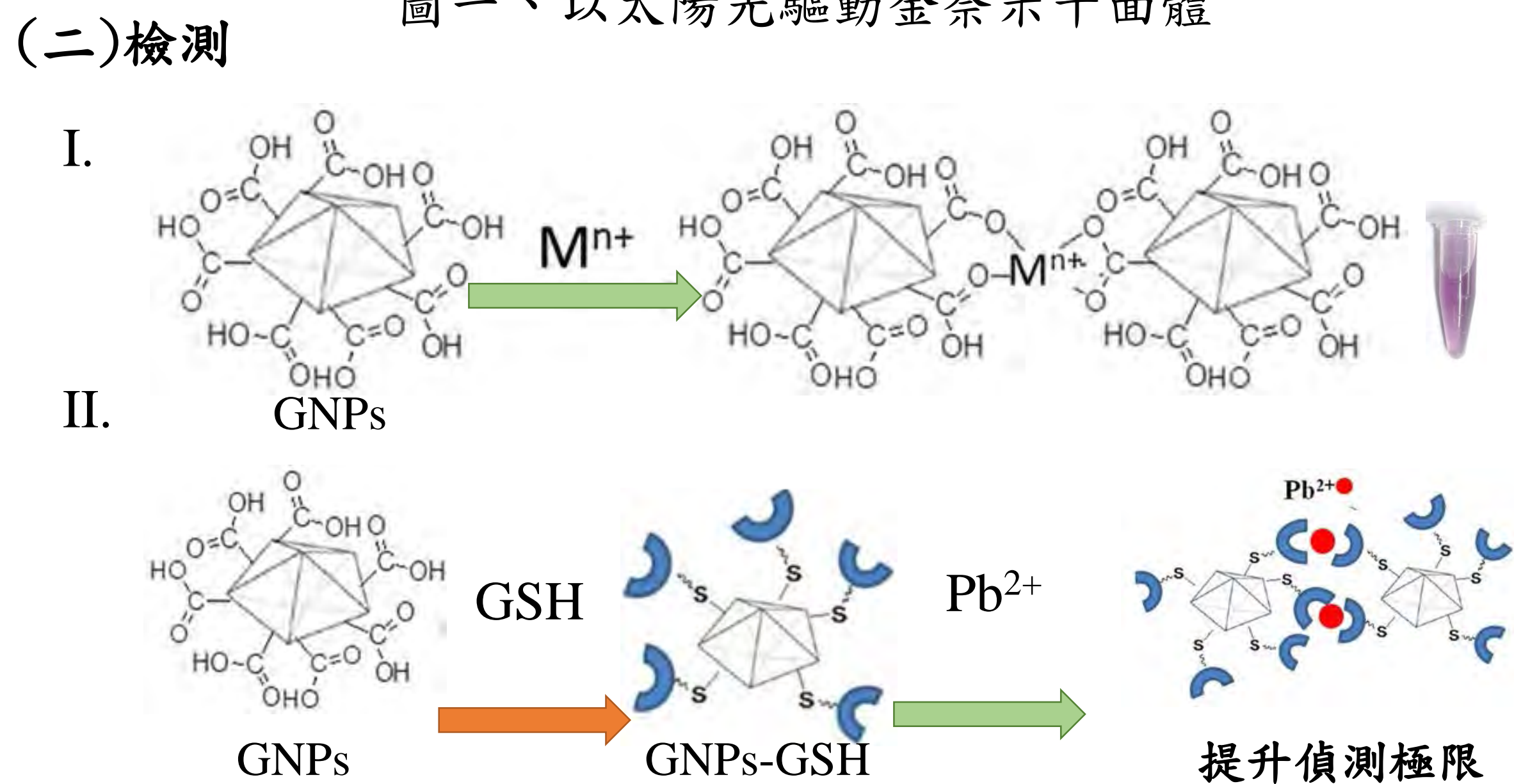
貳、研究目的

- 一、透過四氯金(III)酸與檸檬酸鈉行氧化還原反應，找出合成金奈米十面體(Au decahedral nanoparticles)照光、時間之最佳條件。
- 二、探討金奈米十面體對不同金屬陽離子的變色反應與光譜比較、找出其偵測極限(Limit of Detection, LOD)並思考如何改善。
- 三、探討金奈米十面體修飾含有胺基、羧酸基的穀胱甘肽(Glutathione, GSH)分子後，對重金屬鉛離子反應之靈敏度並討論與未修飾的金奈米粒子之差異。
- 四、利用材料偵測有色吸管浸置純水中雜質析出量、自來水、溫泉水等含金屬陽離子之檢測。
- 五、鑑定、分析檢測數據、綜合探討各實驗的結果與缺失改善。

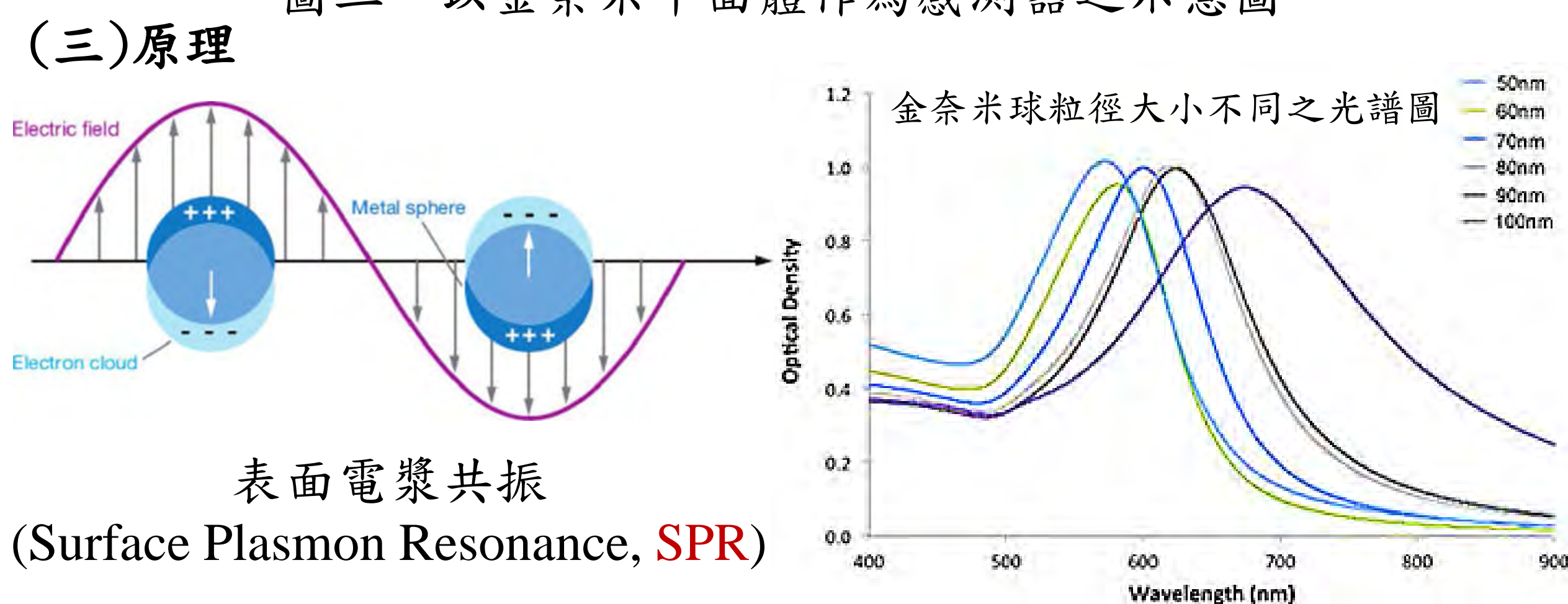
參、研究過程與方法



圖一、以太陽光驅動金奈米十面體



圖二、以金奈米十面體作為感測器之示意圖



溶液顏色	黃綠	黃	橙	紅	紫紅	紫	藍	綠藍	藍綠
光波顏色	紫	藍	綠藍	藍綠	綠	黃綠	黃	橙	紅
吸收波長 (nm)	400-435	435-480	480-490	490-500	500-560	560-595	595-610	610-650	650-760

圖三、金奈米粒子之光學特性

文獻探討

實驗設計

實驗一：找出合成金奈米十面體的最佳時間與照光條件

照光較佳

實驗二：找尋金奈米十面體作為感測器之最佳量

實驗三：探討未修飾之金奈米十面體檢測各種金屬陽離子之檢測靈敏度差異

實驗四：探討修飾穀胱甘肽(GSH)之金奈米十面體檢測重金屬鉛離子之偵測極限

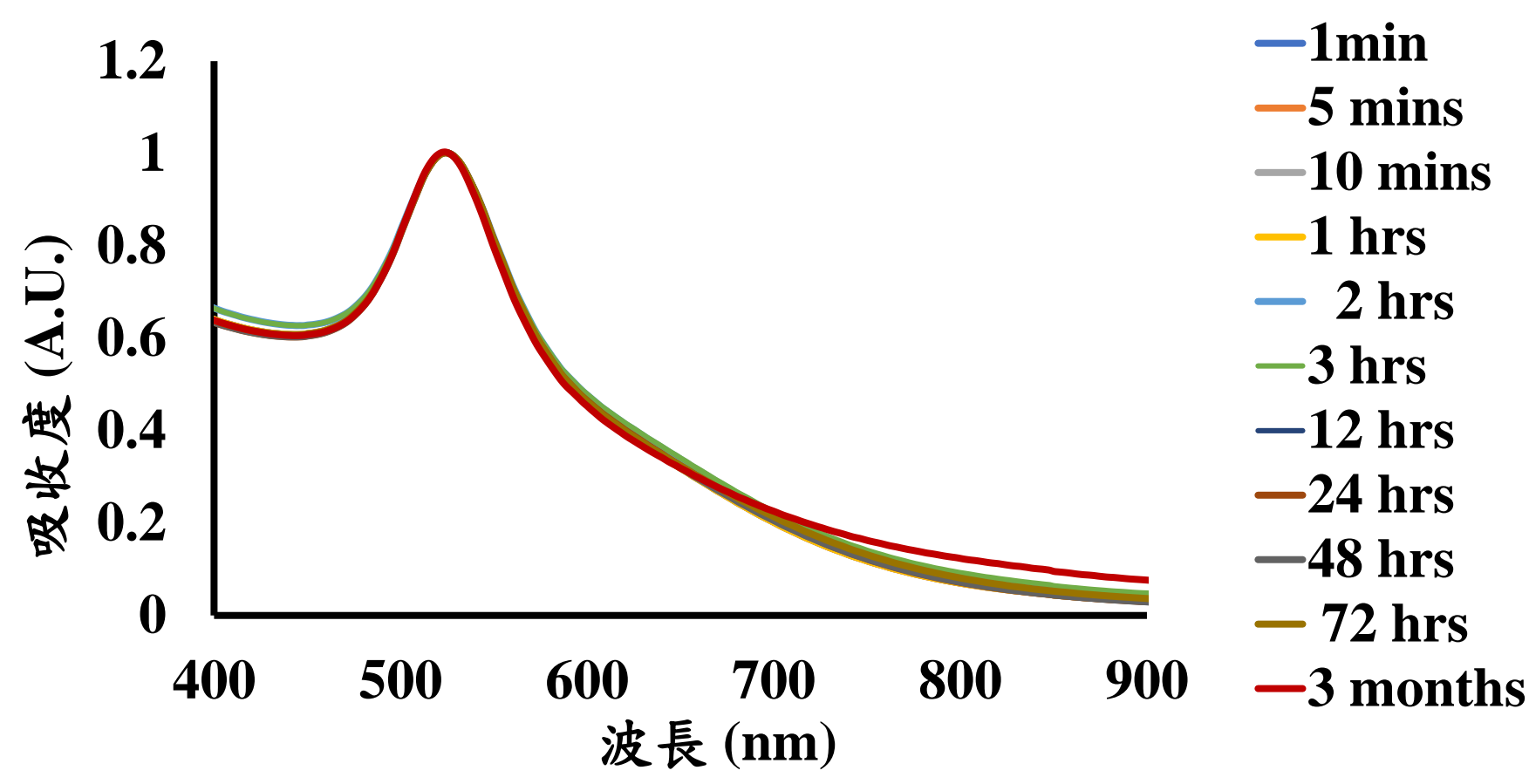
實驗五：利用此感測器偵測周遭環境之水溶液

結果討論與反思

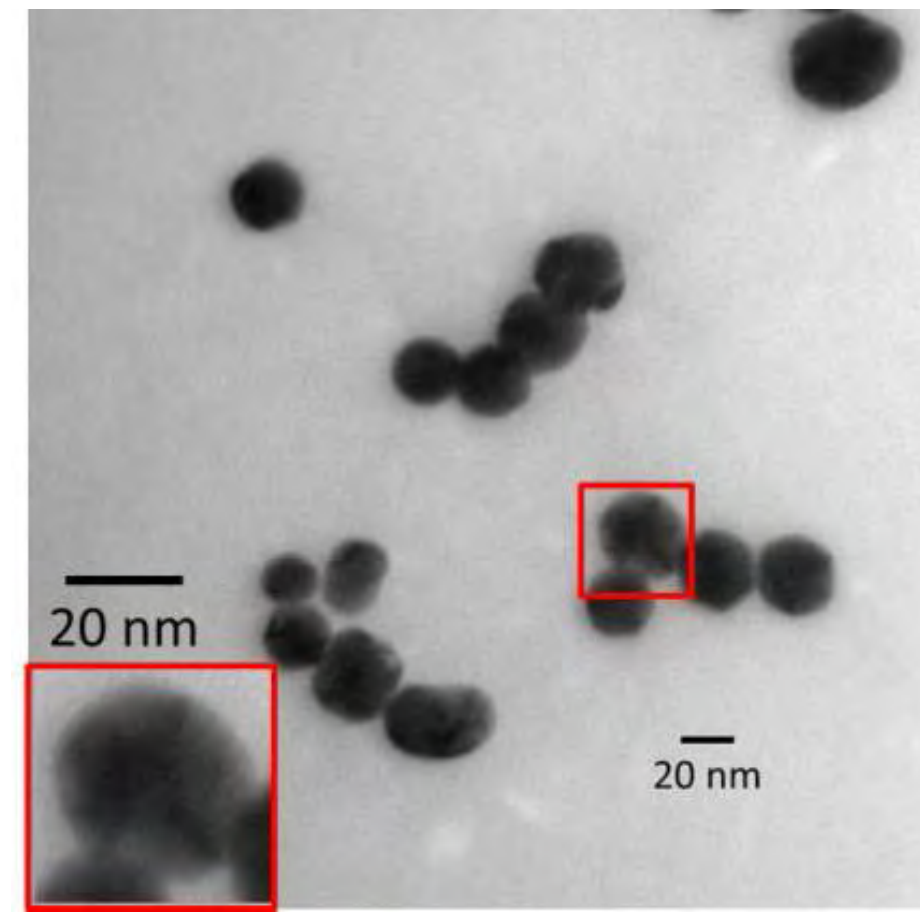
肆、研究結果與討論

一、金奈米十面體材料(GNPs)製備與光譜鑑定

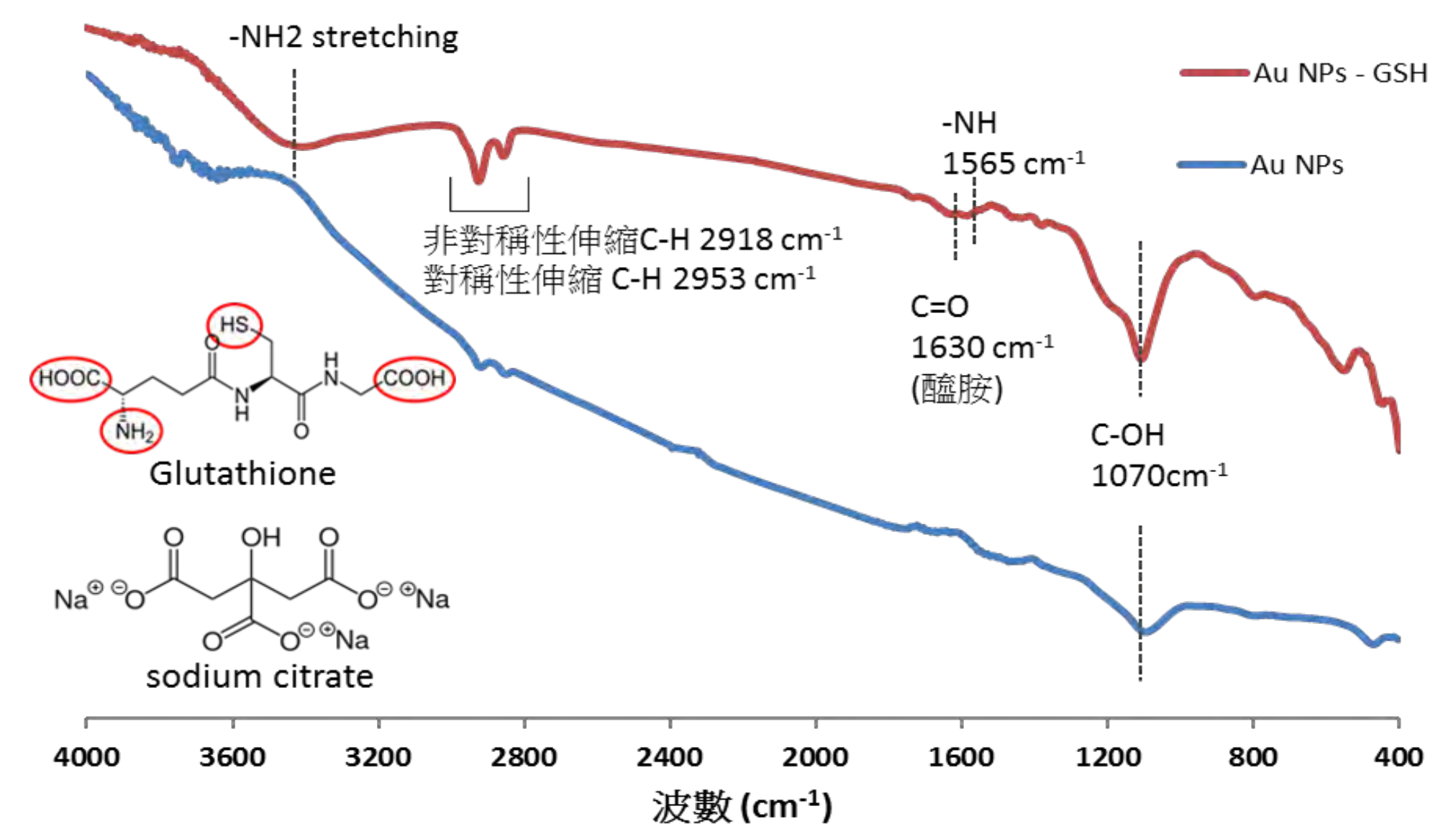
將四氯金酸 (HAuCl₄) 和檸檬酸鈉 (trisodium citrate) 水溶液混合均勻後，放置在太陽下照射300分鐘時，此時溫度可達37.9°C；若反應成功，樣品呈現為酒紅色。UV-Vis光譜儀結果顯示，本實驗合成之GNPs於526 nm有表面電漿共振特徵吸收峰。而TEM影像圖顯示，此金奈米十面體粒子之平均粒徑為24.8±2.4 nm，透過局部放大圖，發現有五星芒，此材料為十面體。之後再將此GNPs與GSH反應，並以FTIR鑑定，證明GSH修飾上GNPs。



圖四、GNPs隨時間變化之UV-Vis光譜圖



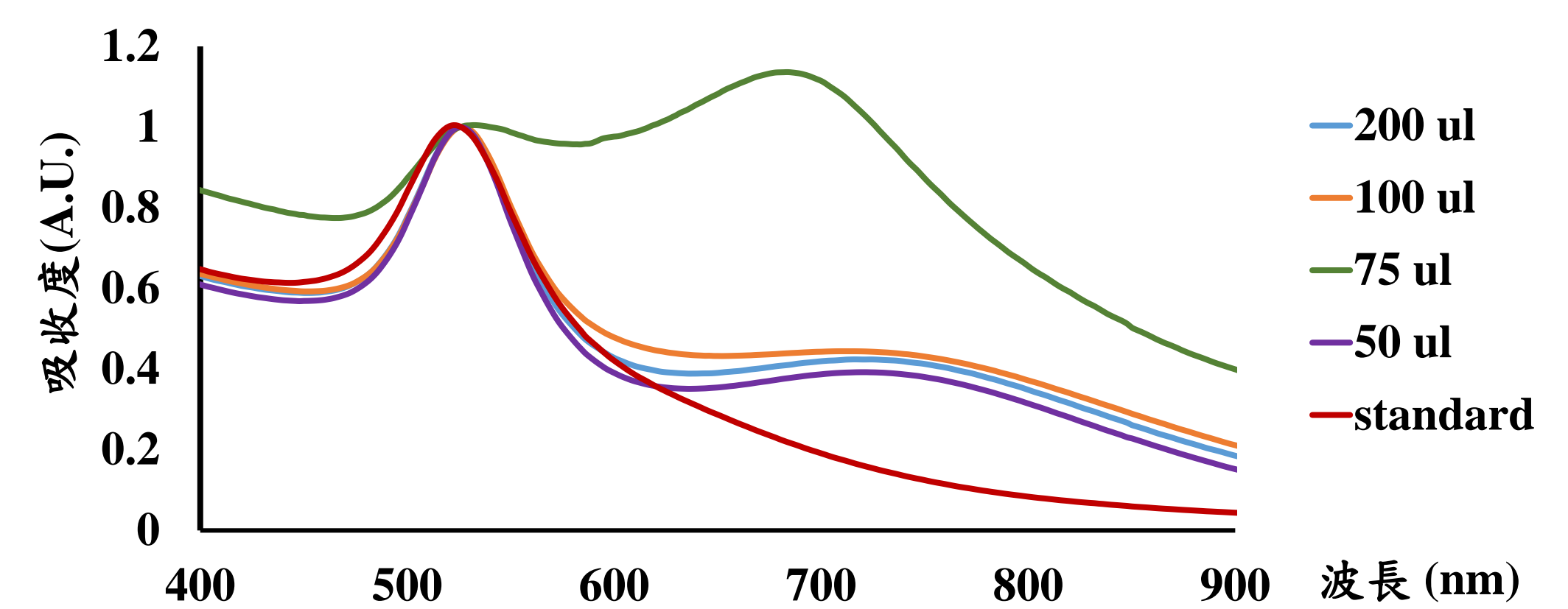
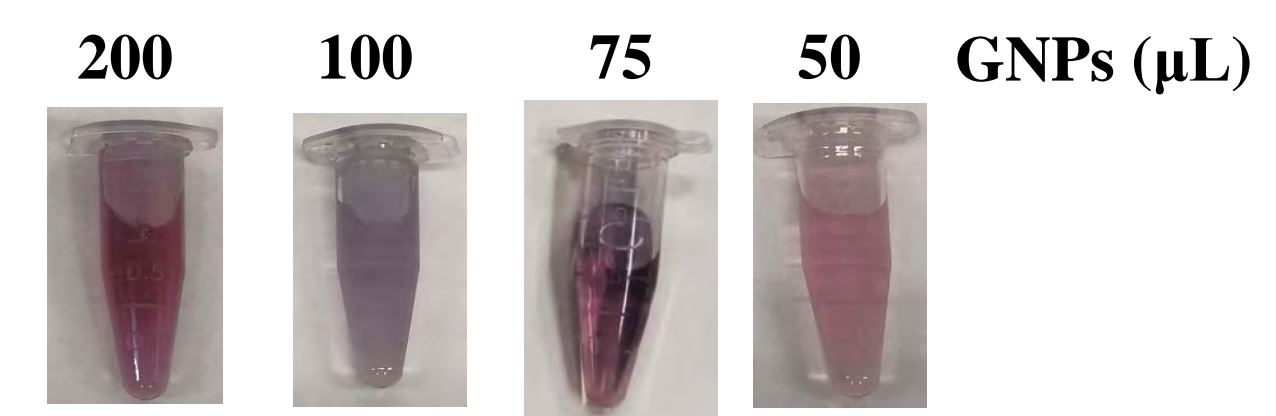
圖五、GNPs之TEM圖



圖六、GNPs之表面修飾前後FT-IR圖譜

二、最佳化金奈米粒子檢測水溶液重金屬離子的用量

實驗初期，探討最佳金奈米材料的量劑以檢測不同濃度的金屬離子。分別以200μL、100μL、75μL、50μL 濃度為135 ppm金奈米材料測試，加入相同量濃度不同的鉛離子，並加水至1.5 mL，進行肉眼測試。發現以200μL、100μL、75μL、50μL金奈米材料實驗，不易以肉眼觀測到金奈米材料的顏色變化。當使用100μL或200μL金奈米材料，溶液顏色過深，不易辨識顏色變化；當以50 μL實驗時，金奈米材料量不足以檢測鉛離子，因此我們選用固定濃度、75μL的金奈米材料作為之後檢測反應的量劑。當以75μL金奈米材料測試5 ppm鉛離子，肉眼可觀測到溶液由酒紅色變為藍紫色，且UV光譜圖上即有明顯變化。

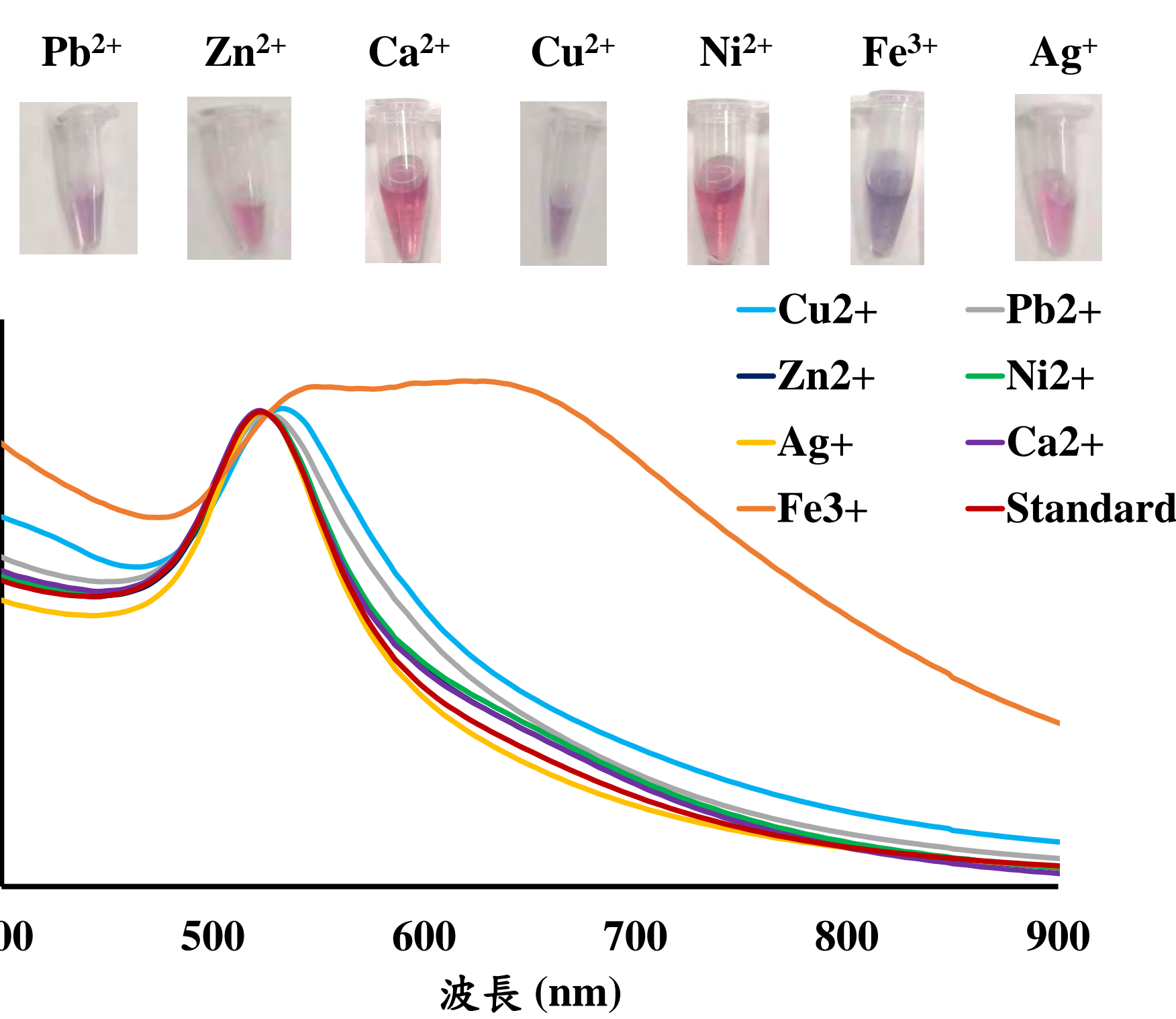


圖七、不同GNPs使用量與5 ppm鉛離子反應之顏色變化與UV-Vis光譜圖

三、修飾前金奈米粒子(GNPs)對不同金屬之UV吸收度及Ratio比較

3-1、以GNPs檢測不同金屬離子之探討

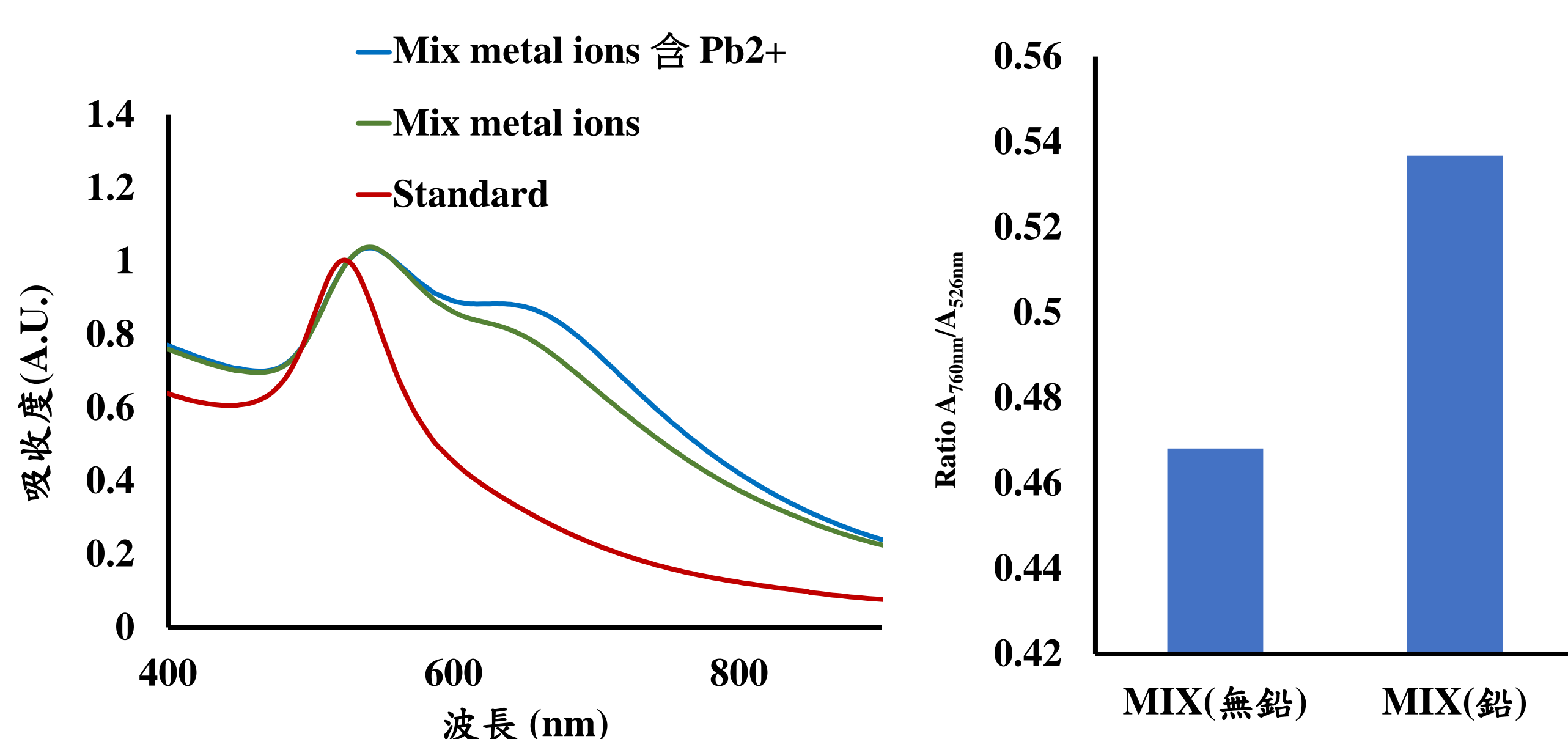
將10 ppm不同金屬離子(Pb²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺、Ag⁺)加入GNPs後，皆可造成UV-Vis光圖譜的改變，其中鉛離子、銅離子、鐵離子的反應溶液的顏色及光圖譜變化更為明顯。由此確認GNPs可檢測這七種金屬陽離子，且對於鉛離子、銅離子、鐵離子有較佳的反應性。



圖八、GNPs與10 ppm不同濃度金屬離子反應之UV-Vis光譜圖

3-2、GNPs檢測有無鉛離子之混合金屬溶液中比較

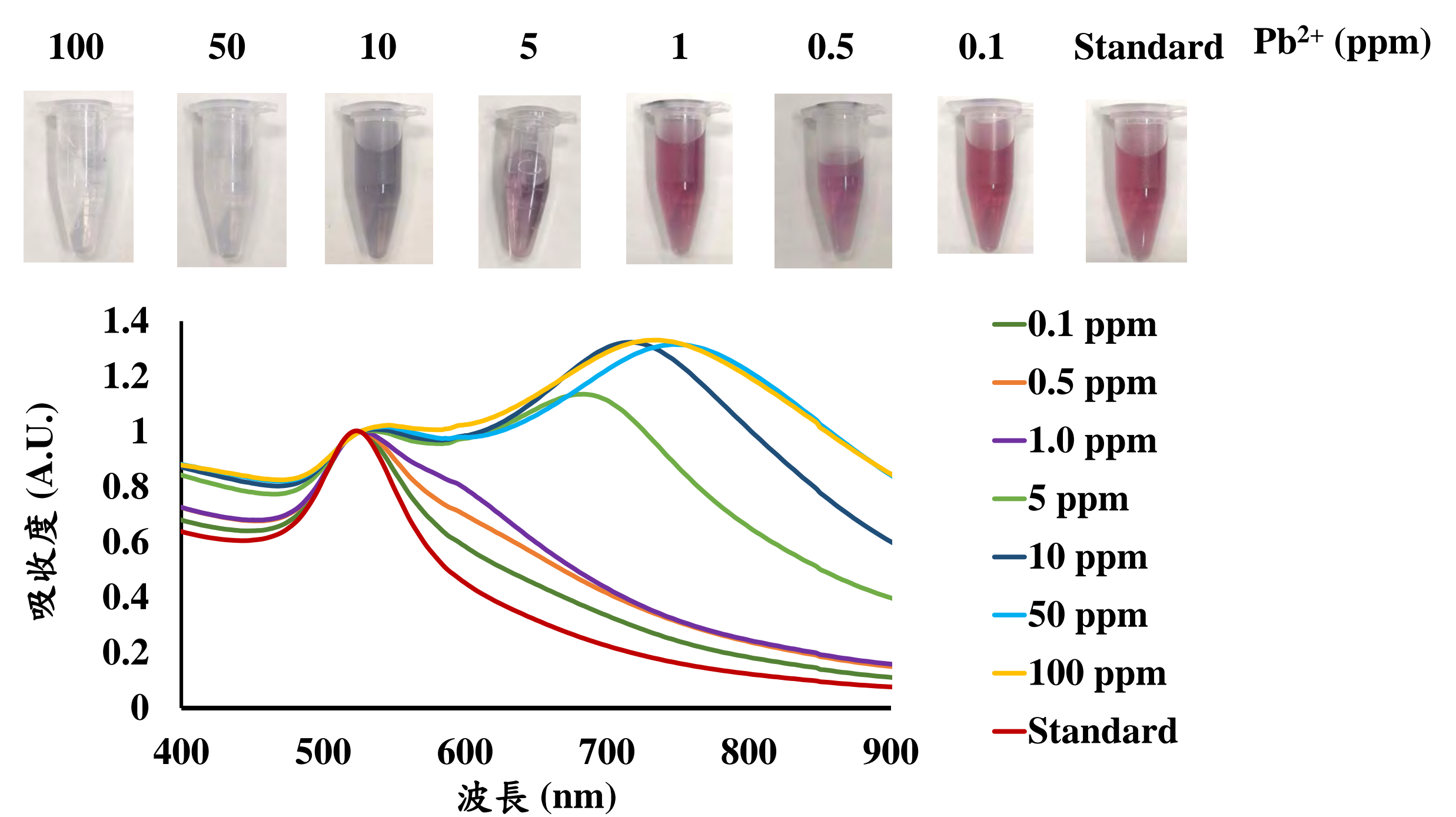
相較於未加入鉛離子的溶液，加入鉛離子溶液與GNPs反應後的UV-Vis光圖譜的紅位移變化以及較為明顯，且760 nm 與526 nm的吸收度比值較大，顯示GNPs對於鉛離子有較佳的反應性。



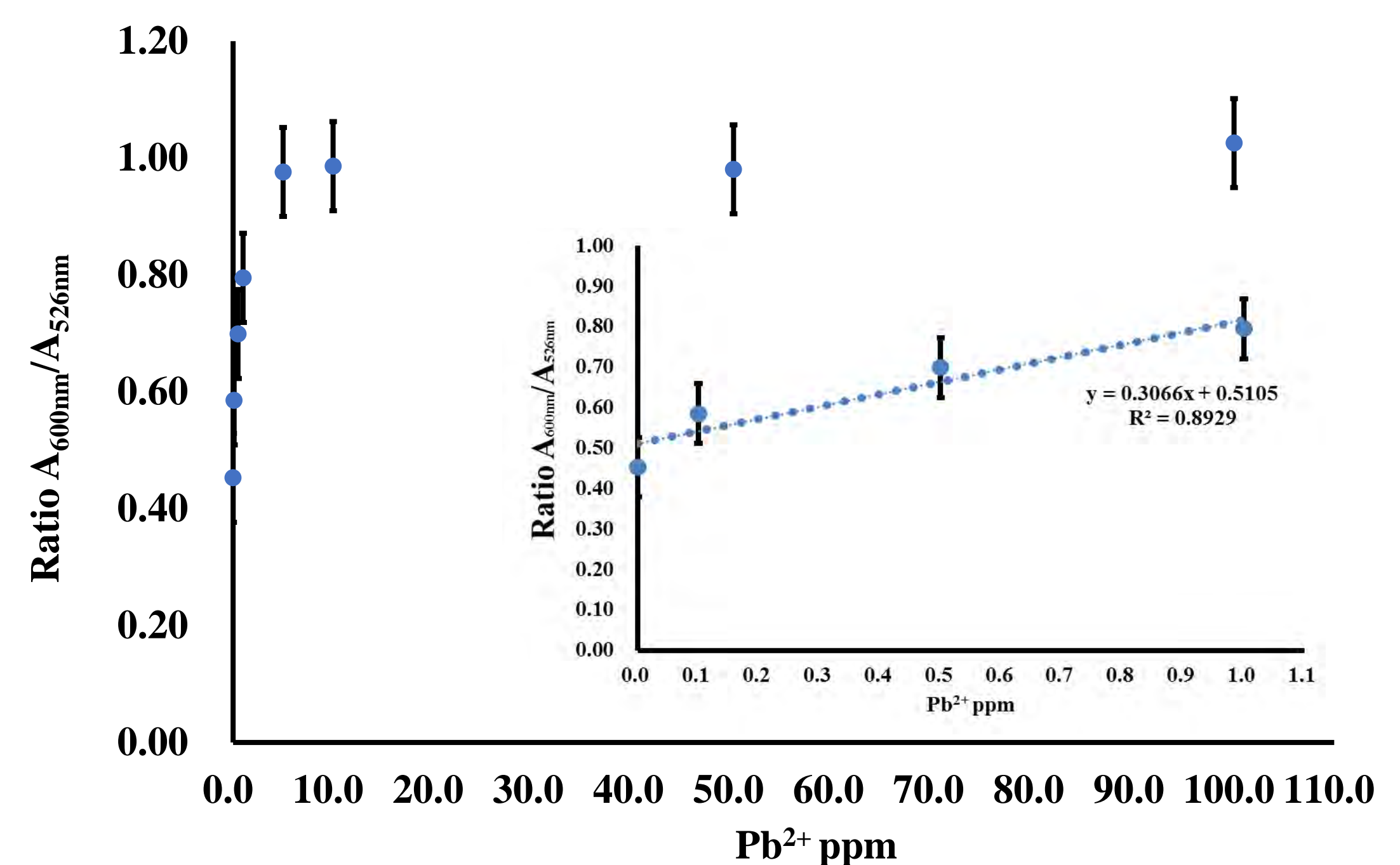
圖九、GNPs與混合金屬離子反應之UV-Vis光譜圖及吸收度比值

3-3、以GNPs檢測重金屬鉛離子之探討

進一步探討GNPs對於鉛離子的檢測，當鉛離子濃度越高，反應顏色及UV-Vis光譜圖變化越明顯。進一步探討600 nm 與526 nm的吸收度比值，當鉛離子濃度達10 ppm之後，比值不再顯著增加，顯示此時GNPs對於鉛離子的偵測濃度已達飽和；在0至1.0 ppm時，其比值與濃度呈線性關係。

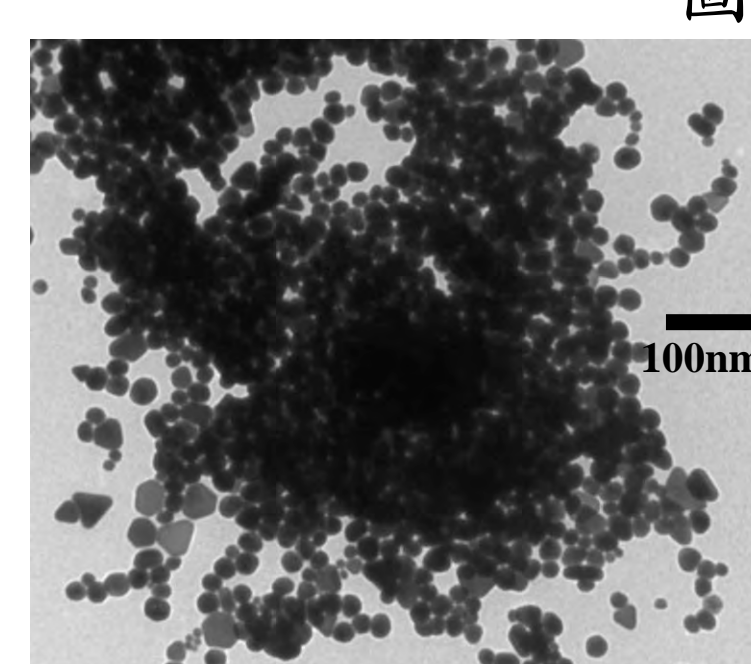


圖十、75 uL GNPs 與不同濃度Pb²⁺反應之顏色變化及UV-Vis吸收圖



圖十一、Pb²⁺與GNPs反應的飽和曲線

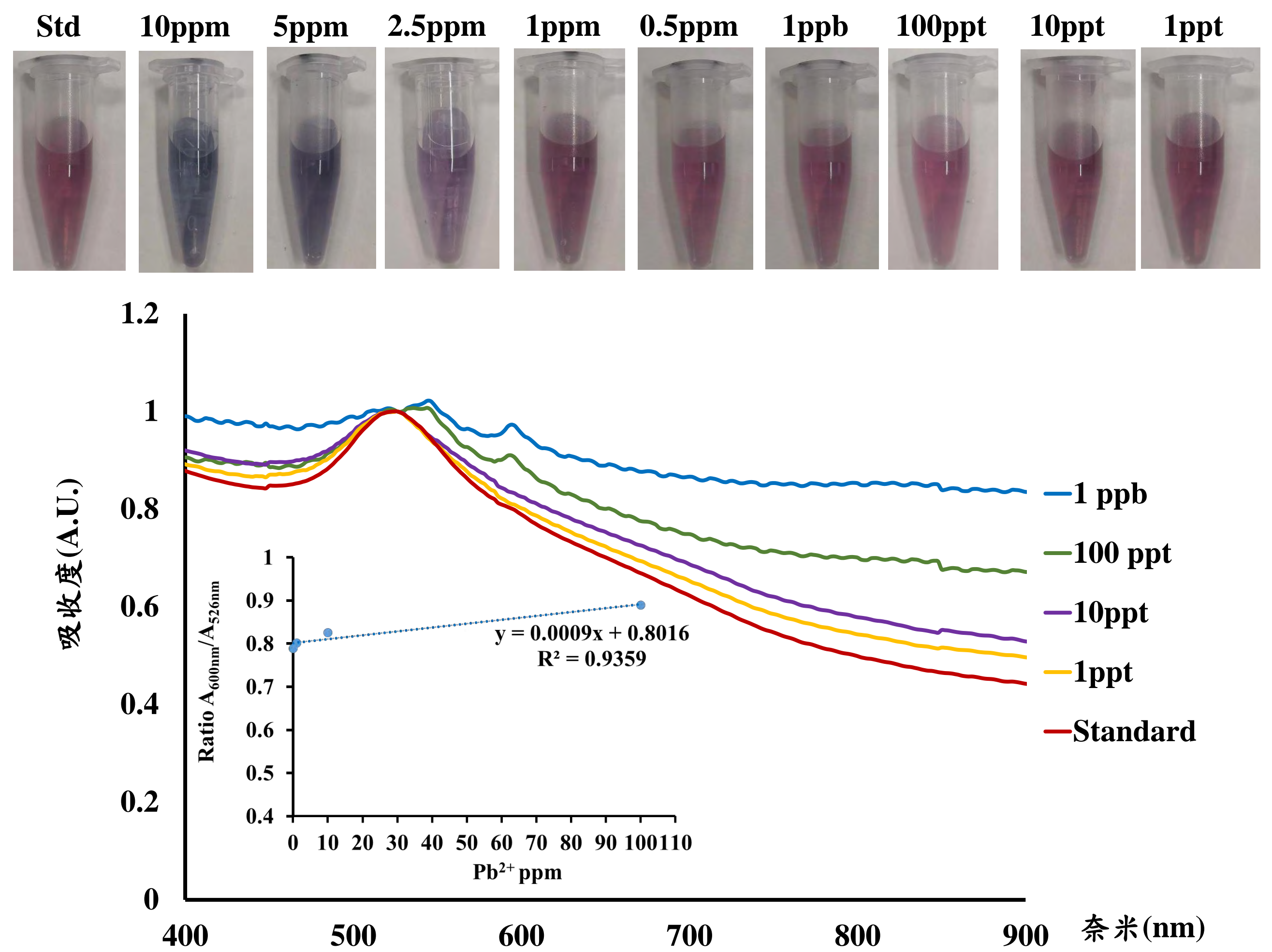
金奈米粒子在修飾前粒徑為24.8±2.4 nm，修飾後為25.5±2.5 nm，粒徑沒有顯著變化。儘管偵測金屬後，在顯微鏡下觀測到明顯聚集現象，但是金奈米粒子之顆粒粒徑大小沒有明顯變化。



圖十二、GNPs加Pb²⁺的聚集現象

四、探討修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米粒子(GSH-GNPs)檢測溶液中重金屬鉛離子的靈敏度

修飾穀胱甘肽(GSH)後的金奈米材料(GSH-GNPs)，對鉛離子的偵測靈敏度大為提升。與未修飾的GNPs實驗結果相較，當10 ppm鉛離子與未修飾GNPs反應，需要放置5至10分鐘以上，才能觀察到明顯的顏色改變；而相同濃度鉛離子的與GSH-GNPs反應時，可立即變色。當加入10 ppt鉛離子於GSH-GNPs溶液，15分鐘後，也可觀察到顏色變化。當鉛離子濃度為1 ppt時，雖肉眼難以觀測，但UV-Vis光譜圖譜有些許變化，顯示此GSH-GNPs可感測低濃度之鉛離子。另外，發現低濃度下的鉛離子與GSH-GNPs反應之UV-Vis光譜的620 nm吸收度與526 nm吸收度比值具有線性關係。

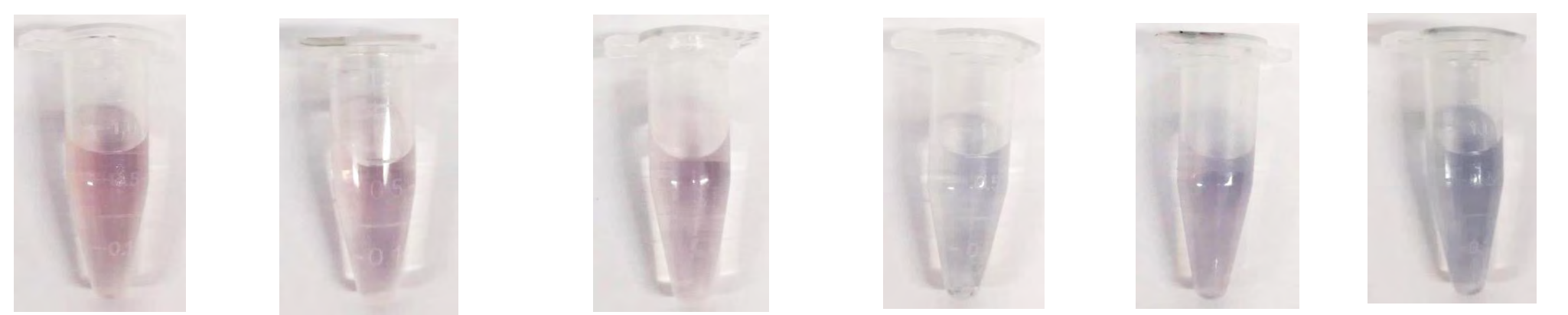


圖十三、低濃度Pb²⁺與GNPs-GSH反應之UV-Vis 光譜圖及吸收度比值

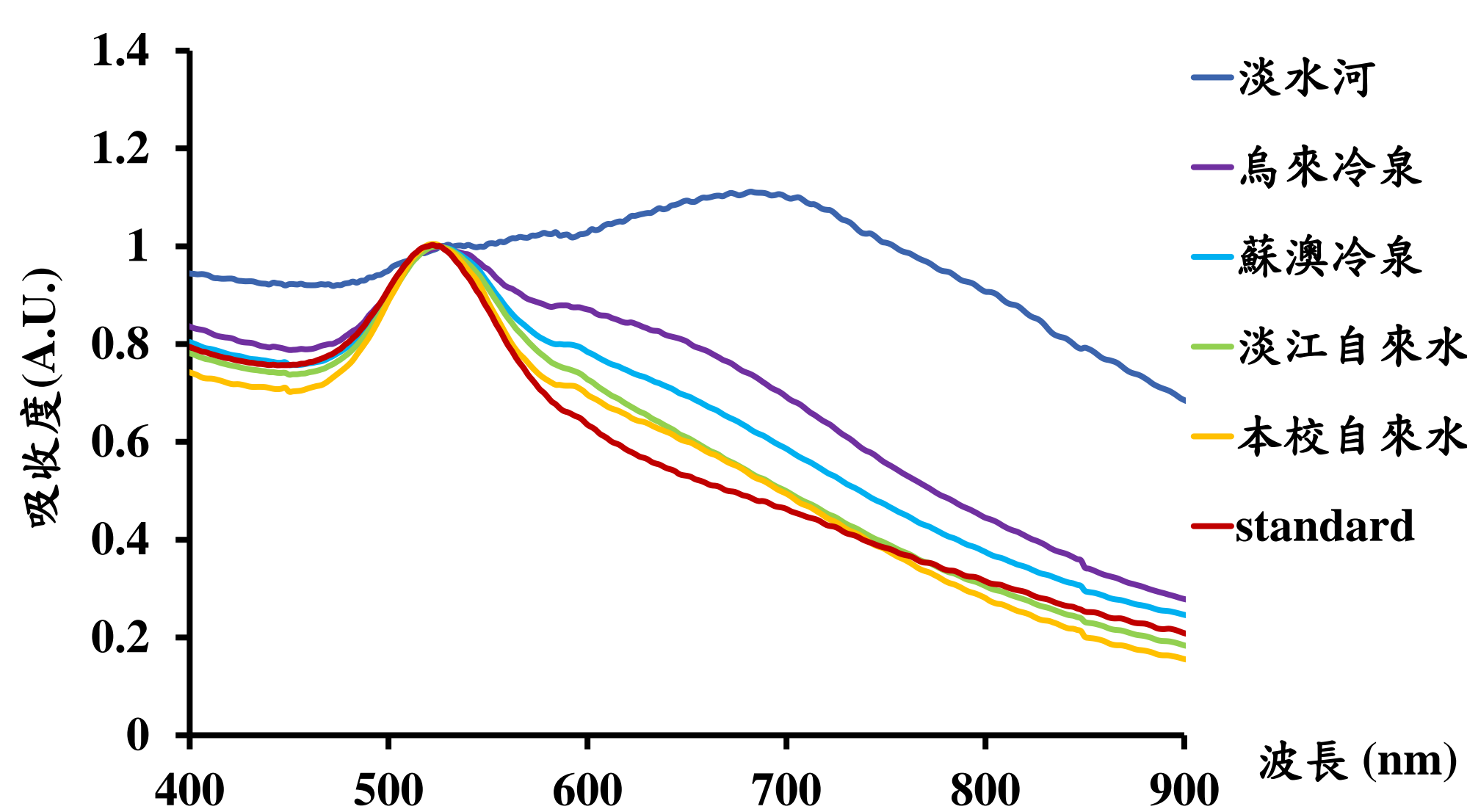
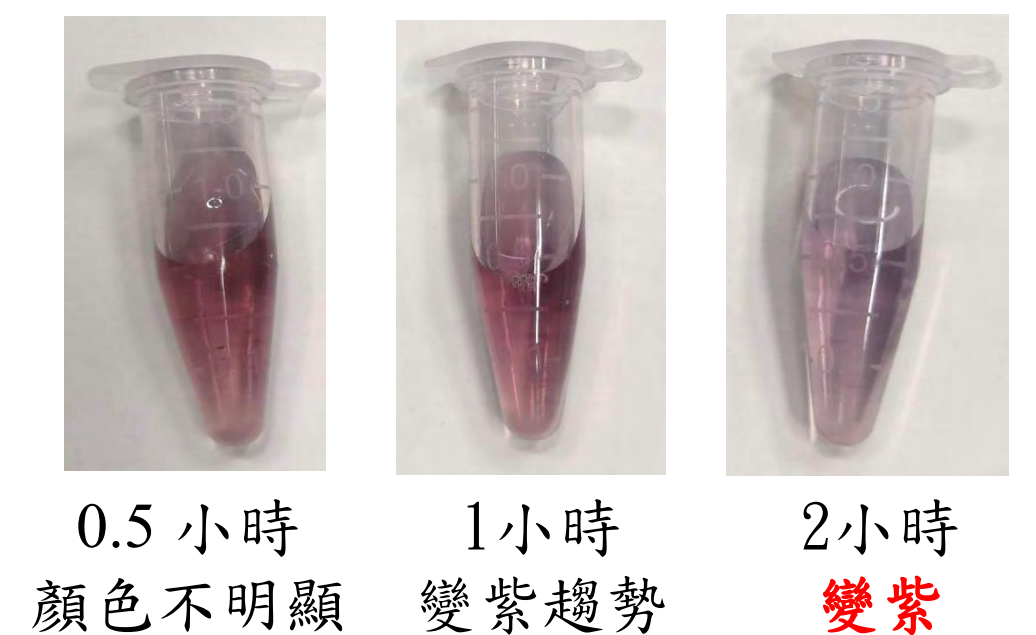
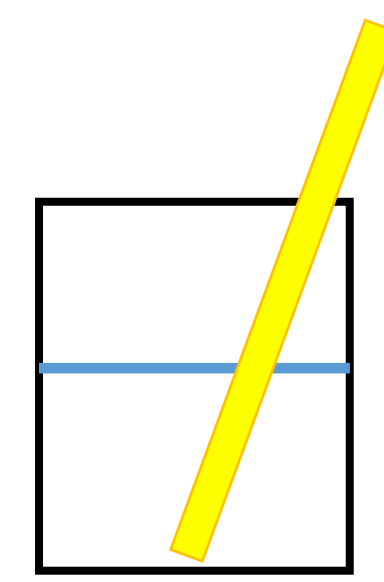
五、探討生活周遭之水溶液之檢測(校園自來水、淡水河、泉水、浸泡黃色吸管之水溶液)

GSH-GNPs與自來水反應有些許顏色及UV-Vis光譜變化，推測是因校園中的自來水或多或少尚有許多的陽離子的存在；比較兩種自來水樣品，ICP-MS未檢測出本校自來水含有鉛離子，但檢測出某大學含有0.003 ppm 鉛離子。而烏來溫泉及蘇澳冷泉加入GSH-GNPs後，顏色會立即變為無色，且有明顯的UV-Vis光譜變化，推測是因溫泉中含有金屬陽離子導致快速明顯的顏色變化。以GSH-GNPs檢測淡水捷運站後方之淡水河中陽離子的濃度，其變化更為顯著；加入GSH-GNPs後，立即聚集並呈現淡黑色的液體，且UV-Vis光譜上的526 nm 特徵吸收峰明顯地產生紅位移。另外，稍感意外的事，使用浸泡過黃色吸管的去離子水，加入GSH-GNPs後，經過半小時，有明顯的顏色及 UV-Vis光譜的改變，且ICP-MS檢測出0.001 ppm鉛離子。

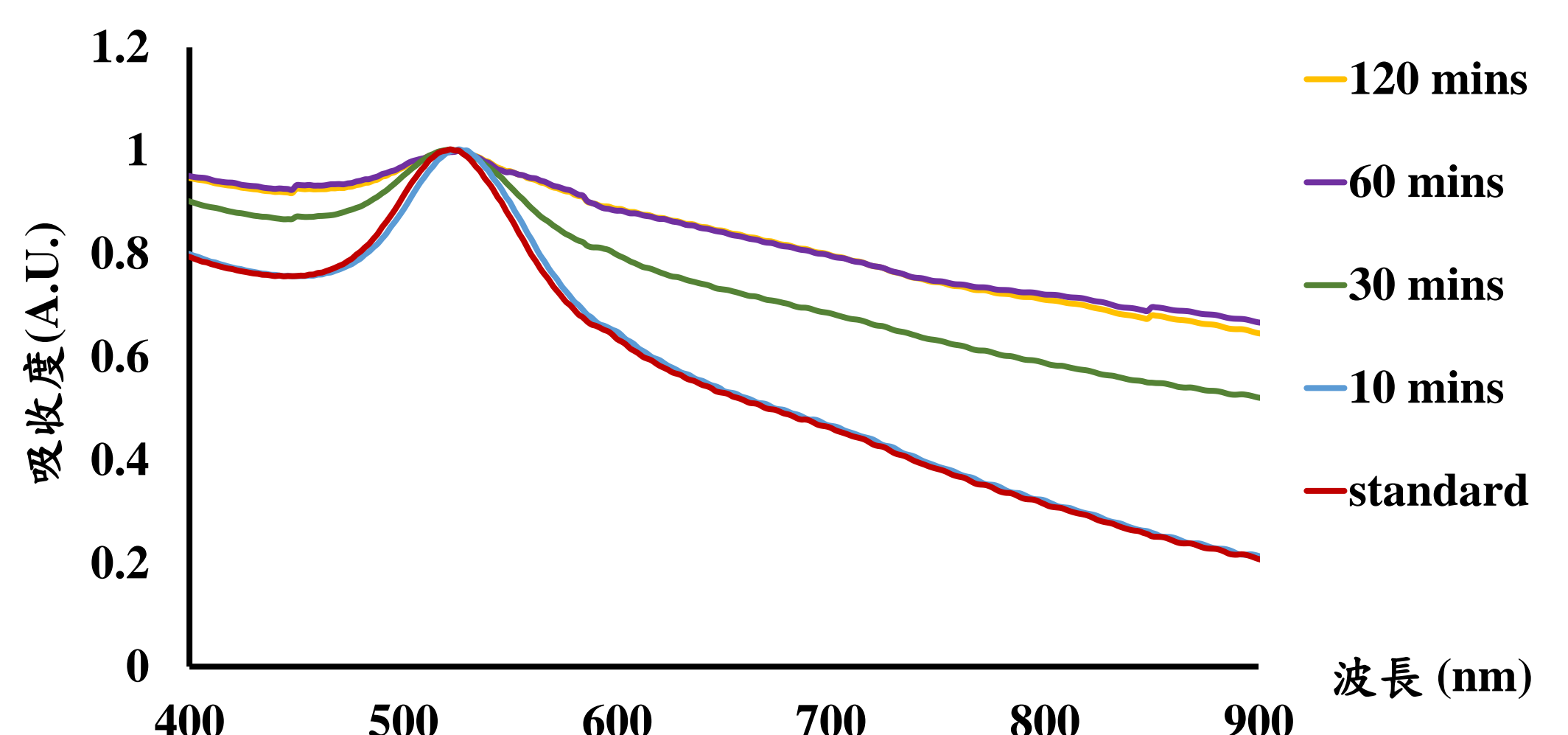
standard 本校自來水 某大學自來水 淡水河 烏來冷泉 蘇澳冷泉



將黃色吸管置於去離子水中，觀察陽離子隨時間析出狀況。



圖十四、生活中水溶液與GSH-GNPs反應之顏色變化及UV-Vis光譜圖



圖十五、浸泡吸管之去離子水隨時間與GSH-GNPs反應之顏色變化及UV-Vis光譜圖

伍、結論

- 一、以綠色化學方法簡單合成金奈米十面體，此材料具有良好的穩定性；修飾穀胱甘肽(GSH)後，對鉛離子具有高靈敏度。
- 二、利用包覆在金奈米十面體表面的檸檬酸根之羧基 (-COOH) 與金屬陽離子結合，導致溶液中金奈米顆粒聚集。且利用肉眼觀測與標準品進行比色發現鉛離子在未修飾時偵測極限為0.1ppm。
- 三、當Pb²⁺的濃度越高，金奈米十面體聚集現象就越明顯，在光譜上產生明顯紅位移；且相較於其他金屬陽離子，鉛離子與金奈米十面體有較佳的反應性。
- 四、利用穀胱甘肽 (GSH) 修飾金奈米十面體對於Pb²⁺進行偵測，肉眼觀測之偵測極限可以達到10 ppt，且以UV-Vis光譜量測，偵測極限能達到1ppt。此實驗結果可呼應世界衛生組織(WHO)規定，飲用水中的Pb²⁺含量，不可高於10 ppb，故可用於偵測生活環境中的水溶液。
- 五、本實驗的金奈米粒子之偵測材料為非選擇性試劑，是一個廣譜示警試劑，可以對多種金屬均有反應，水質一旦汙染即可透過變色來反應水質。若要提高其專一性，可以透過不同的表面修飾，作為多功能檢測試劑。

陸、參考資料(節錄)

- 一、Stamplecoskie, K. G., & Scaiano, J. C. (2010). Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(6), 1825-1827.
- 二、Chien, Y. H., Huang, C. C., Wang, S. W., & Yeh, C. S. (2011). Synthesis of nanoparticles: sunlight formation of gold nanodecahedra for ultra-sensitive lead-ion detection. *Green Chemistry*, 13(5), 1162-1166.
- 三、Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. (2003). Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 13940-13941.
- 四、Shouan Dong, Chun Tang, Hua Zhou, Huaizhi Zhao. (2004). Photochemical synthesis of gold nanoparticles by the sunlight radiation using a seeding approach *Gold Bulletin*, 37, (3-4), 185-187.