

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 環境學科

052601

鄰苯二甲酸二丁酯塑化劑電化學的感測器研發
與應用

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者： 高二 周芯慧 高二 曾庭婕	指導老師： 陳祖望
---------------------------------	------------------

關鍵詞：鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)、循環伏安法(CV)、
電化學感測器

鄰苯二甲酸二丁酯塑化劑電化學的感測器研發與應用

摘要

添加鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP) 製成的聚氯乙烯 (PVC) 廣泛用於消費性產品中。研究顯示，長期攝取大量 DBP 會影響實驗動物的生殖和發育情況。本研究旨在使用電化學感測器檢測 DBP，使用二維層狀雙金屬氫氧化合物材料，增加拋棄式網版印刷碳電極導電性能及 β -環糊精修飾作為檢測 DBP 的偵測點，以取代價格高昂、耗時、數量少的液相層析串聯質譜儀。研究者利用循環伏安法測試，發現感測器的電流響應對 DBP 具有線性關係，且有高選擇性、穩定性及再現性，再經真實樣品測試，也確認其可行性。本實驗將飲料包上 PVC 保鮮膜加熱，對照電流響應對 DBP 的線性關係，可得知該飲料的 DBP 濃度，期望此設計能應用在食安檢測等塑化劑檢測上。

壹、前言

一、研究動機

近年來，民眾對於塑化劑對人體的影響日漸重視，其中添加鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl-phthalate, DBP) 製成的聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC)，被廣泛用於各種消費性產品中。DBP 雖然不具致癌性，但對人體會產生很大負面的影響。研究顯示 (溫慧茹、呂瑾立、王淑麗，2022)，孕婦與嬰兒是最容易受到環境荷爾蒙影響的族群，塑化劑暴露不僅影響生殖內分泌系統調控外，也會影響卵巢的發育、卵泡的生成、子宮肌瘤及子宮內膜異位症的發生，更影響胎盤的功能，甚至與流產、早產有關。

因為 DBP 經常被使用在我們生活周遭的物品，包括黏著劑、髮膠、指甲油、防蚊液、顏料，以及增加塑膠製品的延展性等，導致我們時常暴露在含有塑化劑的環境中。而目前能夠準確測量出塑化劑含量的方法只有利用液相層析串聯質譜儀檢測，但是此種儀器在國內的數量不多、檢測費時、價格昂貴 (彭文平、何彥鵬，2014)，所以研究者擬改善此情形。再加上它無色、無味，不易被發覺，卻會嚴重影響人們的健康，於是，研究者擬研發一種電化學感測器，並選擇電催化活性高、表面積大的二維層狀雙金屬氫氧化合物材料 (Ni-Fe layered-double-hydroxide nanocages, Ni-Fe LDH DSNs) 提高檢測靈敏度，以檢測市面上的食品中是否含有 DBP，讓消費者能夠安心。

二、 研究目的

(一) 為了達到使感測器模式更簡單、快速、方便取得，且可以大量生產的目的，於是研究者做了以下的設計：

1. 利用較便宜的拋棄式的網版印刷碳電極，作為電化學感測器的基底。
2. 在電極加上二維層狀雙金屬氫氧化合物材料 (Ni-Fe layered-double-hydroxide nanocages, Ni-Fe LDH DSNCs)，增加導電性能。
3. 在電極加上 β -環糊精 (β -Cyclodextrin, β -CD) 修飾，作為檢測 DBP 的偵測點，以製成我們的 DBP 塑化劑感測器。

(二) 研究者期待感測器能有良好的準確度及高靈敏度，於是將二維層狀雙金屬氫氧化合物 (Ni-Fe LDH DSNCs) 加在電極上，以達到以下優點：

1. 材料較易合成且無毒性。
2. 表面積大。
3. 電催化活性高。

(三) 實驗目的示意圖



圖 1. 實驗目的示意圖

三、 文獻探討

本小節分為三個部分，分別探討網版印刷碳電極、DBP 檢測及 Ni-Fe LDH DSNCs 材料性質之文獻資料。

(一) 網版印刷碳電極

網版印刷碳電極 (Screen-printed carbon electrodes, SPCEs) 具有設計靈活、成本低廉、再現性佳、一次性使用等優點 (丘明達, 2017)。網版印刷碳電極擁有極參考電極 (Reference electrode)、工作電極 (Working electrode) 及輔助電極 (Counter electrode)。參考電極可以是

固體、液體或是氣體，根據研究的需求而改變，主要目的都是提供穩定的電位。工作電極則是分析物的反應處，主要提供良好的電子轉移性質。及輔助電極一般使用活性較低的 Pt，此電極不參與反應，目的只提供反應所需的電子（胡啟章，2002）。

（二）DBP 檢測

目前能夠準確測量出塑化劑含量的方法只有利用液相層析串聯質譜儀檢測，此質譜儀是以管柱，不同分子在管柱內的分離效果不同，因此可以在液相層析中分開，並經過離子化後，再導入質譜儀從事質量、結構及定量分析（彭文平、何彥鵬，2014）。

（三）Ni-Fe LDH DSNCs 材料性質

Ni-Fe LDH DSNCs 是層狀雙氫氧化物（layered-double-hydroxides, LDH），為自支撐和排列良好的超薄金屬有機骨架（MOF）奈米片的結構（Wang, B., et al., 2019），具有類似於水滑石的類水鎂石結構的層狀無機固體，其中三價陽離子部分取代二價陽離子導致帶正電荷，由位於層間通道中的陰離子使之呈電中性（Velasco, J. I., 2012）。近年來，層狀雙氫氧化物（LDH）奈米材料由於其獨特的結構特徵而引起研究者極大的興趣，並且被廣泛應用於催化劑、光活性材料、吸酸劑、超級電容器等領域（Liao, F., et al., 2021）。

貳、研究設備及器材

一、設備

微量電子天秤	加熱攪拌器	超音波洗淨機
離心機	真空烘箱	電化學分析儀（CHI）
穿透式電子顯微鏡（TEM）	X 射線衍射儀（XRD）	傅立葉轉換紅外光譜（FTIR）
掃描式電子顯微鏡（SEM）	X 射線光電子能譜儀（XPS）	能量色散 X-射線光譜（EDS）

二、器材

玻璃吸量管	安全吸球	圓底瓶
離心管	電子溫度計	鐵氟龍罐
微量滴管	工作電極（Working electrode, WE） 主要採用網版印刷碳電極	輔助電極（Counter electrode, CE） 主要採用鉑（Pt）
pH 計	參考電極（Reference electrode, RE） 主要採用銀 / 氯化銀（Ag / AgCl）	

三、藥品

反丁烯二酸 (Fumaric Acid), C ₄ H ₄ O ₄	六水三氯化鐵, FeCl ₃ · 6H ₂ O	二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF)
矽油	99.8%乙醇, C ₂ H ₅ OH	尿素 (Urea), (NH ₂) ₂ CO
六水合硝酸鎳, Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	去離子水 (DI Water)	氯化鈉, NaCl
氯化鉀, KCl	磷酸氫二鈉, Na ₂ HPO ₄	磷酸二氫鉀, KH ₂ PO ₄
氫氧化鈉, NaOH	鹽酸, HCl	鐵氰化鉀 (赤血鹽), K ₃ [Fe(CN) ₆]
亞鐵氰化鉀 (黃血鹽), K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl-phthalate, DBP)	β-環糊精 (β-Cyclodextrin, β-CD)
抗壞血酸 (Ascorbic Acid)	枸橼酸 (Citric Acid) (檸檬酸)	蔗糖 (Sucrose), C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
葡萄糖 (Glucose), C ₆ H ₁₂ O ₆	磷酸鈉, NaNO ₃	酒石酸 (Tartaric acid), C ₄ H ₆ O ₆
碳酸鈉, Na ₂ CO ₃	乳糖 (Lactose), C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	

四、ORIGIN 工程及科學應用繪圖軟體 (用於整理與分析實驗數據)

1. 繪製電化學分析的圖表 (穩定性、再現性及干擾測試)。
2. 計算電化學分析數據的決定係數 (R²)、偵測極限 (LOD)。
3. 電流響應值對 DBP 濃度的關係換算 (真實樣品分析)。

參、研究方法與流程

一、實驗流程圖

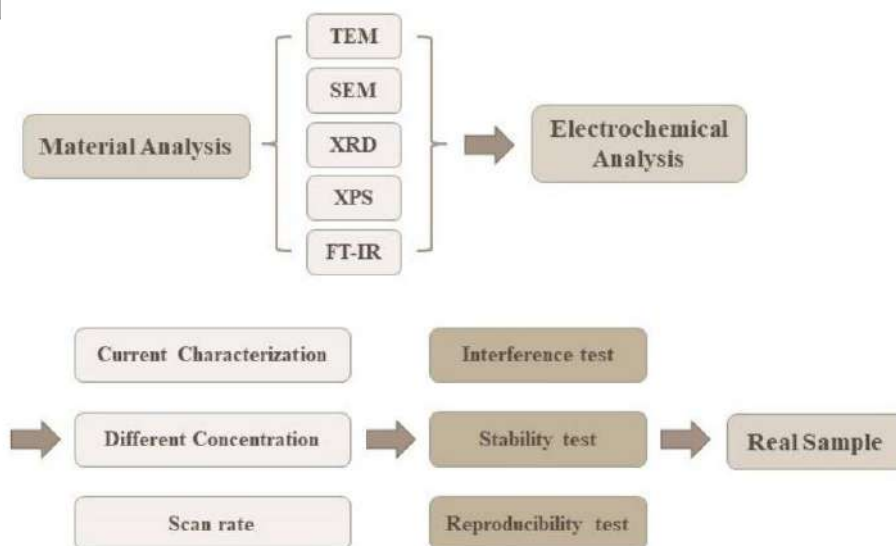


圖 2. 實驗流程圖

二、製備 MIL88A

- (一) 如圖 3，秤取 116mg $C_4H_4O_4$ 和 162mg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 加入圓底瓶中，超音波震盪處理使其溶在 10ml DMF 中。
- (二) 如圖 4 和圖 5，將溶液置於 $100^\circ C$ 的矽油浴中，放在加熱板上持溫攪拌溶液 2 小時。
- (三) 如圖 6，溶液放涼至常溫後，倒入離心管，以 9000rpm 離心 10 分鐘。
- (四) 如圖 7 和圖 8，每次離心結束後，將上層澄清液移除，加入 DMF 到刻度 30ml 處，重複兩次直到上層澄清液幾乎呈透明狀。
- (五) 將離心管管口包上鋁箔紙，戳幾個小孔。
- (六) 放入真空烘箱，在 $50^\circ C$ 下乾燥 5 小時。



圖 3. 秤取藥品溶入 DMF 中



圖 4. 將溶液置入矽油中



圖 5. 持溫攪拌



圖 6. 離心



圖 7. 離心結束

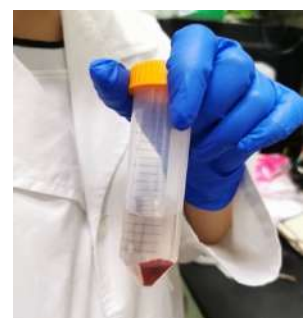


圖 8. 移除上層澄清液

三、製備二維層狀雙金屬氫氧化合物材料 (Ni-Fe LDH DSNCs)

- (一) 如圖 9，將 11mg MIL88A 超音波震盪處理，使其溶於 6ml C_2H_5OH 中。
- (二) 如圖 10，將 150mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 100mg $(NH_2)_2CO$ 溶於 4ml DI water 中。
- (三) 將 (一) 和 (二) 的溶液在室溫下攪拌混合。

(四) 如圖 11，將上述混和液密封在鐵氟龍內襯後，將其放入鐵氟龍外襯中，再放入真空烘箱在 90°C 持溫 5 小時。



圖 9. MIL88A 溶於 C_2H_5OH



圖 10. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶於 DI water



圖 11. 鐵氟龍

四、循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

CV 是限定一電位範圍，做電位的來回掃描，得到一電流-電位圖。由圖可以觀察到氧化還原峰，且可以由此判斷在何種電位時會發生氧化及還原反應，並進一步做電化學探討。

(一) 配製緩衝液 (Phosphate buffered saline, PBS)

1. 將 80g NaCl、2g KCl、14.2g $NaHPO_4$ 、13.6g KH_2PO_4 溶於 1L DI water。
2. 利用 1N NaOH 和 1N HCl 將溶液 pH 值調整至 7.4，如圖 12。

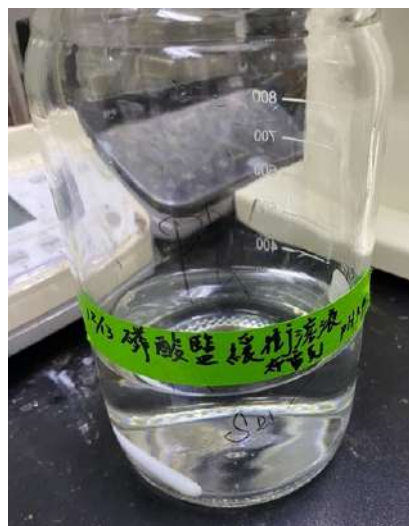


圖 12. 磷酸鹽緩衝溶液 (pH7.4)

(二) 配置電解液

1. 將 0.165g 赤血鹽溶於 100ml PBS 中。
2. 將 0.211g 黃血鹽溶於 100ml PBS 中。
3. 將 1 和 2 溶液混合即為電解液，如圖 13。



圖 13. 電解液

(三) 鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP) 濃度配置

1. 將 10 μ l DBP 超音波震盪處理，使其溶於 100ml DI water 中，以配製成濃度 1000ppm 的 DBP 溶液。
2. 再將 1000ppm 的 DBP 溶液，分別稀釋成五種不同濃度的 DBP (100ppm、10ppm、1ppm、0.1ppm、0.01ppm)，如圖 14。



圖 14. 各濃度的 DBP

(四) Ni-Fe LDH DSNCs 溶液濃度配製

1. 如圖 15，將 5mg Ni-Fe LDH DSNCs 溶於 5ml DI water 中，經超音波震盪處理使其混合均勻。



圖 15. 超音波震盪處理



圖 16. Ni-Fe LDH DSNCs 溶液

(五) 加入 β -環糊精 (β -CD)

1. 如圖 17，將 10mg β -CD 利用超音波震盪，使其溶於 Ni-Fe LDH DSNCs 中，再利用超音波震盪處理使其混合均勻。



圖 17. β -環糊精、Ni-Fe LDH DSNCs 溶液

(六) 電化學逐層修飾

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量各裸電極的氧化還原峰。
2. 如圖 18 和圖 19，將所有網版印刷碳電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液，並烘乾。

3. 如表 1，將 c、d、e、f、g、h、i、j、k、l 電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的各濃度 DBP，並烘乾。
4. 如圖 20，將各電極進行 CV 測試。

表 1. 電化學逐層修飾之電極

電極編號	β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液 ($6\mu\text{l}$)	加入電解液的 DBP 濃度 ($6\mu\text{l}$)
a、b	O	×
c、d	O	100ppm
e、f	O	10ppm
g、h	O	1ppm
i、j	O	0.1ppm
k、l	O	0.01ppm

註：O 表示有，× 表示無

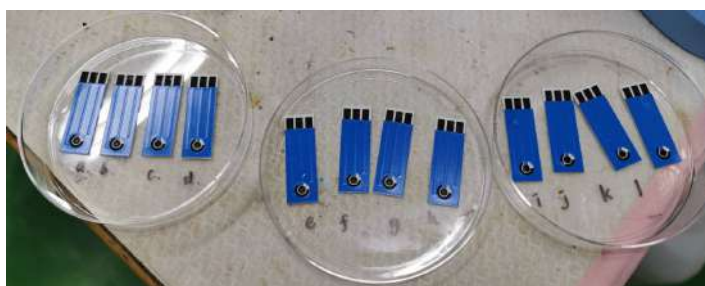


圖 18. 滴上溶液的電極



圖 19. 滴上溶液並烘乾



圖 20. 進行 CV 測試

(七) 不同濃度之 DBP 測試

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 如圖 21 和圖 22，將所有網版印刷碳電極 (t、u、v、x、y、z) 滴上 $6\mu\text{l}$ 的 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液，並烘乾。

3. 如表2和圖23，將 $10\mu\text{l}$ 不同濃度的 DBP 加入（一）之 PBS（P.6），進行各電極的 CV 測試。

表 2. 不同濃度之 DBP 測試之電極

電極編號	β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液 ($6\mu\text{l}$)	滴入電解液(PBS)的 DBP 濃度 ($10\mu\text{l}$)
t	O	×
u	O	0.1ppm
v	O	1ppm
x	O	10ppm
y	O	100ppm
z	O	1000ppm

註：O 表示有，× 表示無

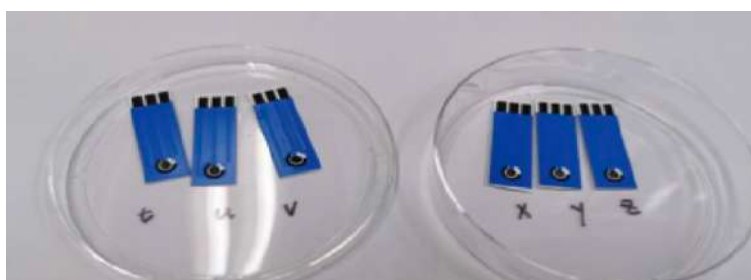


圖 21. 滴上溶液的電極



圖 22. 滴上溶液並烘乾



圖 23. 進行 CV 測試

（八）干擾測試（Interference test）

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 如圖24和圖25，將所有網版印刷碳電極（A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R）滴上 $6\mu\text{l}$ 的 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混合溶液，並烘乾。

3. 如圖26，將10ppm的DBP 10 μ l加入（一）之PBS（P.6）中，再進行A、B電極的CV測試。
4. 如表3和圖26，將10ppm的各干擾物（維生素C、檸檬酸、蔗糖、葡萄糖、磷酸鈉、酒石酸、碳酸鈉、乳糖）10 μ l加入（一）之PBS（P.6）中，再分別進行兩片電極的CV測試。

表 3. 干擾測試之電極

電極編號	β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液 (6 μ l)	滴入電解液(PBS)的材料 (10ppm 10 μ l)
A、B	O	DBP
C、D	O	維生素C
E、F	O	檸檬酸
G、H	O	蔗糖
I、J	O	葡萄糖
K、L	O	磷酸鈉
M、N	O	酒石酸
O、P	O	碳酸鈉
Q、R	O	乳糖

註：O表示有，X表示無



圖 24. 滴上溶液的電極



圖 25. 滴上溶液並烘乾



圖 26. 進行 CV 測試

(九) 不同掃描速率測試

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 將網版印刷碳電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的 $\beta\text{-CD}$ 、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液，並烘乾。
3. 將電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的10ppm DBP，並烘乾。
4. 將電極進行 CV 測試，並改變每次設定的掃描速率（0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.12、0.14、0.16、0.18、0.2、0.22、0.24、0.26、0.28、0.3 v/s）。

(十) 穩定性測試 (Stability test)

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 將網版印刷碳電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的 $\beta\text{-CD}$ 、Ni-Fe LDH DSNCs 混合溶液，並烘乾。
3. 將電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的 10ppm DBP，並烘乾。
4. 將電極進行多次 CV 測試。

(十一) 再現性測試 (Reproducibility test)

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 如圖27，將所有網版印刷碳電極（U、V、X、Y、Z）滴上 $6\mu\text{l}$ 的 $\beta\text{-CD}$ 、Ni-Fe LDH DSNCs 混合溶液，並烘乾。
3. 如圖 28，將電極 U、V、X、Y、Z 滴上 $6\mu\text{l}$ 的 10ppm DBP，並烘乾。
4. 如圖 29，進行各電極的 CV 測試。

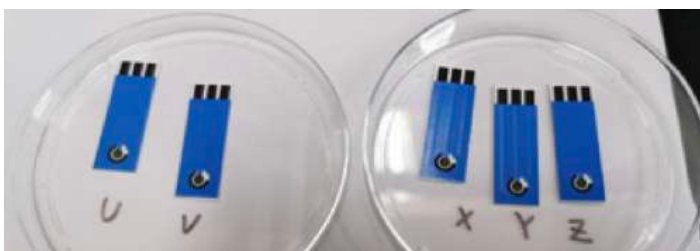


圖 27. 滴上溶液的電極



圖 28. 滴上溶液並烘乾



圖 29. 進行 CV 測試

(十二) 回收率測試

1. 將三電極分別夾在 CHI 上，測量裸電極的氧化還原峰。
2. 如圖 30，將網版印刷碳電極滴上 $6\mu\text{l}$ 的 $\beta\text{-CD}$ 、Ni-Fe LDH DSNCs 混合溶液，並烘乾。
3. 分別在 9ml 的各真實樣品中加入 1ml 濃度 100ppm 的 DBP，也就是把真實樣品的已知 DBP 濃度調整為 10ppm。
4. 將 3.的溶液 $10\mu\text{l}$ 加入 10ml (一) 之 PBS (P.6) 中。
5. 如圖 31，將 4.的溶液進行各電極的 CV 測試。

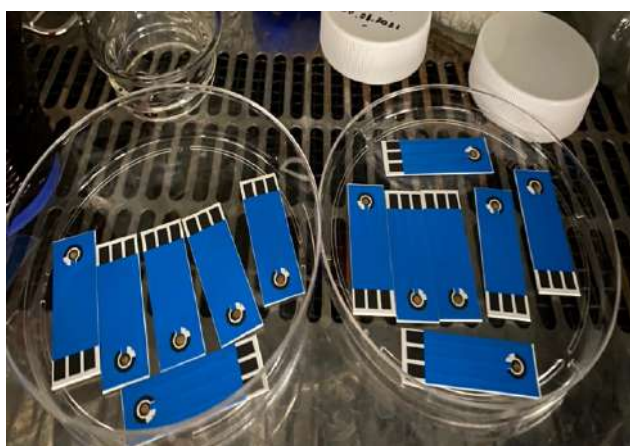


圖 30. 真實樣品包上 PVC 保鮮膜



圖 31. 進行 CV 測試

(十三) 真實樣品測試 (Real sample)

1. 如圖 32 和圖 33，將 100ml 的真實樣品分別倒入小燒杯，並包上含有 PVC 的保鮮膜（接觸到飲料表面），使用 600w 微波爐加熱 3 分鐘。
2. 將三電極分別夾在 CHI 上，先測量裸電極的氧化還原峰。
3. 如表 4、圖 34 及圖 35，將所有網版印刷碳電極（1 至 28）滴上 $6\mu\text{l}$ 的 $\beta\text{-CD}$ 、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液，並烘乾。
4. 將 1.的溶液 $10\mu\text{l}$ 加入 10ml (一) 之 PBS (P.6) 中。
5. 進行各電極的 CV 測試。

表 4. 真實樣品測試之電極

電極編號	β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 混和溶液 ($6\mu\text{l}$)	滴入電解液(PBS)的材料 ($10\mu\text{l}$)																										
1、2	O	焙茶																										
3、4	O	含保鮮膜加熱焙茶																										
5、6	O	牛奶																										
7、8	O	含保鮮膜加熱牛奶																										
9、10	O <td 奶精	11、12	O	含保鮮膜加熱奶精	13、14	O	果汁	15、16	O	含保鮮膜加熱果汁	17、18	O	運動飲料	19、20	O	含保鮮膜加熱運動飲料	21、22	O	綠茶	23、24	O	含保鮮膜加熱綠茶	25、26	O	乳酸飲料	27、28	O	含保鮮膜加熱乳酸飲料
11、12	O	含保鮮膜加熱奶精																										
13、14	O	果汁																										
15、16	O	含保鮮膜加熱果汁																										
17、18	O	運動飲料																										
19、20	O	含保鮮膜加熱運動飲料																										
21、22	O	綠茶																										
23、24	O	含保鮮膜加熱綠茶																										
25、26	O	乳酸飲料																										
27、28	O	含保鮮膜加熱乳酸飲料																										

註：O表示有，X表示無



圖 32. 真實樣品包上 PVC 保鮮膜



圖 33. 量測溫度

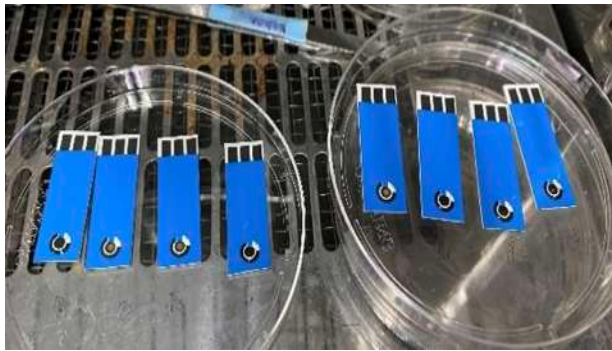


圖 34. 滴上溶液並烘乾



圖 35. 準備進行真各實樣品分析

肆、研究結果與討論

一、材料性質分析

(一) 為了確認材料是否合成成功，透過 XRD 分析材料的晶體結構，圖 36 為 Ni-Fe LDH DSNCs 的 XRD 分析，根據 JCPDs Card 比對，在 2θ 11, 23.7, 34.7, 39.3, 47, 60 有 (003)(006)(012)(015)(018)(110) 晶面，表示 Ni-Fe LDH DSNCs 合成成功。

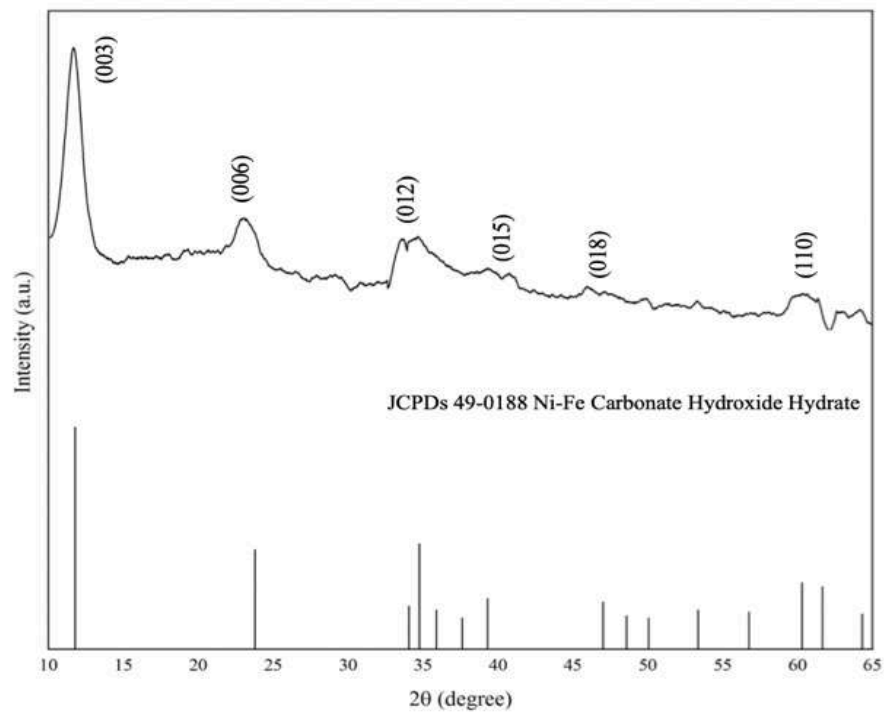


圖 36. Ni-Fe LDH DSNCs 之 X 光繞射分析

(二) 圖 37 為將合成的 Ni-Fe LDH DSNCs，以 XPS 分析來確認材料的結構與價態。

此為全譜分析，在 853.6 eV 和 871.1 eV 有鎳的 2p 軌域，在 711.1 eV 和 723.5eV 有鐵的 2p 軌域，顯示合成的複合材料確認有兩個金屬元素存在。

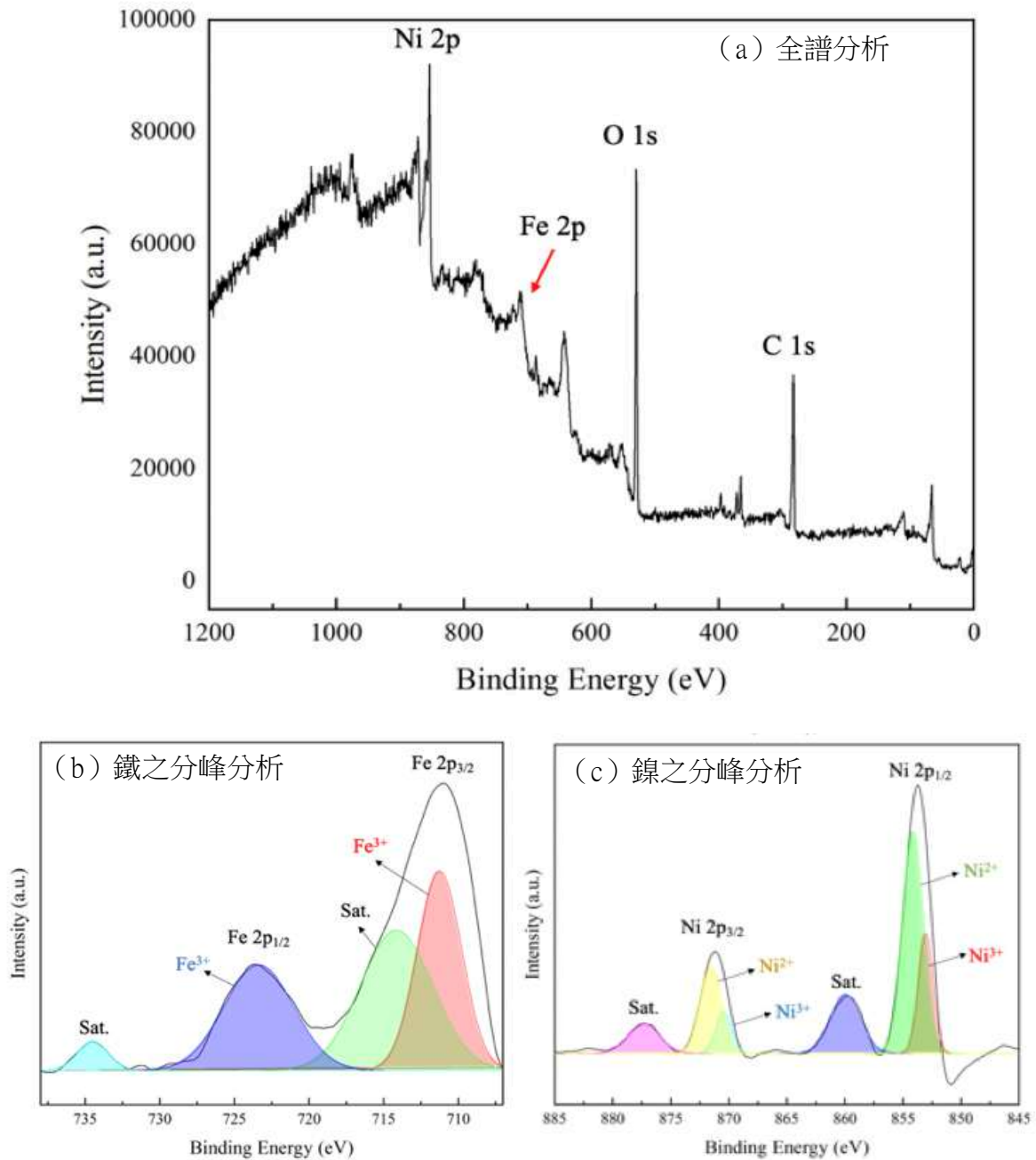


圖 37. Ni-Fe LDH DSNCs 之 X 射線光電子能譜分析

(三) 使用 FTIR 可以由材料的官能基群來辨別材料是否合成成功。圖 38 為 Ni-Fe LDH DSNCs 的 FTIR 分析，對應到 3386 cm^{-1} 處為水鎂石層中 OH 拉伸模式的特徵，水分子中的 OH 彎曲振動也出現在 1567 cm^{-1} 處，1391 cm^{-1} 處為中心的吸收峰被分配給位於 LDH 層間區域的碳酸鹽 (CO_3^{2-})，而在低於 1000 cm^{-1} 中檢測到的吸收峰可歸因於 M-O-M 和 M-O 基團 (M: Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 陽離子) 的振動。

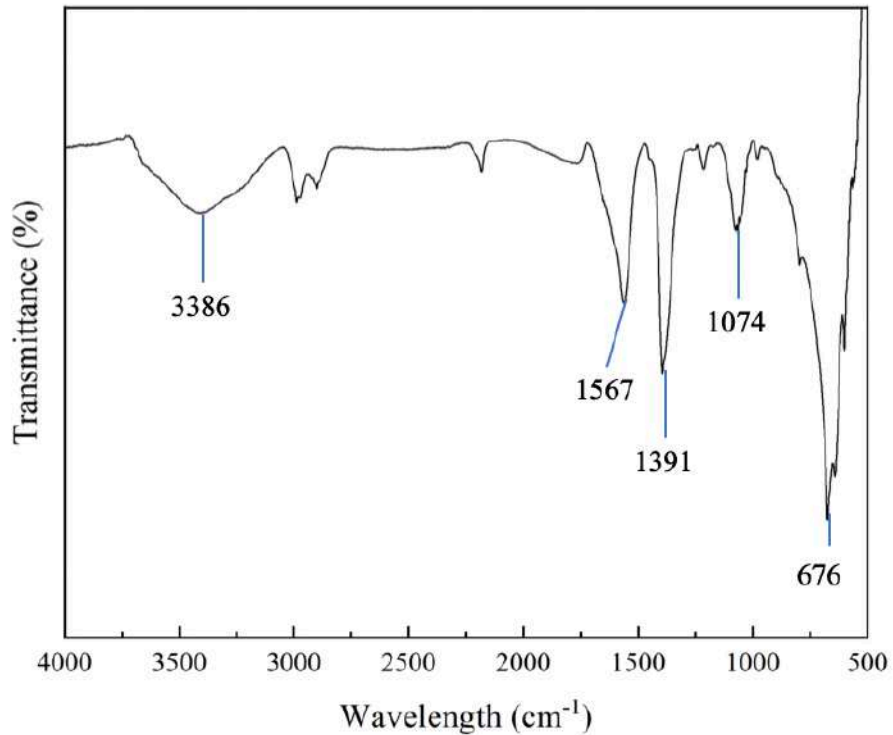


圖 38. Ni-Fe LDH DSNCs 之傅立葉轉換紅外光譜分析

(四) 利用 SEM 分析圖觀察材料表面型態，由圖 39 可以看到 MIL88A 顆粒的紡錘狀結構，代表 MOF 合成成功。



圖 39. 不同倍率之 MIL88A 掃描式顯微電子鏡分析圖

(五) 圖 40 為 Ni-Fe LDH DSNCs 的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，可看出它具有 MIL88A 的紡錘形樣態，但雙殼特徵沒有很明顯，可是能觀察出它的結構比 MIL88A 來得再寬一些，表示其雙殼結構已成功合成。



圖 40. 不同倍率之 Ni-Fe LDH DSNCs 掃描式電子顯微鏡分析圖

(六) 圖 41 為 MIL88A 的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖，從圖中可以更明顯地看到顆粒的紡錘狀結構，表示其已成功合成。

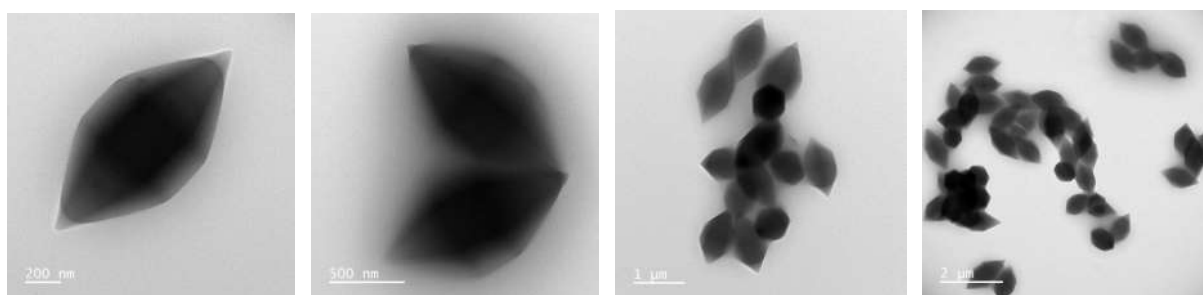


圖 41. 不同倍率之 MIL88A 穿透式電子顯微鏡分析圖

(七) 圖 42 為 MIL88A 的 TEM mapping 分析圖，其主要的元素為鐵氮碳氧，原子百分比分別佔了 6.03%、0.58%、53.48%、39.91%。

表 5. MIL88A 中各元素所佔的比例

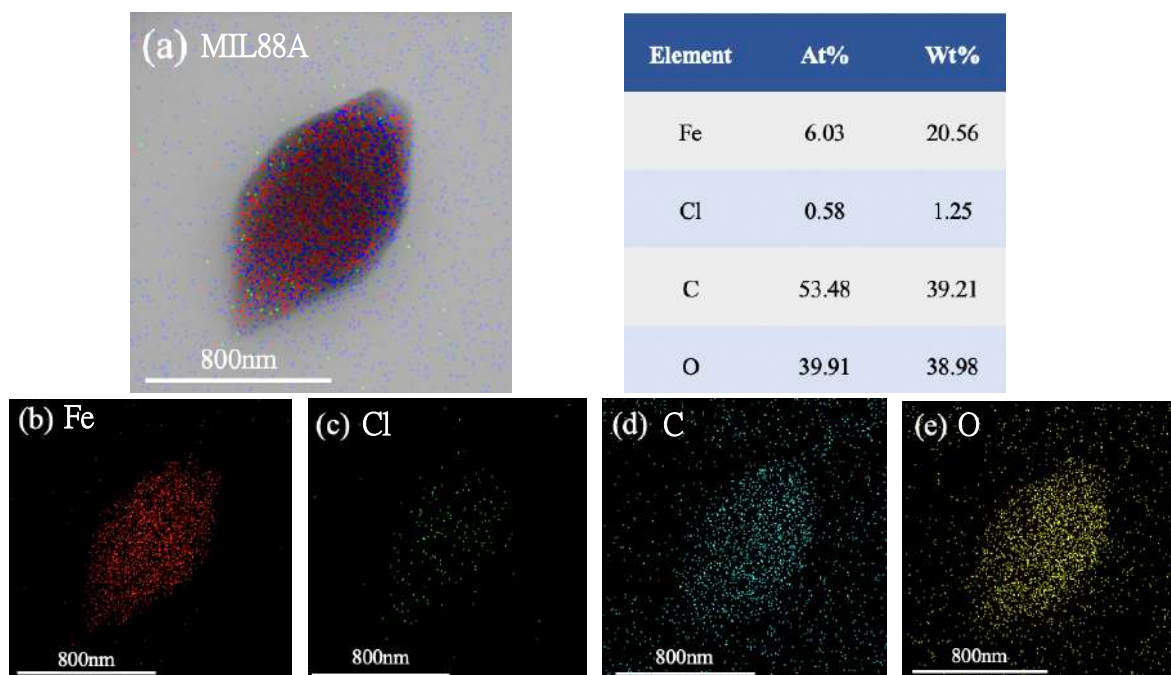


圖 42. MIL88A TEM mapping 分析圖

(八) 圖 43 為 Ni-Fe LDH DSNCs 的 TEM 圖，可以明顯地看到其雙殼特徵的分層殼和中央空隙空間有很清楚的對比。

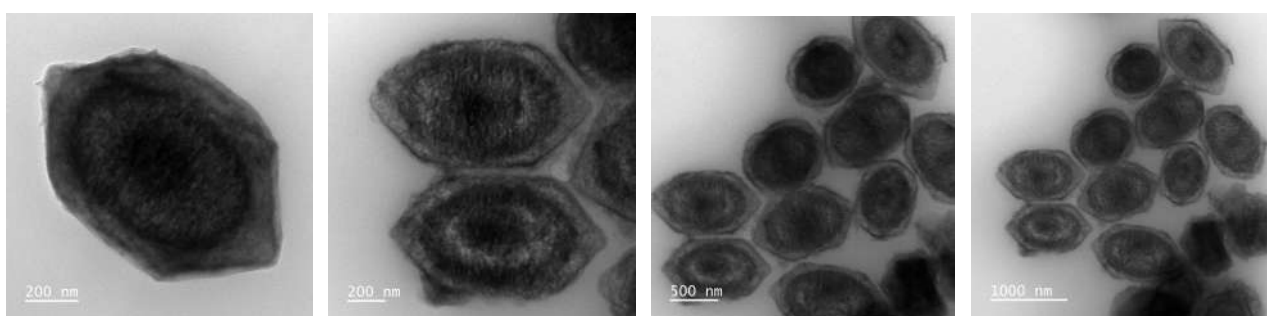


圖 43. 不同倍率之 Ni-Fe LDH DSNCs 穿透式電子顯微鏡分析圖

(九) 圖 44 為 Ni-Fe LDH DSNCs 的 TEM mapping 分析圖，其主要的元素為鐵鎳碳氧，原子百分比分別佔了 4.75%、6.10%、40.99%、48.15%。

表 6. Ni-Fe LDH DSNCs 中各元素所佔的比例

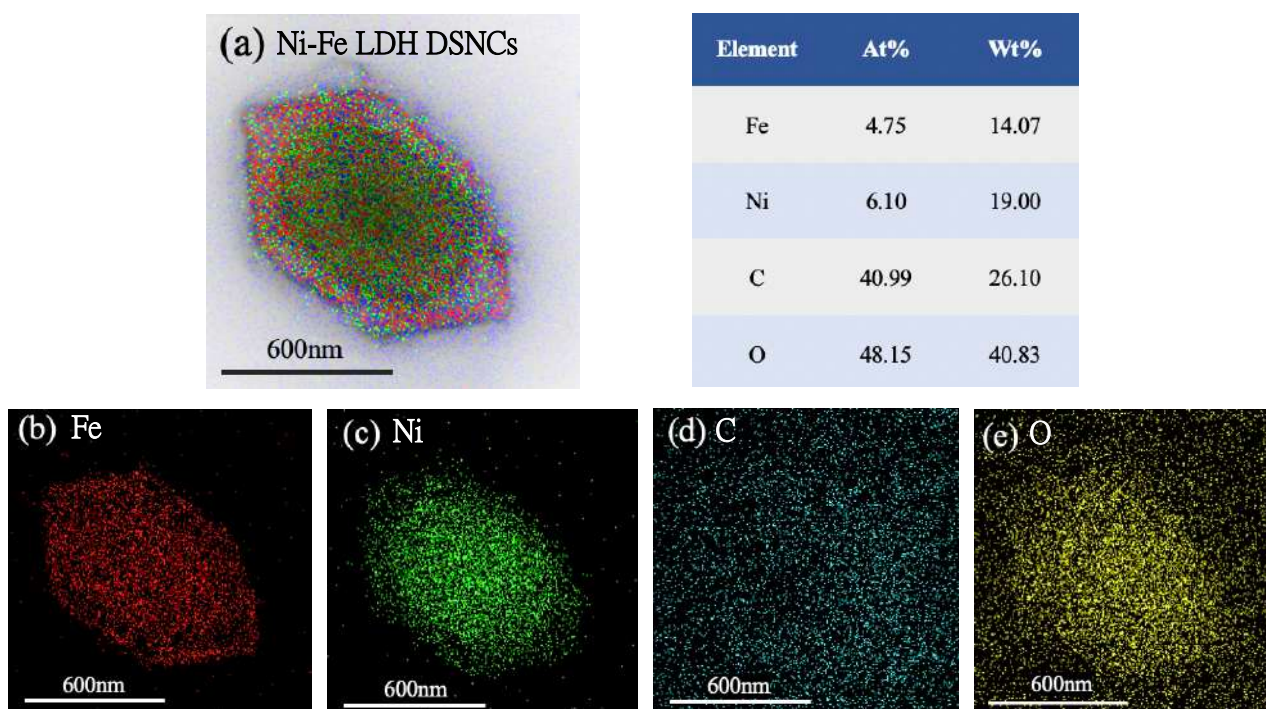


圖 44. Ni-Fe LDH DSNCs TEM mapping 分析圖

二、電化學分析

(一) 感測器的逐層電化學分析

本研究電極選用網版印刷碳電極 (Screen-printed carbon electrodes, SPCE) 的實驗，所修飾電極之材料為 Ni-Fe LDH DSNCs。為確認每一層的修飾都有確實反應，實驗以循環伏安法 (CV) 進行逐層的電流響應分析。由圖 45 可以看出，當 Ni-Fe LDH DSNCs 修飾上網版印刷碳電極時，因材料電催化性能佳，使得電流密度提高。隨後將 β -CD 修飾上電極，以連接 DBP，因其導電性差阻礙電子傳輸，導致電流密度下降，而後加上 DBP 來作為最後修飾之材料，使得電阻再次增加，電子轉移速率變慢。

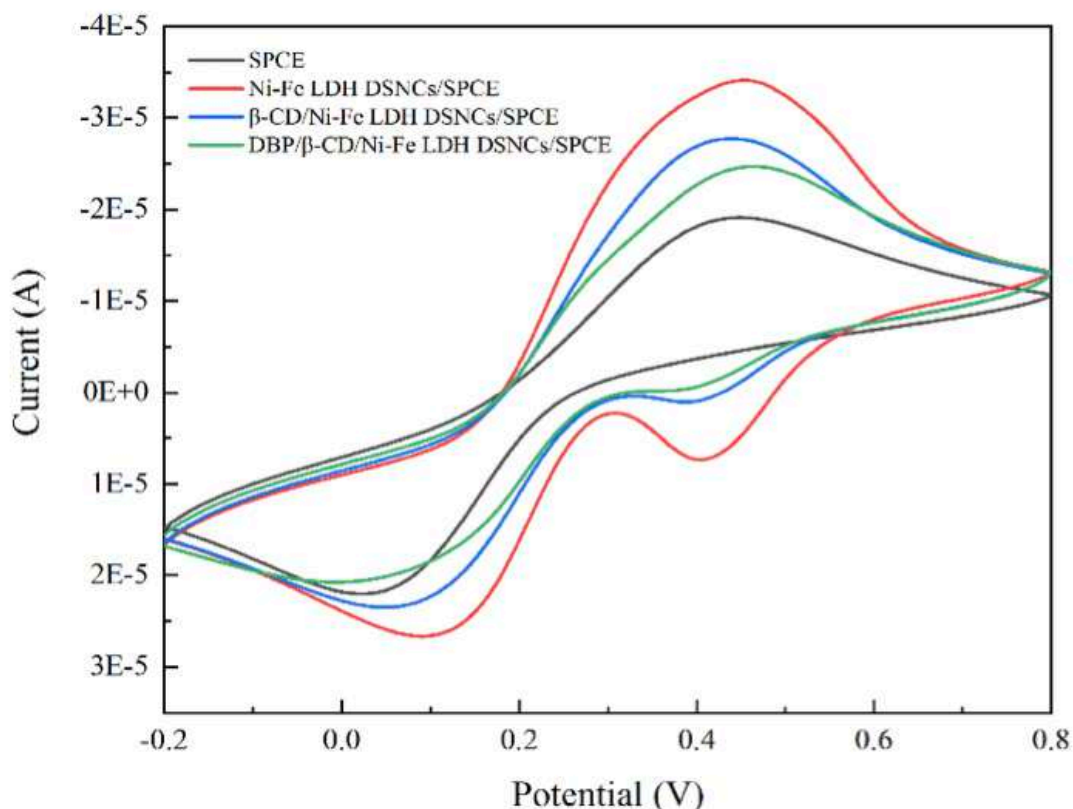


圖 45. DBP 感測器之逐層分析

(電解液條件:5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ 溶於 0.1 M PBS+0.1 M KCl, pH 7.4, 掃描速率:50 mVs^{-1})

(一) 不同掃描速率的分析

為了研究反應動力學，我們探討了掃描速率對 DBP 峰值電流和峰值電位的影響。此處，研究者使用 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs、SPCE 作為工作電極，將含有 5 mM 黃血鹽和 5 mM 赤血鹽的電解質溶解在 PBS (pH 7.4) 中。然後，將 10 ppm DBP 修飾到電極表面上。掃描電位為 -0.2 V 至 0.8 V，而掃描速率範圍為 0.01 V/s 至 0.3 V/s。

如圖 46，發現其電流隨著掃描速率增加而增加，再由圖圈利用不同掃描速率的峰電流與掃描速率的平方根之線性關係圖，其峰值電流與掃描速率的平方根成正比，是否成正比是依據 Randles-Sevcik 方程式（用於計算離子擴散係數的式子）進行計算，且氧化還原的 R^2 值分別為 0.9950 以及 0.9986 如圖 47，此反應了 DBP 感測器電化學系統為擴散控制且可逆。

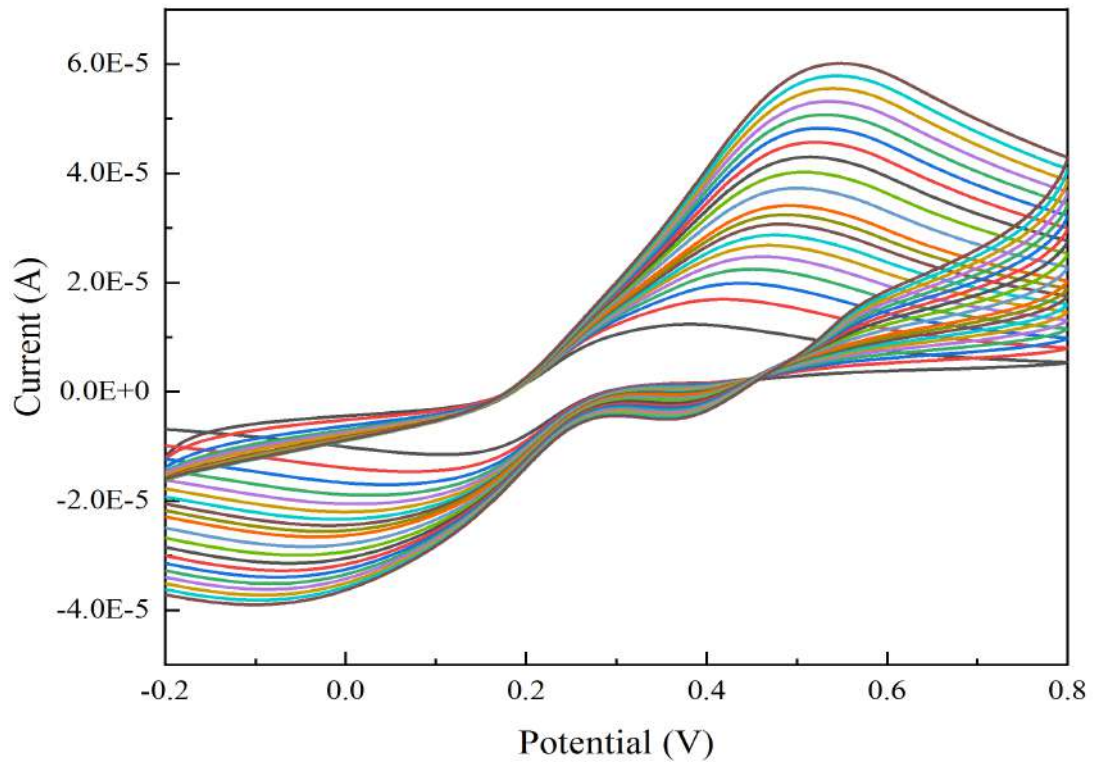


圖 46. 不同掃描速率之結果圖

(電解液條件：5mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ 溶於 0.1 M PBS+0.1M KCl ， pH 7.4 ，
掃描速率：50 mVs^{-1})

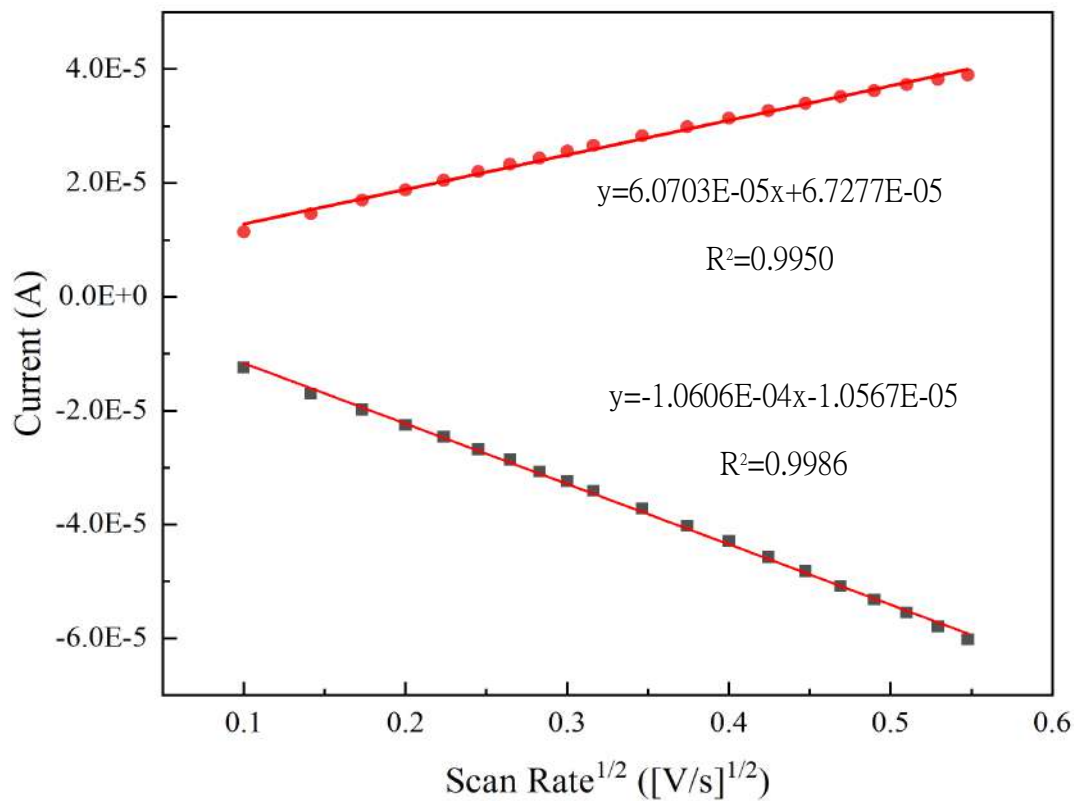


圖 47. 掃描速率之平方根與電流線性關係圖

(二) 不同濃度之 DBP 之檢測

本研究利用 CV 進行不同濃度 DBP 的測試，如圖 48 由圖圈顯示了 DBP 在不同濃度下(0.1 ppm、1 ppm、10 ppm、100 ppm、1000 ppm) 的 CV 檢測，顯示 DBP 在 0.1 ppm-1000 ppm 範圍內具有良好的線性關係。由此產生的電化學感測器表現出來的線性迴歸表示為：

$$I(A) = 3.1836 \times 10^{-8} \text{ Log } C_{DBP}(\text{ppm}) + 2.4687 \times 10^{-7}, R^2 = 0.9872 \text{ (如圖 49)}$$

利用公式 $LOD = 3.3 \sigma / S$ ， σ ：y 軸截距之標準差， S ：線性方程之斜率 (Gosser, D. K., 1993) 計算出偵測極限 (LOD) $8.14671 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ ，其中 y 軸截距標準差為 2.4687×10^{-7} ，斜率為 3.1836×10^{-8} 。

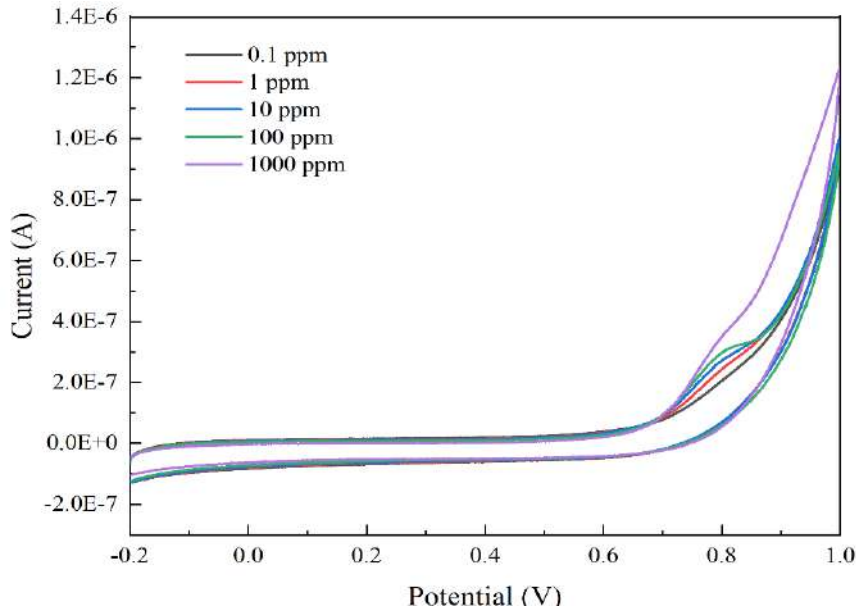


圖 48. 不同濃度 (0.1、1、10、100、1000 ppm) 之 DBP 檢測
(電解液條件：0.1 M PBS+0.1M KCl，pH 7.4，掃描速率：50 mVs⁻¹)

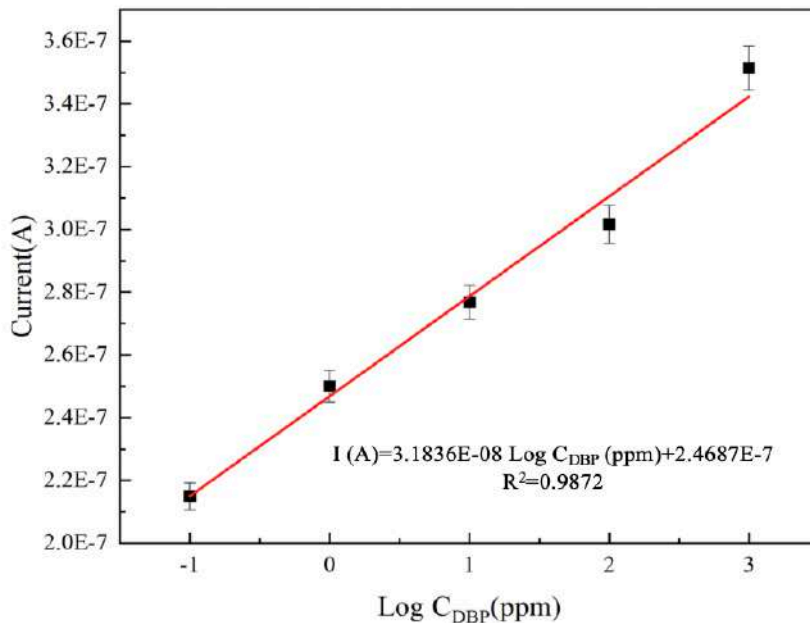


圖 49. 不同濃度之 DBP 與電流之線性相關圖

(三) 干擾測試 (Interference test)

為探討本研究的感測器是否具有專一性 (specificity) 及選擇性 (selectivity)，以及後續實際樣品中偵測時是否有干擾狀況，實驗利用 10 ppm 抗壞血酸、檸檬酸、蔗糖、葡萄糖、磷酸鈉、酒石酸、碳酸鈉、乳糖 (如圖 50)，當作本實驗的干擾物與 DBP 進行各別測試，利用 CV 測試干擾物是否會影響檢測結果。由圖可以觀察到摻雜不同干擾物之下所偵測的相同濃度的 DBP 電流變化約為 7%~28%，此代表本實驗的感測器在干擾物的影響下有良好的專一性，且不會改變其電流之偵測。

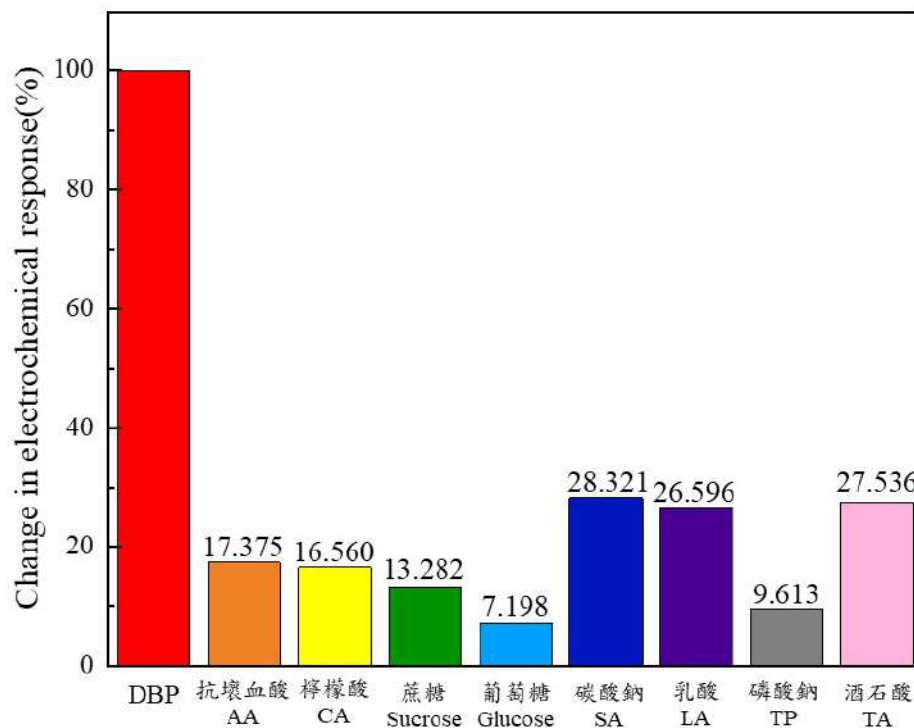


圖 50. 不同干擾物對 DBP 感測器之影響

(四) 穩定性測試 (Stability test)

圖 51 為感測器的 CV 檢測曲線，由於循環伏安可利用改變不同電位的方式使氧化還原電流改變方向，並進行多次電週期循環，可檢測出通過多次電流，感測器一樣可以維持輸出穩定的電子訊號，經過循環伏安檢測，發現連續運行 20 個週期，其電流峰值保持率還有 97%，由此可知，由 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs、SPCE 所組成的 DBP 電化學感測器具有可靠的高穩定性。

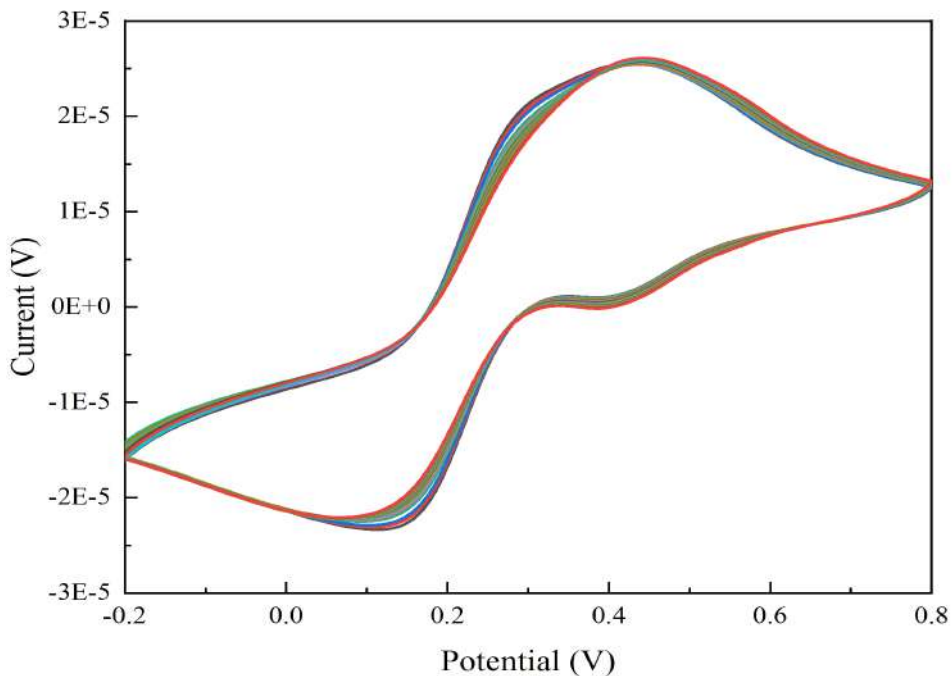


圖 51. 多次循環下電週期穩定性

(電解液條件:5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶於 0.1 M PBS+0.1 M KCl , pH 7.4 , 掃描速率:50 mVs^{-1})

(五) 再現性測試 (Reproducibility test)

本實驗利用五片拋棄式網版印刷碳電極 (標號為 1、2、3、4、5) 經 β -CD、Ni-Fe LDH DSNCs 修飾過後, 進行再現性測試。每片電極皆使用濃度 10 ppm 之 DBP 進行五次重複測量 (圖 52), 可以經計算得到相對標準偏差 (RSD) 為 8.36%, 顯示出高度的再現性。

(RSD = 標準差/平均值 \times 100%)

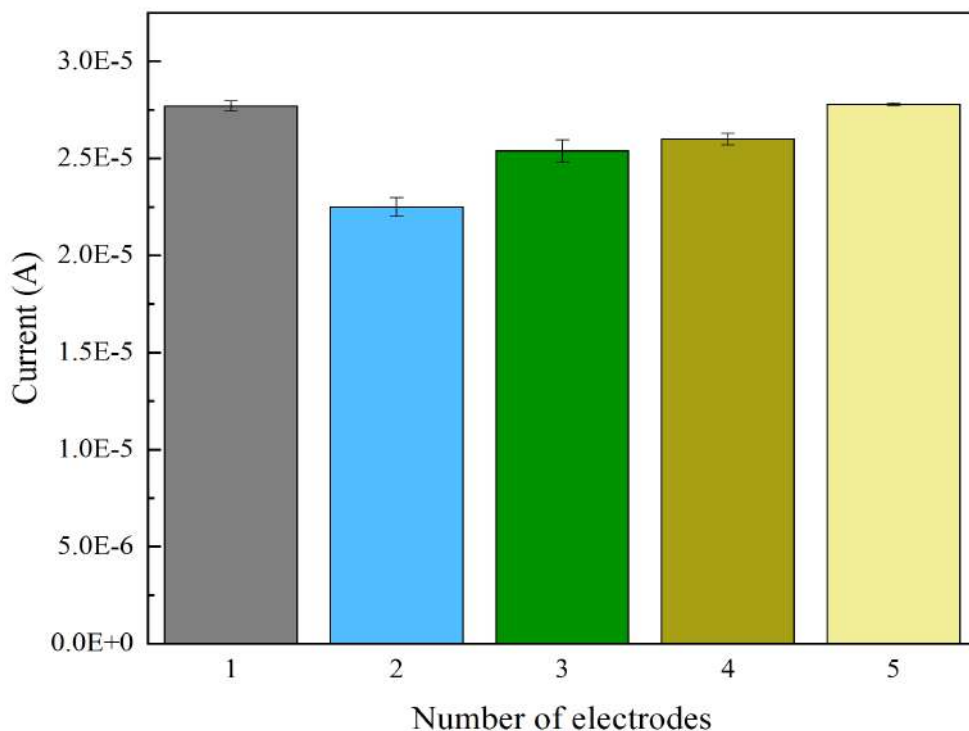


圖 52. 再現性測試

(電解液條件:5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶於 0.1 M PBS+0.1 M KCl , pH 7.4 , 掃描速率:50 mVs^{-1})

(六) 回收率測試

表 7 為在飲料中加入固定濃度 DBP 的電流與濃度對應值。利用自行研發的感測器偵測一般市售飲料加入 10ppm 濃度 DBP 之電流值，並透過此公式(參見 P.22 不同濃度之 DBP 測試) 計算出該電流對應之濃度：

$$I(A) = 3.1836 \times 10^{-8} \text{ Log CDBP (ppm)} + 2.4687 \times 10^{-7}$$

結果顯示，回收率略大於 100%，表示此電化學感測器在真實樣品中具可行性。(回收率 = 測得的濃度值/已知濃度值)

表 7. 回收率測試之響應電流與 DBP 濃度對應表

真實樣品	電流 Current (A)	濃度 Concentration (ppm)	回收率 (%)
市售焙茶	2.7889×10^{-7}	10.134	101.34
市售牛奶	2.8101×10^{-7}	11.813	118.13
市售奶精	2.7923×10^{-7}	10.386	103.86
市售果汁	2.8019×10^{-7}	11.133	111.33
市售運動飲料	2.7900×10^{-7}	10.215	102.15
市售綠茶	2.7961×10^{-7}	10.676	106.75
市售乳酸飲料	2.7981×10^{-7}	10.831	108.31

三、真實樣品分析

表 8 為室溫和加熱至 70°C，並接觸保鮮膜之飲料電流值與 DBP 濃度對應值。利用自行研發的感測器偵測一般市售飲料，及含保鮮膜加熱之市售飲料的電流值，透過此公式(參見 P.22 不同濃度之 DBP 測試) 計算出該電流對應之濃度：

$$I(A) = 3.1836 \times 10^{-8} \text{ Log CDBP (ppm)} + 2.4687 \times 10^{-7}$$

本研究為模擬實際應用之可行性，進行真實樣品分析。研究中分別檢測了市售焙茶、綠茶、牛奶、奶精、果汁、運動飲料、乳酸飲料，與加熱並接觸保鮮膜的市售焙茶、綠茶、牛奶、奶精、果汁、運動飲料、乳酸飲料。經自製電化學感測器檢測後，得知飲料的 DBP 濃度如表 7 所示，此檢測發現經加熱後保鮮膜中的 DBP 濃度，上升甚至超過法規每日攝取量標準值 0.01ppm。此代表 DBP 溶入飲料的情形，實驗結果數據顯示研究者設計之電化學感測器用於檢驗真實樣品中塑化劑濃度具有可行性。

表 8. 真實樣品之響應電流與 DBP 濃度對應表

真實樣品	電流 Current (A)	濃度 Concentration (ppm)
市售焙茶	1.08×10^{-7}	4.34×10^{-5}
含保鮮膜加熱市售焙茶	1.90×10^{-7}	1.64×10^{-2}
市售牛奶	1.28×10^{-7}	1.82×10^{-4}
含保鮮膜加熱市售牛奶	1.34×10^{-7}	2.75×10^{-4}
市售奶精	1.44×10^{-7}	5.91×10^{-4}
含保鮮膜加熱市售奶精	1.48×10^{-7}	8.01×10^{-4}
市售果汁	9.58×10^{-8}	1.79×10^{-5}
含保鮮膜加熱市售果汁	9.75×10^{-8}	2.03×10^{-5}
市售運動飲料	1.14×10^{-7}	6.85×10^{-5}
含保鮮膜加熱市售運動飲料	1.89×10^{-7}	1.52×10^{-2}
市售綠茶	1.64×10^{-7}	2.53×10^{-3}
含保鮮膜加熱市售綠茶	2.23×10^{-7}	1.75×10^{-1}
市售乳酸飲料	1.50×10^{-7}	8.99×10^{-4}
含保鮮膜加熱市售乳酸飲料	1.62×10^{-7}	2.11×10^{-3}

伍、結論

本研究利用拋棄式網版印刷碳電極作為基底，再透過 β -CD 作為檢測 DBP 的偵測點，爾後將複合材料 Ni-Fe LDH DSNCs 修飾到電極上，以提高電催化活性及偵測靈敏度。同時，透過 XRD、FTIR、XPS、SEM、TEM，確認其 Ni-Fe LDH DSNCs 和 MIL88A 的晶體結構、官能基及表面型態。

本研究利用循環伏安法 (CV) 進行電化學逐層分析，以確認電極有成功修飾。接著進行不同濃度 DBP (0.1ppm-1000ppm) 測試，可以發現電流響應與 DBP 濃度有良好的線性關係， $R^2=0.9872$ ，再得出公式： $I(A)=3.1836 \times 10^{-8} \text{Log CDBP (ppm)}+2.4687 \times 10^{-7}$ 。然後用偵測極限(LOD)公式計算 $\text{LOD}=8.14671 \times 10^{-7} \text{ppm (ppm)}$ 。接著進行此感測器的干擾測試、穩定性及再現性測試，都得到良好的結果。之後再進行回收率測試，也證實研究者設計的感測器可以檢測到準確的濃度值。

為模擬未來實際應用之可行性，本研究利用自行研發的電化學感測器，以偵測一般市售飲料及含保鮮膜加熱之市售飲料的電流值，並透過公式計算出該電流對應之濃度。實驗結果

不僅證實了本實驗設計是可行的，更顯示出此裝置可以量測到微小的濃度值，十分適合運用在食品安全檢測中。

最後，希望本研究之實驗設計能夠運用到各種塑化劑的檢測，也希望可以適用在更多方面，例如各種塑化劑在食品中的含量，或是各種塑化劑在日常用品使用中釋出塑化劑的含量，期望以此感測器快速檢測生活環境中的塑化劑。

陸、參考文獻資料

溫慧茹、呂瑾立、王淑麗（2022）。〈塑化劑暴露對兒童生殖影響〉。《國衛院論壇科普新知》，946。取自 <https://enews.nhri.org.tw/health/7674/>

彭文平、何彥鵬（2014）。〈食品安全的捍衛者：質譜儀器偵測原理與方法簡介〉。《科技大觀園》。取自 <https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/c000003/detail?ID=a147e3d4-d785-4db3-ae18-2d8ac0d83679>

胡啟章（2002）電化學原理與方法。五南圖書出版股份有限公司。

丘明達（2017）。網版碳印刷電極表面修飾與其應用初步探討。

Wang, B., Shang, J., Guo, C., Zhang, J., Zhu, F., Han, A., & Liu, J. (2019). A general method to ultrathin bimetal-MOF nanosheets arrays via in situ transformation of layered double hydroxides arrays. *Small*, 15(6), 1804761.

Liao, F., Zhao, X., Yang, G., Cheng, Q., Mao, L., & Chen, L. (2021). Recent advances on two-dimensional NiFe-LDHs and their composites for electrochemical energy conversion and storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 872, 159649.

Velasco, J. I., Ardanuy, M., & Antunes, M. (2012). Layered double hydroxides (LDHs) as functional fillers in polymer nanocomposites. *Advances in polymer nanocomposites*, 91-130.

Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.

【評語】 052601

本作品利用拋棄式網版印刷碳電極，作為電化學感測器的基底，在電極加上二維層狀雙金屬氫氧化物材料(LDH)，以增加導電性能，並在電極加上 β -環糊精修飾，研發成 DBP 之感測器，以取代價格高昂、耗時、數量少的液相層析串聯質譜儀。研究發現感測器的電流對 DBP 濃度有線性關係，且具選擇性、穩定性及再現性。在測試真實樣品時，建議應比對液相層析串聯質譜儀檢測值結果，並進一步解釋為何選擇所用的干擾物質。

作品海報

鄰苯二甲酸二丁酯塑化劑 電化學的感測器研發與應用

摘要

添加鄰苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate, DBP) 製成的聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC) 被廣泛用於消費性產品中。有研究顯示長期攝取大量DBP會影響實驗動物的生殖和發育。本研究旨在研發電化學感測器檢測DBP，使用二維層狀雙金屬氫氧化物材料增加網版印刷碳電極導電性能，再使用β-環糊精修飾作為檢測DBP的偵測點，以取代不可隨身攜帶、檢測耗時長、數量少的液相層析串聯質譜儀。研究者利用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 檢測，發現感測器的電流響應對DBP具有線性關係，且有高選擇性、穩定性及再現性，經真實樣品測試，也確認方法的可行性。本研究將飲料包上PVC保鮮膜加熱，對照電流響應對DBP的線性關係，可以測得該飲料的DBP濃度，研究者期望此設計能廣泛應用在塑化劑檢測，以確保食品安全。

研究動機

近年來，民眾日漸重視塑化劑對人體的影響，其中添加DBP製成的PVC被廣泛用於各種消費性產品中。DBP雖不具致癌性，但對人體會產生很大的負面影響，而且DBP經常被使用在生活周遭的物品中，導致我們常常暴露在含有塑化劑的環境。目前能夠準確測量塑化劑含量的方法只有利用液相層析串聯質譜儀檢測，但此種儀器在國內的數量不多、檢測費時且不便攜帶，再加上DBP無色、無味，不易被發覺，但卻會嚴重影響人們的健康，所以研究者擬研發一種電化學感測器，並選擇電催化活性高、表面積大的二維層狀雙金屬氫氧化物材料 (Ni-Fe layered-double-hydroxide nanocages, Ni-Fe LDH DSNCs)，提高檢測靈敏度，以檢測市面上的食品中是否含有DBP，讓消費者能夠安心。

研究目的

一、為了達到使感測器模式更簡單、快速、方便取得，且可以大量生產的目的，研究者做了以下的設計：

- (一) 利用較便宜的拋棄式網版印刷碳電極作為電化學感測器的基底。
- (二) 在電極加上Ni-Fe LDH DSNCs增加導電性能。
- (三) 在電極加上β-環糊精 (β-Cyclodextrin, β-CD) 修飾作為檢測DBP的偵測點，來製成我們的DBP塑化劑感測器。

二、研究者期待感測器有良好的準確度以及高靈敏度，於是將Ni-Fe LDH DSNCs加在電極上，以達到以下優點：

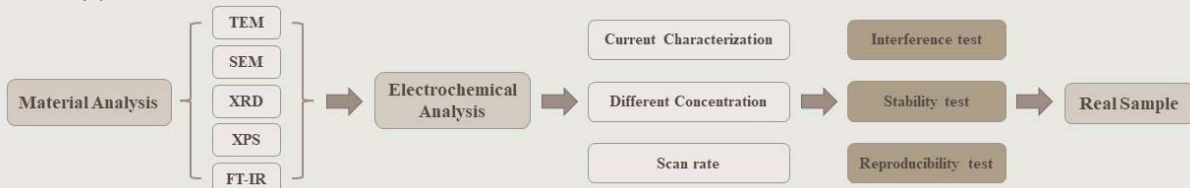
- (一) 材料較易合成且無毒性
- (二) 表面積大
- (三) 電催化活性高

三、實驗目的示意圖：

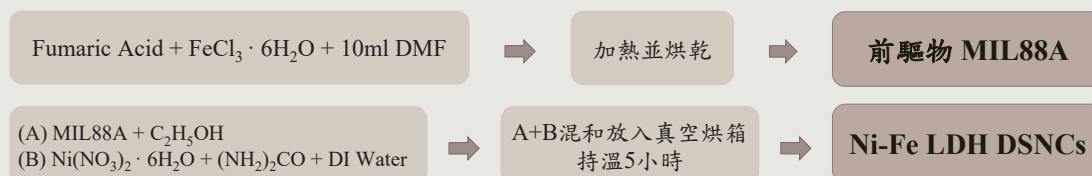


研究方法

一、實驗流程圖



二、合成二維層狀雙金屬氫氧化物 (Ni-Fe LDH DSNCs)



三、電化學分析

(一) 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

1. 逐層電化學分析：將電極分別滴上Ni-Fe LDH DSNCs、β-CD、DBP，進行CV測試。
2. 不同掃描速率分析：將電極滴上β-CD、Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液與10ppm DBP，更改每一次的掃描速率。
3. 不同DBP濃度分析：將電極滴上β-CD、Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液，在電解液中滴入0.1 ppm-1000ppm DBP，進行CV測試。

(二) 干擾測試 (Interference test)

將電極滴上β-CD、Ni-Fe LDH DSNCs混和溶液，在電解液中滴入10ppm的不同干擾物，進行CV測試。

(三) 穩定性檢測 (Stability test)

將電極滴上β-CD及Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液和DBP，進行多次CV測試。

(四) 再現性檢測 (Reproducibility test)

將多片電極滴上β-CD及Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液和DBP，進行CV測試。

(五) 回收率檢測

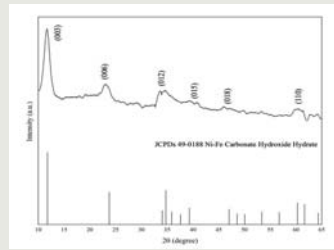
將電極滴上β-CD及Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液，加入DBP把真實樣品的已知DBP濃度調整為0.05 ppm，進行CV測試。

四、真實樣品 (Real sample)

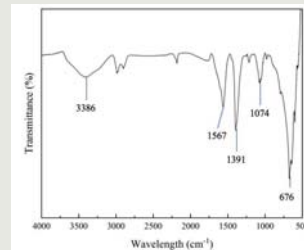
將真實樣品的飲料接觸PVC保鮮膜，再利用微波爐加熱。之後將電極滴上β-CD及Ni-Fe LDH DSNCs混合溶液，並在電解液中滴入真實樣品，進行CV檢測。

研究結果與討論

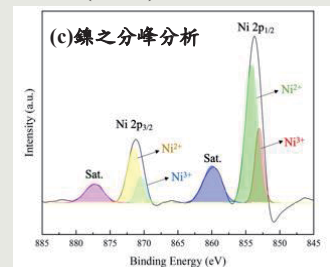
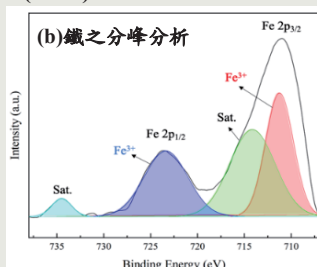
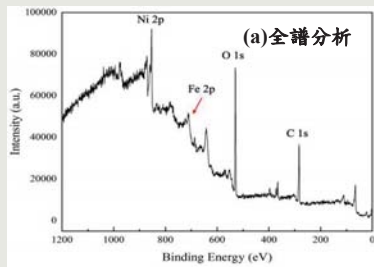
一、材料性質分析



Ni-Fe LDH DSNCs (XRD)



Ni-Fe LDH DSNCs (FTIR)

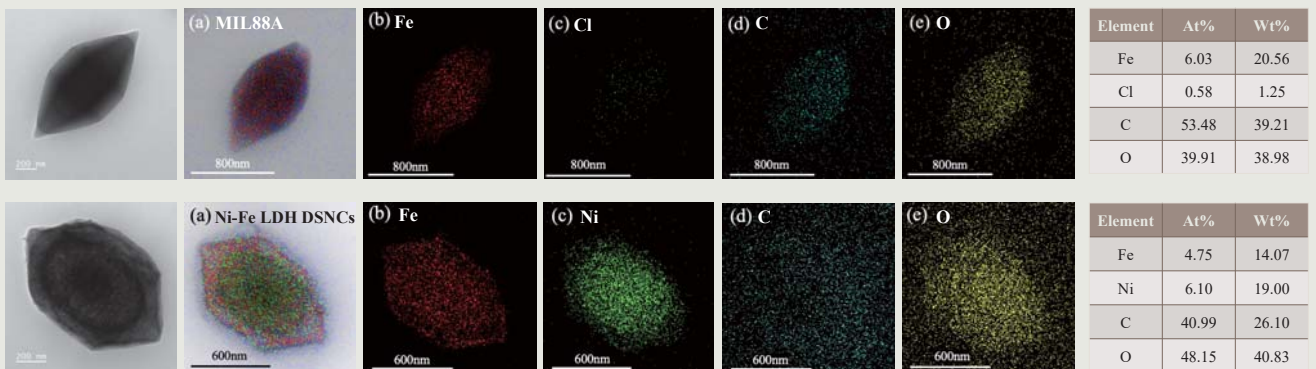


Ni-Fe LDH DSNCs (XPS)

SEM



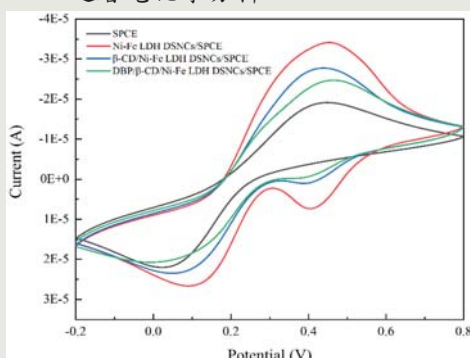
TEM



二、電化學分析

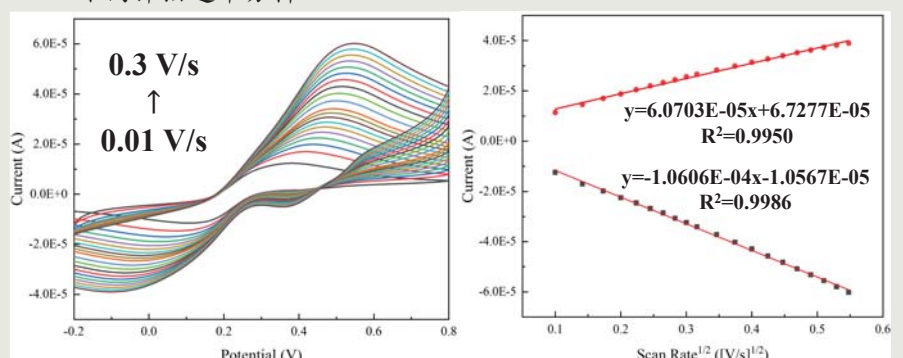
(一) 循環伏安法 (CV)

1. 逐層電化學分析



DBP感測器之逐層分析圖

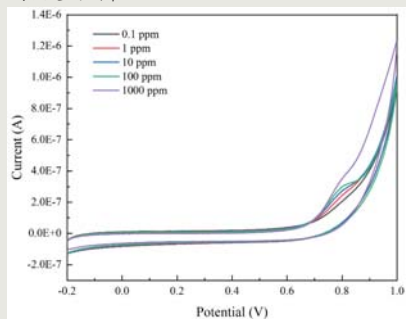
2. 不同掃描速率分析



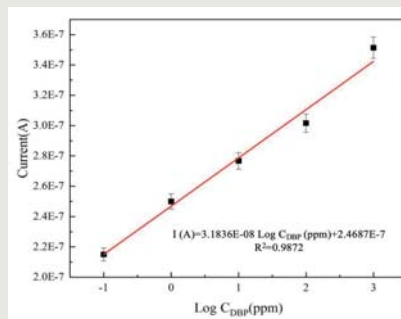
不同掃描速率之結果圖

掃描速率之平方根與電流線性關係圖

3. 不同DBP濃度分析



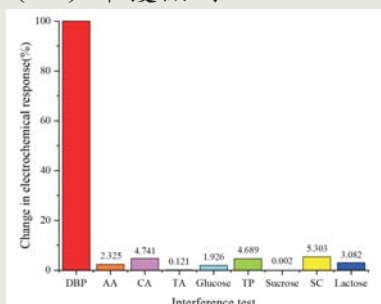
不同濃度之DBP檢測圖



不同濃度之DBP與電流之線性關係圖

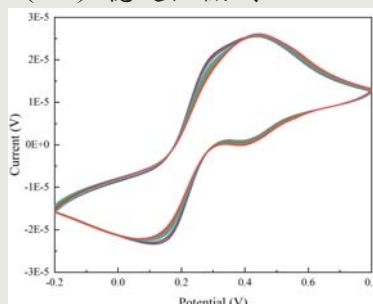
線性回歸表示為： $I(A) = 3.1836 \times 10^{-8} \text{Log } C_{\text{DBP}}(\text{ppm}) + 2.4687 \times 10^{-7}$ ， $R^2 = 0.9872$ 。
利用公式 $\text{LOD} = 3.3\sigma / S$ 計算出偵測極限為 $8.14671 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 。

(二) 干擾檢測



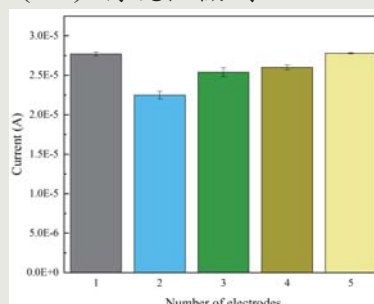
不同干擾物對DBP感測器之影響

(三) 穩定性檢測



單片CV多次循環下電週期穩定性

(四) 再現性檢測



多片電極再現性檢測

(五) 回收率檢測

回收率檢測之響應電流與DBP濃度對應表

真實樣品	無糖焙茶	牛奶	奶精	果汁	運動飲料	無糖綠茶	乳酸飲料
電流(A)	2.058×10^{-7}	2.062×10^{-7}	2.054×10^{-7}	2.053×10^{-7}	2.059×10^{-7}	2.052×10^{-7}	2.054×10^{-7}
濃度(ppm)	0.051280	0.052786	0.049818	0.049688	0.051653	0.049103	0.049818
回收率(%)	102.56	105.57	99.64	99.38	103.31	98.21	99.63

回收率 = 測得濃度 ÷ 已知濃度 (0.05 ppm) × 100%

四、真實樣品 (Real sample)

真實樣品之電流濃度對應表

	無糖焙茶	牛奶	奶精	果汁	運動飲料	無糖綠茶	乳酸飲料
未加熱電流(A)	1.08×10^{-7}	1.28×10^{-7}	1.44×10^{-7}	9.58×10^{-8}	1.14×10^{-7}	1.64×10^{-7}	1.50×10^{-7}
加熱後電流(A)	1.90×10^{-7}	1.34×10^{-7}	1.48×10^{-7}	9.75×10^{-8}	1.89×10^{-7}	2.23×10^{-7}	1.62×10^{-7}
	無糖焙茶	牛奶	奶精	果汁	運動飲料	無糖綠茶	乳酸飲料
未加熱濃度(ppm)	4.34×10^{-5}	1.82×10^{-4}	5.91×10^{-4}	1.79×10^{-5}	6.85×10^{-5}	2.53×10^{-3}	8.99×10^{-4}
加熱後濃度(ppm)	1.64×10^{-2}	2.75×10^{-4}	8.01×10^{-4}	2.03×10^{-5}	1.52×10^{-2}	1.75×10^{-1}	2.11×10^{-3}

結論

- 本研究利用網版印刷碳電極來作為基底，再透過β-CD作為檢測DBP的偵測點，爾後將Ni-Fe LDH DSNCs修飾到電極上，提高電催化活性及偵測靈敏度。
- 透過材料分析確認材料晶體結構、官能基及表面型態，表示材料合成成功。
- 經由電化學逐層分析確認電極有修飾成功，進行不同濃度DBP測試，可以發現電流響應與DBP濃度有良好的線性關係， $R^2 = 0.9872$ ，再得出公式： $I(A) = 3.1836 \times 10^{-8} \text{Log } C_{\text{DBP}}(\text{ppm}) + 2.4687 \times 10^{-7}$ ， $\text{LOD} = 8.14671 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 。進行干擾、穩定性及再現性測試，都得到良好的數值。最後的回收率測試證實了研究者設計的感測器可以檢測到準確的濃度值。
- 研究者使用市售飲料和包上PVC保鮮膜加熱的飲料，進行真實樣品測試，實驗結果證實感測器的可行性，也顯示出此裝置可以測量到微小的濃度值，適合運用在食品安全檢測上。
- 研究者希望之後能利用類似的實驗設計套用在各種塑化劑的檢測上，也希望可以適用在更多方面，例如各種塑化劑在食品中的含量，或是在日常用品使用中釋出的塑化劑含量。
- 期望以此感測方法設計出可攜式的檢測器，更快速且便利的檢測生活各處的塑化劑，以避免大眾暴露在含塑化劑的環境中。

參考資料

- 溫慧茹、呂瑾立、王淑麗 (2022)。〈塑化劑暴露對兒童生殖影響〉。《國衛院論壇科普新知》，946。取自 <https://enews.nhri.org.tw/health/7674/>
- 彭文平、何彥鵬 (2014)。〈食品安全的捍衛者：質譜儀器偵測原理與方法簡介〉。《科技大觀園》。取自 <https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/c000003/detail?ID=a147e3d4-d785-4db3-ae18-2d8ac0d83679>
- 丘明達 (2017)。網版印刷電極表面修飾與其應用初步探討。
- Wang, B., Shang, J., Guo, C., Zhang, J., Zhu, F., Han, A., & Liu, J. (2019). A general method to ultrathin bimetal-MOF nanosheets arrays via in situ transformation of layered double hydroxides arrays. *Small*, 15(6), 1804761.
- Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.

此張海報、圖片、表格皆由作者擁有與製作