

2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160023

參展科別 物理與天文學

作品名稱 製備自組裝單分子層修飾電極檢測水中銅離子
之研究

得獎獎項

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 林致廷、江慧玉

作者姓名 韓昀穎、李品萱

關鍵詞 水質檢測、阻抗、表面改質

作者簡介



我們是韓昀穎和李品萱，目前就讀北一女中數理資優班。從誤打誤撞進入電化學的領域已超過兩年，期間非常感謝江慧玉老師的指導，在我們研究遇到瓶頸時總不厭其煩地與我們討論、使我們重拾方向；也非常感謝林致廷教授提供我們實驗儀器，也替我們解惑電學原理方面的疑問。未來我們也將持續精進研究，期盼能以此研究為環境盡一份心力！

一、摘要

本研究開發一種檢測水質之創新技術，利用電化學阻抗分析法檢測水樣中微量的銅離子。本實驗研究確知：當溫度越高，溶液的電阻值越小；離子濃度愈低，測得的溶液電阻值越大，且皆具有檢量關係，濃度量測極限可至 10^{-6} M。此外，以鏈狀硫醇連結組胺酸之改質電極對銅離子皆相對具較佳辨識能力，又以 11-MUA 改質電極靈敏度與量測極限皆最佳，最低濃度可量測至數量級 10^{-8} M (約0.0019 ppm)，遠低於現行銅離子流放標準。以效能最佳之11-MUA 改質電極以環境水樣外加法量測不同銅離子濃度下之 R_{ct} 值，發現兩者亦具有線性檢量關係，因此此檢測模組適用於環境水樣之檢測。

目前已確認此檢測模組適用於環境水樣中銅離子濃度之定量，未來期望拓展此檢測法於不同重金屬離子，以對不同離子具選擇性之單分子層材料修飾於電極表面，使此檢測模組能廣泛應用於水樣中常見重金屬離子之濃度檢測。

Abstract

This research develops an innovative technology for detecting water quality, using electrochemical impedance analysis to detect trace amounts of copper ions in water samples. This study confirmed that: the higher the temperature, the smaller the charge transfer resistance R_{ct} ; the lower the ion concentration, the greater the R_{ct} , and both have a calibration relationship. The concentration measurement limit can reach 10^{-6} M. In addition, the modified electrode with chain thiol combined with histidine is relatively more sensitive for copper ions, and the 11-MUA modified electrode has the best sensitivity and measurement limit, and the lowest concentration which can be measured is up to 10^{-8} M (approximately 0.0019 ppm), which is far lower than the current copper ion emission standard. The 11-MUA modified electrode was then used to measure the R_{ct} value of different copper ion concentrations with the environmental water sample. It was found that the two also have a linear calibration relationship. It can be inferred that this detection module is suitable for environmental water quality examination.

At present, it has been confirmed that this detection module is suitable for the quantification of copper ion concentration in environmental water samples. In the future, it is expected to expand this detection method to different heavy metal ions by modifying the surface of the electrode with monolayer material that is selective for different ions. We hope the module can be widely used in the detection of the concentration of common heavy metal ions in water samples.

二、內 文

(一) 前言

1. 研究動機

水在製造工業中扮演了不可或缺的角色，然而許多加工廠會便宜行事而排放使用後摻雜重金屬離子的廢水；而這些重金屬離子隨水流進入水道，將會對人類、生物、環境造成嚴重的危害。為確保人類發展能與環境安全共存，環境水質的檢測是必要的。現行的檢測方法有導電度計、溶氧電極法、電漿原子發射光譜法等，但其精確度、量測時間長度與機器、耗材費用都尚有進步空間。

在本研究中，我們使用了電化學阻抗分析 (EIS)，對水質中的重金屬進行反應檢測。利用金電極針對不同濃度的氯化銅溶液 (含有為污染源之一的 Cu^{2+}) 進行分析，同時尋求不同方法對電極表面進行改質或覆蓋特殊材料，以求更精準且再現性高的量測結果。為此，我們建立了標準流程的分析方法，並期盼將此水質檢測的方法推廣至其他重金屬離子，以檢測水體之純淨程度。

2. 研究目的及研究問題

- (1) 以電化學阻抗分析法探討溶液阻抗值與銅離子濃度的檢量關係
- (2) 以化學改質法修飾電極表面，探討不同電極表面對離子濃度檢測的影響
- (3) 建立檢測模組，進行環境水樣中重金屬離子的檢測，並探討干擾離子之影響

(二) 研究方法或過程

1. 研究原理

(1) 電化學阻抗分析法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 簡稱 EIS)

阻抗為是電路中電阻、電感、電容對交流電的阻礙作用的統稱，其數值通常受電解質溶液濃度、溶液溫度或電極種類等因素所影響。EIS 的操作原理為給予交流電，由高頻掃描至低頻，記錄其阻抗變化。分析時，將 Nyquist 圖代入由電化學反應簡化成的等效電路，以求出各阻抗數值。而本實驗分析之 R_{ct} 為高頻區阻抗半圓形之直徑。

等效電路模型為 $R_s + C_{dl} / (R_{ct} + \omega)$ (+為串聯；/為並聯) (Fig. 1)

Fig. 1為阻抗示意圖，縱軸為虛部阻抗值，橫軸為實部阻抗值；右圖為等效電路模型， R_s 為溶液本身電阻， R_{ct} 為電荷轉移過程中產生的電阻， C_{dl} 為膠體溶液中電雙層的電容， ω 為離子在電極材料中產生的擴散阻抗。

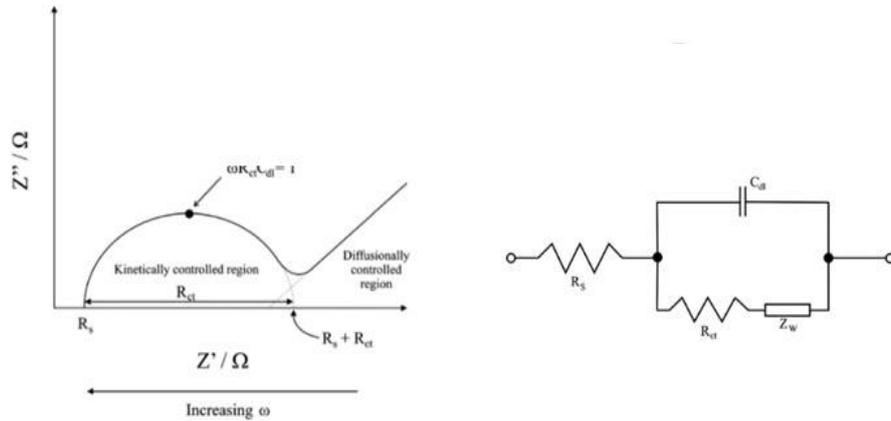


Fig.1 Nyquist 作圖與等效電路 (Randviir and Banks, 2013)

(2) 各電路元件對阻抗之影響

使用硫醇接合組胺酸分子，利用組胺酸抓取銅離子並形成鍵結，吸附上銅離子的平面可假想為一帶電荷之電極板，銅離子與電極間僅以低導電度的碳氫鏈銜接，如同電容裝置。當溶液中銅離子濃度愈高，假想此電極板所帶電量愈多，則電荷轉移電阻 R_{ct} 愈小。概念推導如下：

在固定電壓(V)下，當電量(Q)愈大，電容(C)亦愈大： $Q = C \times V$ ；

經由下式，當電容(C)愈大，則電容阻抗(Z_C)愈小；忽略電感(Z_L)之影響時，此時虛部阻抗(Z_{Im})隨電容(C)增大而變小：

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad ; \quad -Z_{Im} = Z_C - Z_L \quad \text{【忽略電感}(Z_L)\text{之影響】} \quad , \quad \text{即 } Z_{Im} = -Z_C$$

若溶液內的離子總數愈多，溶液的電阻(R_s)愈小，此時實部阻抗(Z_{Re})也愈小 ($Z_{Re} = R_s$)；

因此，由阻抗(Z)與實部阻抗(Z_{Re})、虛部阻抗(Z_{Im})的關係式：

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}$$

當溶液的實部阻抗(Z_{Re})、虛部阻抗(Z_{Im})愈小，則阻抗(Z)有理化後亦愈小。

由下圖 Fig.2，電荷轉移電阻(R_{ct})與阻抗(Z)的關係如下：

$$R_{ct} = 2 \times |Z| \times \cos\theta,$$

當電容(C)增大時， θ 亦隨之變大，使得 $\cos\theta$ 變小，電荷轉移電阻(R_{ct})變小。

因此當檢測銅離子時，若實驗裝置能呈現仿電容之效應，則可預期：當溶液中銅離子濃度愈大，電荷轉移電阻(R_{ct})變小。反之，若是檢測裝置無法形成上述類似電容形式時，因僅有實部阻抗(Z_{Re})受到溶液影響，故電荷轉移電阻(R_{ct})與溶液中的離子濃度較無關聯性。

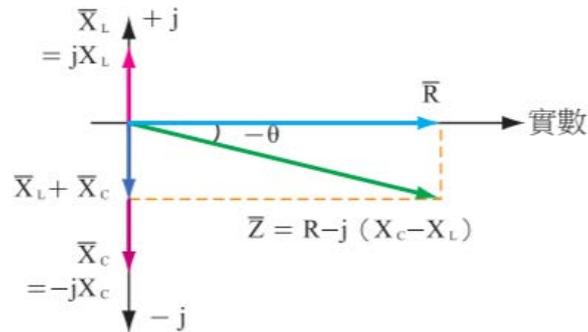
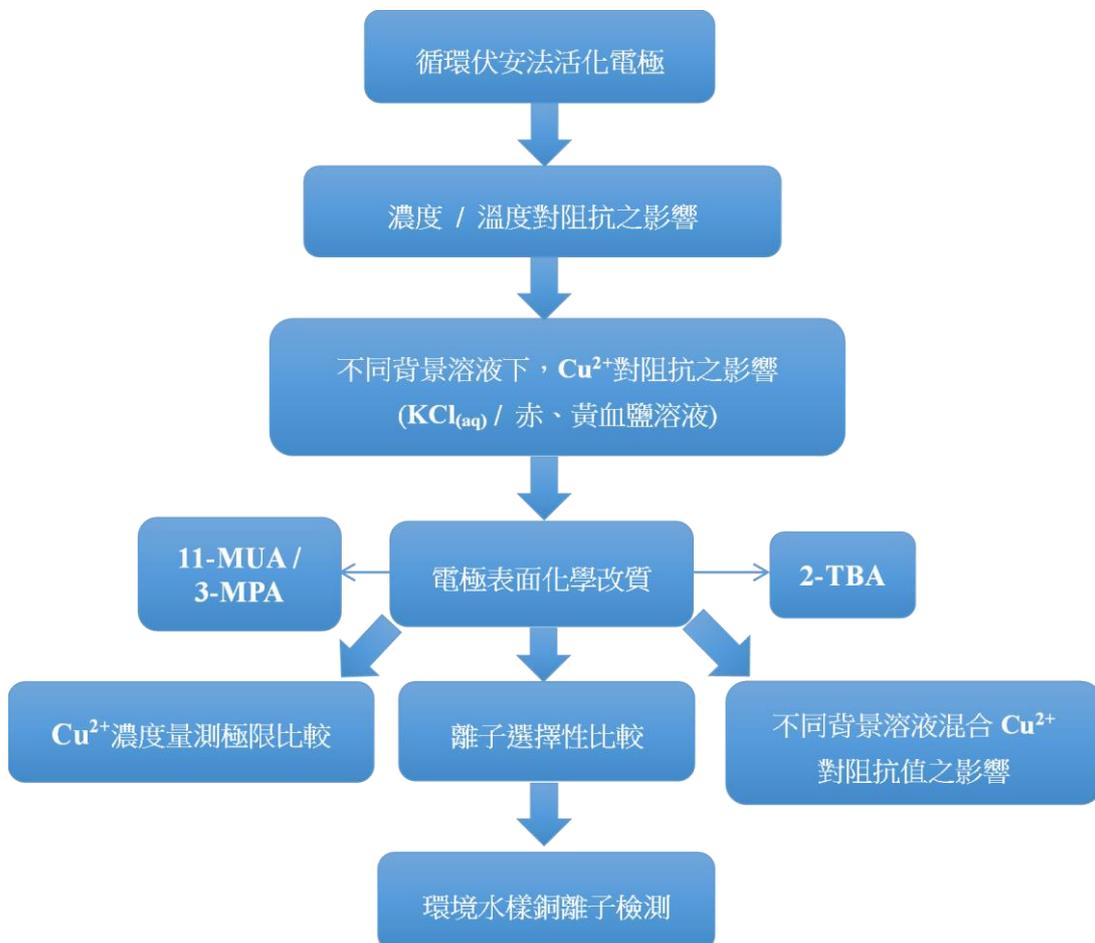


Fig.2 電阻、電容與電感對阻抗於複數平面之影響

2. 研究設計



3. 研究步驟

(1) 循環伏安法清潔電極

A. 在磷酸系統的緩衝溶液中，配製 1.0×10^{-3} 、 3.0×10^{-3} 及 1.0×10^{-2} M 的赤、黃血鹽混合溶液，其組成如下表：

	鐵氰化鉀 $K_3[Fe(CN)_6]$	亞鐵氰化鉀 $K_4[Fe(CN)_6]$	磷酸氫二鈉 Na_2HPO_4	磷酸二氫鈉 NaH_2PO_4
濃度(g/mL)	6.6×10^4	7.36×10^4	1.28×10^2	1.38×10^2

- B. 依照濃度高低，分別進行赤、黃血鹽溶液之 EIS 分析並記錄其阻抗圖形。
 C. 以循環伏安法(CV)掃描金質電極表面，使用掃描過的電極同樣針對上述溶液，再次進行 EIS 分析。
 D. 比較電極在有無循環伏安法處理之阻抗圖形的差異。

(2) $CuCl_{2(aq)}$ 的基本性質檢測

- A. 測定銅離子 (Cu^{2+}) 濃度與溶液阻抗圖形的關係
 a. 精確配製離子濃度為 10^{-2} M 之 $CuCl_2$ 水溶液，再逐步稀釋為 10^{-3} M、 10^{-4} M、 10^{-5} M、 10^{-6} M 水溶液。
 b. 依照溶液濃度分別進行 EIS 分析 (量測參數如表 1)，觀察阻抗變化。

表 1 EIS 分析之實驗參數

項目	起始電壓 (V)	電壓振幅 (V)	起始頻率 (Hz)	終止頻率 (Hz)	每區間取點數 (個)	掃描停頓時間 (period)	同頻率取點次數 (個)
數值	0.0	0.2	1,000,000	1	12	0.1	2

- B. 測定不同溫度與溶液阻抗圖形的關係
 a. 配製 1.0×10^{-4} M KCl 水溶液。
 b. 設定溫度分別為 $40^\circ C$ 、 $60^\circ C$ 、 $80^\circ C$ 、 $100^\circ C$ 、 $120^\circ C$ 及 $140^\circ C$ 進行 KCl 溶液之 EIS 量測 (量測參數如表 2) 並分析其阻抗圖形。

表 2 EIS 分析之實驗參數

項目	起始電壓 (V)	電壓振幅 (V)	起始頻率 (Hz)	終止頻率 (Hz)	每區間取點數(個)	掃描停頓時間 (period)	同頻率取點次數 (個)
數值	1.0	0.01	1,000,000	100	6	0.1	2

(3) 探討銅離子(Cu^{2+})在背景溶液中的阻抗差異

- A. 以 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 KCl 水溶液為背景溶液
- 以循環伏安法掃描金質電極表面，使用掃描過的電極對 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 單獨進行 EIS 量測。
 - 將 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M KCl}_{(\text{aq})}$ 和 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M CuCl}_{2(\text{aq})}$ 以體積比 1:1 混合，再以 EIS 量測其阻抗圖形。改變 CuCl_2 濃度為 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 及 10^{-5} M 並重複步驟。
- B. 以 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 赤、黃血鹽溶液為背景溶液
- 以循環伏安法活化電極，並以 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 的赤、黃血鹽混合溶液進行 EIS 量測。
 - 重複實驗 A，僅將 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M KCl}_{(\text{aq})}$ 改成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 的赤、黃血鹽混合溶液。

(4) 探討電極表面改質對銅離子檢測之影響

- A. 利用金質商用電極進行表面改質，方法如下：
- 平面硫醇 (2-TBA) 分子：
將 2-TBA 溶解於 75% 乙醇溶液中配成 1 mM 之溶液。將商用金質電極浸泡於混合溶液中 24 小時，使硫醇分子以化學吸附方式附著於金電極表面，形成單分子層。
 - 長鏈 (11-MUA)/短鏈(3-MPA) 硫醇分子連接組胺酸：
分別將商用金電極浸泡於 11-MUA_(alc) 與 3-MPA_(alc) 中 24 小時與 6 小時。將金電極取出，以 95% 乙醇潤洗三次，並浸泡於 EDC/NHS_(MES) 中 2 小時，以活化硫醇分子之羧基，使其能與組胺酸產生穩定鍵結。將金電極取出，以 PBS 緩衝液潤洗三次，並浸泡於 Histidine_(PBS) 中 2 小時。最後以去離子水潤洗三次，去除電極表面雜質。

藥品	11-MUA	3-MPA	EDC	NHS	Histidine
濃度 (g/mL)	0.218	0.001	0.0144	0.00325	0.001
溶劑	95%乙醇		乙磺酸 buffer		磷酸鹽 buffer

B. 配製 CuCl_2 樣本溶液：

- a、配製濃度為 10^{-2} M 之 CuCl_2 溶液，再以濃度降為原來的 $1/10$ 為基準逐步稀釋，得到濃度為 $10^{-3} \text{ M} \sim 10^{-9} \text{ M}$ 的樣本溶液。
- b、為提高檢測數據的完整性及精密度，分別在上述溶液濃度間再增加數個檢測點，其濃度分別為： $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ 、 $3 \times 10^{-7} \text{ M}$ 、 $7 \times 10^{-8} \text{ M}$ 、 $3 \times 10^{-8} \text{ M}$ 、 $7 \times 10^{-9} \text{ M}$ 、 $3 \times 10^{-9} \text{ M}$ 。

(3) 探討改質電極對混合溶液量測之影響

A. 探討改質電極對銅離子與 A 族離子之選擇性比較

- a、配製濃度為 10^{-3} M 之 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 溶液，再以濃度降為原來的 $1/10$ 為基準逐步稀釋，得到濃度為 $10^{-4} \text{ M} \sim 10^{-7} \text{ M}$ 的溶液。
- b、分別將上述溶液以不同表材電極分別進行 EIS 分析 (量測參數同表 1)，觀察並比較其阻抗圖形變化。

B. 探討改質電極在 B 族離子背景溶液中對銅離子之選擇性

- a、配製銅離子溶液 10^{-3} M ，後逐步稀釋為 10^{-4} 、 10^{-5} 及 10^{-6} M 。
- b、配置 10^{-4} M 之 ZnCl_2 、 CoCl_2 、 FeCl_3 溶液。
- c、取 10^{-4} M 之 ZnCl_2 溶液 4 mL ，將其平均分配至四個試管中，每管 1 mL 。
- d、依序加入 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 及 10^{-6} M 之 CuCl_2 溶液各 1 mL ，並充分混合之。
- e、重複步驟(3)、(4)，將 ZnCl_2 換成 CoCl_2 、 FeCl_3 溶液。
- f、分別將上述溶液以 11-MUA 改質電極分別進行 EIS 分析 (量測參數同表 1)，觀察並比較其阻抗圖形變化。

C. 探討改質電極對銅離子與 B 族離子之選擇性比較

- a、配製 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 及 10^{-6} M 之 ZnCl_2 、 CoCl_2 、 FeCl_3 溶液
- b、配製 10^{-4} M CuCl_2 溶液
- c、取 10^{-4} M 之 CuCl_2 溶液 4 mL ，將其平均分配至四個試管中，每管 1 mL
- d、依序加入 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 及 10^{-6} M 之 ZnCl_2 溶液各 1 mL ，並充分混合

- e、重複步驟(c)、(d)，將 $ZnCl_2$ 換成 $CoCl_2$ 、 $FeCl_3$ 溶液
- f、分別將上述溶液以 11-MUA 改質電極分別進行 EIS 分析 (量測參數同表1)，觀察並比較其阻抗圖形變化。

D. 改質電極對環境水樣中銅離子之量測

- a、取學校水塘中水源作為環境水樣
- b、以環境水樣分別配製 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 及 10^{-6} M 之 $CuCl_2$ 溶液
- c、分別將上述溶液以 11-MUA 改質電極分別進行 EIS 分析 (量測參數同表1)，觀察並比較其阻抗圖形變化

(三) 研究結果與討論

1. 使用循環伏安法 (CV) 活化電極

使用循環伏安法掃描金電極，電極會被活化，其阻抗頻譜圖形較為平穩，半圓兩側與橫軸之兩交點間距離(R_{ct})會縮短，如下圖 Fig.4 及 Fig.5。

赤、黃血鹽 混合溶液濃度	0.01 M	0.003 M	0.001 M
經 CV 前之 R_{ct} 值	1503	12720	222249
經 CV 後之 R_{ct} 值	153.5	1705	29224

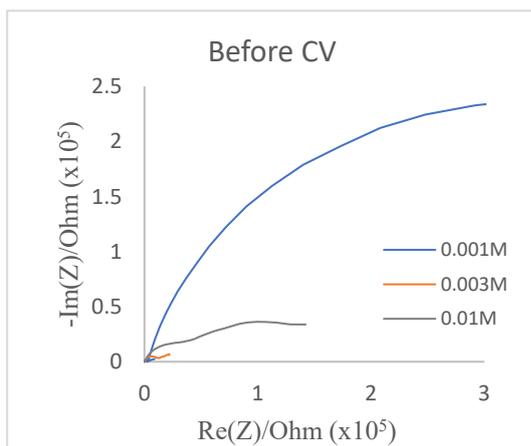


Fig.4 未使用 CV 掃描電極之阻抗圖形

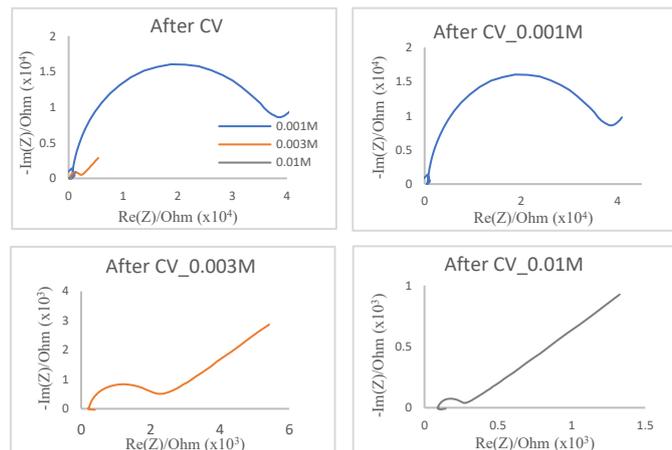


Fig.5 經 CV 掃描電極後之阻抗圖形

2. 溶液離子濃度與溶液阻抗圖形之關係

離子濃度越低的溶液，阻抗圖形於高頻區呈現的半圓形直徑越大，其電荷轉移電阻值 (R_{ct}) 越高，如下表及 Fig.6。

$[Cu^{2+}]$ (M)	R_{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)
10^{-2}	4.71
10^{-3}	7.58
10^{-4}	13.4
10^{-5}	25.2
10^{-6}	40.0

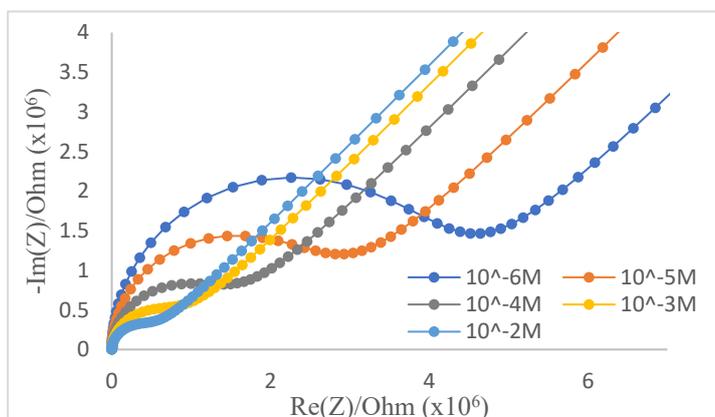


Fig.6 不同離子濃度之阻抗圖形

3. 溶液溫度與溶液阻抗圖形之關係

由實驗結果得知，溫度越低，溶液的 R_{ct} 值越高，阻抗圖形於高頻區呈現的半圓直徑越大，於低頻區跑出的斜直線斜率則大略相同，見 Fig.7。

溫度 ($^{\circ}C$)	R_{ct} 值 ($\times 10^4 \Omega$)
40	9.27
60	8.69
80	6.04
100	4.88
120	4.66

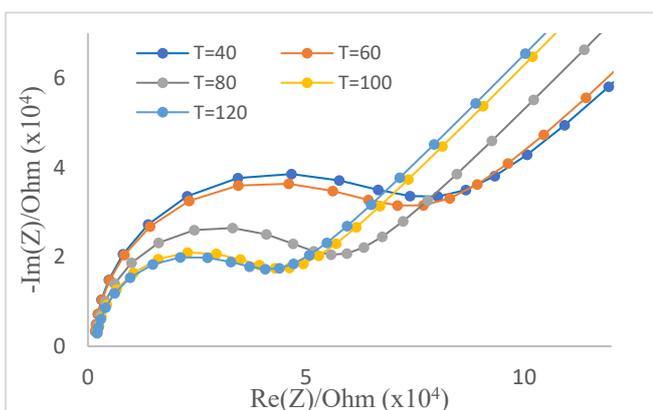


Fig.7 不同溫度下的阻抗圖形

4. 不同種類背景溶液中銅離子的阻抗變化

A. 背景溶液為 $1.0 \times 10^{-4} M KCl_{(aq)}$ ：

(a) 將銅離子濃度取負對數 ($-\log[Cu^{2+}]$) 來觀察，當 $-\log[Cu^{2+}]$ 值愈大，則 R_{ct} 值愈大，且阻抗圖之半圓部分直徑會較大，如 Fig.8 與 Fig.6 相同。

(b) 從實驗結果可知溶液 R_{ct} 值倒數隨著銅離子濃度增加而增加，其線性關係如 Fig.9。

	實驗組					對照組
$-\log[Cu^{2+}]$	1	3	4	5	6	純 KCl(aq)
R_{ct} 值 ($\times 10^2 \Omega$)	2.12	43.35	215.1	294.54	693.51	378.33

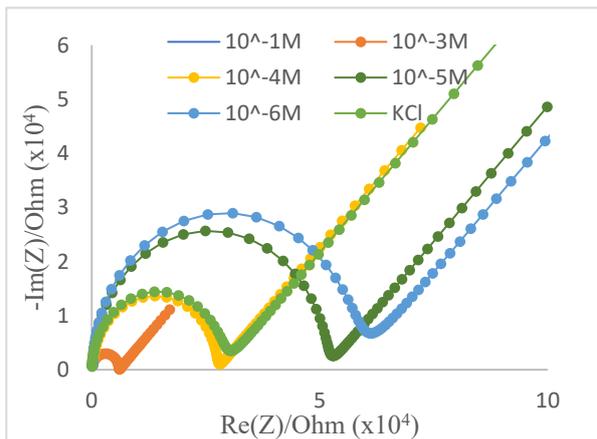


Fig.8 在 KCl 溶液中，不同濃度銅離子溶液的阻抗圖形

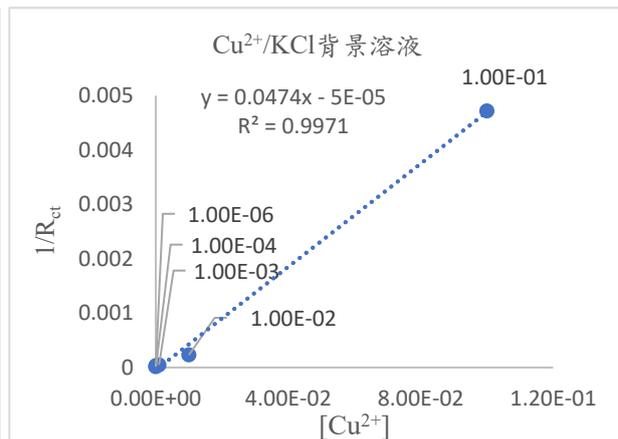


Fig.9 在 KCl 背景溶液下，Cu²⁺電阻倒數與濃度關係

B. 背景溶液為 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 赤、黃血鹽混合溶液：

當 $-\log [\text{Cu}^{2+}]$ 值愈大，溶液的 R_{ct} 值愈小，且阻抗圖形的半圓直徑會較小，如 Fig.10，電阻倒數與濃度之線性關係如 Fig.11。

	實驗組						對照組
$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	1	2	3	4	5	6	純赤黃血鹽(aq)
R_{ct} 值 ($\times 10^3 \Omega$)	3.14	4.47	1.61	1.27	1.12	1.0	0.076

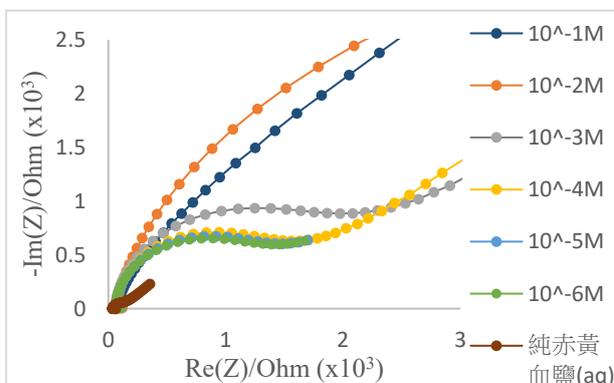


Fig.10 不同濃度銅離子在赤黃血鹽背景溶液之阻抗圖形

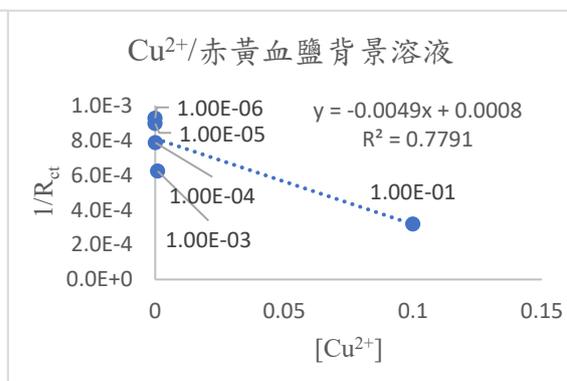


Fig.11 在赤黃血鹽背景溶液下 Cu²⁺電阻倒數與濃度關係

5. 電極表面改質對溶液阻抗的影響

我們採用四種不同表材電極：商用金電極、表面修飾平面硫醇分子之金電極以及表面修飾長 / 短鏈硫醇分子之金電極。實驗結果如下表列數據所示：

(1) 商用金電極 (無改質)

$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)	$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)
3.00	0.073	7.00	11.100
4.00	0.535	7.15	12.600
5.00	3.680	7.52	12.300
5.30	5.320	8.00	12.300
6.00	8.690	8.15	12.200
6.15	8.900	8.52	12.700
6.52	10.900	9.00	12.105
			DI : 9.170

(2) 平面硫醇 (2-TBA) 改質電極

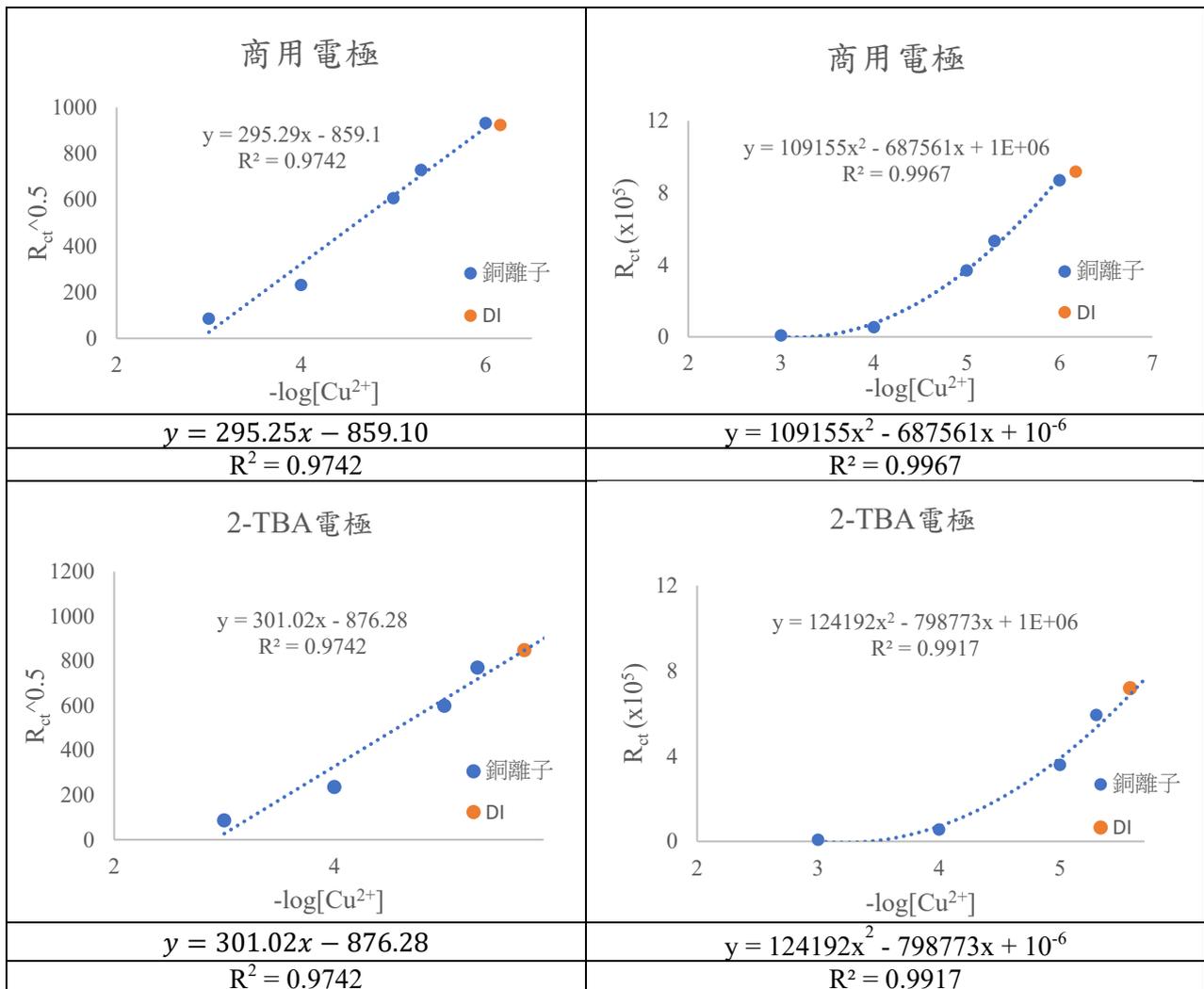
$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)	$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)
3.00	0.074	7.00	10.200
4.00	0.552	7.15	10.600
5.00	3.580	7.52	11.100
5.30	5.920	8.00	10.900
6.00	9.380	8.15	8.650
6.15	9.050	8.52	10.700
6.52	10.030	9.00	5.210
			DI : 7.180

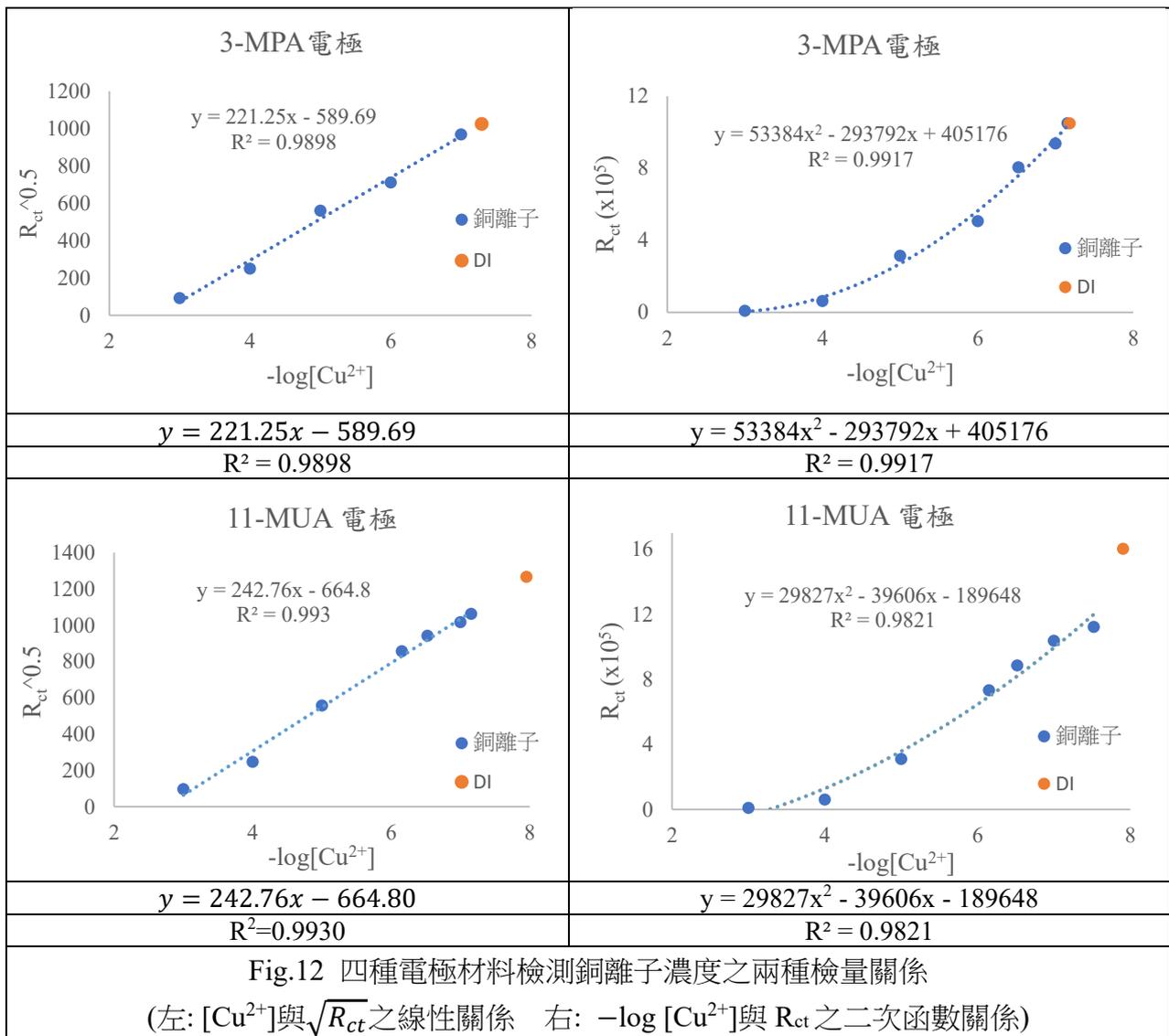
(3) 短鏈硫醇 (3-MPA) 分子改質電極

$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)	$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R _{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)
3.00	0.090	7.00	9.380
4.00	0.630	7.15	10.460
5.00	3.140	7.52	10.570
5.30	4.780	8.00	10.930
6.00	5.060	8.15	11.770
6.15	4.250	8.52	4.160
6.52	8.060	9.00	8.290
			DI : 10.490

(4) 長鏈硫醇 (11-MUA) 分子改質電極

$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R_{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)	$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	R_{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$)
3.00	0.090	7.00	10.320
4.00	0.610	7.15	11.220
5.00	3.100	7.52	11.270
5.30	4.910	8.00	7.670
6.00	3.250	8.15	29.450
6.15	7.330	8.52	11.010
6.52	8.850	9.00	5.610
DI : 16.030			





由上述結果發現：四種不同表材的電極所偵測的阻抗值趨勢一致，當溶液中 Cu^{2+} 離子濃度越低，阻抗值即越大，且 $\sqrt{R_{ct}}$ 與濃度呈線性關係，若改成 $-\log[Cu^{2+}]$ 值則與 R_{ct} 具有二次函數正相關的性質。

6. 表面改質電極對 A 族離子的選擇性

因 11-MUA 及 3-MPA 量測極限較佳，所以我們針對 11-MUA 及 3-MPA 進行離子選擇性探討。環境水樣中有多樣離子，我們選擇常見的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 與 Na^+ 分別進行此實驗方法之檢測，比較其是否對於銅離子具有特別之選擇性。

(1) (11-MUA + histidine) 之 R_{ct} 值 ($\times 10^5 \Omega$) (x 表示儀器無法量測 R_{ct} 值)

離子種類 \ $-\log[M]$	4	5	6	7	8	9
Cu^{2+}	0.61	3.10	4.97	10.32	7.67	5.61
Ca^{2+}	1.51	1.80	2.08	1.53	2.29	2.62
Mg^{2+}	0.97	1.49	x	1.20	1.05	1.68

Na ⁺	1.61	1.85	x	1.75	2.04	1.34
-----------------	------	------	---	------	------	------

(2) (3-MPA + histidine) R_{ct} 值 (×10⁵Ω)

離子種類 \ -log[M]	4	5	6	7	8	9
Cu ²⁺	0.63	3.14	5.06	9.38	10.93	8.29
Ca ²⁺	2.45	2.98	x	2.15	3.70	2.97
Mg ²⁺	1.48	1.36	1.58	2.03	1.64	1.67
Na ⁺	1.47	2.01	2.04	1.60	1.60	1.10

7.

表面改質電極對 B 族離子的選擇性

由(五)、(六) 實驗結果得之 11-MUA 的量測極限及精準度皆較佳，因此我們測試 Cu²⁺在含有 Zn²⁺、Co²⁺、Fe³⁺常見重金屬離子背景溶液中的阻抗檢量關係，爾後再確認這三種離子在 Cu²⁺背景溶液下是否也會受組胺酸捕捉，進而討論可能之干擾離子的移除方法。

(1) Cu²⁺在10⁻⁴M B 族離子背景溶液中之 R_{ct} 值(×10³Ω)

離子種類 \ -log[Cu ²⁺]	3	4	5	6
Zn ²⁺	3.55	9.75	11.85	12.51
Co ²⁺	4.15	17.42	24.73	28.12
Fe ³⁺	3.31	8.19	9.04	13.68

(2) B 族離子在 10⁻⁴M Cu²⁺背景溶液中之 R_{ct} 值(×10³Ω)

A. Zn²⁺_(aq)

離子種類 \ -log[M]	3	4	5	5.15	5.52	6
Zn ²⁺	1.40	9.75	26.31	33.31	25.50	31.81

B. Co²⁺_(aq)

離子種類 \ -log[M]	3	4	4.15	4.52	5	6
Co ²⁺	3.11	17.44	16.49	17.69	19.30	30.32

C. Fe³⁺_(aq)

離子種類 \ -log[M]	3	4	5	5.15	5.52	6
Fe ³⁺	0.92	7.88	29.56	33.22	26.85	28.68

8. 改質電極對環境水樣中銅離子之量測

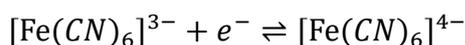
(1) Cu^{2+} 在環境水樣中之 R_{ct} 值($\times 10^3 \Omega$)

$-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 離子種類	3	4	5	6
Cu^{2+}	3.44	8.14	9.68	17.03

※討論

1. 金電極經循環伏安法掃描前後阻抗圖形之差異

由參考文獻^[5]得知：在持續進行循環伏安的掃描下，原先依附在電極表面的雜質不純物可被清除，因此可呈現最接近電極應展現之化學反應機制。在循環伏安法掃描的溶液為鐵氰化鉀 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 及亞鐵氰化鉀 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)，其主要發生的氧化還原反應為：



又由阻抗頻譜圖可得知：在掃完循環伏安法後溶液阻抗值降低（圖譜半徑縮小），我們認為表面的雜質在氧化還原過程中被帶離電極表面，所以整體電阻值會明顯下降，且頻譜圖曲線也變得更圓順平穩（見 Fig.5）。因此後續的實驗我們皆會先以循環伏安法清潔電極以求更精準量測結果。

2. 溶液離子濃度/溫度與阻抗圖形之關係

使用電化學阻抗分析 (EIS) 檢測水樣中的離子時，當離子濃度愈低，測得的溶液電阻值 (R_{ct}) 越大；溫度越低， R_{ct} 亦越大。

- (1) 濃度：實驗結果顯示，離子濃度越低，溶液的 R_{ct} 值越高。將濃度取其負對數值 ($-\log[\text{Cu}^{2+}]$) 與 R_{ct} 值作圖，兩者間呈二次函數正相關，如 Fig.13。
- (2) 溫度：當溶液溫度越高，離子遷移速率較快，因此溶液電阻值較低。分析溶液溫度與電阻 (R_{ct} 值)，兩者間具有高度負相關的關係，如 Fig.14。

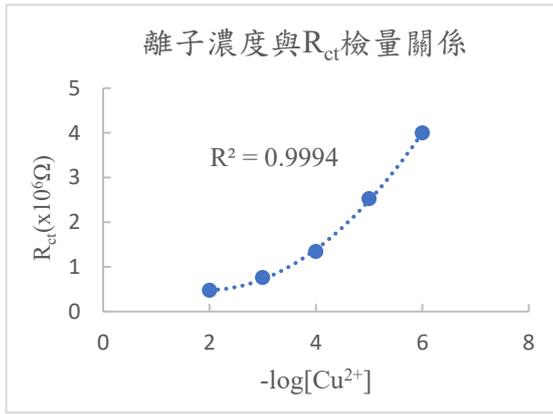


Fig.13 離子濃度與 R_{ct} 值的檢量關係

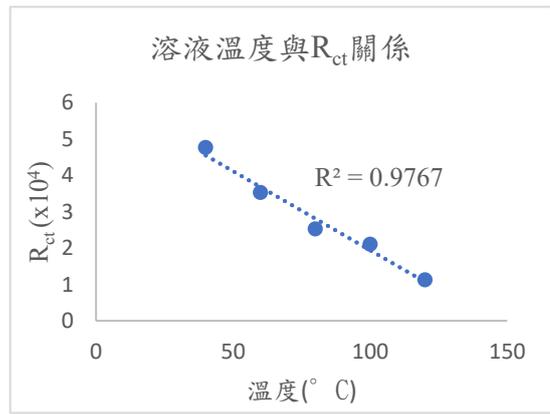


Fig.14 溫度與 R_{ct} 值的線性關係

3. 不同種類背景溶液中銅離子的電阻變化

環境水樣中可能混雜多種離子，因此我們在不同背景溶液中，以商用金電極進行 EIS 阻抗分析，確保此實驗模組的再現性。

(1) 一般環境水樣中通常存在鉀離子

(K⁺)，因此進行目標銅離子在 KCl 背景溶液的檢測。當離子濃度愈低，測得的溶液電阻值越大。我們探討兩者間的關係，見 Fig.15：

$$\text{縱軸為 } \frac{\{R_{ct}(Cu^{2+}) - R_{ct}(K^+)\}}{R_{ct}(K^+)},$$

橫軸為 $-\log([Cu^{2+}])$ ，透過線性迴歸得到關係函數如下式。函數

呈現線性關係，表示在具有其他離子的環境中，銅離子濃度 $[Cu^{2+}]$ 與電阻值仍具有線性關係。

$$\frac{\{R_{ct}(Cu^{2+}) - R_{ct}(K^+)\}}{R_{ct}(K^+)} = -0.36 \log([Cu^{2+}]) - 1.50$$

(2) 在赤、黃血鹽背景溶液中，我們發現銅離子濃度愈高，測得溶液的電荷轉移電阻 (R_{ct}) 越大，與之前的實驗結果完全不同，見 Fig.16。

(3) 在空白對照組中，赤黃血鹽的電阻值僅 76 Ω，當加入銅離子後，溶液的電荷轉移電阻明顯增大千倍 (見 Fig.17)。我們觀察反應溶液，發現有些許固體懸浮物質，因此推論電極檢測時發生下列反應：

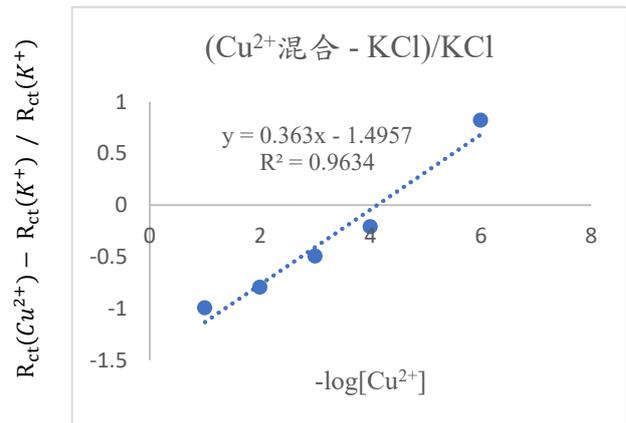
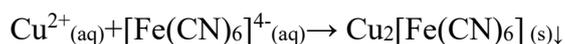


Fig.15 離子濃度與電阻值的檢量關係



溶液中銅離子濃度愈高，反應傾向右方進行並產生紅棕色沉澱，使得溶液荷電粒子大幅減少，因此溶液的電阻值(R_{ct})大增。

(4) 此外，溶液中的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 為強還原劑，易在電極附近進行氧化，影響電極表面偵測到離子的機會，因而降低導電度。 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$

(5) 由於溶液中氧化還原反應與沉澱反應同時進行，導致溶液內部離子分布不均，對阻抗量測干擾較大，因此實驗檢測溶液 R_{ct} 值的結果明顯混亂，且檢量線 R^2 值亦不佳。

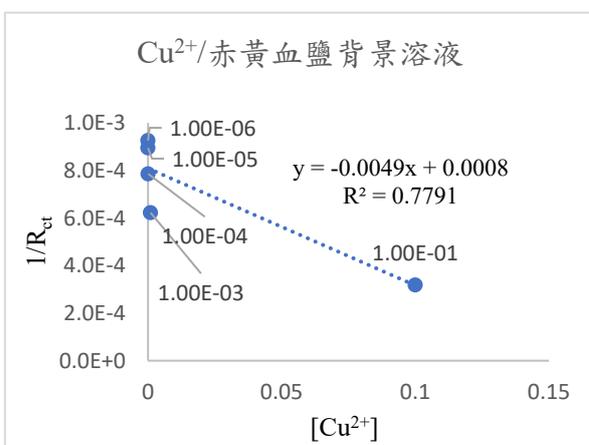


Fig.16 離子濃度與電阻值的檢量關係

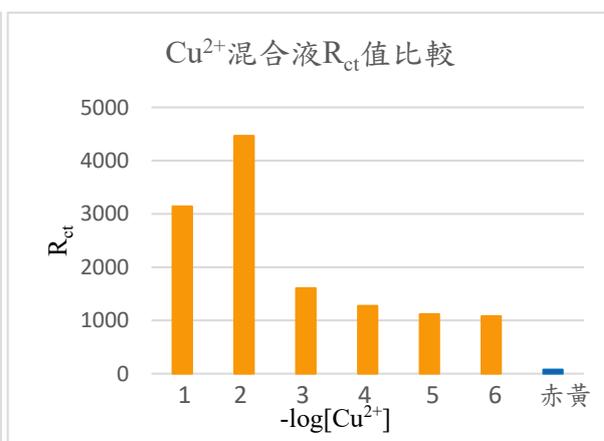


Fig.17 離子濃度與背景溶液電阻關係

4. 電極表面改質與溶液阻擾之關係

電極種類	2-TBA 電極	商用電極	3-MPA 電極	11-MUA 電極
偵測極限	0.0640 mg/L (1×10^{-6} M)	0.0640 mg/L (1×10^{-6} M)	0.0045 mg/L (7×10^{-8} M)	0.0019 mg/L (3×10^{-8} M)

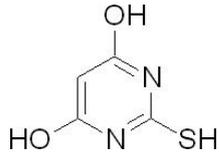
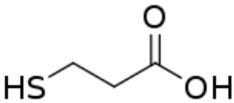
(1) 不同電極表面對 Cu^{2+} 濃度的檢測

隨著 Cu^{2+} 濃度越低，四種不同種類電極檢測到的電阻值 (R_{ct}) 皆越大。當溶液中的 $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-6}$ M，2-TBA 及商用金電極檢測溶液的 R_{ct} 值會隨濃度變小而上升，但當超過 10^{-6} M $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ，其 R_{ct} 值變化趨緩，推測已達其量測極限。而11-MUA 和3-MPA 電極則約到 $[\text{Cu}^{2+}]$ 為 10^{-8} M 時，其 R_{ct} 值變化才趨緩。各電極之檢測極限見下表3。

(2) 修飾硫醇分子改質電極：

基於硫醇基團 (-SH) 對於金電極表面能產生穩定鍵結，因此在金電極表面修飾不

同種類的硫醇分子(結構如下表);在11-MUA 及3-MPA 之-OH 羥基再接上組胺酸分子, 形成可抓取 Cu^{2+} 的鉗合劑。Fig.18為三種硫醇改質電極檢測比較, 2-TBA 效果明顯較差, 另兩者效果差不多, 其中11-MUA 之檢量曲線斜率較大, 顯示其靈敏度較佳。

硫醇分子	2-巯代巴比妥酸 (2-TBA)	11-巯基十一烷酸 (11-MUA)	3-巯基丙酸 (3-MPA)
結構式		$\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{COOH}$	

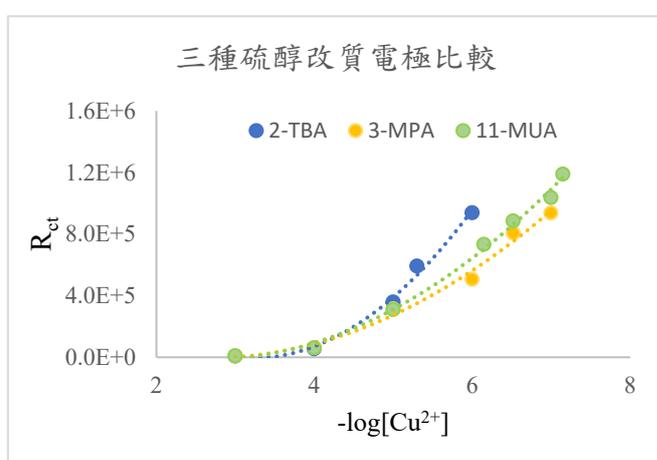


Fig.18 三種硫醇改質電極 R_{ct} 值比較

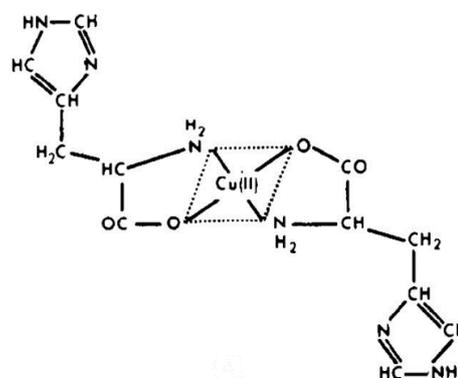


Fig.19 組胺酸與銅離子錯合結構

- (3) 在分析實驗結果時, 我們採用兩種檢量方法: 第一種是以濃度對電荷轉移電阻的平方根號($\sqrt{R_{ct}}$)作圖, 呈現線性關係; 第二種是以 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 對 R_{ct} 作圖, 為二次函數關係。
- A. 第一種方法在四種電極皆呈極佳線性關係, 且現行水質檢測法的量測檢量線對應關係皆為線性, 因此可作為未來實際應用水質檢測的迴歸運算式。
- B. 第二種方法的檢量線是二次函數, 橫軸為 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$, 運用數學估乘計算後使得實驗結果的數據點在檢量線上較易呈現, 尤其是稀薄溶液中亦可明顯識別。這種迴歸分析方法我們已重複數次皆具有極佳的再現性, 且可用於判斷偵測極限。

5. 不同表面改質電極對於離子之選擇性

- (1) 探討改質電極對於銅離子與 A 族離子之選擇性比較

為確認改質電極對於目標離子具有專一性、選擇性，因此我們使用水樣中常見離子：如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} ，依據前述同樣的檢測條件，進行離子選擇性的實驗確認。

Fig20~23 表示兩電極選擇性結果比較，分述如下。

- A. 以短鏈硫醇分子 3-MPA 及長鏈硫醇分子 11-MUA 改質電極進行 EIS 分析時，可知當銅離子濃度愈小，溶液電阻 R_{ct} 有逐漸變大的趨勢，且 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 值與溶液電阻 R_{ct} 具有二次函數檢量關係，如 Fig.20、Fig.22；而對於 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Na^{+} 的檢測則沒有規律性，顯示改質電極對於銅離子的選擇性較佳。
- B. 我們進一步探討這兩電極在 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 與 R_{ct} 之平方根號的線性檢量關係，如 Fig.21、Fig.23。可以看出 11-MUA 改質電極的斜率明顯較大於 3-MPA 改質電極斜率，顯示 11-MUA 改質電極對於檢測 Cu^{2+} 的靈敏度的確較佳。

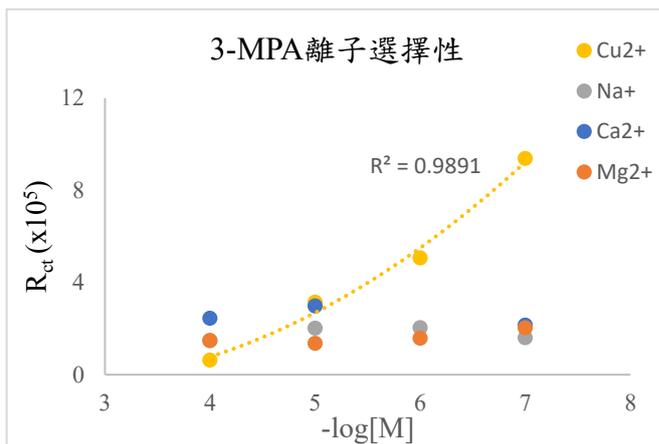


Fig.20 3-MPA 電極對不同離子的檢測

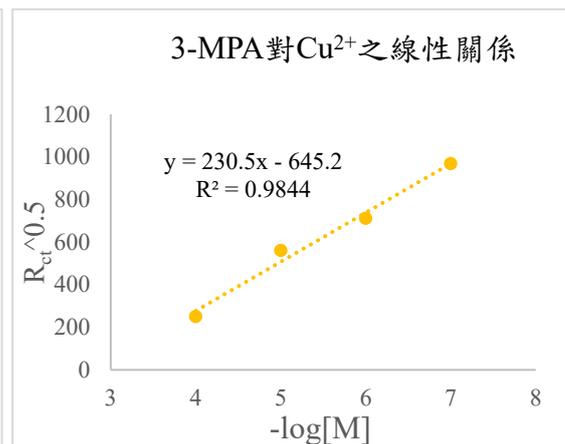


Fig.21 3-MPA 電極對 Cu^{2+} 的線性關係

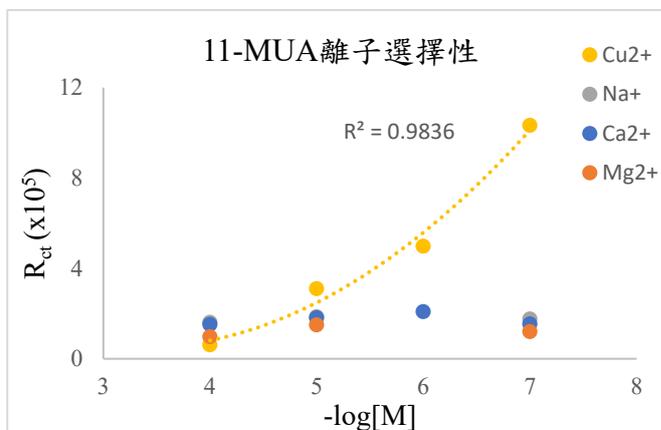


Fig.22 11-MUA 電極對不同離子的檢測

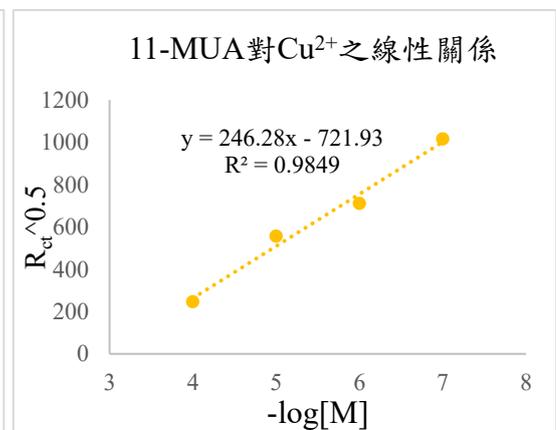


Fig.23 11-MUA 電極對 Cu^{2+} 的線性關係

綜合上述，不論是長鏈或短鏈硫醇分子之自組裝改質電極，對於檢測水樣中之銅離子

皆具有極佳的選擇性；且比較兩種鏈狀電極，又以長鏈硫醇分子11-MUA 之電極的靈敏度較佳。

(2) 探討改質電極在 B 族離子背景溶液中對銅離子之選擇性

環境水樣中有多種重金屬干擾離子，為測試組胺酸捕捉重金屬離子之效能，此實驗分為以 B 族離子為背景溶液改變 Cu^{2+} 濃度 (Fig.24)，視 Cu^{2+} 相較其餘干擾離子受捕捉的狀況。

我們發現 Cu^{2+} 在 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液中， $\sqrt{R_{ct}}$ 會隨著濃度越高而降低，且 $-\log[M]$ 與 $\sqrt{R_{ct}}$ 約呈線性關係。以下為分項討論：

A. Zn^{2+} 背景溶液：

在三種 B 族背景溶液中， Cu^{2+} 的檢量關係在 Zn^{2+} 中較差， R^2 僅 0.7987，同時檢量線的斜率也僅 16.7 為三者最低，顯示 Zn^{2+} 可能會干擾 Cu^{2+} 之量測，因此需藉由測量前處理(例如沉澱法)來移除可能之干擾離子。

B. Co^{2+} 背景溶液：

相較另外兩種離子， Cu^{2+} 在 Co^{2+} 中的檢量線斜率最大達 33.5，約為其餘兩者的兩倍，顯示 Cu^{2+} 在 Co^{2+} 背景溶液中較不易受干擾且靈敏度較佳。

C. Fe^{3+} 背景溶液：

在 Fe^{3+} 背景溶液中， Cu^{2+} 之檢量關係 R^2 值最高為 0.9253，顯示 Cu^{2+} 在 Fe^{3+} 干擾離子溶液中仍會有一定精準度。

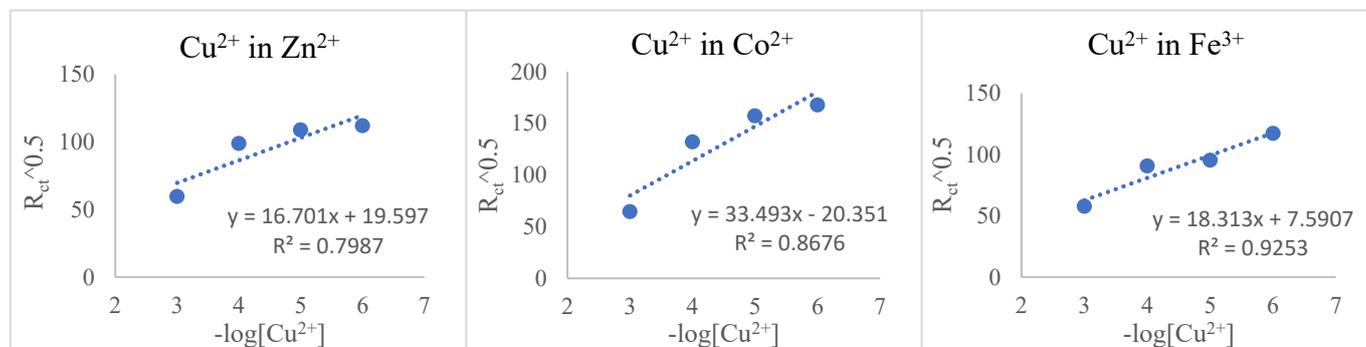


Fig.24 Cu^{2+} 在三種 B 族離子中之 R_{ct} 值

(3) 探討改質電極對於銅離子與 B 族離子之選擇性比較

A. 改變 Zn^{2+} 濃度：

量測 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} M Zn^{2+} 混合溶液時，發現在 10^{-5} 至 10^{-6} M 之 R_{ct} 值幾乎無變化，因此增加了 7×10^{-6} 、 3×10^{-6} M 兩個數據點確認此濃度區間響應之 R_{ct} 值是否確實相同；雖 7×10^{-6} M 數據數值偏高，而 3×10^{-6} M 數值偏低，但整體而言在此區間的斜率是趨緩且量測較不精準，顯示 Zn^{2+} 在此電極中 10^{-5} 至 10^{-6} M 較無法精確量測之。

B. 改變 Co^{2+} 濃度：

在 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} M Co^{2+} 數據點中， 10^{-4} 至 10^{-5} M 斜率突然趨緩；在此區間增加 7×10^{-5} 、 3×10^{-5} M 兩數據點，發現斜率確實趨近水平。顯示在此電極下， Co^{2+} 濃度若在 10^{-4} 至 10^{-5} M 之間將難以量測其濃度變化，因此可忽略此離子之影響。

C. 改變 Fe^{3+} 濃度：

在 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} M Fe^{2+} 數據點中， 10^{-5} 至 10^{-6} M 檢量線斜率趨緩，因此增加 7×10^{-6} 、 3×10^{-6} M 兩個數據點，發現 10^{-5} 和 10^{-6} M 之 R_{ct} 值亦不隨濃度而有顯著變化，顯示 11-MUA 電極在此區間無法偵測到 Fe^{3+} 濃度變化，因此可忽略其影響。

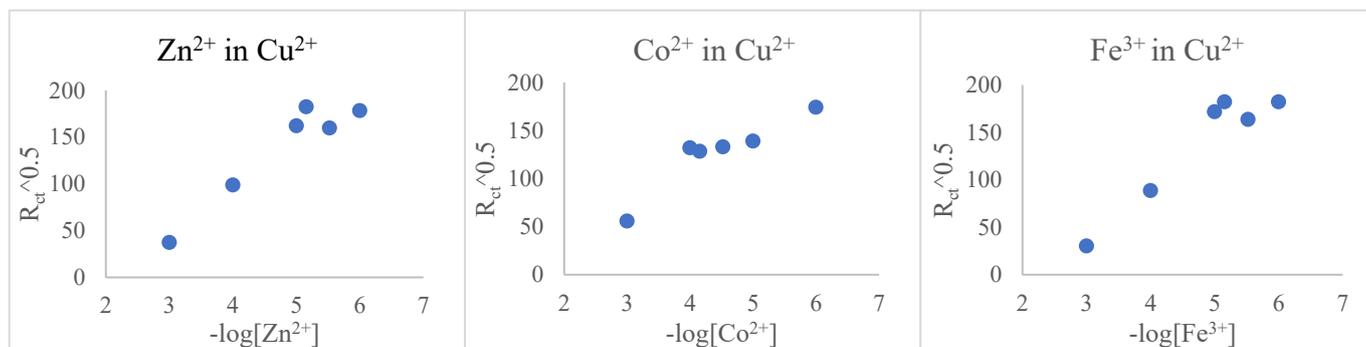


Fig.25 三種 B 族離子在 Cu^{2+} 背景溶液中之 R_{ct} 值

綜合上述， Co^{2+} 和 Fe^{3+} 較不易受組胺酸捕捉而影響 Cu^{2+} 量測，其中 Co^{2+} 在 10^{-4} 至 10^{-5} M 之間、 Fe^{3+} 在 10^{-5} 至 10^{-6} M 之間響應之 R_{ct} 值幾乎相同，所以實際量測時可將外加水樣調整對應濃度即可避免干擾離子影響。而因為 Cu^{2+} 在 Zn^{2+} 干擾離子中量測結果較差，為了降低其可能對結果判讀的影響，未來實際量測環境水質是會先進行水樣前處理，以沉澱分析法先去除 Zn^{2+} 再進行 EIS 量測。

(4) 在環境水樣中對銅離子濃度之檢測

由於環境水質檢測時，量測結果可能受水中雜質影響，故我們以校園水塘之水源作為背景溶液，以環境水樣外加不同濃度銅離子、並確認濃度與 R_{ct} 是否仍具檢量關係，以確保此檢測法確實不受環境水樣中可能的干擾離子影響，適用於環境水質之重金屬濃度定量檢測。

由 Fig.26，我們可得知以環境水樣作為背景溶液、外加不同濃度銅離子進行電阻抗分析時，我們仍可發現 $\sqrt{R_{ct}}$ 會隨著銅離子濃度升高而降低，且 $-\log[Cu^{2+}]$ 與 $\sqrt{R_{ct}}$ 呈線性關係；故我們推測，此檢測法應用於環境水樣之水質檢測確實可行。

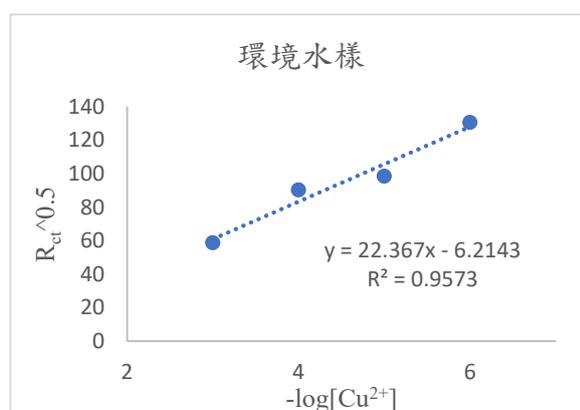


Fig.26 銅離子在環境水樣中之 R_{ct} 值

(5) 仿電容裝置的表面改質電極

修飾在金電極上的硫醇與組胺酸結合後，利用組胺酸分子吸附 Cu^{2+} 與其形成鍵結，此時我們將吸附 Cu^{2+} 之層面假想成一帶電荷的電極板，此層面與原本的 Au 電極之間僅具有低導電度的有機長碳鏈結構，可將此段空間視為電容，如 Fig.27 示意圖。從本實驗結果得知，當溶液中銅離子濃度 $[Cu^{2+}]$ 愈大，則 R_{ct} 值愈小，與此電容原理、概念相呼應，顯示我們的改質電極確實如同電容裝置。倘若溶液中的離子無法與改質電極形成如同電容的形式時，此時僅 Z_{Re} 與會受溶液濃度影響，則溶液的 R_{ct} 與離子濃度的關係會較為不顯著，如檢測 Na^+ 、 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} 離子之結果。

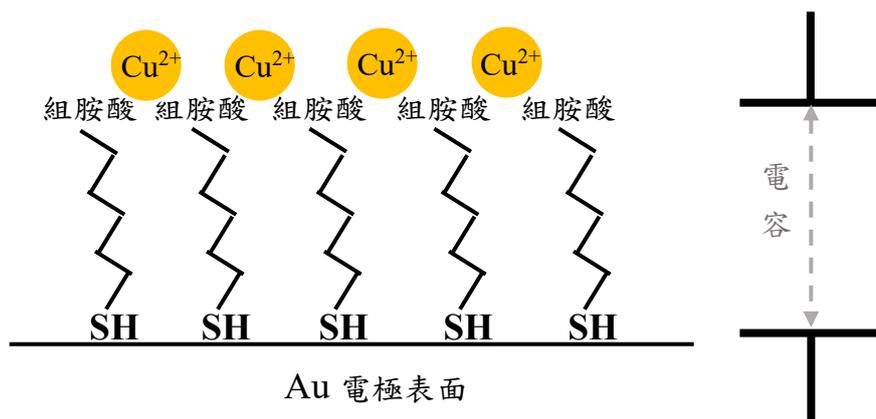


Fig.27 本實驗電極表面電容示意圖

(四) 結論與應用

本實驗採用電化學阻抗方法，溶液溫度越高，溶液的 R_{ct} 越小；當離子濃度愈低，測得之電荷轉移電阻值 (R_{ct}) 越大，且溶液離子濃度 $-\log$ 值與電荷轉移電阻的平方根號 ($\sqrt{R_{ct}}$) 呈線性正相關；同時將濃度的 $-\log$ 值與溶液 R_{ct} 值之迴歸方程式採用二次函數關係，其檢量關係佳、再現性高。在電極上改質自組裝之硫醇單分子層，發現溶液濃度與 R_{ct} 值仍具檢量關係；另發現鏈狀硫醇改質電極 (3-MPA、11-MUA) 搭配組胺酸修飾之電極對銅離子具有極佳選擇性，其中以11-MUA 改質電極的量測極限最佳，可達0.0019 mg/L (現行標準為1.5 ppm)，且檢測靈敏度亦較高。以11-MUA 改質電極以環境水樣外加法量測銅離子濃度則發現，離子濃度與 R_{ct} 值仍具檢量關係，顯示此電極適用於環境水樣檢測。綜合本實驗探究得知，使用電阻抗分析搭配電極改質，可提升檢測離子的選擇性與偵測極限，使此檢測模組適用於環境水樣重金屬濃度定量；如本研究確知：以長鏈硫醇分子11-MUA 改質電極最為適合用於水樣中微量銅離子的檢測。

本實驗已運用此檢測模組完成環境水樣的濃度檢量關係，並且以表面改質方式，使電極具有離子選擇性，建立起一套完整可行的檢測流程與應用方法。本研究以3-MPA、11-MUA 連結組胺酸作為捕捉、檢測銅離子的單分子層修飾材料，後續將尋找其他適合分子來進行電極修飾，推廣電阻抗值檢測法至不同種類之重金屬離子。此外，將電極進行不同官能基分子之改質，並融入本實驗所推導的雙電層與仿電容之理論，未來亦可應用於電容器的開發與製作。

(五) 參考文獻

- [1] Biesheuvel M, and Dykstra J (2018). The difference between Faradaic and Nonfaradaic processes in Electrochemistry.
- [2] Edward P, and Craig E (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods*, 2013(5), 1098–1115.
- [3] Brosel-Oliu S, Mergel O, Abramova N, van Rijn P, and Bratov A (2019). 3D impedimetric sensors as a tool for monitoring bacterial response to antibiotics, *Lab Chip*, 19, 1436–1447.
- [4] Brosel-Oliu S, Abramova N, Bratov A, Vigués N, Mas J, and Muñoz FX (2015). Sensitivity and response time of polyethyleneimine modified impedimetric transducer for bacteria detection, *Electroanalysis*, 27(3), 656–662.
- [5] Chen S, Brown L, Levendorf M, Cai W, Ju S-Y, Edgeworth J, Li X, Magnuson CW, Velamakanni A, Piner RD, Kang J, Park J, and Ruoff RS (2011). Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy, *ACS Nano*, 5(2), 1321 –1327.
- [6] Li M, Zhou H, Shi L, Li DW, and Long YT (2014). Ion-selective gold–thiol film on integrated screenprinted electrodes for analysis of Cu(II) ions, *Analyst*, 139, 643–648.

【評語】 160023

本作品製備自組裝單分子層修飾電極來檢測水中銅離子，是以電化學阻抗的方法檢測水中的銅離子，是有趣且實際的題材，結果還不錯。但開發檢測銅離子技術，較少新穎構思，較少物理蘊含。另外，數據分析和製圖方式及排版，皆有很大的改進空間。研究方法和呈現較偏向化學。沒有建立適當理論模型可配合實驗結果。此實驗以電化學方式修改電極及測量，需要考慮統計分析，所有的實驗數據都沒有看到統計誤差數值。