

# 中華民國第 61 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 環境學科

佳作

052608

製備自組裝單分子層修飾電極檢測水中銅離子  
之研究

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| 作者：<br>高二 韓昀穎<br>高二 李品萱 | 指導老師：<br>江慧玉 |
|-------------------------|--------------|

關鍵詞：水質檢測、阻抗、表面改質

## 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 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 檢測水樣中微量銅離子。我們將檢測出的阻抗頻譜圖形套入對應的等效電路模型中，可得到溶液與電極表面之電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ )，並藉此推估溶液離子的濃度。本實驗研究確知：當銅離子濃度 ( $[Cu^{2+}]$ ) 愈低，溶液的  $R_{ct}$  值越大， $-\log[Cu^{2+}]$  與  $R_{ct}$  呈二次函數且與  $\sqrt{R_{ct}}$  呈線性關係。溫度越高，溶液的電阻值越小，兩者呈線性關係。我們進一步採用平面 (2-TBA)、長鏈 (11-MUA) 及短鏈 (3-MPA) 三種硫醇分子進行電極表面改質，實驗結果顯示 11-MUA 與 3-MPA 硫醇分子皆對銅離子具有高度選擇性，其中 11-MUA 改質電極的量測極限可達 0.0019 mg/L，且靈敏度較佳。本實驗研究量測模組具有優異的離子辨識能力，可實際應用於環境水質中銅離子之檢測。

## 壹、研究動機

臺灣晶圓代工是全球矚目、舉足輕重的產業，且仍然持續蓬勃發展中。由於晶圓廠或電鍍廠中，電路基板、電線迴路及電鍍製程上皆須使用大量的含銅物質，導致工廠排出含過量銅離子之廢水；若人體長時間攝入過量銅離子可能導致肝、腎的損害甚至死亡。因此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)，對水中的重金屬離子進行反應與檢測。利用金電極針對含有不同濃度之銅離子 ( $Cu^{2+}$ ) 進行分析，同時以有機分子之官能基接上金電極表面進行改質，以提升電極檢測具有離子選擇性，且促進量測結果的再現性。為此，我們建立了標準流程的分析方法，希冀將此水質檢測方法廣泛應用於環境水樣，以檢測水體之純淨程度。

## 貳、 研究目的

- 一、 探討電阻抗檢測模式之阻抗值與溶液濃度/溫度之關係
- 二、 以電化學阻抗分析法探討背景溶液中銅離子濃度與溶液阻抗的檢量關係
- 三、 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的檢測
- 四、 建立檢測模組，進行環境水樣中銅離子的檢測

## 參、 研究設備及器材

### 一、器材及儀器

| 器材與儀器 |           |                |
|-------|-----------|----------------|
| 電子秤   | 試管<br>振盪機 | 電腦 (EC-Lab 軟體) |
| 吸量管   | 加熱板       | 電化學分析儀 (EIS)   |



▲ 電化學分析儀

### 二、藥品

| 藥品名 | 化學式      | 藥品名           | 化學式            |
|-----|----------|---------------|----------------|
| 氯化鉀 | KCl      | 羥基琥珀醯亞胺 (NHS) | $C_4H_5NO_3$   |
| 氯化銅 | $CuCl_2$ | 1-乙基-(3-二甲    | $C_8H_{17}N_3$ |

|              |   |                                    |   |
|--------------|---|------------------------------------|---|
|              |   | 基氨基丙基)1<br>碳醯<br>二亞<br>胺<br>(EDC)  |   |
| 氯化鈣          | CaCl <sub>2</sub>   | 十二<br>水合<br>磷酸<br>氫二<br>鈉<br>(PBS) | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> •12H <sub>2</sub> O          |
| 氯化鎂          | MgCl <sub>2</sub>   | 脂肪<br>酸甲<br>脂磺<br>酸鈉<br>(MES)      | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S              |
| 氯化鈉          | NaCl  | 11-巰<br>基十<br>一酸<br>(11-<br>MUA)   | HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH                       |
| 赤血鹽          | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                       | 3-巰<br>基丙<br>酸 (3-<br>MPA)         | HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH                        |
| 黃血鹽          | K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                       | 2-硫<br>代巴<br>比妥<br>酸 (2-<br>TBA)   | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S |
| 組胺酸          | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 磷酸<br>氫二<br>鈉                      | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                              |
| 去離子水<br>(DI) | Deionized<br>H <sub>2</sub> O                               | 磷酸<br>二氫<br>鈉                      | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                              |

## 肆、 研究過程或方法

### 一、 研究原理

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

阻抗為電路中電阻、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<sup>[1]</sup>。

下圖 Fig. 1 為阻抗圖形示意圖，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， $\omega$  為離子在電極材料中產生的擴散阻抗。

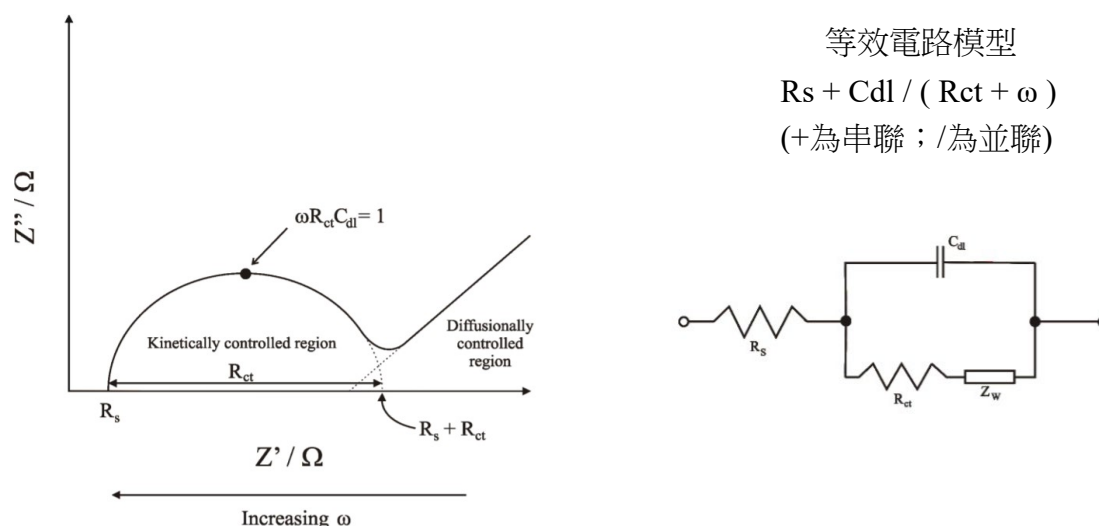


Fig.1 Nyquist 作圖與等效電路 (Randviir and Banks, 2013)

#### (二) 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：

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

當電容(C)增大時， $\theta$  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。

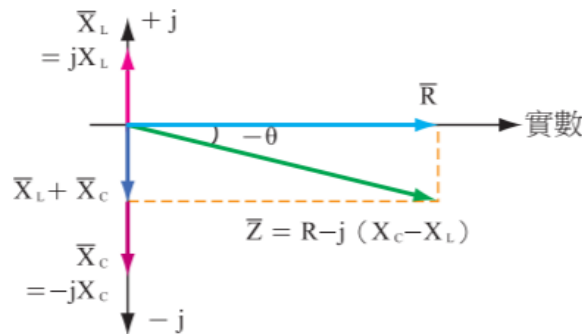
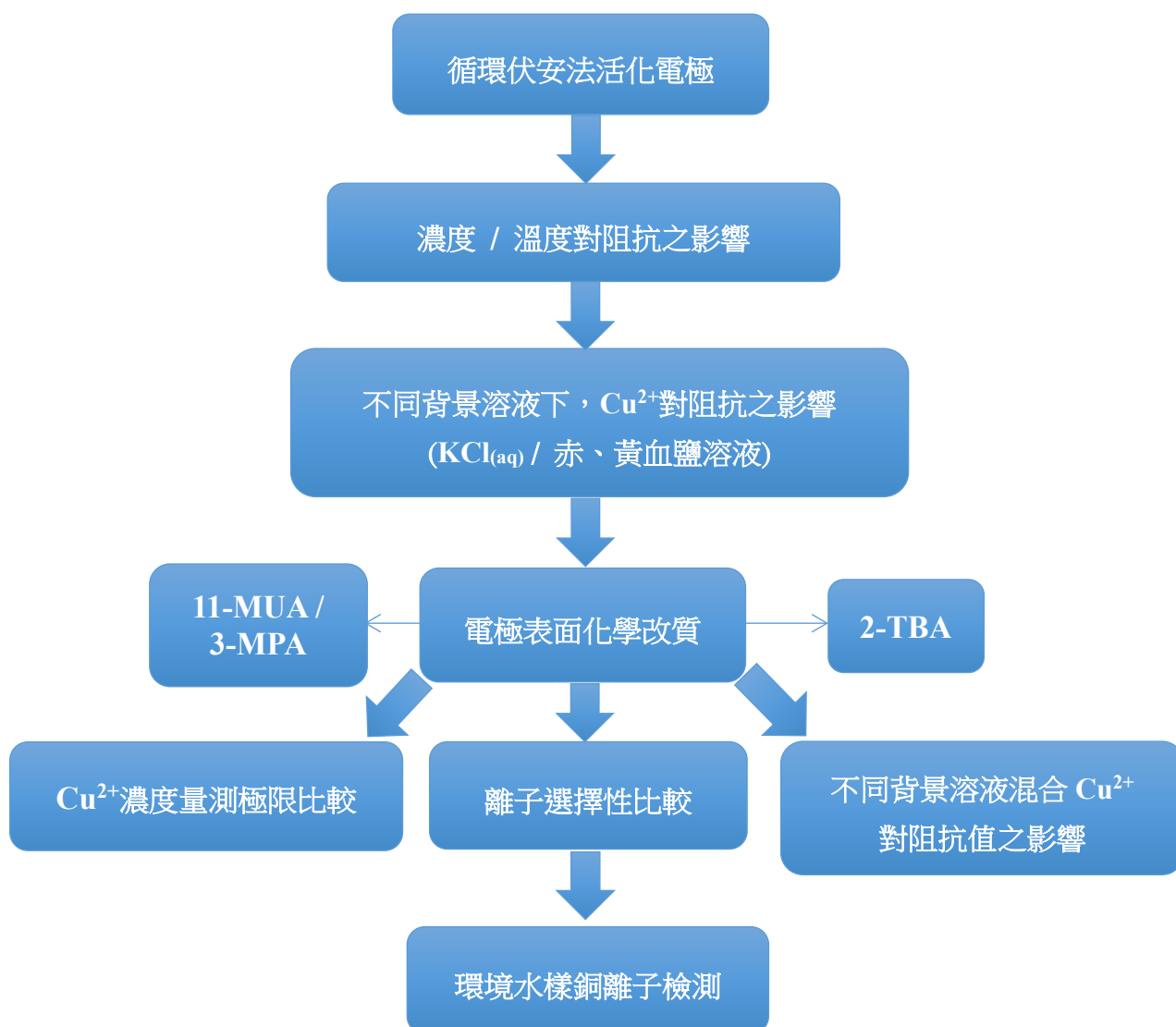


Fig.2 電阻、電容與電感對阻抗於複數平面之影響

## 二、研究設計



### 三、 研究步驟

#### (一) 循環伏安法清潔電極

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

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

2. 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。
3. 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。
4. 比較電極在有無循環伏安法處理之阻抗圖形的差異。

#### (二) $CuCl_{2(aq)}$ 的基本性質檢測

1. 測定銅離子 ( $Cu^{2+}$ ) 濃度與溶液阻抗圖形的關係
  - (1) 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。
  - (2) 依照溶液濃度大小分別進行 EIS 分析 (量測參數如表 1)，觀察阻抗圖形變化。

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           |

2. 測定不同溫度與溶液阻抗圖形的關係
  - (1) 配製  $1.0 \times 10^{-4}$  M KCl 水溶液。
  - (2) 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           |



### (三) 探討銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )在背景溶液中的阻抗差異

1. 以  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  的  $\text{KCl}$  水溶液為背景溶液

(1)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。

(2)將  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 和  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$   $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ 以體積比 1:1 混合，再以 EIS 量測其阻抗圖形。改變  $\text{CuCl}_2$  濃度為  $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$  及  $10^{-5} \text{ M}$  並重複步驟。

2. 以  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  赤、黃血鹽溶液為背景溶液

(1)以循環伏安法活化電極，以  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  的赤、黃血鹽混合液進行 EIS 量測。

(2)重複實驗(1)，僅將  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{KCl}_{(\text{aq})}$  改成  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  的赤、黃血鹽混合溶液。

### (四) 探討電極表面改質對銅離子檢測之影響

1. 利用金質商用電極進行表面改質，方法如下：

(1) 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。

(2) 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<sub>(alc)</sub>與 3-MPA<sub>(alc)</sub>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<sub>(MES)</sub>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<sub>(PBS)</sub>中 2 小時。將金電極取出，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 |

2. 配製  $\text{CuCl}_2$  樣本溶液：

- (1) 配製濃度為  $10^{-2} \text{ M}$  之  $\text{CuCl}_2$  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。
- (2) 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. 探討改質電極對銅離子之選擇性

- (1) 配製濃度為  $10^{-4} \text{ M}$  之  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  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。
- (2) 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。

## 伍、 研究結果

### 一、 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.3 及 Fig.4。

| 赤、黃血鹽<br>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   |

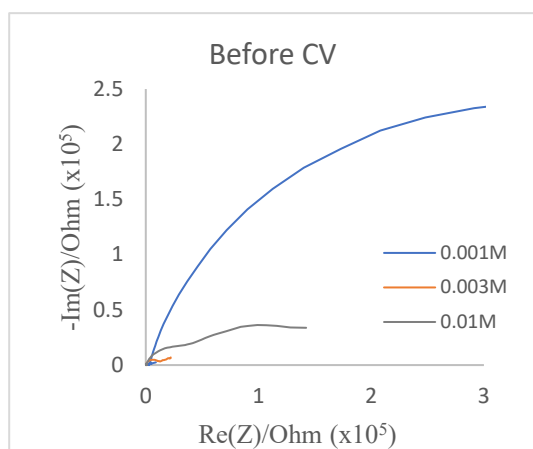


Fig.3 未使用 CV 掃描電極之阻抗圖形

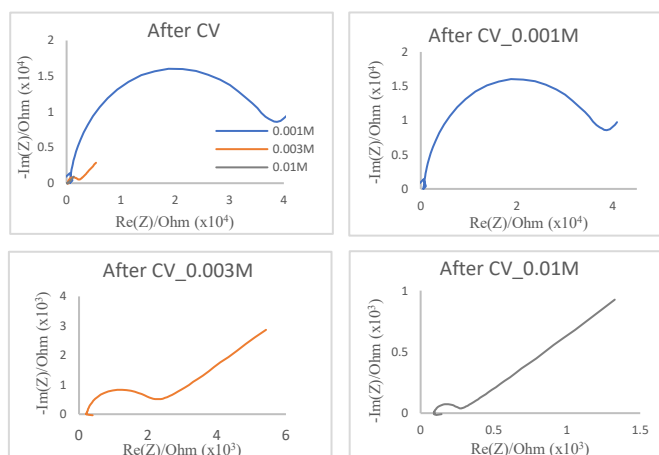


Fig.4 經 CV 掃描電極後之阻抗圖形

### 二、 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.5。

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

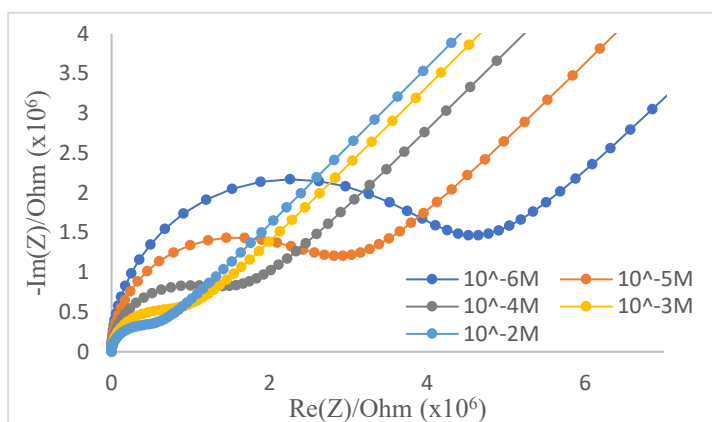


Fig.5 不同離子濃度之阻抗圖形

### 三、 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.6。

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

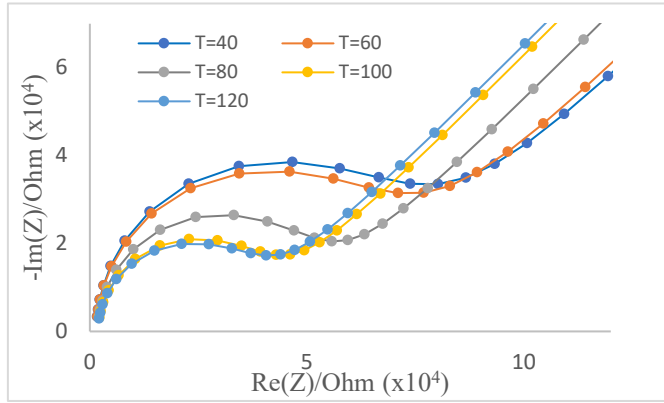


Fig.6 不同溫度下的阻抗圖形

### 四、 不同種類背景溶液中銅離子的阻抗變化

(一) 背景溶液為  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M KCl}_{(aq)}$ ：

1. 將銅離子濃度取負對數( $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ )來觀察，當 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 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.7 與 Fig.5 相同。
2. 從實驗結果可知溶液  $R_{ct}$  值的倒數隨著銅離子濃度增加而增加，其線性關係如 Fig.8。

|                                     | 實驗組  |       |       |        |        | 對照組       |
|-------------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|-----------|
| $-\log[\text{Cu}^{2+}]$             | 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    |

\*  $10^{-2} \text{ M}$  儀器無法量出數據

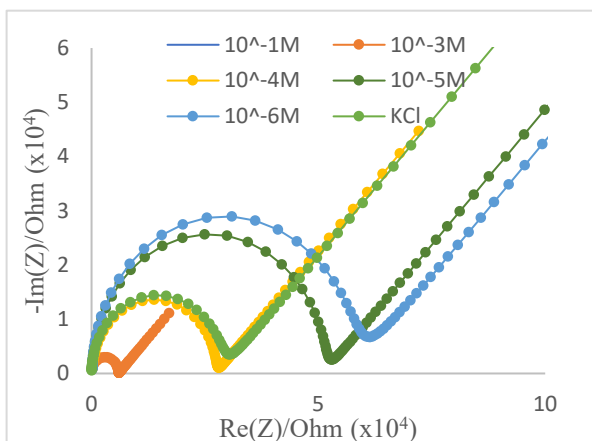


Fig.7 在 KCl 溶液中，不同濃度銅離子溶液的阻抗圖形

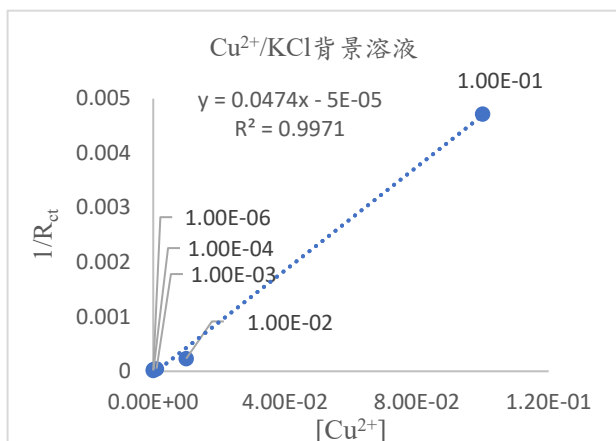


Fig.8 在 KCl 背景溶液下， $\text{Cu}^{2+}$  電阻倒數與濃度關係

(二) 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.9，電阻倒數與濃度之線性關係如 Fig.10。

|                                     | 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     |

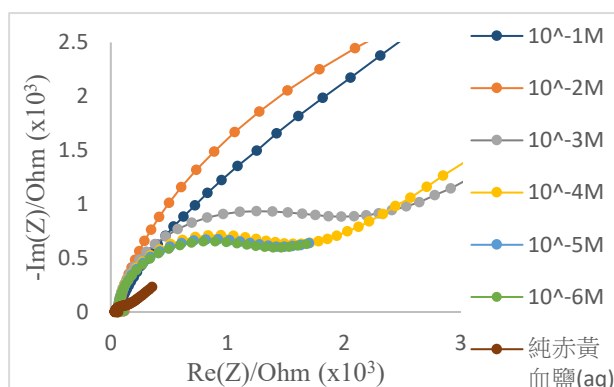


Fig.9 不同濃度銅離子在赤黃血鹽背景溶液之阻抗圖形

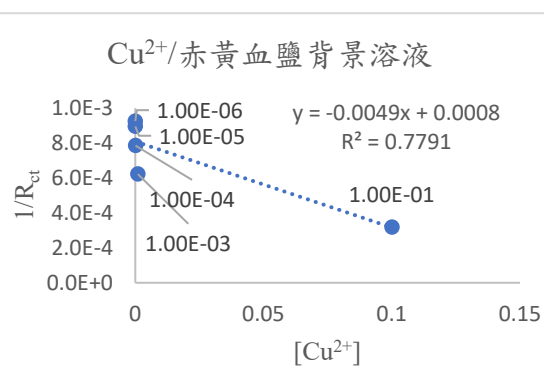


Fig.10 在赤黃血鹽背景溶液下  $\text{Cu}^{2+}$  電阻倒數與濃度關係

## 五、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：

(一) 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                              |
|                         |                                     |                         | <b>DI : 9.170</b>                   |

(二) 平面硫醇 (2-TBA) 改質電極

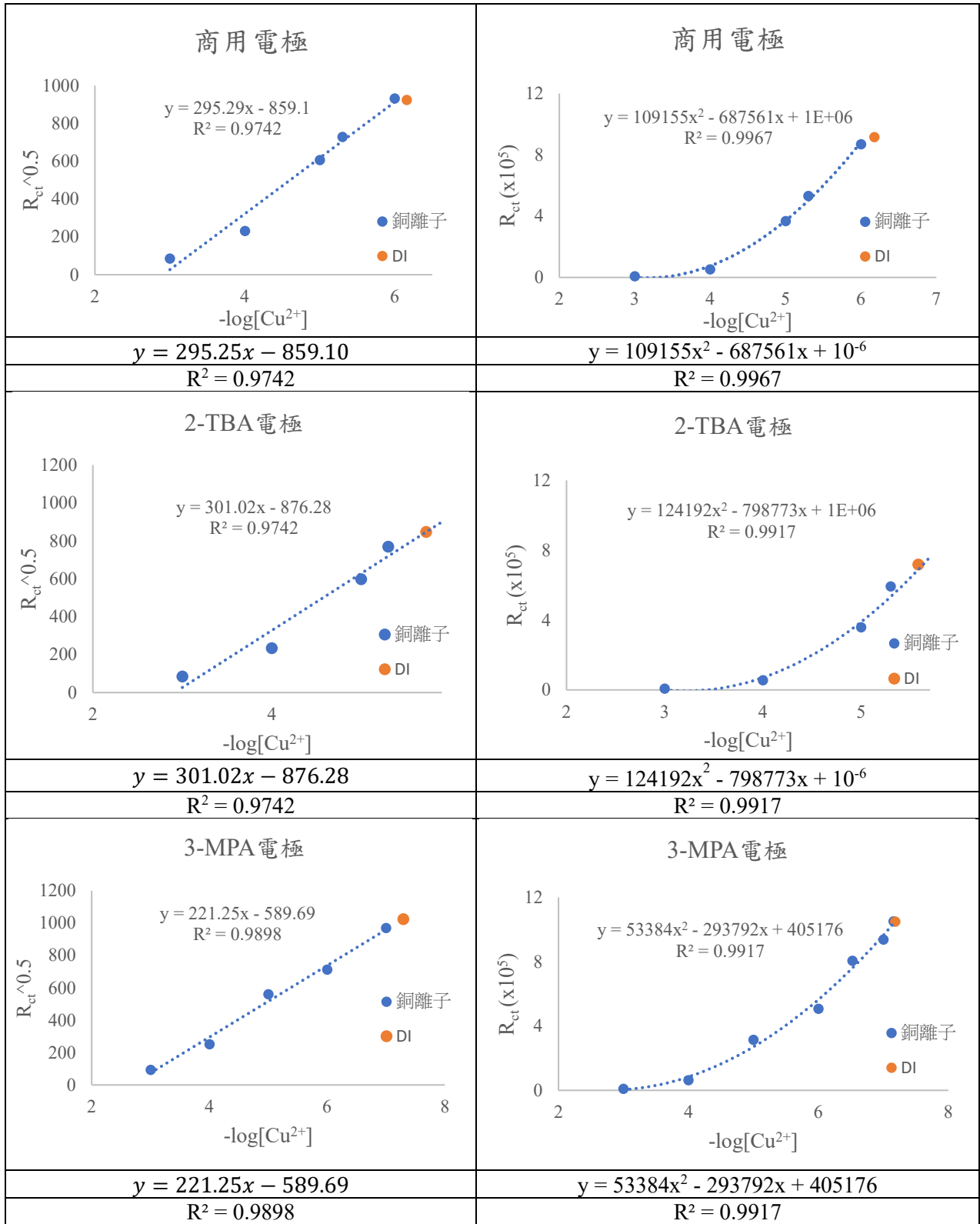
| $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 值 ( $\times 10^5 \Omega$ ) | $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 值 ( $\times 10^5 \Omega$ ) |
|-------------------------|--|-------------------------|--|
| 3.00                    | 0.074                                      | 7.00                    | 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                                      |
|                         |  |                         | <b>DI : 7.180</b>                          |

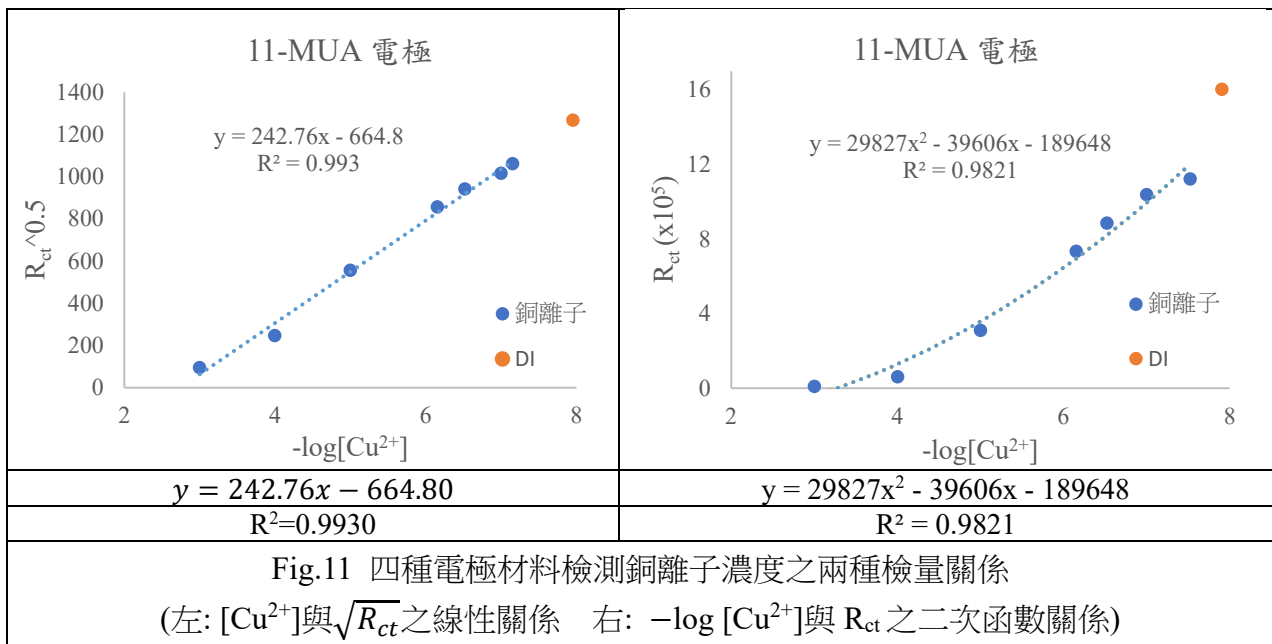
(三) 短鏈硫醇 (3-MPA) 分子改質電極

| $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 值 ( $\times 10^5 \Omega$ ) | $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 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                                      |
|                         |  |                         | <b>DI : 10.490</b>                         |

(四) 長鏈硫醇 (11-MUA) 分子改質電極

| $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 值 ( $\times 10^5 \Omega$ ) | $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ | $R_{\text{ct}}$ 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                                      |
|                         |  |                         | <b>DI : 16.030</b>                         |





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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $-\log[\text{Cu}^{2+}]$  值則與  $R_{ct}$  具有二次函數正相關的性質。

#### 六、不同表面改質法對離子種類的選擇性

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  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  與  $\text{Na}^+$  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。

(一) (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    |
|-------------------|------|------|------|-------|------|------|
| $\text{Cu}^{2+}$  | 0.61 | 3.10 | 4.97 | 10.32 | 7.67 | 5.61 |
| $\text{Ca}^{2+}$  | 1.51 | 1.80 | 2.08 | 1.53  | 2.29 | 2.62 |
| $\text{Mg}^{2+}$  | 0.97 | 1.49 | x    | 1.20  | 1.05 | 1.68 |
| $\text{Na}^+$     | 1.61 | 1.85 | x    | 1.75  | 2.04 | 1.34 |

(二) (3-MPA + histidine)  $R_{ct}$  值 ( $\times 10^5 \Omega$ )

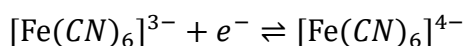
| 離子種類 \ $-\log[M]$ | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9    |
|-------------------|------|------|------|------|-------|------|
| $\text{Cu}^{2+}$  | 0.63 | 3.14 | 5.06 | 9.38 | 10.93 | 8.29 |
| $\text{Ca}^{2+}$  | 2.45 | 2.98 | x    | 2.15 | 3.70  | 2.97 |
| $\text{Mg}^{2+}$  | 1.48 | 1.36 | 1.58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



## 陸、討論

### 一、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<sup>[5]</sup>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 ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) 及亞鐵氰化鉀 ( $K_4[Fe(CN)_6]$ )，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.4)。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。

### 二、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。

(一) 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

( $-\log[Cu^{2+}]$ ) 與  $R_{ct}$  值作圖，兩者間呈二次函數正相關，如 Fig.12。

(二) 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.13。

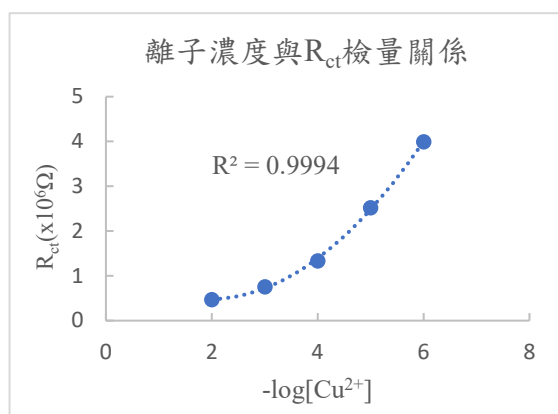


Fig.12 離子濃度與  $R_{ct}$  值的檢量關係

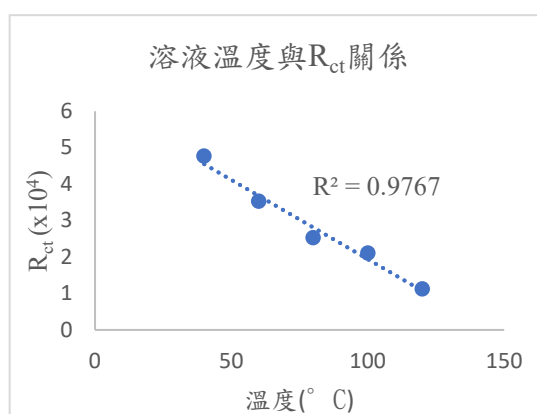


Fig.13 溫度與  $R_{ct}$  值的線性關係

### 三、 不同種類背景溶液中銅離子的電阻變化

(一) 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。

(1) 我們探討兩者間的關係，見 Fig.14：

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

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) 以背景溶液作為空白對照組，隨著  $Cu^{2+}$  離子濃度逐漸降低，其電阻的下降量 ( $\Delta R_{ct}$ ) 分別為 37621、33498、16323、8379  $\Omega$ ，如 Fig.15。從圖中可看出：銅離子  $[Cu^{2+}]$  越低，混合溶液的電阻差值越來越小，顯示溶液的  $R_{ct}$  值主要與  $Cu^{2+}$  含量有關；即實驗檢測到的電阻值主要是來自溶液的銅離子。

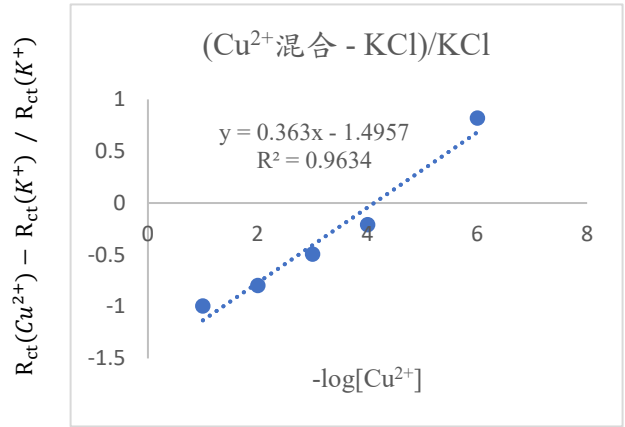


Fig.14 離子濃度與電阻值的檢量關係

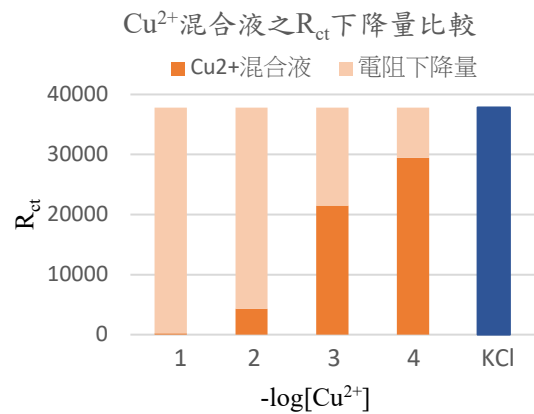
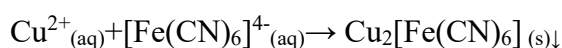


Fig.15 不同  $[Cu^{2+}]$  混合液之電阻下降

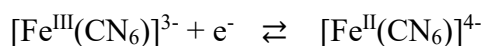
2. 在赤、黃血鹽背景溶液中，我們發現銅離子濃度愈高，測得溶液的電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ ) 越大，與之前的實驗結果完全不同，見 Fig.16。

(1) 在空白對照組中，赤黃血鹽的電阻值僅 76  $\Omega$ ，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)。我們認為溶液中發生下列反應：



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。

- (2) 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。



- (3) 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，對阻抗量測之干擾較大，因此實驗檢測溶液阻抗值的結果明顯混亂，且檢量線  $R^2$  值亦不佳。

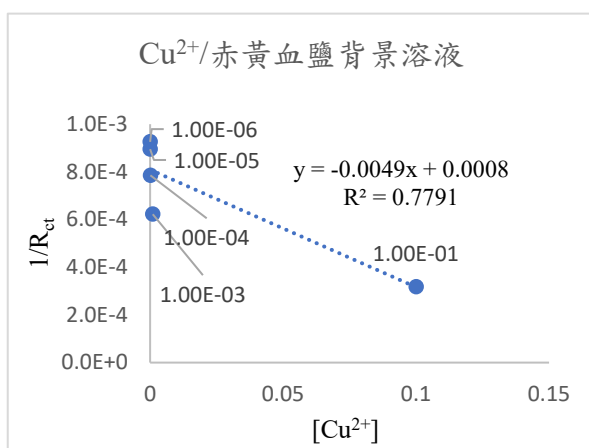


Fig.16 離子濃度與電阻值的檢量關係

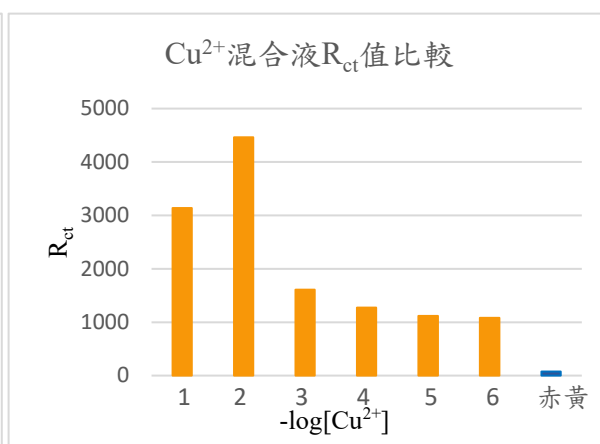


Fig.17 離子濃度與背景溶液電阻關係

#### 四、電極表面改質與溶液阻抗之關係

##### (一)不同電極表面對 $\text{Cu}^{2+}$ 濃度的檢測

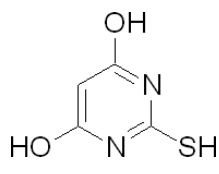
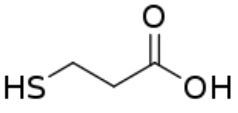
隨著  $\text{Cu}^{2+}$  濃度越低，四種不同種類電極檢測到的電阻值 ( $R_{ct}$ ) 皆越大。當溶液中的  $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-6} \text{ M}$ ，2-TBA 及商用金電極檢測溶液的  $R_{ct}$  值會隨濃度變小而上升，但當超過  $10^{-6} \text{ M}$   $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ，其  $R_{ct}$  值變化趨緩，推測已達其量測極限。而11-MUA 和3-MPA 電極則約到  $[\text{Cu}^{2+}]$  為  $10^{-8} \text{ M}$  時，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

表3 不同電極表面的量測極限

| 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<br>( $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) | 0.0640 mg/L<br>( $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) | 0.0045 mg/L<br>( $7 \times 10^{-8} \text{ M}$ ) | 0.0019 mg/L<br>( $3 \times 10^{-8} \text{ M}$ ) |

## (二) 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  $\text{Cu}^{2+}$  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<br>(2-TBA)   | 11-巯基十一烷酸<br>(11-MUA)                                | 3-巯基丙酸<br>(3-MPA)   |
|------|---|--|---|
| 結構式  |  | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{COOH}$ |  |

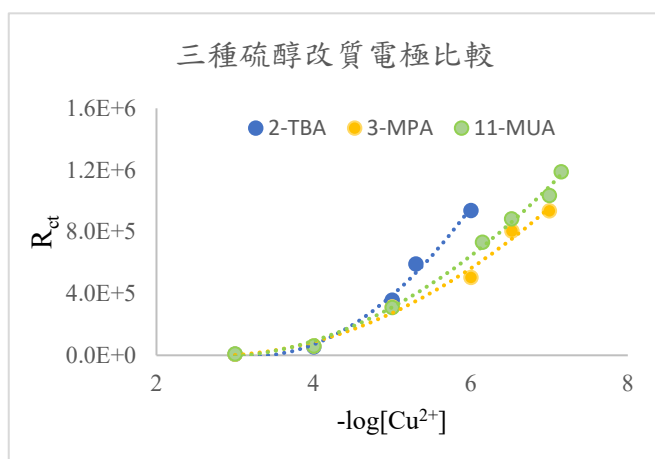


Fig.18 三種硫醇改質電極  $R_{ct}$  值比較

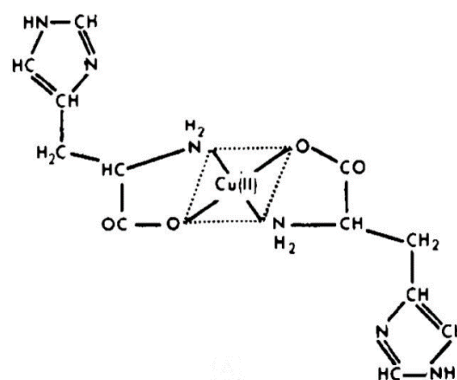


Fig.19 組胺酸與銅離子錯合結構

### 1. 平面結構硫醇分子(2-TBA)：

由表3，實驗得知電極的量測極限為：11-MUA > 3-MPA > 2-TBA = 商用電極。觀察硫醇分子結構，2-TBA 具苯環平面，其上的兩個-OH 基團可作為配位基捕捉銅離子；然而，因為此硫醇分子的平面構型，使得抓取  $\text{Cu}^{2+}$  須在一定的位向上，當  $\text{Cu}^{2+}$  濃度較低時，此結構的立體障礙使檢測效果受到限制，因此修飾上2-TBA 硫醇分子的電極，其量測極限並未明顯提升。

### 2. 鏈狀硫醇分子(3-MPA 與11-MUA)：

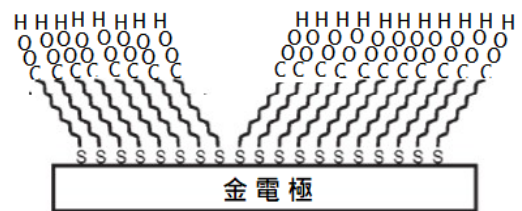
(1) 依據參考文獻<sup>[8]</sup>，以鏈狀的硫醇分子作為表面分子材料時，電極表面之硫醇覆蓋率較

高、缺陷較少，且對於受質的偵測靈敏度較高，因此我們改以鏈狀硫醇在金電極表面進行自組裝，形成單分子層後，再利用組胺酸分子可與  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位共價鍵成為穩定錯合物，如 Fig.19，因此設計在自組裝單分子層上再連接捕捉  $\text{Cu}^{2+}$  的組胺酸。

(2) 我們選擇兩種長度不等的鏈狀硫醇分子，較短鏈的3-MPA 及較長鏈的11-MUA。硫醇分子以巰基(-SH) 在金電極表面自組裝，再以分子結構上的羧基(-COOH) 與組胺酸的胺基 (-NH<sub>2</sub>)反應脫去 H<sub>2</sub>O 以產生鍵結，形成金電極表面修飾著硫醇分子-組胺酸分子之多觸手狀結構。

(3) 以短鏈結構 3-MPA 修飾電極進行 EIS 量測時，離子濃度的  $-\log$  值與阻抗  $R_{ct}$  值亦呈二次函數之正向關係；然而其量測極限略小於11-MUA，因此檢測  $\text{Cu}^{2+}$  的選擇性及穩定性以11-MUA 為佳。

(4) 觀察 Fig.18的關係圖，長鏈11-MUA 修飾電極的靈敏度較短鏈3-MPA 為高。實驗過程中，我們使用高濃度的長鏈硫醇溶液，且電極浸泡時間較長，使分子能較有序地自組



裝，且使電極表面覆蓋率高、缺陷較少，如此較能充分偵測到溶液中的銅離子，因此使得檢測效果較為平穩。此外，由於分子的長碳鏈結構，此區段為非導電度的低極性區段，這使得電荷傳遞電阻增大，因此檢測到的阻抗值較大。

(5) 依據現行放流水檢測標準，銅離子的檢出標準不得高於1.5 ppm，這兩個鏈狀硫醇分子的偵測極限皆比此標準提升了三個數量級，顯示此種修飾電極檢測銅離子確實是極佳的工具。

(三) 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。

1. 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。

2. 第二種方法的檢量線是二次函數，橫軸為 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ ，運用數學估測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。

## 五、不同表面改質電極對於離子之選擇性

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  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ ，依據前述同樣的檢測條件，進行離子選擇性的實驗確認。

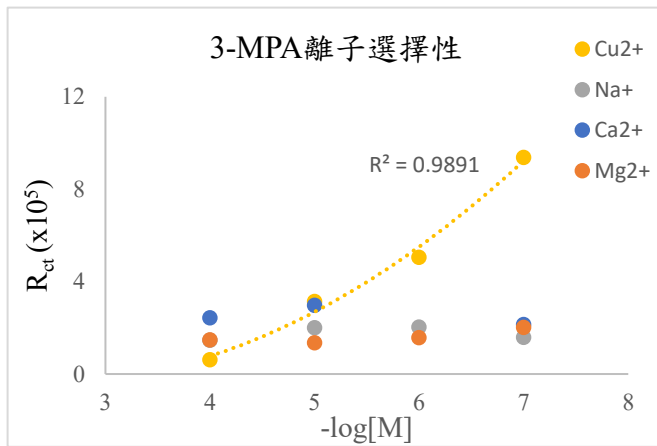


Fig.20 3-MPA 電極對不同離子的檢測

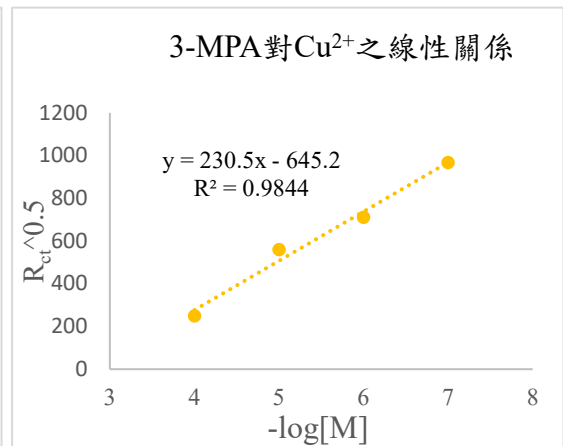


Fig.21 3-MPA 電極對  $\text{Cu}^{2+}$  的線性關係

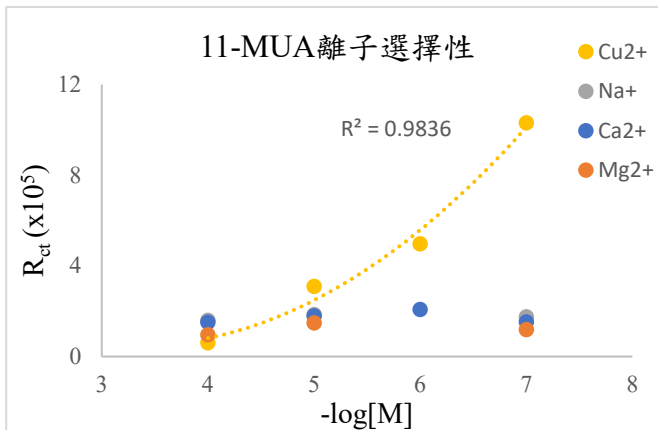


Fig.22 11-MUA 電極對不同離子的檢測

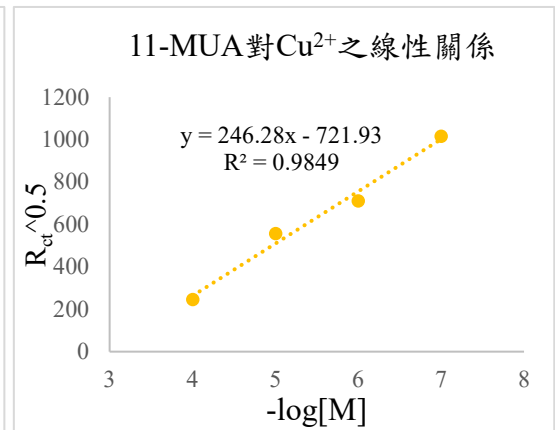


Fig.23 11-MUA 電極對  $\text{Cu}^{2+}$  的線性關係

- (一) 以短鏈硫醇分子 3-MPA 改質電極進行 EIS 分析時，可得出 $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 值與溶液電阻  $R_{ct}$  之二次函數檢量關係，如 Fig.20；而其他離子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{Na}^+$  則沒有規律性，顯示 3-MPA 改質電極對於銅離子的選擇性較佳。



(二) 觀察 Fig.22，以長鏈硫醇分子 11-MUA 改質電極進行 EIS 分析，可知當銅離子濃度愈小，溶液電阻  $R_{ct}$  有逐漸變大的趨勢。溶液中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  與  $Na^{+}$  之  $-\log[M]$  值與  $R_{ct}$  值幾乎沒有特殊的檢量關係，且其各項濃度之檢測值幾乎相同，顯示 11-MUA 改質電極對於  $Cu^{2+}$  具有較佳的選擇性且能進行定量。

(三) 我們進一步探討這兩電極在  $-\log[Cu^{2+}]$  與  $R_{ct}$  之平方根號的線性檢量關係，如 Fig.21 及 Fig.23。可以看出 11-MUA 的斜率明顯較大於 3-MPA 的值，顯示 11-MUA 改質電極對於檢測  $Cu^{2+}$  的靈敏度的確較佳。

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。

## 六、仿電容裝置的表面改質電極

修飾在 Au 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，如圖 Fig.23 示意。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，例如檢測  $Na^{+}$ 、 $Ca^{2+}$  與  $Mg^{2+}$  離子之結果即為所證。

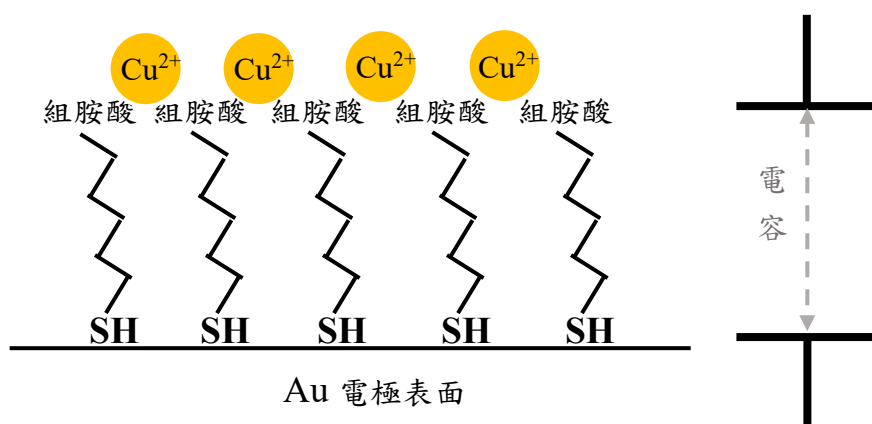


Fig.23 本實驗電極表面電容示意圖

## 柒、 結 論

本實驗採用電化學阻抗方法，當離子濃度愈低，測得之電荷轉移電阻值 ( $R_{ct}$ ) 越大；溫度越高，溶液的  $R_{ct}$  越小。在不同表面材質的電極研究中，實驗歸納得知：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。在電極上採用硫醇分子進行自組裝形成單分子層的修飾，平面硫醇改質的電極，在  $[Cu^{2+}]$  較高時 ( $>10^{-6}$  M)，其  $-\log[Cu^{2+}]$  與  $\sqrt{R_{ct}}$  會具有線性關係，稀薄時 ( $10^{-6} \sim 10^{-9}$  M) 則  $R_{ct}$  值無規律變化，顯示其量測之偵測極限約可為  $10^{-6}$  M。使用鏈狀硫醇分子 3-MPA、11-MUA 搭配組胺酸修飾之電極，兩者對於銅離子皆具有極佳的選擇性，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。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，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。

為了更精進本實驗模組在實際環境水樣的應用，我們會採集校園水塘之樣品，以外加方式添加已知濃度之銅離子，運用已建立之檢量線來了解電極的應用性。目前我們正積極規劃實驗中，以確認本檢測法可實際應用於環境水樣之銅離子。

本實驗已運用此檢測模組完成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。




## 捌、 參考文獻資料

- [1] Biesheuvel, P.M., and Dykstra, J.E. (2018). The difference between Faradaic and Nonfaradaic processes in Electrochemistry. *arXiv: Chemical Physics*.
- [2] Edward, P.R., and Craig, E.B. (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] 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.
- [5] Hamann, C. H., Hamnett, A., Viestich, W. (1998) . Electrochemistry . New York : Wiley-VCH.
- [6] Chomsin, S. W., Herenda, S., and Didik, R. S. (2018). The effect of NaCl concentration on the ionic NaCl solutions electrical impedance value using electrochemical impedance spectroscopy methods. *AIP Conference Proceedings 2021, 050003 (2018)*. doi:10.1063/1.5062753.
- [7] Perrin, D. D. (1959). Histidine-Copper (II) Complexes. *Nature volume 184, pages1868–1869 (1959)*.
- [8] Venkataramani, A., Rajan, G., and Guigen, Z. (2009). Role of SAM Chain Length in Enhancing the Sensitivity of Nanopillar Modified Electrodes for Glucose Detection. *Sensors (Basel), (2009)*. doi: 10.3390/s90301295.
- [9] Bibudhendra, S., and Yuk, W. (1967). The Structure of Copper(II) - Histidine Chelate. *Biological Chemistry, vol. 242, No. 23(1967), pages5572-5577*.
- [10] Deschamps, P., Kulkarnia, P. P., Gautam-Basakb, M., and Sarkara, B. (2004). The saga of copper (II)–L-histidine. *Coordination Chemistry Reviews. vol. 249, Issues 9–10, May 2005, Pages 895-909*.
- [11] Saeedeh, H. (2009). Interaction Energies of Histidine with Cations ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ). *Russ. J. Inorg. Chem. 56, 397–401 (2011)*. doi: 10.1134/S0036023611020082.

## 【評語】 052608

本作品利用電化學阻抗頻譜儀(EIS)檢測水樣中微量的銅離子，探討濃度、溫度、不同背景溶液、離子選擇性等之影響。利用檢測出的阻抗頻譜圖形套入對應的等效電路模型，得到溶液與電極表面之電荷轉移電阻(Rct)，藉此推估溶液離子的濃度。然而本研究對於干擾因子的分析，及研究限制沒有多做說明，因此實際上應用於水質檢測時，如何排除不確定性，降低干擾(包括： $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等)，仍需有研究規劃與分析。

## 作品簡報



# 製備自組裝單分子層修飾電極 檢測水中銅離子之研究

組別：高級中等學校組

科別：環境學科

# 前言

## ■ 研究動機

環境水樣檢測的重要性

台灣晶圓代工王國  
工廠廢水排放標準

現行檢測水樣的方法

導電度計  
溶氧電極法  
原子發射光譜法  
分光光度分析法

電化學分析

循環伏安法  
電阻抗分析

電極改質

檢測離子選擇性  
增加電極靈敏度  
建立檢測模組機制

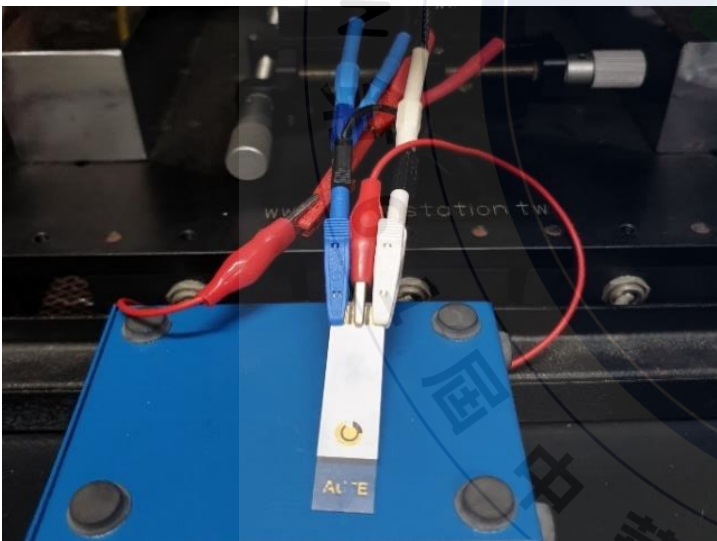
## ■ 研究目的

- 一、以電化學阻抗分析法探討溶液 $R_{ct}$ 值與銅離子濃度的檢量關係
- 二、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之影響
- 三、建立水樣中重金屬離子之檢測模組

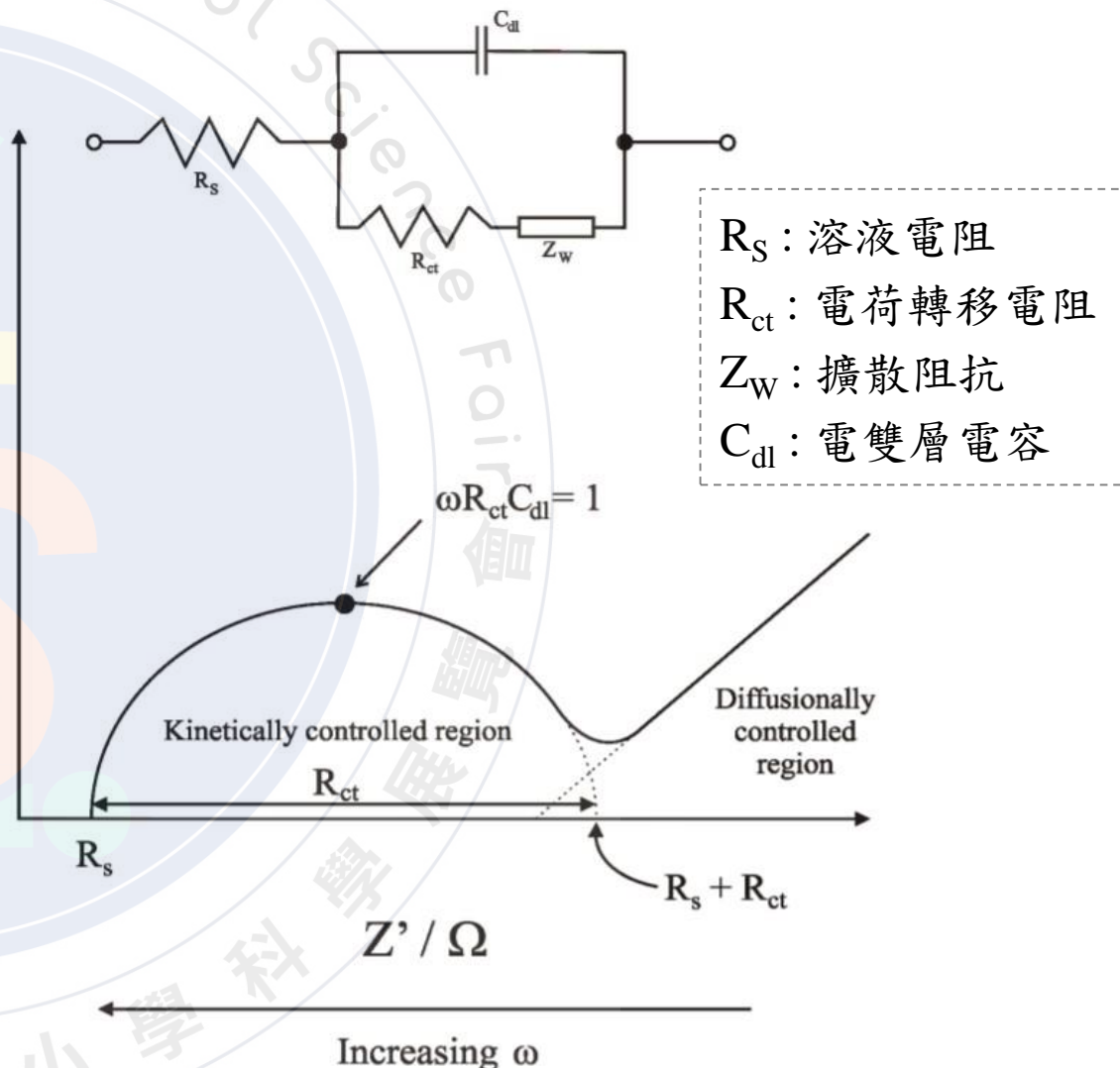
# 研究方法

## ■ 電化學阻抗分析法 EIS

- 通以交流電，由高頻掃描至低頻
- 將阻抗變化趨勢繪製為Nyquist plot
- 套入等效電路模型，推知電阻



▲ 實驗裝置圖



▲ Nyquist plot 與檢測模組所套用之等效電路模型

# 研究方法

## ■ 電荷轉移電阻 $R_{ct}$ 與離子濃度之關聯

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

- $Z_{Re} = R_s \propto [\text{溶液離子濃度}]^{-1}$

- $|Z_{Im}| = |Z_C - Z_L| \cong \frac{1}{j\omega C}$  ( $Z_L$  影響小可忽略)

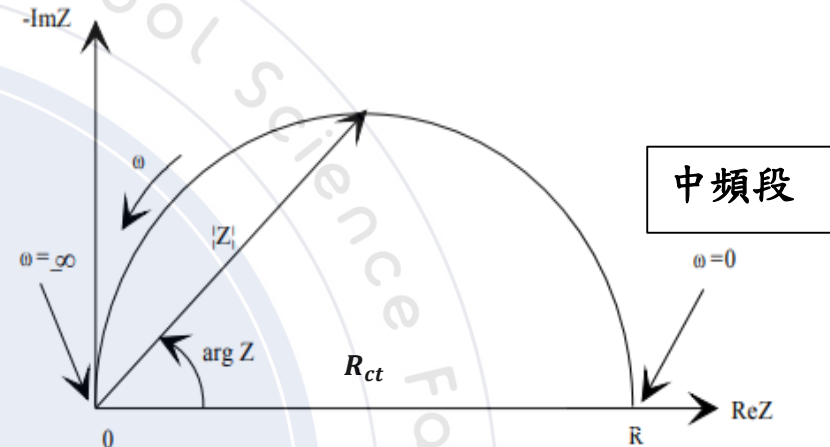
- 當離子濃度越高， $C$  越大， $Z_{Re}$ 、 $Z_{Im}$  變小，使 $|Z|$ 變小

- 電荷轉移電阻( $R_{ct}$ )會影響阻抗圖中頻範圍

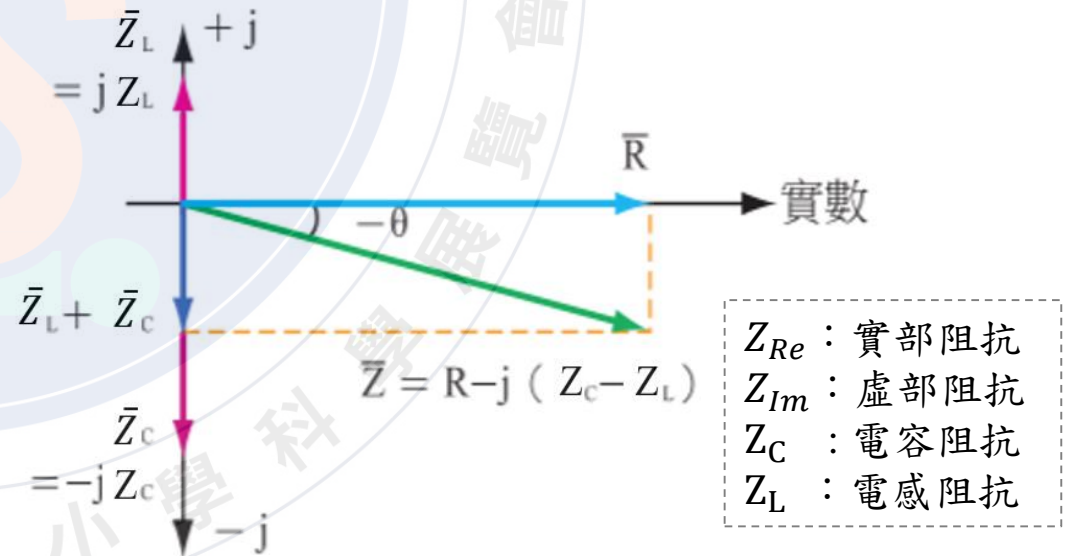
(圖形半圓右側端點) → 該區段 $|Z| \cong R_{ct}$

∴ 溶液離子濃度愈大， $R_{ct}$  (半圓直徑) 愈小

$Z$ : 阻抗 ;  $j$ :  $\sqrt{-1}$  ;  $\omega$ : 角頻率 ;  $C$ : 電容



▲ Nyquist plot 中  $|Z|$  與  $R_{ct}$  之關係



▲ 電阻、電容與電感對阻抗於複數平面之影響



# 研究方法

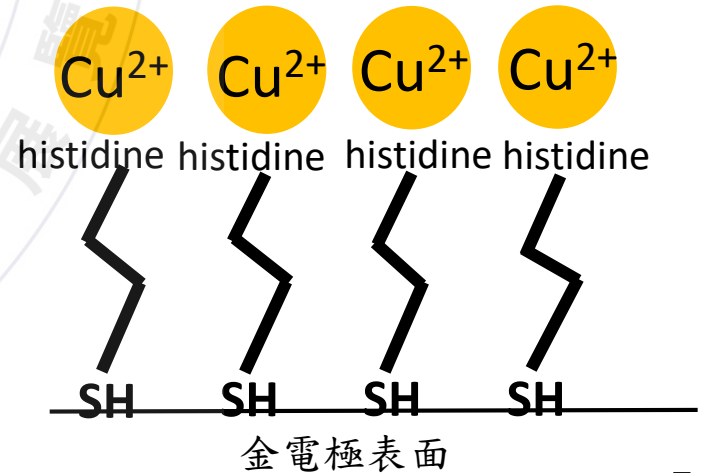
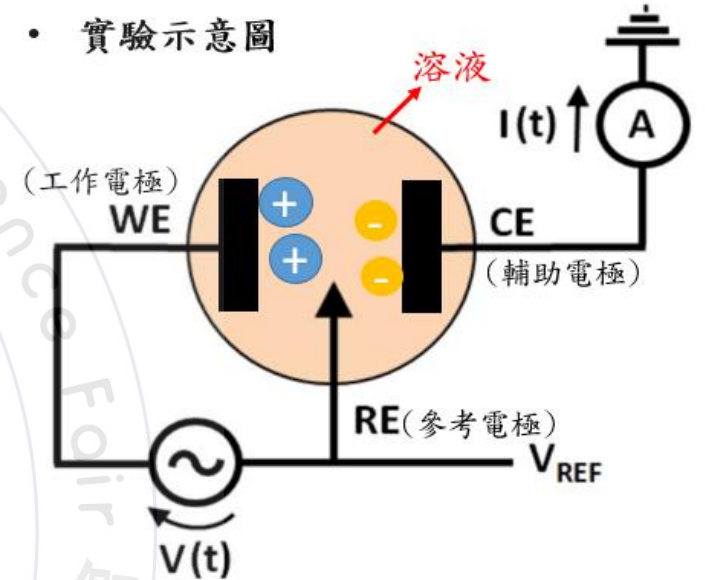
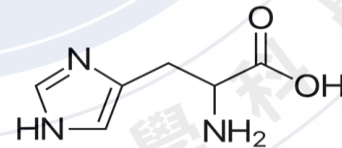
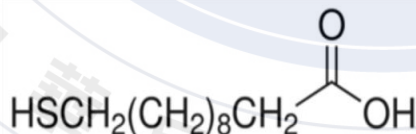
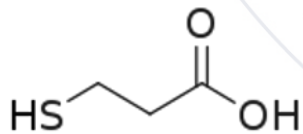
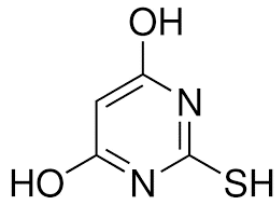
## ■ 研究步驟



## ■ 電極改質



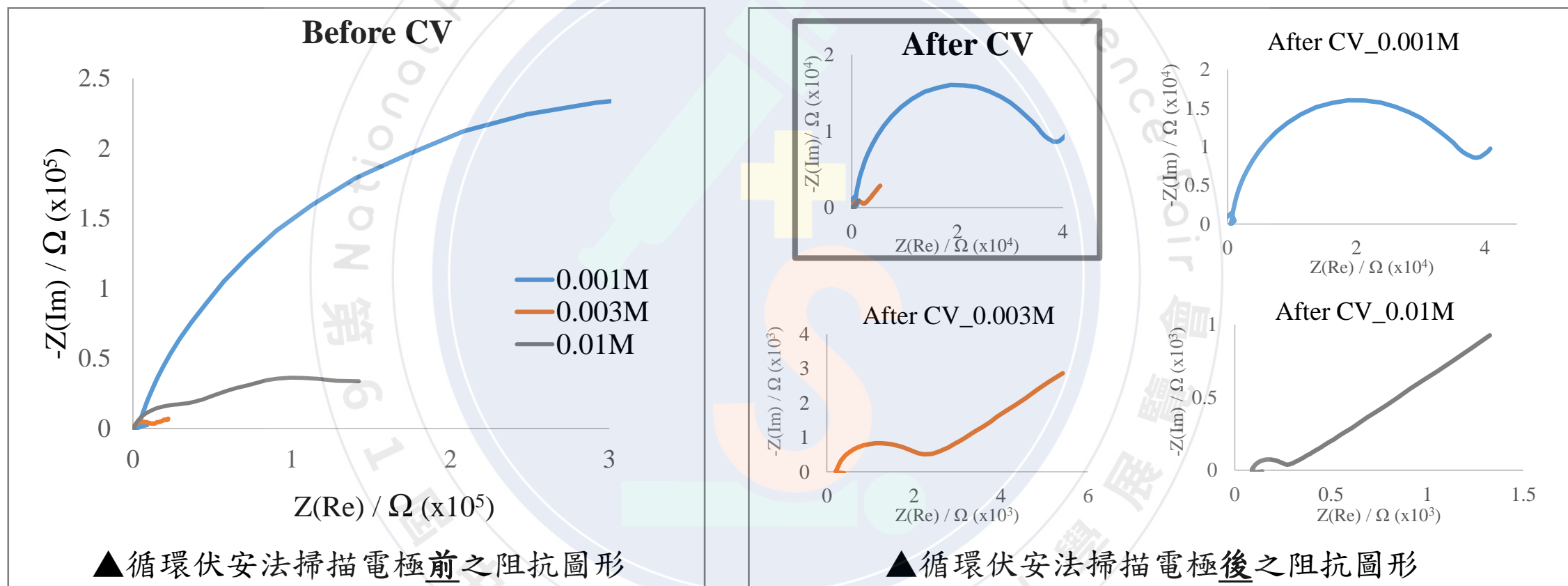
- 平面硫醇(2-TBA)
- 短鏈硫醇(3-MPA)
- 長鏈硫醇(11-MUA)
- 組胺酸(histidine)





# 研究結果

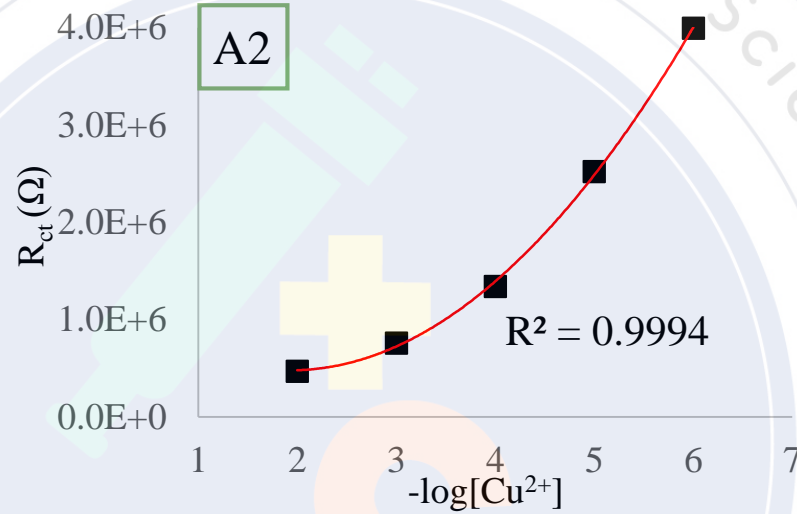
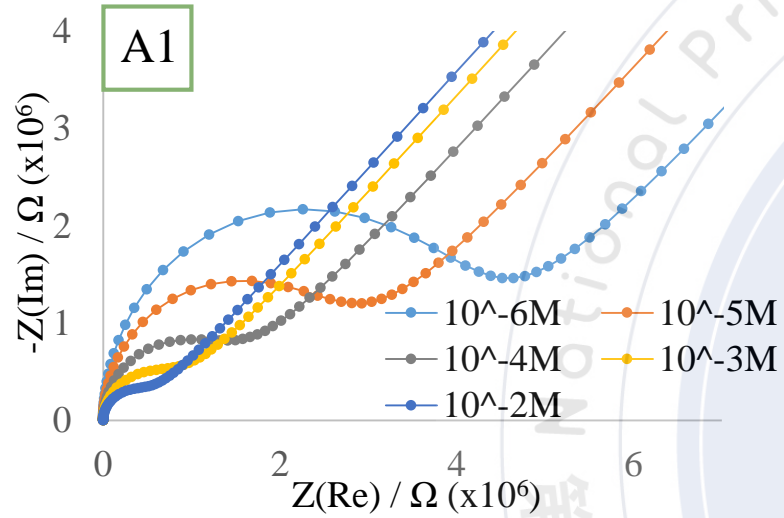
## ■ 偵測電極之前處理



- 掃描前: 半圓形狀不明顯、較不穩定、阻抗值大
- 掃描後: 清楚半圓、圖形較圓滑穩定、阻抗值較小

# 研究結果

## ■ 溶液性質對 $R_{ct}$ 值之影響



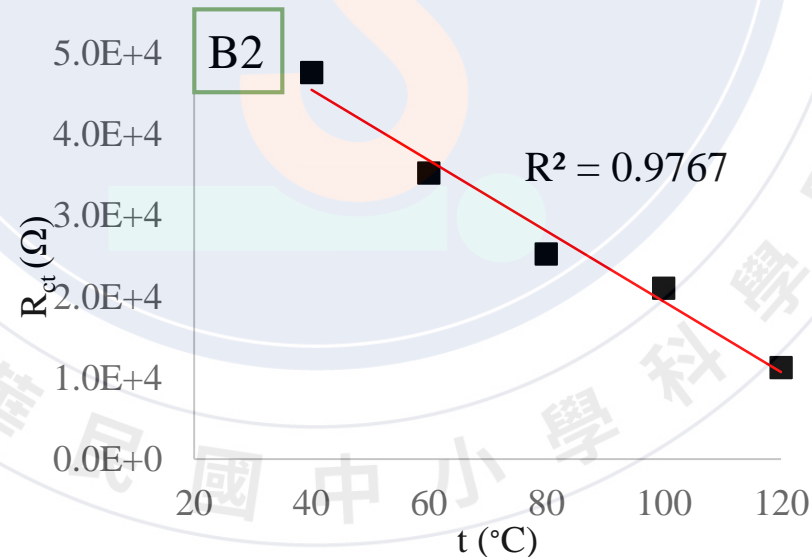
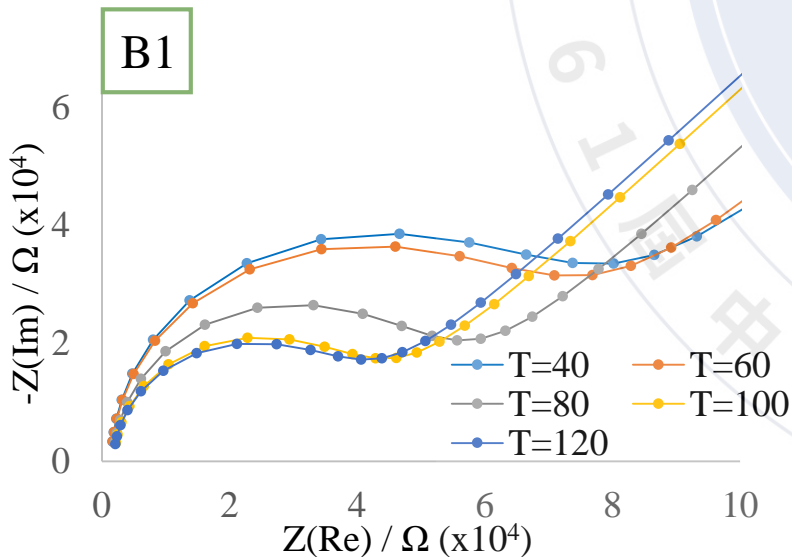
### 溶液濃度

A. 操縱變因—濃度

A1: 濃度越高, 半圓直徑越小

A2: 濃度越高,  $R_{ct}$ 值越低

$-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 和 $R_{ct}$ 呈二次函數



### 溶液溫度

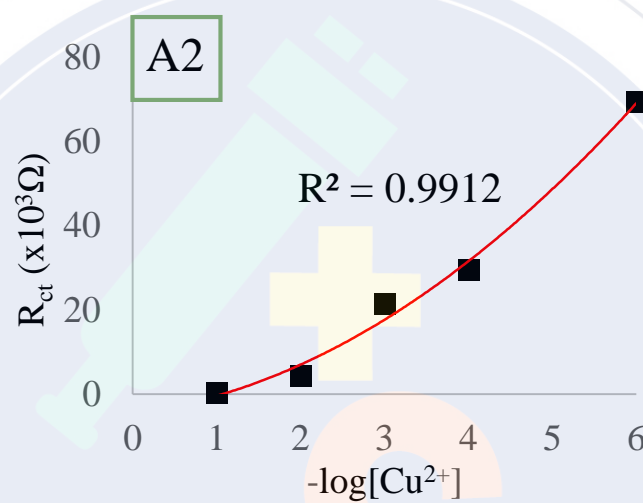
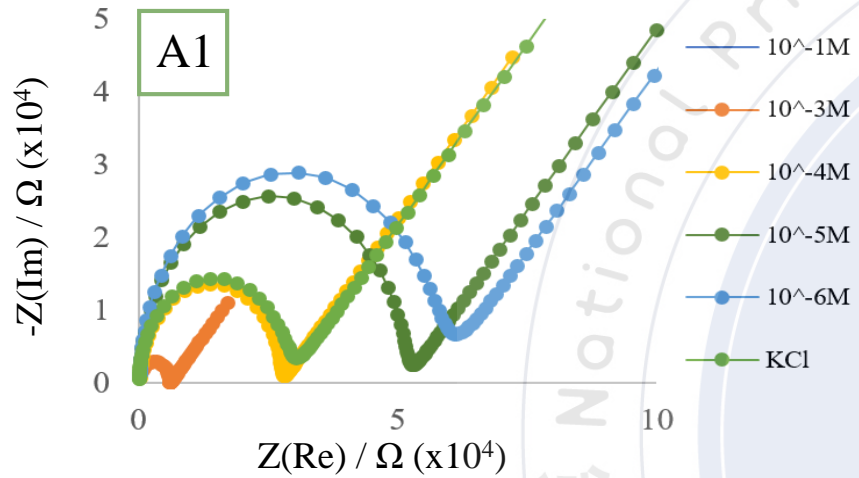
B. 操縱變因—溫度

B1: 溫度越高, 半圓直徑越小

B2: 溫度和 $R_{ct}$ 呈負向線性關係

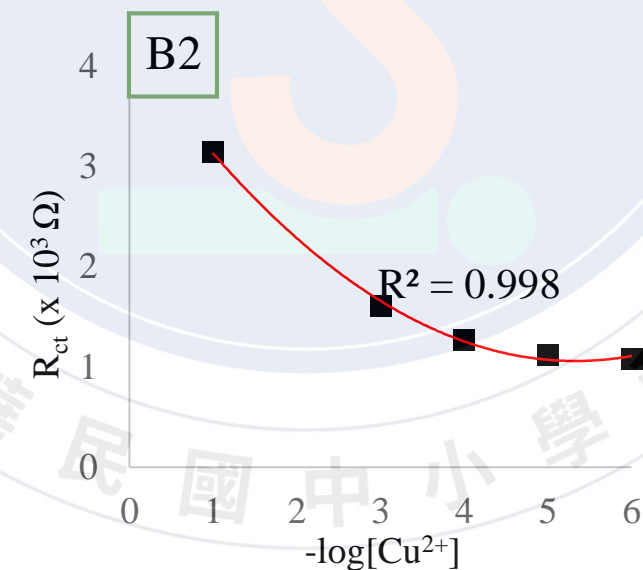
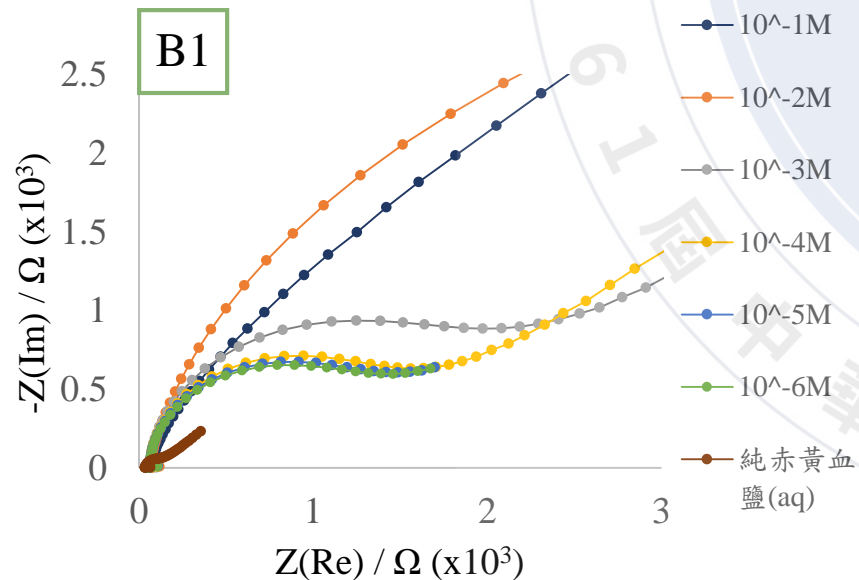
# 研究結果

## 不同背景溶液對檢測Cu<sup>2+</sup>之影響



### KCl背景溶液

A1 : Cu<sup>2+</sup>濃度越高，半圓直徑越小  
 A2 : Cu<sup>2+</sup>含量越多，整體R<sub>ct</sub>值越小，  
 呈二次函數關係  
 ⇒ 混合溶液R<sub>ct</sub>值受Cu<sup>2+</sup>影響

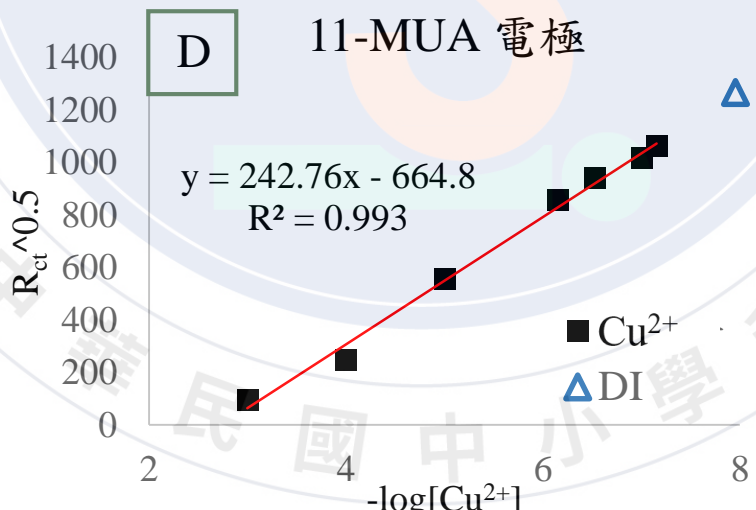
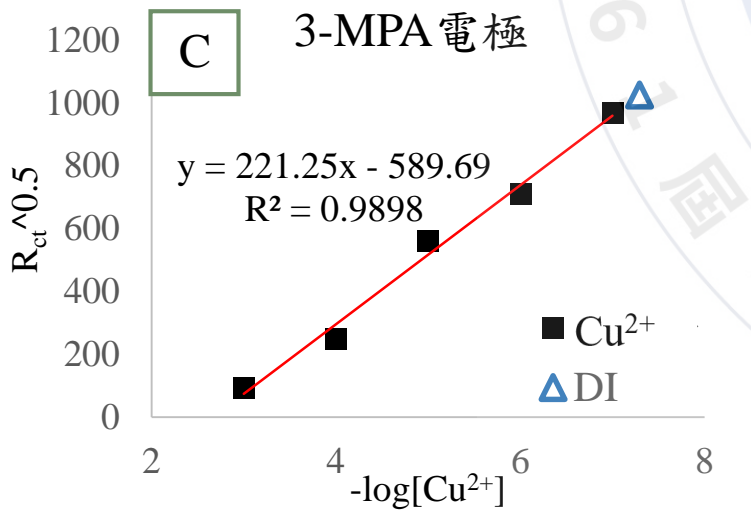
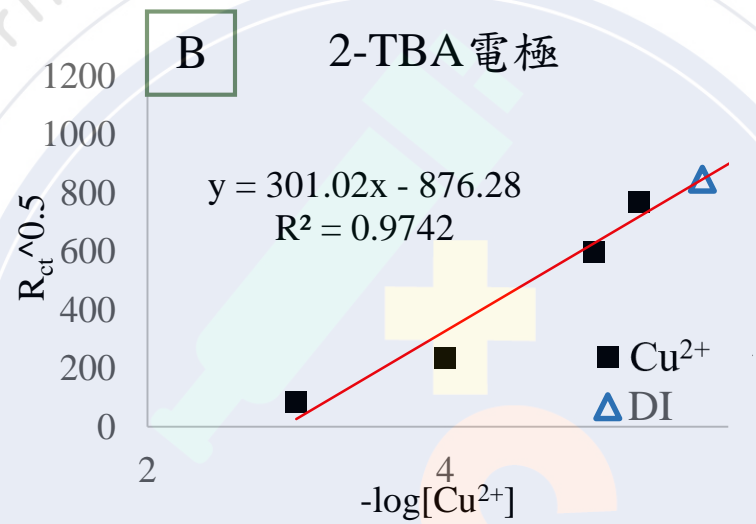
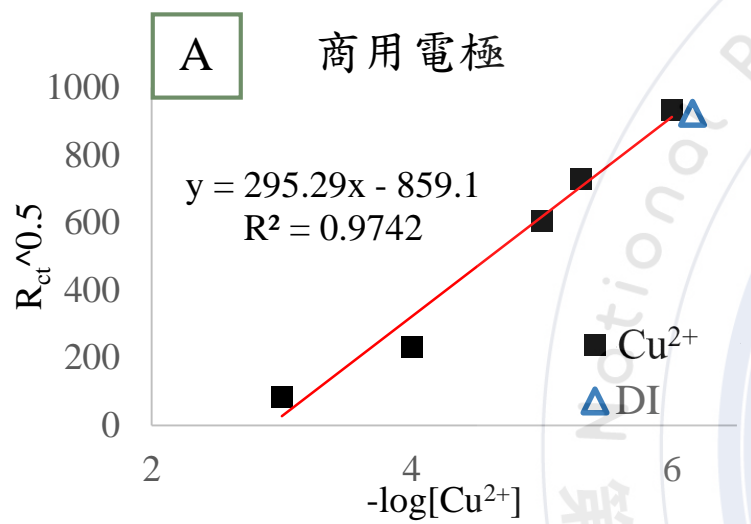


### 赤黃血鹽背景溶液

B1 : Cu<sup>2+</sup>濃度越高，半圓直徑越大  
 B2 : Cu<sup>2+</sup>含量越多，整體R<sub>ct</sub>值越大  
 ⇒ 沉澱反應  
 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{s})} \downarrow$

# 研究結果

## ■ 改質電極檢測Cu<sup>2+</sup>之檢量關係



## □ 檢量線共同特徵

- 濃度越高，R<sub>ct</sub>值越低
- $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 和 $\sqrt{R_{ct}}$ 呈線性關係
- DI之R<sub>ct</sub>值可作為量測極限參考

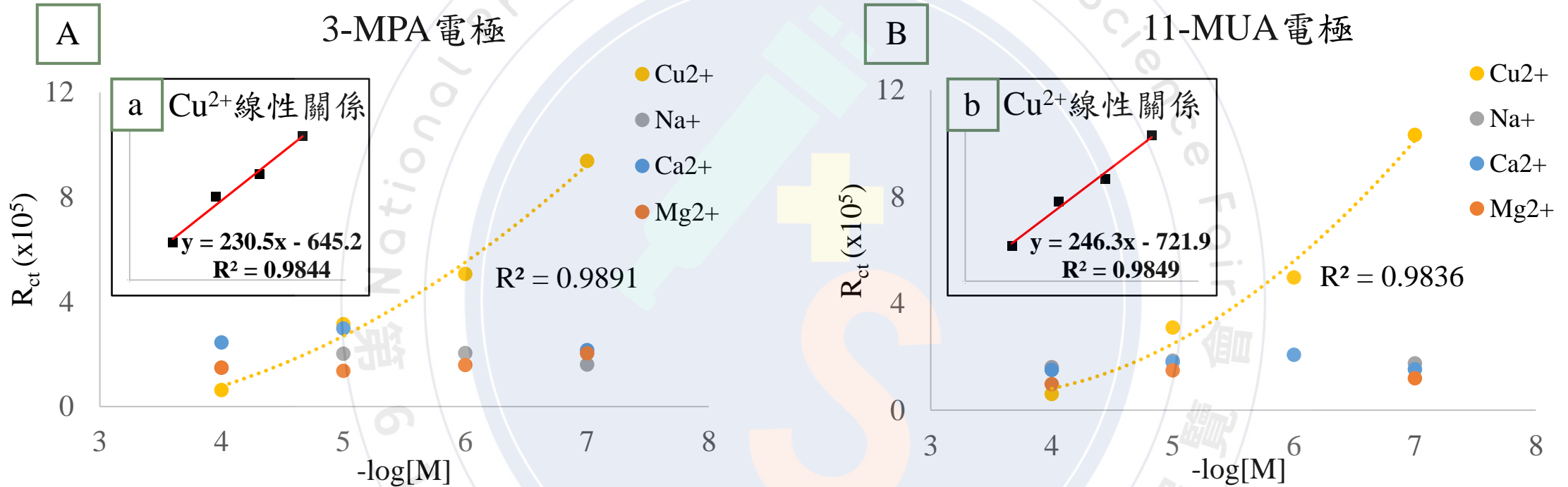
## □ 硫醇分子改質電極比較

- 2-TBA電極為平面結構—立障效應
- 3-MPA電極提升量測極限一個數量級
- 11-MUA量測極限最佳且最穩定

| 電極          | 商用電極   | 2-TBA  |
|-------------|--------|--------|
| 偵測極限 (mg/L) | 0.0640 | 0.0640 |
| 電極          | 3-MPA  | 11-MUA |
| 偵測極限 (mg/L) | 0.0045 | 0.0019 |

# 研究結果

## ■ 鏈狀硫醇(3-MPA, 11-MUA)改質電極之選擇性



### □ 濃度對 $R_{ct}$ 關係【A圖, B圖】

1. 檢測  $Cu^{2+}$ ，溶液 $R_{ct}$ 值有明顯規律的變化，兩者呈現二次函數的關係
2. 檢測 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ ，溶液 $R_{ct}$ 值沒有變化，阻抗 $R_{ct}$ 值集中在 $4 \times 10^5 \Omega$ 以下

### □ $Cu^{2+}$ 檢量線【a圖, b圖】

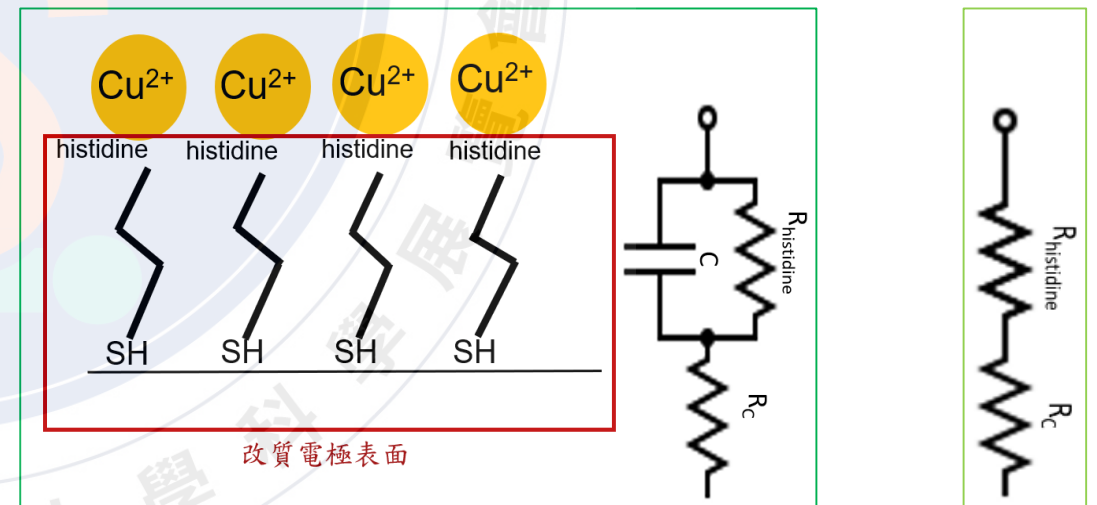
1. 由檢量線可知，11-MUA靈敏度較佳
2. 改質電極偵測極限以11-MUA最佳(0.0019 ppm)，故為本實驗研究的最佳電極



# 結論

- 一. 本實驗探討溶液濃度、溫度與阻抗圖形之關係。由實驗結果可知： $-\log[\text{Cu}^{2+}]$ 與 $R_{ct}$ 值呈正向二次函數，且與 $\sqrt{R_{ct}}$ 呈現線性關係；而溫度則與 $R_{ct}$ 呈負向線性關係。
- 二. 進行電極改質以提升電極選擇性後發現，硫醇分子搭配組胺酸對於檢測 $\text{Cu}^{2+}$ 具有極佳辨識能力；偵測極限為 $11\text{-MUA} > 3\text{-MPA} > 2\text{-TBA}$ ，又以長鏈硫醇 (11-MUA) 改質電極靈敏度最佳，檢測濃度極限可達 $0.0019 \text{ mg/L}$ ，較現行銅離子放流標準 $1.5 \text{ ppm}$  提升三個數量級，適合檢測水中微量銅離子。

- 三. 改質電極表面組胺酸吸附  $\text{Cu}^{2+}$ 、與其形成鍵結後，離子吸附層形成一虛擬電極平面，可視為電容， $R_{ct}$  將隨濃度而規律變化。若未吸附離子，則無法形成上述電容， $R_{ct}$  僅受與溶液電阻相關之 $Z_{Re}$  影響，因此與濃度間較無關聯。

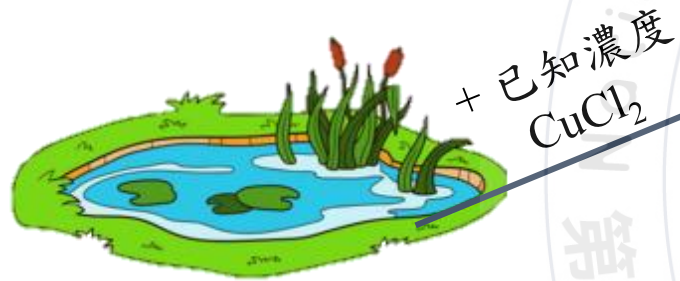


▲ 吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 改質電極形成電容

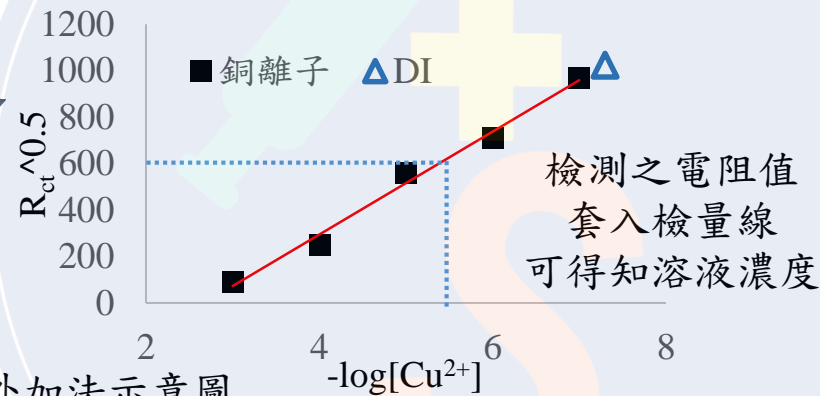
▲ 未吸附離子情形

# 未來展望

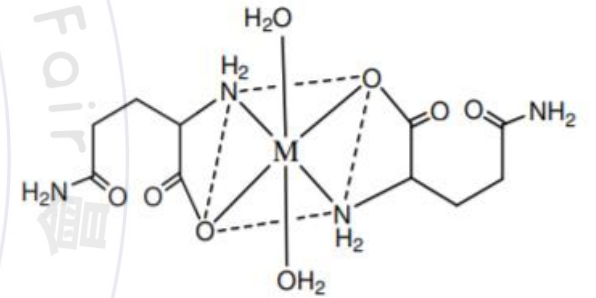
- 一. 以環境水樣外加 $\text{Cu}^{2+}$ 後，若測得 $R_{ct}$ 值對應之離子濃度與實際值相符，即確認此檢測模組不受水中其他離子干擾，可應用於水質重金屬離子之定量檢測。
- 二. 後續可利用對不同離子具選擇性的分子修飾電極，拓展此檢測模組至其他重金屬離子：如谷氨酰胺可與 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 配位錯合，即可作為電極表面修飾材料。



▲ 環境水樣外加法示意圖



▲ 金屬離子(M)與谷氨酰胺的錯合結構



# 參考文獻

- 一. Edward P, and Craig E (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods*, 2013(5), 1098–1115.
- 二. Deschamps, P., Kulkarnia, P. P., Gautam-Basakb, M., and Sarkara, B. (2004). The saga of copper (II)–L-histidine. *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 249, Issues 9–10, May 2005, Pages 895-909.
- 三. Venkataramani, A., Rajan, G., and Guigen, Z. (2009). Role of SAM Chain Length in Enhancing the Sensitivity of Nanopillar Modified Electrodes for Glucose Detection