



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

微流體晶片整合氦氣電漿於金奈米粒子合成及其於  
汞離子之即時偵測

Integrated Microfluidic Chip for Helium Plasma Synthesis of  
Nanoparticles and On-Site Detection of  $\text{Hg}^{2+}$  Ions

研究生：李岱恩

Dai-En Li

指導教授：林哲信教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 107 年 7 月

July 2018

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生李岱恩（學號：M053020037）所提論文

微流體晶片整合氦氣電漿於金奈米粒子合成及其於汞離子之即時偵測

Integrated Microfluidic Chip for Helium Plasma Synthesis of Nanoparticles and On-Site Detection of Hg<sup>2+</sup> Ions

於中華民國 107 年 7 月 23 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 朱訓鵬 朱訓鵬 委員 林哲信 林哲信

委員 傅龍明 傅龍明 委員 曾章龍 曾章龍

委員 林韋至 林韋至 委員 \_\_\_\_\_

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)



本授權書所授權之論文為授權人李岱恩在國立中山大學 機械與機電工程學系研究所 106學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目： 微流體晶片整合氬氣電漿於金奈米粒子合成及其於汞離子之即時偵測

指導教授：林哲信 教授

**注意事項：**

1. 依本校102年1月9日101學年度第1學期第10次行政會議通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時自行選擇紙本及電子檔開放年限。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免因喪失新穎性而無法申請專利，請各位老師及同學上網參考「專利各項申請案件處理時限表」(網址路徑：經濟部智慧財產局→專利→專利情報通→專利處理時限)後再選定論文公開時間。  
另有關於著作權相關資訊，請參考「經濟部著作權專區」(網址路徑：經濟部智慧財產局→著作權)。  
若尚有任何專利申請與著作權等相關問題，歡迎洽詢本校產學營運中心智財技轉組，分機2626。
3. 授權書一式兩份，經本人及指導教授共同簽名後，將論文公開授權書裝訂於審定書之後，辦理畢業離校時，除繳交一本論文至圖書館外，另一本繳交至教務處註冊組。

·**電子檔：** 此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製，及公開傳輸。亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開傳輸數位檔案。

因特殊原因，校內請於2年後公開、校外(含國家圖書館)請於2年後將論文公開或上載網路公開閱覽。

※ 論文電子檔公開日期：校內民國109年08月26日，校外(含國家圖書館)民國109年08月26日。

·**紙本論文：** 此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意立即公開。

因特殊原因，欲延後公開，請於2年後公開陳覽

※ 紙本論文公開日期：民國109年08月26日。

授權人：李岱恩

學 號：M053020037

授 權 人： 李岱恩 (簽章)

李岱恩

指 導 教 授： 林哲信 (簽章)

林哲信

中華民國 107 年 8 月 27 日

※ 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文已審核通過，請聯繫etd@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452，修改後重新列印並簽章。
- 授權書將自動列印兩份。請於圖書館和教務處辦理離校手續時，裝訂於繳交的紙本論文內。

## 誌謝

一個不留意，碩士的生涯就來到了尾聲了。回想過去自 2012 年進入中山大學以來都已經過了六年，足足佔據了目前人生的四分之一。首次進入 BEMS 的時候是在 2014 年，當時為了進行大專生的專題研究，與鄭良謹、劉照瑄組隊開始了為期兩年的專題研究，涉世未深的三個人一頭熱血的就被騙去幫陳仲祥學長進行他的碩士研究。大學畢業後，兩人分別順利地進入清華和台大攻讀研究所，就剩我一人留在高雄。那時的我心想：寄生在中山大學已有四年，但始終沒有為中山做出貢獻。雖然不算是優秀的人才，但還算是有手有腳的耐操工具人。所幸就直升中山大學的研究所，看看是否能為中山大學的機電系盡一份心力，所幸當時林哲信老師的不嫌棄，才讓我得以正式成為 BEMS 的研究生。

暑假結束後，我與戰友鄭名栩、嚴瑋星、白祥廷、呂維銘和陳子捷的碩一生活正式開幕。剛進實驗室、菜味十足的新生面對著滿是儀器設備的 BEMS 實驗室自然也是手足無措，深怕按錯一顆按鈕就會炸掉整台機器，最後落到簽下賣身契、終生當工具人的下場。幸好當時的學姊高尉馨、翁霖凱和王君敏冒著生命危險給予指導，才讓這些昂貴儀器免於被毀的結局。碩一生活中還有一個不能不提的人，就是為中山貢獻三分之一人生的李政樞學長，這位博士班學長對學姊們的關愛更為枯燥的生活帶來的久旱逢甘霖般的滋潤。不久後，隨著學姊們與學長方士傑的畢業，李博因為年紀太大而被抓去當兵，學姊更轉職成為了高博，我與戰友們的碩一生活也隨之結束。

碩二時，一股新鮮的菜味從新生劉柏輝、劉鎧豪、許秩華、賴映堯和高嘉駿的身上飄來，而我們也隨之肩負起身為學長的責任，開始為實驗室準備投稿研討回的資料。秉持著「君要臣死，臣不敢不死」的氣勢，終於在截稿的前一刻將摘要送出，還好最後成功被錄取。但是一則以喜一則以憂，竟然要在美國的  $\mu$ TAS 2017 研討會上用英文做口頭報告，這時老師說「你不是揚名立萬，就是身敗名裂，這次報告

要好好表現」。幸好人不要臉天下無敵，最終平安無事地結束了這次的美國行，不過福無雙至、禍不單行，就在回國之際得知我們又要再次遠征英國的 MEMS 2018 研討會，但是還好這次只需要做海報就行了。

在碩二結束後的暑假中，即將要面對論文口試的挑戰。雖然與口試委員們約時間的過程中發生了一些失誤，但感謝老師的寬宏大量才讓學生免於切腹謝罪的結局。口試的過程中感謝林韋至教授的不殺之恩、來自曾韋龍教授刀刀見血的提問、朱訓鵬教授的專業建議、傅龍明教授在論文上的字字註記，以及來自學弟妹們的協助，讓我最終僥倖地通過了這次的口試。

口試結束後，碩士生涯也進入了倒數階段，從這時間點往回看，總有一種好像做了很多事，到最後卻又沒有什麼成就的惆悵感。尤其最終沒有報名博士班甄試，可能讓林哲信老師大大地失望了吧。「蓼蓼者莪，匪莪伊蒿。哀哀吾師，育我劬勞。」算是我這兩年來對碩士生涯的感想。或許未來有一天，有某位學弟或是學妹看到了這篇論文或是之前發出去的期刊，而向林哲信老師說「我對這篇研究很有興趣，想要進實驗室做相關的研究」。我想那時才算是真正的完成了就讀中山大學機電系研究所的最初目標了吧。最後感謝 BEMS 這間實驗室，是你毫無怨言地接納了我們在實驗室裡做過的種種蠢事。而我想把這篇論文獻給我的父母，是他們一路以來在背後的支持，才讓我能夠走到今天。

李岱恩，於 2018 年夏

## 中文摘要

本研究開發一個微流體晶片，此晶片可以在微流道的內部產生常壓氬氣電漿，並以 1.0 mM 的  $\text{HAuCl}_4$  水溶液作為金離子的來源，使用氬氣電漿進行金奈米粒子的合成，並透過 3-硫醇丙酸分子修飾金奈米粒子，再直接於晶片上使用 UV-Vis 分光光度法來檢測水溶液樣本中的汞離子。相較於傳統的金奈米粒子製作方法，本研究使用電漿來為水溶液中的金屬離子提供電子，取代傳統方法中的化學還原劑(例如檸檬酸鈉、硼氫化鈉等)，達到還原金離子的目的。因為金屬離子是透過電漿提供的電子進行還原，因此在還原反應的過程中隨時可以透過移除外加電場的方式使反應中止，而在最終的膠體金中也不會有任何還原劑的殘留。此外，本研究也探討了電漿合成系統中的電漿的工作電壓、工作電流以及氬氣流量，這三個主要參數對合成結果的影響。結果顯示，在這三種參數中只有電漿的工作電流會對金奈米粒子的合成結果造成明顯的影響。在晶片的製程中，本研究使用雷射雕刻機直接對壓克力基板進行加工，並成功地在基板上創造出具有不同深度的 2.5D 結構，最後再使用雙面膠帶將具有微流道結構的壓克力基板固定於玻璃基板上。本研究設計的微流體晶片除了可以在微流道中產生電漿並合成金奈米粒子之外，也成功地透過微結構的設計，達到將氣體與液體從混合的狀態中分離的目的。再來，表面經過 3-硫醇丙酸分子修飾過的金奈米粒子，可以在樣本溶液中含有汞離子的情況下互相聚集，使水溶液的顏色發生改變，搭配 UV-Vis 分光光度法的量測，最終可以成功地辨別  $\text{Hg}^{2+}$  濃度為  $10^{-7}$  M 至  $10^{-3}$  M (0.02 至 20 ppm) 的樣本溶液。

關鍵字：微流體、金奈米粒子、介電質放電、常壓氬氣電漿、汞離子偵測

# Abstract

This study presents a microfluidic chip which is capable to generate helium plasma under atmospheric pressure and to synthesize gold nanoparticle inside the chip. The on-chip  $\text{Hg}^{2+}$  detection is achieved by using UV-Vis colorimetric. Compared to the traditional method of gold nanoparticle synthesis, the source of the electron for reducing the metal ion is replaced from the chemical reducing agent (e.g., sodium citrate) to helium plasma. The reducing reaction can be terminated immediately without any residual chemical substance by removing the external electric field for exciting the helium plasma. Furthermore, this study has investigated the influence from three major parameters including the working voltage, working current, and the flow rate of helium gas to the result of gold nanoparticle synthesis. The results show the working current is the only one parameter that affects the result of the synthesized gold nanoparticles. For the fabrication of the microfluidic chip, the channel structure with different depth was created on the blank PMMA substrates by  $\text{CO}_2$  laser ablation process. The processed PMMA substrate was bonded to the glass slide with a pair of the interdigitated electrode by the double-sided tape. Except for the on-chip gold nanoparticle synthesis, the separation of gas and liquid is also achieved by the specially designed micro-structure. Finally, the gold nanoparticles aggregate with each other and make the color change of the solution by the 3-MPA molecular in the exist of  $\text{Hg}^{2+}$ . The results showed that the developed method could detect the  $\text{Hg}^{2+}$  ion with the concentration from  $10^{-7}$  M (0.02 ppm) to  $10^{-3}$  M (20 ppm) in the sample solution using the 3-MPA functionalized gold nanoparticles.

Keywords: microfluidic, gold nanoparticles, dielectric barrier discharging, atmospheric pressure helium plasma, mercury ion detection

# 目錄

論文審定書 .....	i
論文公開授權書 .....	ii
誌謝 .....	iii
中文摘要 .....	v
Abstract.....	vi
目錄 .....	vii
圖目錄 .....	x
表目錄 .....	xii
符號表 .....	xiii
簡寫表 .....	xiv
第一章 緒論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 汞的性質與應用 .....	2
1.2.1 元素態的汞 .....	2
1.2.2 汞的衍生化合物 .....	3
1.2.3 汞的生物累積 .....	4
1.3 汞的檢測 .....	6
1.3.1 質譜分析法 .....	6
1.3.2 螢光光譜法 .....	7
1.3.3 電化學檢測法 .....	8
1.3.4 UV-Vis 分光光度法 .....	9
1.4 金奈米粒子 .....	13
1.4.1 金奈米粒子的光學特性 .....	13

1.4.2 傳統的金奈米粒子製作方法 .....	14
1.4.3 使用電漿製作金奈米粒子 .....	16
1.5 動機與目的 .....	19
1.6 論文架構 .....	20
第二章 原理 .....	21
2.1 使用電漿合成金奈米粒子 .....	21
2.2 使用金奈米粒子檢測汞離子 .....	23
第三章 設計製作 .....	25
3.1 實驗架構 .....	25
3.1.1 在離心管中使用電漿合成金奈米粒子 .....	25
3.1.2 在微流體晶片中合成金奈米粒子 .....	27
3.1.3 UV-Vis 光學量測架構 .....	29
3.1.4 吸收光譜數據的後處理 .....	30
3.2 微流道晶片的設計與製作 .....	32
3.2.1 晶片設計 .....	32
3.2.2 晶片製作 .....	33
3.2.3 導管連結器製作 .....	35
3.3 金奈米粒子 TEM 試片製作 .....	37
3.4 實驗材料 .....	38
第四章 結果與討論 .....	40
4.1 電漿參數對合成結果的影響 .....	40
4.1.1 電漿的工作電壓對合成結果的影響 .....	40
4.1.2 電漿的工作電流對合成結果的影響 .....	41
4.1.3 不同氣體流量對合成結果的影響 .....	42
4.2 微流道晶片的效能 .....	44

4.2.1 雷射加工後的壓克力基板 .....	44
4.2.2 在微流道中產生氬氣電漿 .....	46
4.2.3 氣、液分離的效能測試 .....	46
4.2.4 金奈米粒子的實際顯微影像 .....	47
4.2.5 金奈米粒子的電子繞射圖紋 .....	49
4.2.6 3-MPA、膠體金與樣本溶液比例優化 .....	51
4.2.7 汞離子的檢測 .....	52
4.2.8 實際樣本量測 .....	54
第五章 結論與未來展望 .....	56
5.1 結論 .....	56
5.2 未來展望 .....	57
參考文獻 .....	58
自述 .....	63

# 圖目錄

圖 1-1 汞的生物放大作用 .....	4
圖 1-2 2010 年度汞排放量統計 .....	5
圖 1-3 Cheng 等人所提出的 HPLC 質譜前處理程序[21] .....	6
圖 1-4 Zhang 等人所提出搭配 GSH 與 DNA 的質譜檢測策略[22] .....	7
圖 1-5 Ratner 等人所提出使用電化學檢測法檢測 $Hg^{2+}$ 的檢測架構[24].....	9
圖 1-6 UV-Vis 分光光度法的光學量測架構.....	10
圖 1-7 透過 DNA 讓金奈米粒子因為 $Hg^{2+}$ 而互相聚集的反應機制 .....	11
圖 1-8 Kim 等人所提出的金奈米粒子聚集機制.....	12
圖 1-9 金奈米粒子的表面電漿共振現象.....	13
圖 1-10 不同粒徑的金奈米粒子所表現的吸收光譜.....	14
圖 1-11 以 Turkevich 方法合成金奈米粒子的基本流程.....	15
圖 1-12 透過 Brust 方法合成金奈米粒子的基本流程 .....	16
圖 1-13 利用電漿的物理性質製作金奈米粒子.....	17
圖 1-14 Shirai 等人所提出的反應架構 .....	18
圖 1-15 本研究的論文架構支狀圖 .....	20
圖 2-1 水溶液與電漿之間的交互作用 .....	22
圖 2-2 金奈米粒子搭配 3-MPA 的相關測試 .....	23
圖 2-3 透過 3-MPA 分子與 $Hg^{2+}$ 使金奈米粒子互相聚集的原理 .....	24
圖 2-4 金奈米粒子互相聚集所導致的顏色變化.....	24
圖 3-1 離心管以及相關設備的連接方式.....	25
圖 3-2 控制水溶液高度與特殊的管蓋結構.....	26
圖 3-3 微流道晶片以及相關設備的連接方式.....	27
圖 3-4 本研究自行設計組裝的高壓電源供應器.....	28
圖 3-5 垂直放置微流道晶片的方式.....	28

圖 3-6 本研究所採用的光學量測架構.....	29
圖 3-7 本研究所採用的微流道設計.....	32
圖 3-8 流道的主要特徵尺寸.....	33
圖 3-9 微流道晶片的詳細製作過程.....	34
圖 3-10 詳細的雷射加工過程.....	35
圖 3-11 導管連結器的詳細製作過程.....	36
圖 3-12 膠體金的稀釋對顯微影像的影響.....	37
圖 3-13 TEM 試片的製作流程.....	37
圖 4-1 不同工作電壓下所合成出來的金奈米粒子.....	40
圖 4-2 不同電漿功率對合成結果的影響.....	41
圖 4-3 不同氬氣流量對合成結果的影響.....	42
圖 4-4 有無經過移焦雷射加工的壓克力基板.....	44
圖 4-5 使用光學顯微鏡量測 PMMA 基板的特徵尺寸.....	45
圖 4-6 在微流道內部產生氬氣電漿.....	46
圖 4-7 氣、液分離效能的測試.....	47
圖 4-8 金奈米粒子的電子顯微鏡影像.....	48
圖 4-9 透過 5 張顯微鏡影像所統計而得的粒徑分布.....	49
圖 4-10 金奈米粒子的電子選區繞射圖紋.....	50
圖 4-11 金元素晶體的幾何關係.....	50
圖 4-12 在 100 $\mu\text{L}$ 的膠體金中加入不同濃度的 3-MPA 水溶液 5 $\mu\text{L}$ .....	51
圖 4-13 在 100 $\mu\text{L}$ 的膠體金中加入濃度為 1.0% 的 3-MPA 水溶液 2 $\mu\text{L}$ .....	52
圖 4-14 使用金奈米粒子搭配 3-MPA 對汞離子檢測結果.....	53
圖 4-15 汞離子檢測的再現性測試.....	54
圖 4-16 天然樣本的 $\text{Hg}^{2+}$ 量測結果.....	55

## 表目錄

表 3-1 實驗藥品列表 .....	38
表 3-2 實驗材料列表 .....	39
表 4-1 不同工作電壓的條件下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬 .....	41
表 4-2 不同工作電流的條件下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬 .....	42
表 4-3 不同氣體流量下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬 .....	43
表 4-4 穿透光譜中 520 nm 與 650 nm 所對應的穿透率 .....	44
表 4-5 天然樣本的取樣時間、地點以及測得的 $\text{Hg}^{2+}$ 濃度 .....	54
表 4-6 樣本溶液的酸鹼度以及電導度 .....	55

## 符號表

$A$	吸光度	mM	毫體積摩爾濃度
$c$	吸光物質的摩爾體積濃度	mN	毫牛頓
cm	公分	mS	毫西門子
g	公克	ng	奈克
$I_0$	入射光強度	nM	奈體積摩爾濃度
$I_l$	透射光強度	nm	奈米
K	凱氏溫度	n $\Omega$	奈歐姆
k	摩爾吸收係數	ppm	百萬分率
kHz	千赫茲	$T$	透光度
kV	千伏特	V	伏特
L	公升	W	瓦
$l$	吸收介質的厚度	$W_1$	液體流道寬度
$L_1$	收集槽的長度	$W_2$	氣體流道寬度
$L_2$	收集槽的寬度	$\lambda$	光波長
M	體積摩爾濃度	$\mu A$	微安培
m	公尺	$\mu L$	微升
mA	毫安培	$\mu m$	微米
mL	毫升	$\mu M$	微體積摩爾濃度
mm	毫米		

## 簡寫表

11-MUA	11-mercaptoundecanoic acid	11-硫醇十一烷酸
2.5D	2.5-dimensional	2.5 維度
3D	3-dimensional	3 維度
3-MPA	3-mercaptopropionic acid	3-硫醇丙酸
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 共聚物
BMIM-PF <sub>6</sub>	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	1-丁基-3-甲基咪唑六 氟磷酸鹽
CNC	Computer numerical control	電腦數值控制
DNA	Deoxyribonucleic acid	去氧核糖核酸
EC	Electrical conductivity	電導度
FCC	face-centered cubic	面心立方
FWHM	Full width at half maximum	半高寬
GSH	Glutathione	穀胱甘肽
HPLC	High performance liquid chromatography	高效液相層析
IC	Integrated circuit	積體電路
ICP	Inductively coupled plasma	電感耦合電漿
ID	Inner diameter	內徑
ITO	Indium-tin oxide	氧化銦錫
LOD	Limit of detection	檢測極限
min	Minute	分鐘
OD	Outer diameter	外徑
PDMS	Polydimethylsiloxane	聚二甲基二矽烷

PMMA	Poly (methyl methacrylate)	聚甲基丙烯酸甲酯
Rh-6G	Rhodamine 6G	羅丹明 6G
Rh-B	Rhodamine B	羅丹明 B
SAD	Selected area diffraction	選區繞射
SCCM	Standard cubic centimeter per minute	標準條件下每分鐘立方公分
SPR	Surface plasmon resonance	表面電漿共振
T	Thymine	胸腺嘧啶
TEM	Transmission electron microscope	穿透式電子顯微鏡
TOAB	Tetraoctylammonium bromide	四辛基溴化銨
UV-Vis	Ultraviolet-visible	紫外-可見光

# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景

別稱水銀的汞是歷史最悠久的元素之一，因而在許多中國的古書當中便有許多與汞相關的紀錄，其中例如丹砂(或稱硃砂)便是汞的一種化合物，在古代就是一種高級的紅色顏料，而許多與汞相關的化合物也曾經被當作中藥材使用。

而在近代，汞的化合物更被應用於許多醫藥用途，例如紅藥水中便含有濃度為2%的紅汞(Merbromin,  $C_{20}H_8Br_2HgNa_2O_6$ )；氯化汞( $HgCl_2$ )也曾被用於消毒、滅菌等用途，但是後來因為效果不佳而逐漸被優碘(Povidone-iodine)所取代[1]。在化學工業上，汞常常在許多有機物的合成反應上扮演著催化劑的角色。而在生活中，更有許多諸如溫度計、血壓計或是日光燈等等利用汞所製成的產品。然而隨著社會的發展，人們對於工業產品的需求也在逐漸提升，因此隨著工業活動而排放到環境中的汞元素也是日益增加。

但隨著科學研究的進步，人們漸漸地發現了汞所具有的毒性以及對於生命體所造成的危害。研究指出，汞被生物體吸收之後就很難被排出體外，因此汞便會長時間地累積在生物體內，而當汞在生物體內累積到一定的劑量之後，便會對神經系統造成不可逆的傷害，導致注意力無法集中或是不自主運動等等的症狀[2]。而在認知到汞潛在的毒性之前，早有許多的汞元素以及衍生化合物被排放到身邊的環境中，使得人們在不知不覺間便暴露在汞所帶來的危險之中。

在現今雖然許多與汞相關的化工製程、醫學用品或是工業產品都漸漸的被其他更加安全的方式所取代，但是汞的排放量在目前仍然是非常重要的環保議題之一。而為了保護人們免於汞污染的危害，在目前除了建立起與飲用水和排放水相關的法規之外，針對環境中汞離子濃度的監測更是目前相當重要的議題。

## 1.2 汞的性質與應用

### 1.2.1 元素態的汞

汞是一種非常特別的元素，它是唯一一個在常溫常壓下以液態存在的金屬元素。因其相當特殊的物理性質，所以在生活中時常可以見到以元素汞所製成的產品。例如汞原子是屬於過渡元素，所以含有許多未被電子填滿的 D 軌域，為電子提供許多可以躍遷的空間並放射出電磁波，又可以在壓力略低於一大氣壓的情況下形成汞蒸氣，因此只要搭配適當的螢光物質，便可以作為可見光或是紫外光的光源，是目前日光燈主要的發光原理；再者，因為汞具有高表面張力(485.5 mN/m)以及優異的導電性(961 nΩ/m)，所以特別適合用來製作電子產品中的傾斜開關；同時因為汞在常溫下是一種密度很高的液體(13.69 g/cm<sup>3</sup>)，所以在許多壓力計(例如血壓計或氣壓計)中時常用來當作顯示壓力數值的媒介；最後，液態汞具有非常穩定的熱膨脹係數(60.4 μm/(m·K))，所以許多溫度計也使用汞來當作指示物。

元素汞可以與諸多金屬相溶並形成泥狀的合金，這類合金在現今被統稱為汞齊(Amalgam)。汞齊在牙科領域中有著極為重要的角色，其中以銀、錫、銅與其他微量金屬元素所形成的汞齊，長期以來就被當作填補牙齒孔洞的材料。但是在近年來，由於人們對於汞毒性的疑慮，補牙用的汞齊現已逐漸被高分子材料所替代[3]。

此外，在早期的金礦採集產業中，人們會將含有黃金的礦石磨碎並將其與汞混和，使砂石中的黃金與汞形成金汞齊，便可以將黃金從砂石中分離出來。最後透過火燒的方式使汞蒸發，便可以獲得純度極高的黃金。這類利用汞來提煉黃金固然方便，但是煉製過程卻會將大量汞排放到環境中並造成汙染，因此這種冶金方式在現今早已被棄用。但是因為程序簡單、成本低廉，這種使用汞來純化金礦的工法仍然盛行於許多例如中國、巴西或是秘魯等開發中國家，並且對當地環境造成了相當程度的汞汙染[4-6]。

## 1.2.2 汞的衍生化合物

相較於元素態，汞更常以化合物的形式存在於環境中，汞也相當容易與鹵素形成化合物，這一類與無機物形成的化合物被稱之為無機汞(Inorganic mercury)。氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )便是無機汞其中一種存在的形式，在常溫常壓下為白色晶體且可溶於水。因為具有極強的毒性，所以微量的氯化汞在早期常用於消毒或是治療梅毒或是黃熱病等等的醫療用途，但是隨著人們越來越重視汞對人體的潛在傷害，這類汞相關的藥物已經漸漸的被取代[1]。而在化學工業當中，氯化汞則在合成有機化合物的反應中扮演著催化劑的角色，其中一個例子就是使用乙炔( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ )與氯化氫( $\text{HCl}$ )，並在氯化汞的催化之下合成氯乙烯( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ )[7]。

另一方面，汞也會與有機分子中的碳元素形成鍵結，此類化合物被稱之為有機汞(Organomercury)。最有名的有機汞應屬甲基汞離子( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )與二甲基汞( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ )，這兩種有機汞化合物主要是由無機汞經過微生物代謝而來[8]。甲基汞離子與二甲基汞以它們的神經毒性而聞名，研究指出甲基汞離子與二甲基汞在進入生物體之後，汞元素便會對 DNA 的轉錄過程造成干擾、使得蛋白質無法被正確的合成出來，同時嚴重地損壞中樞神經系統[9]。

縱使有機汞擁有如此危險的毒性，但是在限制攝取量與謹慎使用的前提下，汞的生物毒性亦可以應用於醫療用途上。除了先前提到的紅汞之外，硫柳汞(Thiomersal,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{HgNaO}_2\text{S}$ ) 因為具有殺死細菌和真菌的能力，所以曾經被添加在外用藥物或者是兒童疫苗內當作防腐劑使用[10]。雖然醫療用途上，汞已經漸漸的被取代，但是有機汞在有機化合物的合成反應中，卻是性能極佳的催化劑。有機汞因為具有容納許多官能基的能力，並且可以承受許多種嚴苛的化學反應環境，使得有機汞分子非常適合當作合成反應的中間體(Reaction intermediates)[11]。有機汞雖然為化學工業帶來了諸多的便利，卻也使得自然環境暴露在汞污染所帶來的危險之中[12]。

### 1.2.3 汞的生物累積

另一個讓汞元素聲名大噪的因素是一個被稱作生物累積(Bioaccumulation)的特性，因為大多數生物無法有效的代謝並將汞排出體內，使得汞元素會長久的累積在生物體中[13]。此外，體內含有汞的生物若是被其他生物捕食，其體內的汞元素便會轉移到捕食者的體內(如圖 1-1)。因此，汞元素便會隨著食物鏈，層層累積到位於食物鏈頂端的生物，這種現象被稱作生物放大作用(Biomagnification)[14]。

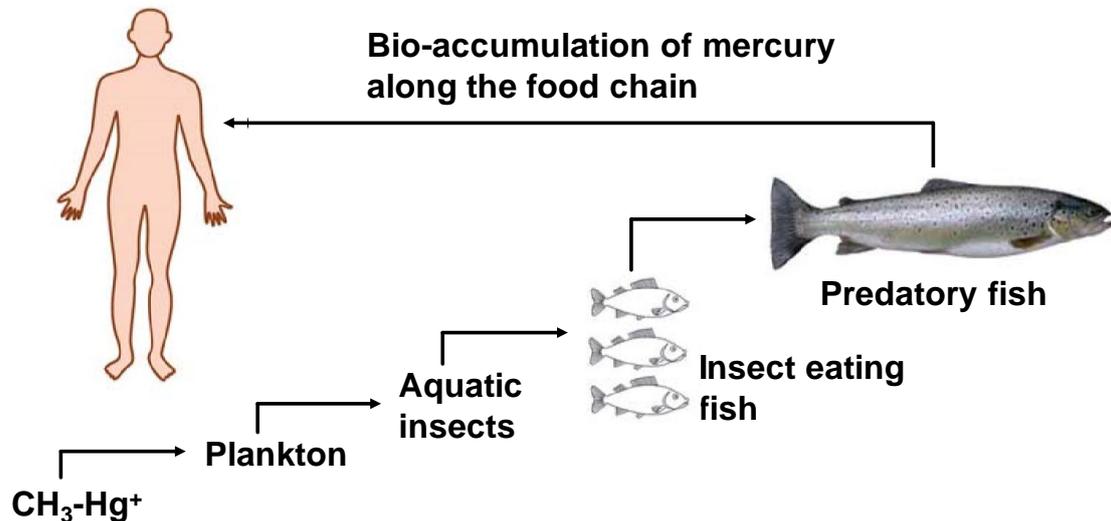


圖 1-1 汞的生物放大作用。累積在生物體內的汞元素，會隨著食物鏈的傳播而逐漸濃縮至頂端的高消費者[15]。

生物放大作用在海洋環境中尤為明顯，海洋作為地表所有河川的盡頭，必將承受來自全球的水污染，海洋中的汞一旦被生物吸收之後便會開始囤積於生物體內，而散布於海洋各地的汞污染便會被諸如鮭魚等等的遠洋迴游性魚類所收集[16]。當這些受汞污染的魚類被人們捕獲並食用後，人們勢必成為汞污染的下一個受害者。此外，汞的生物累積作用不只會發生於海洋環境，生長在陸地上的植物也會透過根部，將土壤中的汞元素吸收進植物體內[17]。汞元素在這些植物體可以存在許久，直至今日仍然可以在遠古植物所形成的煤礦中發現汞元素的存在。這些因為煤礦

開採而重見天日的汞元素，又會隨著煤炭的燃燒而重新回到自然界的循環當中，而根據調查結果，以燃燒煤炭為主的火力發電廠便是將汞元素排放到環境中的主要來源之一[18]。

汞所具有的許多特殊性質雖然在各個方面為人們帶來許多便利，但是隨著人們對汞的認識漸深，才知道汞元素所潛藏的危險，使得許多與汞相關的產品或是工法漸漸被廢除。但在 2013 年時聯合國組織指出，小規模的金礦開採以及燃燒煤炭仍然以每年 727 以及 475 公噸的速度，將汞排放至環境中(圖 1-2)，同時也是目前汞排放的兩個主要來源[19]。為了保護人們以及自然生物免於汞的威脅，除了建立排放水與飲用水的含汞標準之外，更必須發展相對應的檢測方法，如何檢測水樣本中汞含量在現今已成為重要議題之一。

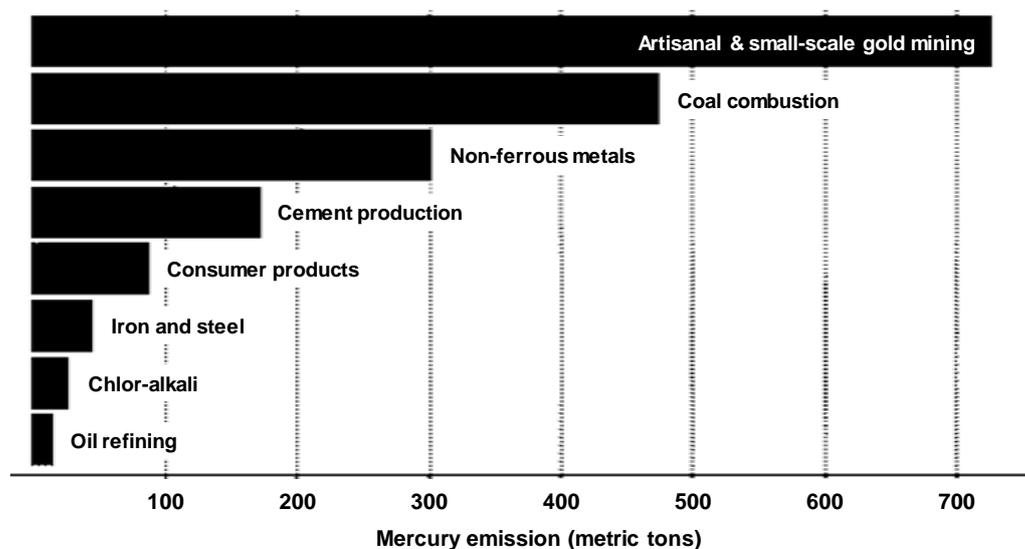


圖 1-2 2010 年度汞排放量統計。從統計結果可以得知金礦產業與煤炭的燃燒是汞排放的兩大來源，分別為年度排放量的 35%以及 23%[19]。

## 1.3 汞的檢測

為了保護人們免於汞汙染的危害，依據台灣環保署所訂定的《水汙染防治法》中規定，排放水的總汞濃度不可超過 0.005 ppm；而在環保署所頒布的《飲用水管理條例》中，更限定汞濃度不可超過 0.002 ppm[20]。至今已有許多用於檢測水中汞含量的分析方法，其中包括檢測極限最高的質譜分析法(Mass spectrometry)[21, 22]、透過螢光分子與測量螢光強度的螢光光譜法(Fluorescent spectrometry)[23]、藉由氧化還原電位差來分析的電化學檢測法(Electrochemical detection)[24]，以及透過溶液顏色變化來進行偵測的 UV-Vis 比色法(UV-Vis spectroscopy)[25-27]。

### 1.3.1 質譜分析法

質譜分析法是一種基於統計特定質荷比(Mass-to-charge ratio)離子的分析方式，再以統計計算出該離子在分析物中所佔的比例。因此，只要知道該分析物中待測物質的分子量，便可以透過質譜儀來得知樣本中的待測物，並透過圖譜訊號峰強度分析待測物種類與濃度[28]。

舉 Cheng 等人在 2014 年所發表的研究為例，如圖 1-3 所示，他們首先透過高效液相層析法(High performance liquid chromatography, HPLC)對樣本進行分離，並且使用電感耦合電漿(Inductively coupled plasma, ICP)將樣本游離成離子態，再以質譜儀分析這些被游離化的含汞樣本，並且在最終量測到了濃度分別為  $1.5 \times 10^{-8}$ 、 $1.0 \times 10^{-8}$ 、 $9.0 \times 10^{-9}$  和  $1.6 \times 10^{-8}$  ppm 的亞汞離子( $\text{Hg}_2^{2+}$ )、甲基汞離子( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )、乙基汞離子( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ )和汞離子( $\text{Hg}^{2+}$ )[21]。

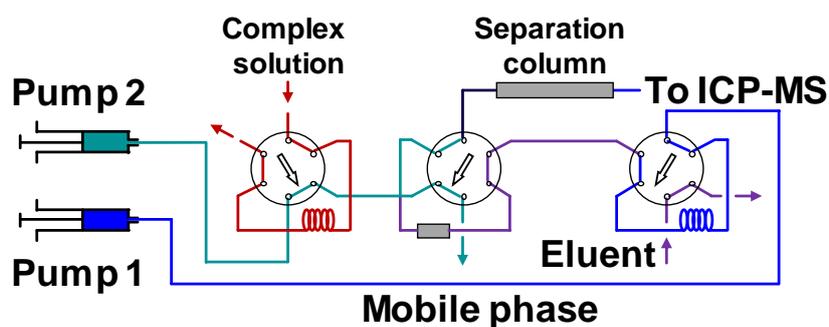


圖 1-3 Cheng 等人所提出的 HPLC 質譜前處理程序[21]。

透過 HPLC 來分離樣本固然可以大幅度的增加檢測方法的效能，但是使用 HPLC 時必須依賴額外的儀器以及足夠的處理時間，才能達到理想的分離效果。另一方面，更有許多學者提出諸如大氣電漿游離法和電噴灑游離法等等的游離方式，此類方法毋需借助複雜的儀器，僅需要對樣本提供高壓電或電漿，便可以直接將樣本游離成帶電離子[29]。因為這類游離法的發展，在 2014 年時 Zhang 等人便提出以電噴灑的方式來分析含汞樣本。如圖 1-4，該團隊先讓汞離子與特定序列 DNA 結合，再以穀胱甘肽(Glutathione, GSH)與其反應，因為 GSH 會將  $Hg^{2+}$  從 DNA 結構中隔離出來並與汞形成鍵結，因此該團隊就可以透過量測 GSH 的殘留濃度，進而計算出樣本中的  $Hg^{2+}$  含量，該方法對  $Hg^{2+}$  的檢測極限可以達到 5 nM ( $1.0 \times 10^{-3}$  ppm)[22]。

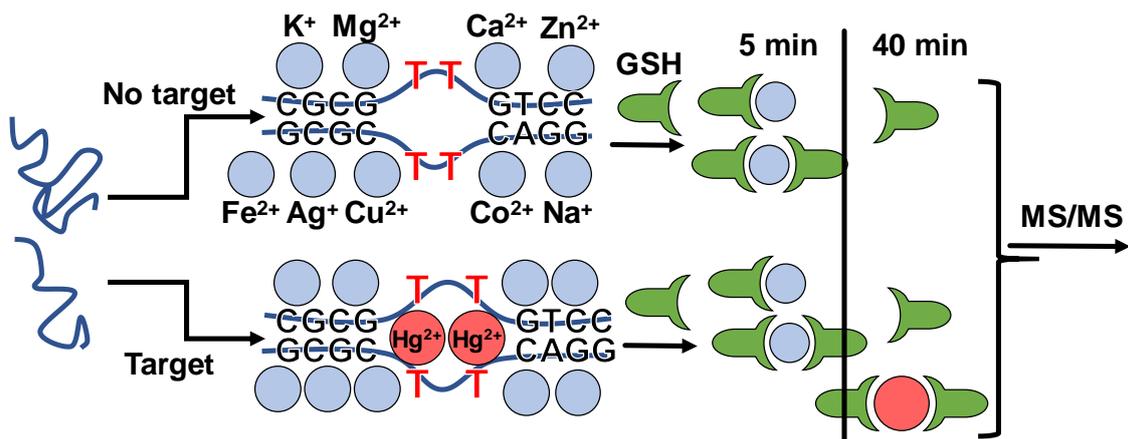


圖 1-4 Zhang 等人所提出搭配 GSH 與 DNA 的質譜檢測策略[22]。

質譜分析法雖然可以檢測出極微量的分析物，但是樣本的前處理與儀器設備的維護成本卻是此方法的最大限制，因此質譜分析法僅在需要對樣本進行深入分析時才會予以使用。

### 1.3.2 螢光光譜法

螢光光譜法在應用時，需要對螢光分子進行激發讓分子中的電子進入到激發態，而當初於激發態的電子回到原本的基態時，便會釋放出特定波長的電磁波，這

個電磁波便被稱為螢光(Fluorescent)[30]。舉 Lin 等人在 2010 年發表的研究為例，該研究以羅丹明 6G (Rhodamine 6G, Rh-6G)分子為基底，合成出會與  $\text{Hg}^{2+}$  離子發生反應的螢光分子，該螢光分子在與  $\text{Hg}^{2+}$  反應後會從原本不會發出螢光的螺環形式 (Spirocyclic form) 轉變成會發出螢光的開環形式 (Opened-ring form)。透過這樣的方式，可以讓原本不會發出螢光的溶液在與  $\text{Hg}^{2+}$  反應之後可以被 500 nm 的電磁波所激發，並放射出波長為 566 nm 的螢光。藉由這樣子的檢測機制，該研究可以檢測到濃度最低為 39 nM ( $7.8 \times 10^{-3}$  ppm) 的  $\text{Hg}^{2+}$  [23]。

螢光光譜法固然可以提供一個成本較低且不失精準度的檢測方法，但是為了要激發螢光分子裡的電子，檢測系統必須依賴外部的光源(其中汞燈是最為常見的激發光源)來為螢光分子提供能量，以及相對應的螢光顯微鏡與光譜儀等光學系統，因此螢光光譜法在目前仍然只在實驗室等環境進行應用，距離即時檢測等等的應用上仍然缺乏一定的靈活度。

### 1.3.3 電化學檢測法

電化學分析法是一種非常適合偵測水溶液中金屬離子的方法，因為不同的金屬離子會具有不一樣的氧化還原電位。因此便可以透過對電化學分析儀中的工作電極(Working electrode)施加不同的電壓，並量測流經輔助電極(Counter electrode)的電流大小，來判斷溶液中金屬離子的種類與濃度[31]。在 2015 年時，Ratner 等人發表了一篇透過電化學分析法來檢測水中  $\text{Hg}^{2+}$  濃度的研究。如圖 1-5，該研究使用玻璃碳(Glassy carbon)與氧化銦錫(Indium-tin oxide, ITO)當作電極材料，並使用金奈米粒子來修飾電極的表面。最終該研究透過這種特殊的電化學電極達到了 1.0  $\mu\text{M}$  (0.2 ppm) 的  $\text{Hg}^{2+}$  偵測極限[24]。但是從該實驗也可以得知，透過氧化還原反應所得到的電壓與電流訊號主要落在  $\pm 1.0$  V 與 50  $\mu\text{A}$  以內，這表示如果實驗的操作環境或是電化學分析儀沒有經過妥善接地與隔離的話，電化學訊號很容易就會受到外部的電磁波所干擾，導致量測結果的失真。因此，電化學分析法在目前仍然比較適合應用於實驗室等，環境受到良好控制的場合。

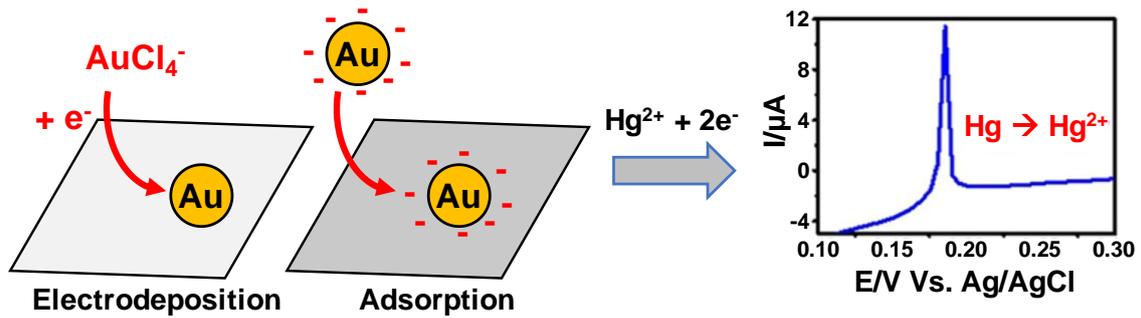


圖 1-5 Ratner 等人所提出使用電化學檢測法檢測  $\text{Hg}^{2+}$  的檢測架構[24]。

### 1.3.4 UV-Vis 分光光度法

UV-Vis 分光光度法是一種量化顏色變化的光學分析方法，這種檢測方式非常適合用來量化會引起溶液顏色變化的呈色反應(Colorimetric reaction)，其中最典型的應用應便是酸鹼指示劑。早在 1870 年代化學家就發現甲基橙(Methyl orange)與酚酞(Phenolphthalein)這兩種化合物，在酸鹼值不同的溶液中會呈現出不一樣的顏色，因為甲基橙在 pH 小於 3.1 的溶液環境中會呈現紅色，在 pH 介於 3.1 至 4.4 的溶液環境中會呈現橙色，而當溶液 pH 值大於 4.4 時會變成黃色；酚酞分子在 pH 值介於 8.2 至 12.0 的鹼性溶液中會呈現粉紅至紅紫色，因此透過這樣的顏色變化來得知溶液的酸鹼程度( $\text{H}^+$ 濃度)[32]。

雖然呈色反應所引起的顏色反應可以透過肉眼直接觀察，但是透過比較顏色的方式很難針對分析物進行定量。為了定量顏色的變化程度，學者們透過圖 1-6 中的光學架構，使用鹵素燈之類的燈泡當作光源，再使用濾光片(Optical filter)或是光柵(Optical grating)將單一波長的光從光源中分離出來，而後端的偵測器則分別測量穿過樣本溶液前、以及穿過比色管中樣本溶液後的光強度( $I_0$ 和  $I_1$ )，最後再透過運算將兩種光強度換算成吸光度(Absorbance)或是透光度(Transmittance)。吸光度與透光度的計算方式如下方算式所表示，其中  $A$  為吸光度， $\lambda$  為選定光波的波長， $T$  為透光度； $I_0$ 與  $I_1$  分別是分別是入射光以及透射光的強度。

$$A(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{I_{0,\lambda}}{I_{1,\lambda}} \right) = -\log_{10} T(\lambda)$$

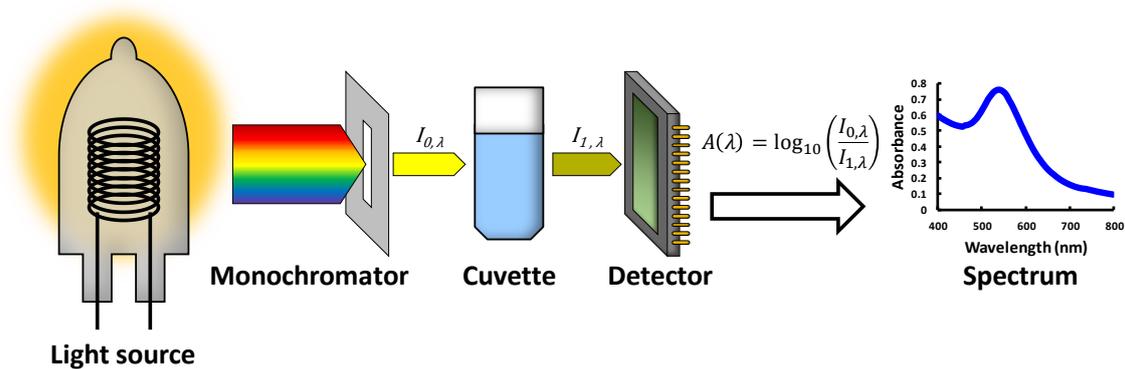


圖 1-6 UV-Vis 分光光度法的光學量測架構。其中包含光源，濾色片、比色管以及感光元件，透過切換濾色片的方式測量出各個波長的吸光度，繪製成吸收光譜。

而在 19 世紀時，奧古斯特·比爾(August Beer)更進一步探討了吸光度的大小與吸光物質濃度之間的關係，發現吸光度的大小分別與溶液中吸光物質的濃度以及吸收介質的厚度呈線性關係，並將其整合進吸光度的計算公式之中。如同下方算式所表示，其中的  $k$  為摩爾吸收係數( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )， $l$  為吸收介質的厚度(cm)， $c$  為吸光物質的體積摩爾濃度( $M$ )，這樣的關係式便被稱作比爾定律(Beer's law)[33]。

$$A(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{I_{0,\lambda}}{I_{1,\lambda}} \right) = K \times l \times c$$

除了酸鹼值的檢測，亦有許多學者提出透過呈色反應與 UV-Vis 分光光度法來檢測水中的重金屬濃度[34]。舉 Xue 等人在 2008 年所發表的研究為例，該團隊使用含有特殊序列的 DNA 分子來修飾金奈米粒子表面，因為 DNA 分子其中一端的硫會與金形成共價鍵結，因此便可以將 DNA 分子佈植於金奈米粒子的表面，達到修飾表面以及使金奈米粒子功能化(Functionalizing)的目的。而樣本溶液中的二價汞離子( $\text{Hg}^{2+}$ )會與 DNA 中的胸腺嘧啶(Thymine, T)形成穩定的 T- $\text{Hg}^{2+}$ -T 結構，其結構如圖 1-7。透過這樣的特性便可以使溶液中的金奈米粒子互相聚集起來，進而改變溶液的顏色[35]。

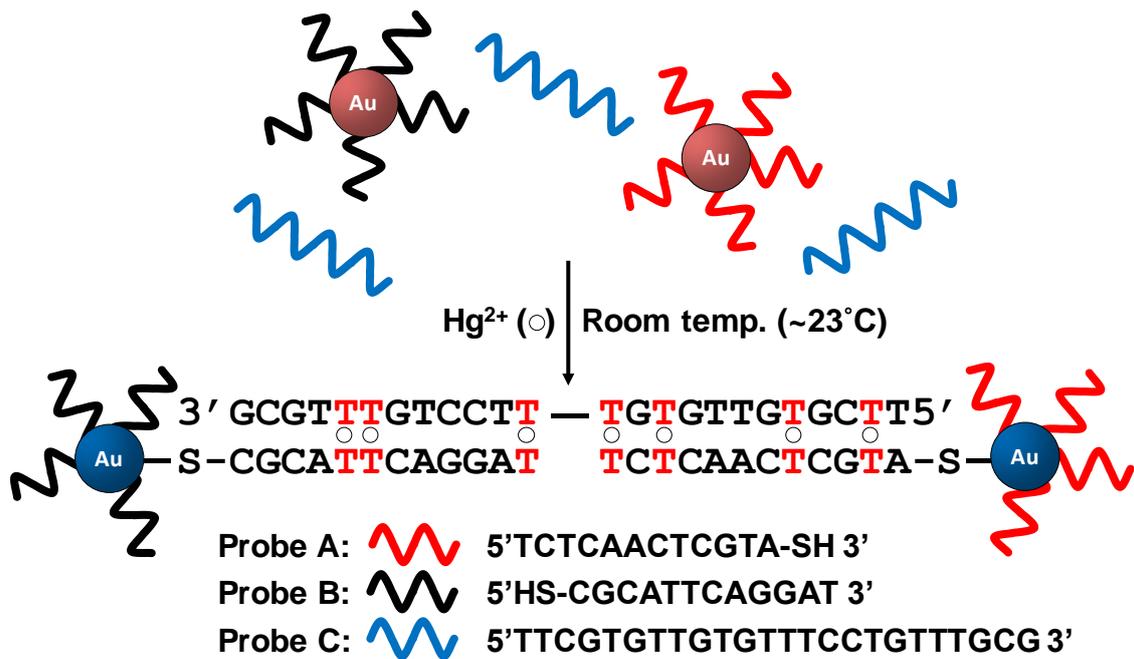


圖 1-7 透過 DNA 讓金奈米粒子因為  $\text{Hg}^{2+}$  而互相聚集的反應機制。DNA 中的特殊序列會與  $\text{Hg}^{2+}$  形成特殊的 T- $\text{Hg}^{2+}$ -T 結構，使金奈米粒子互相聚集並改變水溶液的顏色[35]。

另一方面，2001 年時 Kim 等人的團隊提出使用結構中含有硫醇(Thiol, -SH)與羧基(Carboxyl, -COOH)的長鏈有機分子來修飾金奈米粒子的表面。在該研究中，該團隊使用 11-硫醇十一烷酸(11-mercaptoundecanoic acid, 11-MUA)來修飾金奈米粒子的表面，因為分子裡面的羧基會與水中的重金屬離子以配位鍵(Coordination bond)的方式形成圖 1-8 中的結構，因此便可以與前述的 DNA 案例一樣，讓溶液中的金奈米粒子互相聚集並使溶液發生顏色上的改變，該研究最終使用經過 11-MUA 修飾過後的金奈米粒子成功地達到檢測水溶液中二價鉛離子( $\text{Pb}^{2+}$ )的目的[27]。這種透過配位鍵而使金奈米粒子互相聚集並達到溶液變色的檢測方式，其對各類重金屬離子的選擇性雖然不如使用 DNA，但是比起具有特殊序列的 DNA 分子，此類有機分子不管是生產成本或是保存成本都比 DNA 低上許多，而且在某些只需要初步評估重金屬離子總含量的場合，使用此類有機分子來修飾金奈米粒子的便利性會更勝於使用 DNA。

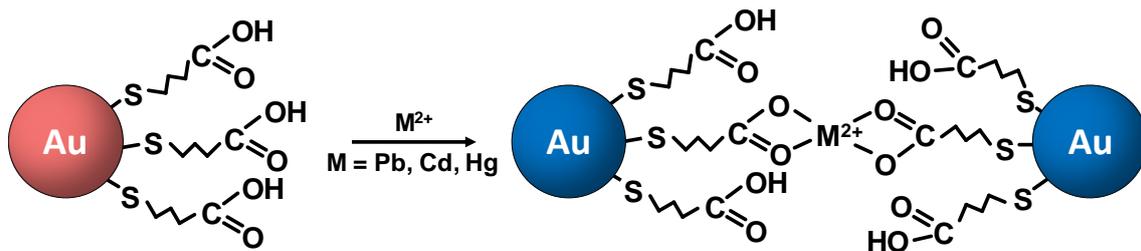


圖 1-8 Kim 等人所提出的金奈米粒子聚集機制。使用結構中含有-SH 與-COOH 的有機分子來修飾奈米金，令金奈米粒子會因為水中的重金屬而互相聚集，使水溶液發生顏色變化[27]。

這類透過金奈米粒子聚集使溶液顏色改變，進而估算樣本溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  含量的方法，可以偵測到濃度最低為  $10^{-7}$  M (0.02 ppm) 的  $\text{Hg}^{2+}$ [25, 36]。這樣子的檢測效能雖然檢測極限不及上述的質譜檢測法、螢光光譜法與電化學檢測法，但是由於金奈米粒子所因起的呈色反應可以直接透過肉眼觀察到，而且使用 UV-Vis 分光光度法所需要的設備成本與操作環境的要求亦比上述的三種方式還要容易達成，故本研究選擇使用 UV-Vis 分光光度法，並利用結構中含有硫醇以及羧基的有機分子來修飾金奈米粒子的表面，讓這些金奈米粒子在遇到  $\text{Hg}^{2+}$  的時候會互相聚集，使溶液的顏色發生改變，最後再透過 UV-Vis 分光光度法來分析溶液顏色的變化程度，藉此來估算樣本溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  含量，做為檢測樣本溶液的分析策略。

## 1.4 金奈米粒子

在自然環境中，原子序為 79 的金會因為其優異的化學惰性而以元素態的形式存在。生活中常見的金飾、金幣或者是其他黃金製品，外表皆表現出黃色的金屬光澤。但當人們成功地在液體環境中製作出直徑只有數十奈米的金奈米粒子，利用顆粒表面所帶的負電荷，讓顆粒不會互相聚集而沉澱並形成膠體(Colloid)時，膠體金(Colloid gold)卻呈現鮮紅色的外觀。這種特殊的光學現象使得學者們開始研究電磁波、電子雲(Electron cloud)與金屬奈米粒子之間的交互作用，並提出稱為表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)的物理現象。

### 1.4.1 金奈米粒子的光學特性

透過現今材料科學的解釋，金奈米粒子因為尺度的關係(數十至數百奈米)，大大的限制了電子雲在顆粒內部的移動範圍。如圖 1-9 所表示，當入射光照射到金奈米粒子的時候，粒子內部的電子雲便會受到電磁波的牽引，而在金奈米粒子內部以特定的頻率來回移動，這樣的現象被稱為局部的表面電漿共振，因此金奈米粒子便會吸收特定頻率(或是特定顏色)的光[37]。所以當外界光線照射到含有金奈米粒子的溶液時，溶液中的金奈米粒子會以表面電漿共振的方式，吸收了部分強度的綠色光，因此溶液的外觀才會呈現鮮紅色的樣子。

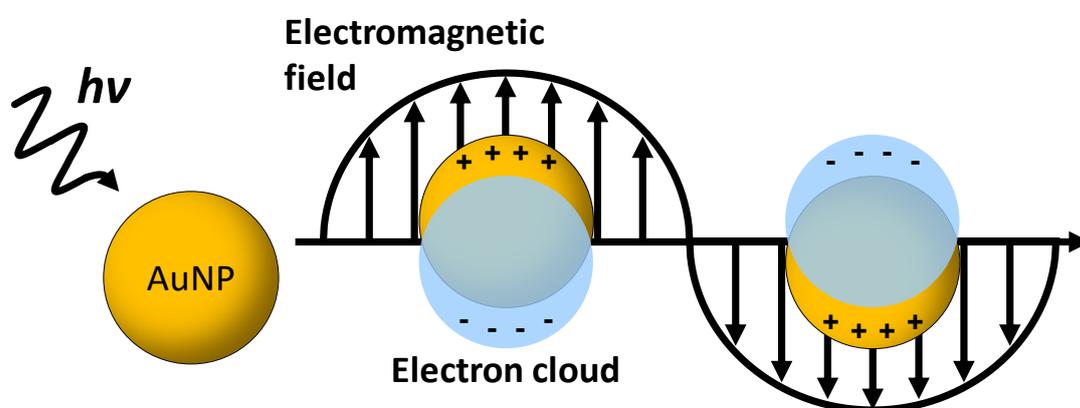


圖 1-9 金奈米粒子的表面電漿共振現象。粒子內部的電子會受到外界電磁波的牽引，在有限的空間內來回以特定的頻率移動，同時吸收該頻率的電磁波能量[37]。

然而，金奈米粒子的表面電漿共振頻率會隨著顆粒大小而有所不同，1999 年時 Link 等人所發表的研究指出，當金奈米粒子的平均粒徑越大時，所對應到的吸收峰波長也會增加(如圖 1-10)。所以當顆粒的尺寸越大時，所吸收的電磁波會逐漸從綠光變成紅光，而溶液的顏色也會逐漸從紅色變成藍紫色[38]。

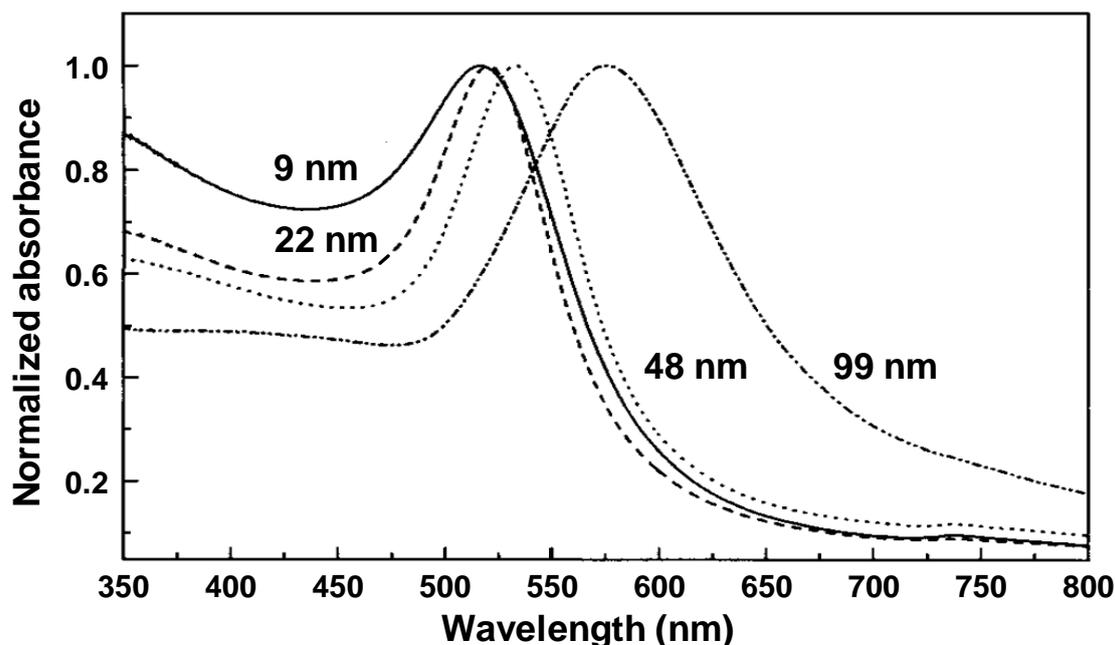


圖 1-10 不同粒徑的金奈米粒子所表現的吸收光譜。平均粒徑為 9、22、48 和 99 nm 時，所量測到的膠體金吸收光譜，光譜曲線的峰值會隨著粒徑的增加而往右方偏移，膠體金所吸收的光會從綠光偏向紅光[38]。

#### 1.4.2 傳統的金奈米粒子製作方法

透過現代化學家們的研究，金奈米粒子已經可以在水溶液或是有機溶液的環中被製作出來，分別對應到 Turkevich 方法與 Brust 方法這兩種已被應用許久的合成方式。Turkevich 方法是由 Turkevich 等人在 1951 年時率先提出，該方法使用檸檬酸鈉(Sodium citrate,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )當作還原劑，以氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )水溶液當作金離子的來源[39]。金奈米粒子的製作方式如圖 1-11 所表示，操作的過程中只需要將氯金酸水溶液加熱，並同時攪拌直至沸騰，並在沸騰之後加入檸檬酸鈉水溶液。不需許久便可以觀察到水溶液的顏色逐漸從淡黃色轉變成深紅色，水溶液顏色的轉

變意味著溶液中的金已經從離子態被還原成原子態，並且形成的金奈米粒子，透過此方法可以製作出粒徑大約為 10-20 nm 的金奈米粒子。

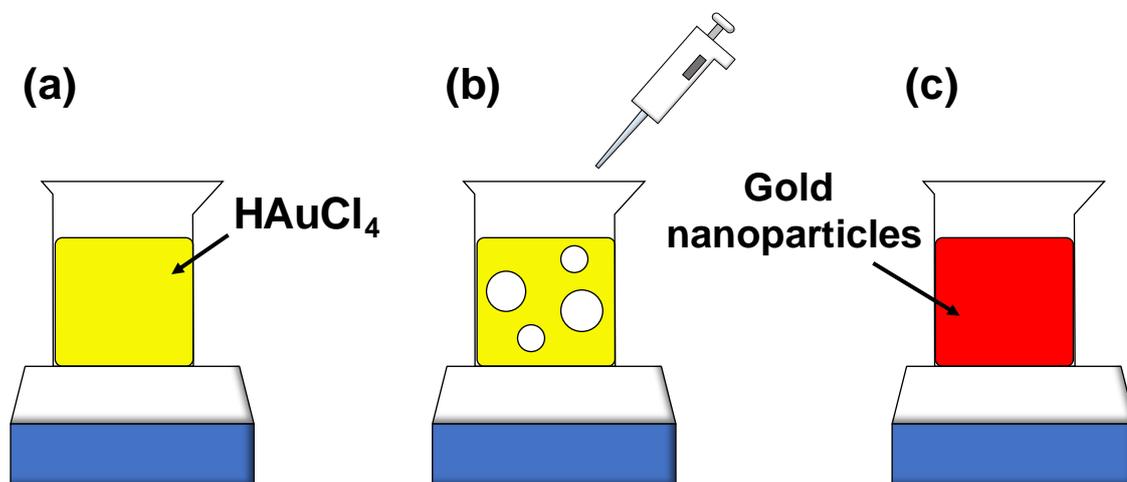


圖 1-11 以 Turkevich 方法合成金奈米粒子的基本流程。包含(a)加熱氯金酸水溶液直到沸騰、(b)在溶液沸騰時加入檸檬酸鈉水溶液將離子態的金還原成原子態，以及(c)等待溶液冷卻。

Brust 方法則是在 1994 年由 Brust 等人所提出，此方法依然使用氯金酸溶液當作金離子的來源，但使用硼氫化鈉(Sodium tetrahydridoborate,  $\text{NaBH}_4$ )作為還原劑 [40]。如圖 1-12 所示，此方法首先透過四辛基溴化銨(Tetraoctylammonium bromide, TOAB)將  $[\text{AuCl}_4]^-$  離子從水溶液轉換至甲苯內。將甲苯與水分離之後，再加入  $\text{NaBH}_4$  水溶液， $\text{NaBH}_4$  會透過擴散的方式從水溶液進入甲苯內。由於  $\text{NaBH}_4$  扮演著還原劑的角色，所以金奈米粒子會在  $\text{NaBH}_4$  進到甲苯內之後形成，最終便可以獲得溶解於甲苯溶液中的金奈米粒子。透過 Brust 方法所製作的金奈米粒子，粒徑大約為 1-5 nm [41]。

Turkevich 方法與 Brust 方法為當時的科學家提供了一種可以大量生產金奈米粒子的方法。因為可以製作出大量且顆粒大小均勻的金奈米粒子、非常適合用於量產製程、操作過程也相對單純，所以也成為了實驗室中，合成金奈米粒子的兩個主流方法。但是隨著微型化技術的發展，許多研究漸漸地朝向將溶液體積最小化的方

向進行，以便提高物質的使用效率。所以合成金奈米粒子的反應環境逐漸從燒杯內移到微流道內，現今已有許多研究使用微流體技術，在微流道內部合成金奈米粒子，並且能夠合成出體積為數個  $\mu\text{L}$  的膠體金[42]。

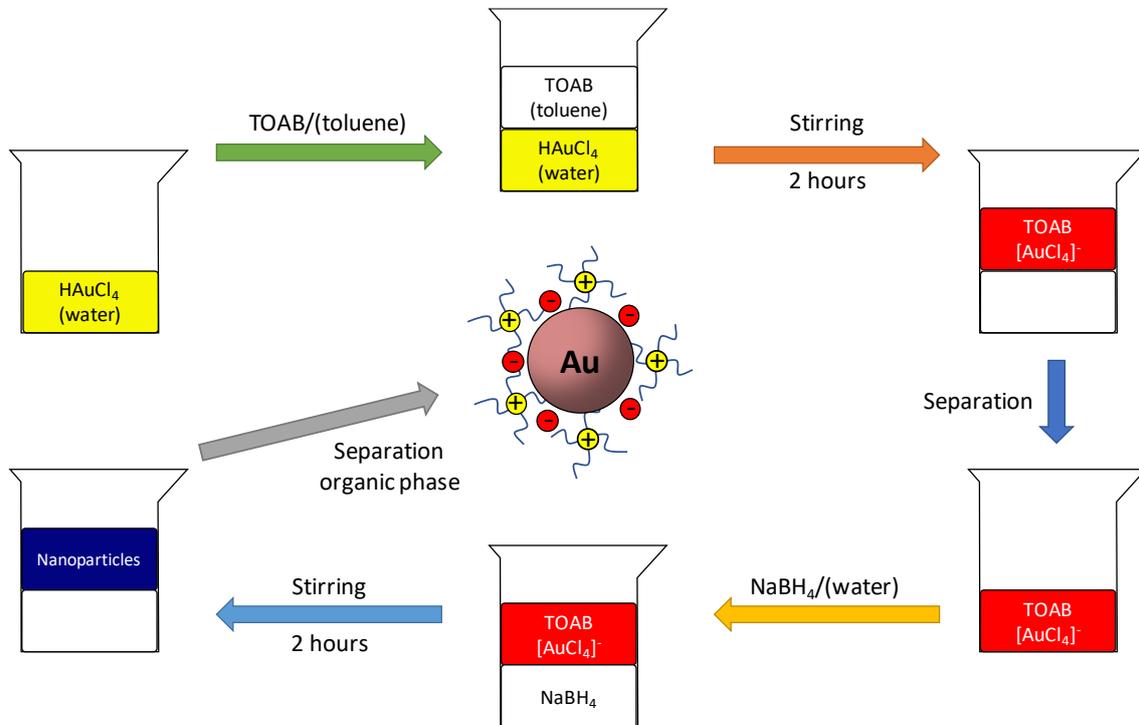


圖 1-12 透過 Brust 方法合成金奈米粒子的基本流程。其中包含藥劑添加的順序，及  $[\text{AuCl}_4]^-$  離子如何在水相與有機相中轉換[43]。

### 1.4.3 使用電漿製作金奈米粒子

除了使用檸檬酸鈉或是硼氫化鈉等化學藥劑當作還原劑之外，另有許多研究使用電漿當作製作金奈米粒子的媒介。根據使用的方式，以電漿製作金奈米粒子主要可以分成兩種類型，第一種是利用局部高溫或是離子動能來轟擊靶材的物理型 (Physical process)；第二種則是利用電漿內自由電子來觸發還原反應的化學型 (Chemical process)[44]。

因為電漿是由游離化的氣體離子與自由電子所組成，所以在外加電場的牽引之下，電漿中的離子會具有相當強的動能。在半導體工業中的濺鍍製程，便是利用含有高動能的氬離子來撞擊金屬靶材，而被撞下來的金屬便會沉積到下方的基板

上，進而形成金屬薄膜。而在 Okazaki 等人於 2008 年所發表的研究當中，便是利用濺鍍製程的架構，以物理撞擊的方式製作出奈米粒子。如圖 1-13 (a)，金屬顆粒在受到離子撞擊而脫離靶材之後，會被下方的液體承接住，並且在該液體內形成金屬奈米粒子。由於此合成方法是參照於濺鍍製程，所以在實作時需要有一個密封度良好的真空腔體，以及一種在真空環境下還不會揮發的液體(該研究中使用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸鹽(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BMIM-PF<sub>6</sub>)所構成的離子液體(Ionic liquid))[45]。

另有一篇由 Toriyabe 等人在 2007 年時所表的研究，該研究直接將鎳、鈦、銀或是金等金屬靶材浸入碳酸鉀水溶液中，並令其為陰極；另一側則使用白金當作陽極。如圖 1-13 (b)所示，當施加在陰極與陽及兩端的電壓逐漸升高時，因為焦耳熱而產生的水蒸氣將會漸漸的覆蓋住陰極。直到施加的電壓大於水蒸氣的崩潰電壓時，強烈的電流便會在瞬間轟擊電極材料，同時在局部產生高達攝氏數千至數萬度的高溫，局部的高溫足以使陰極金屬瞬間汽化並脫離塊材本身，而脫離塊材的金屬團簇則會被周圍的電解液承接住，並形成金屬奈米粒子[46]。

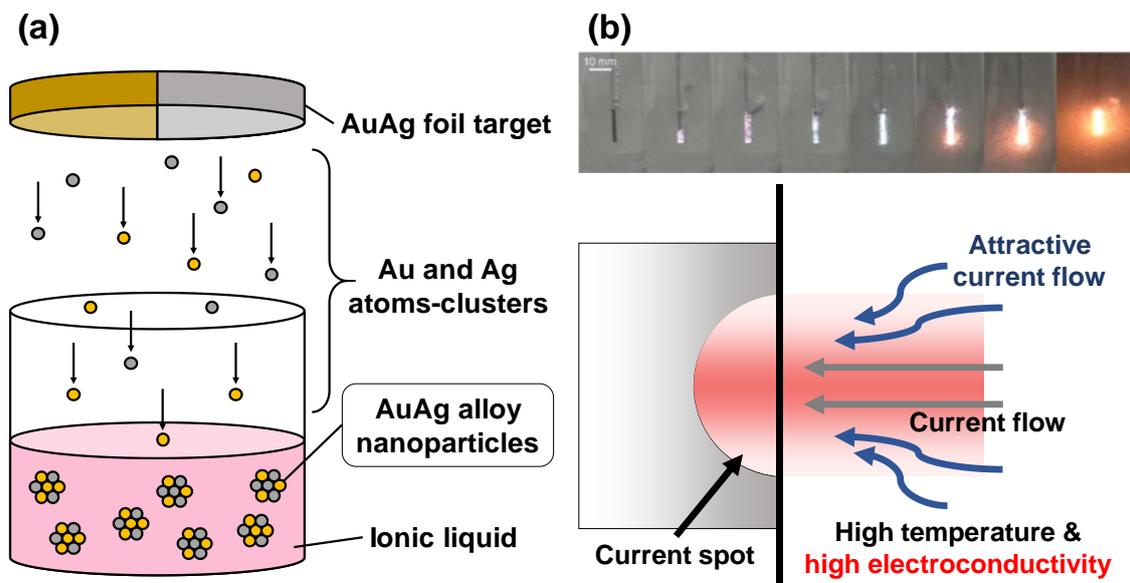


圖 1-13 利用電漿的物理性質製作金奈米粒子。其中包含(a)透過濺鍍的形式[45]，與(b)直接使金屬塊材蒸發的方法[46]。

另一方面，許多研究透過令電漿與液體接觸的方式，把電漿中的自由電子引入液體中，使溶液中的金屬離子可以接受到電漿所提供的電子，進而從離子態還原成原子態。例如在 2009 年時，Shirai 等人透過不鏽鋼針頭把氦氣與氬氣吹向氯金酸溶液的表面，並將白金線浸入水溶液中作為電極，其架構如圖 1-14 所示。最後再將高壓直流電施加於針頭與白金電極，使電漿產生於針頭和液面之間，而水溶液中的金離子便會接收到來自電漿的電子，進而從離子態還原成原子態[47]。

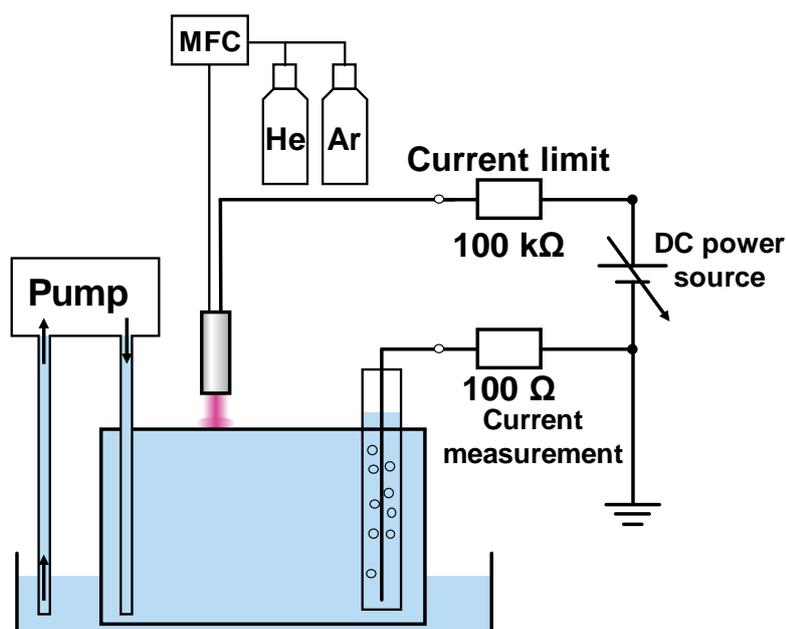


圖 1-14 Shirai 等人所提出的反應架構。其中使用不鏽鋼針頭與白金線作為電極，並使用高壓直流電在針頭與液面之間產生電漿[47]。

從以上數篇使用電漿製作金奈米粒子的研究可以發現，不管是採用物理形或是化學形的合成方式，只要選用不同的金屬來源(金屬靶材或是鹽類水溶液)，便可以製作出相對應的金屬奈米粒子。此外，由於金屬奈米粒子是透過電漿的性質才可以形成，所以只要將電漿從系統中移除，便可以終止金屬奈米粒子的產生。不像使用化學還原劑的時候，除非反應物完全使用完畢，否則還原反應不會中途停止。這樣的性質使得在使用電漿製作金奈米粒子時，可以擁有極高的靈活度。不只可以隨時終止還原反應，透過電漿系統可以直接製作出體積為數 mL 的膠體金，這是以傳統還原方式無法達到的效果。

## 1.5 動機與目的

Turkevich 方法與 Brust 方法是目前合成金奈米粒子的主流方式，由於這兩種方法已經發了許久，因此不管在顆粒大小或是形狀的均勻度皆可以達到一定的水準，再加上可以一次製作出大體積的膠體金(數百 mL 以上)，使得這兩種合成方法成為了實驗室中最常見的合成方式。但是，以 Turkevich 方法為例，在操作的過程中需要不斷的對水溶液進行攪拌並且加熱至沸騰，這樣在加入檸檬酸鈉之後才可以開始金離子的還原反應，當反應結束的時候還需要等待溶液冷卻，才可以進行後續的應用。而在 Brust 方法中，需要讓反應物來回的在水溶液與甲苯溶液中來回轉換，這樣子的過程大大的增加了操作所需的時間。

雖然透過微流體技術的發展，在微流道內部進行金奈米粒子的合成可以大幅縮減溶液所需的體積，以及反應所需要的時間。但是，一如化學反應的特性，金離子的還原反應只有在反應物消耗完時才會終止，所以如果化學還原劑的質量不為當量比(Stoichiometric ratio)時，便會在還原反應結束之後殘留在水溶液中，這些殘留在水溶液中的還原劑如果沒有經過進一步的純化程序，便有可能會對後續的應用造成不可預期的影響。雖然目前已有許多有關於移除膠體金內雜質的研究，但是純化膠體金的過程將會花費額外的操作流程與時間[48, 49]。

反觀使用常壓電漿來合成金奈米粒子的方法，在反應的過程中僅需要提供電漿以及金離子的來源，便可以開始金奈米粒子的合成。此外，合成的過程中，隨時可以透過移除電漿的方式，例如移除激發電漿用的高壓電，或是切斷電漿氣體的提供，便可以中止合成的反應，使的整體的反應環境可以擁有更高的可控性。由於電漿僅負責提供純粹的電子，因此在最終的膠體金內並不會有任何化學還原劑的殘留。所以，本研究預計使用電漿當作還原金離子的還原劑，並且使用化學型的反應方式來製作金奈米粒子。同時，為了能夠盡量的縮減溶液的所需體積，本研究也計畫將整體的還原反應整合進微流體晶片之內。最終，在合成金奈米粒子之後，可以直接在晶片內進行汞離子的偵測。

## 1.6 論文架構

本研究共分為六個主要章節，其中包含緒論、合成以及檢測的原理、實驗的設計與架構、實驗的結果與討論，以及最後的結論與未來展望，圖 1-15 為本研究的論文架構支狀圖。

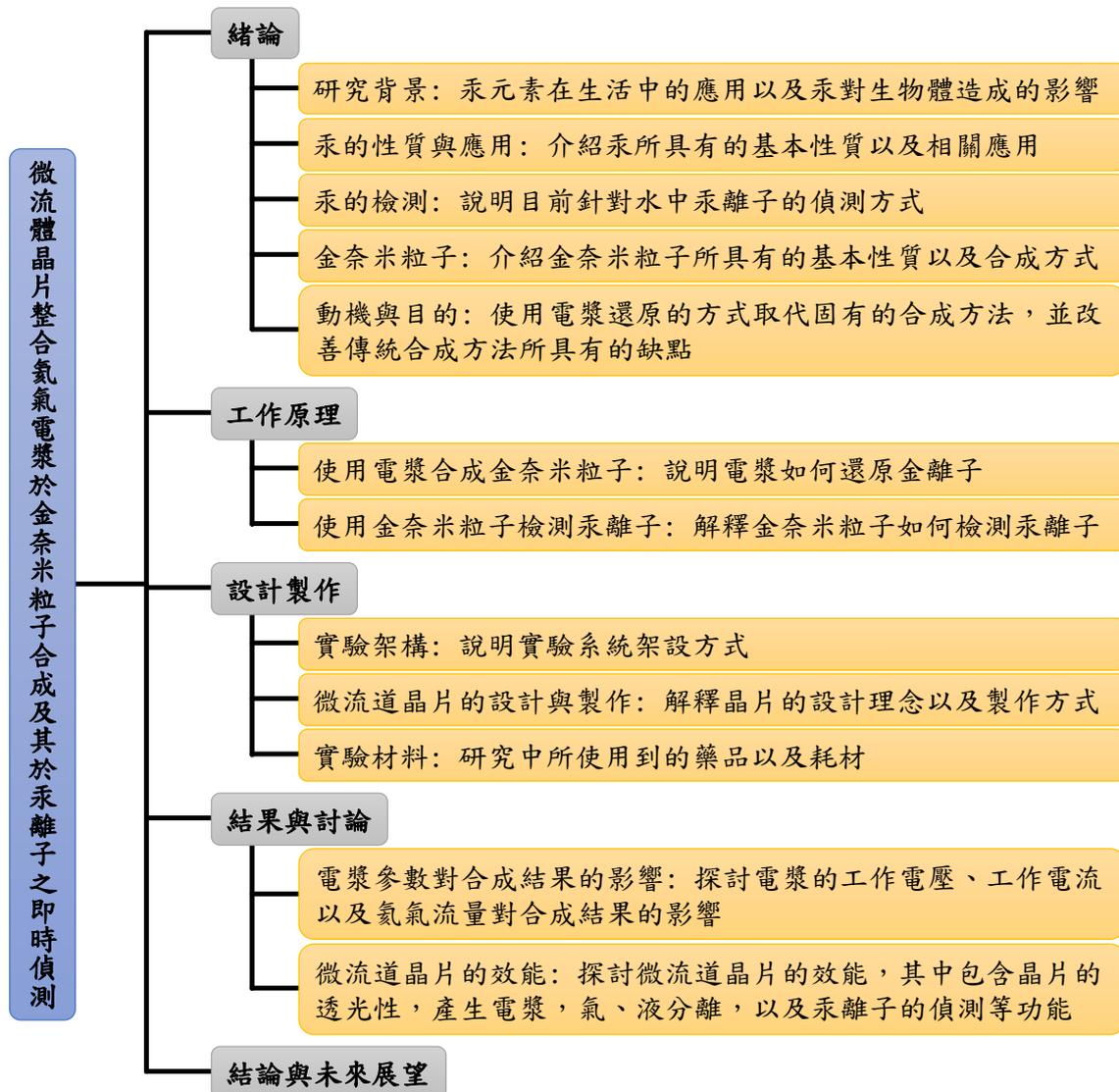


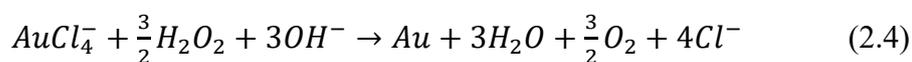
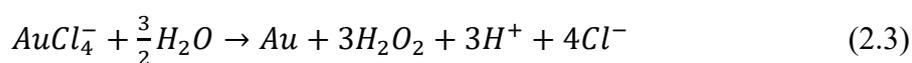
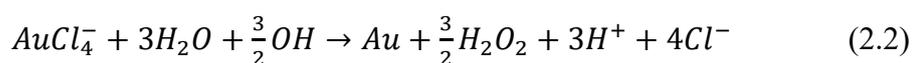
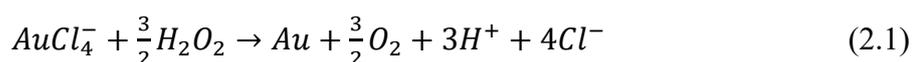
圖 1-15 本研究的論文架構支狀圖。

## 第二章 原理

### 2.1 使用電漿合成金奈米粒子

因為電漿是由許多游離化的氣體分子或是自由電子等，具有高能量的離子所組成，所以當電漿與水溶液接觸、高能量的離子與水分子發生碰撞時，便會在介面處產生許多具有極大化學活性的產物。透過放射光譜的分析可以得知，這些產物大多為氫自由基與氫氧自由基(H• radicals and OH• radicals)[44]。而除了氫自由基與氫氧自由基之外，電漿中的自由電子也會溶解至水溶液中並形成水合電子(Hydrate electrons, e<sup>-</sup><sub>aq</sub>)[50]。

圖 2-1 說明了在微流道中使用常壓電漿來製作金奈米粒子的架構，對水溶液中的金屬離子而言，隨著電漿而產生的電子與氫自由基是效果極佳的還原劑。而氫氧自由基會因為水溶液的 pH 值而表現出不同的還原能力。對金離子而言，氫氧自由基會在水溶液中形成過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，並與金離子在酸性環境中(反應式(2.1)至反應式(2.3))或是鹼性環境中(反應式(2.4))，透過下述所列的反應方式，將金離子從離子態還原成元素態[16, 26]。



此外，因為金屬離子可以直接吸收來電子而從離子態還原成原子態(如下列化學反應式)，因此來自電漿的電自由子或是水合電子在諸多產物之間應屬還原能力最強的還原劑。



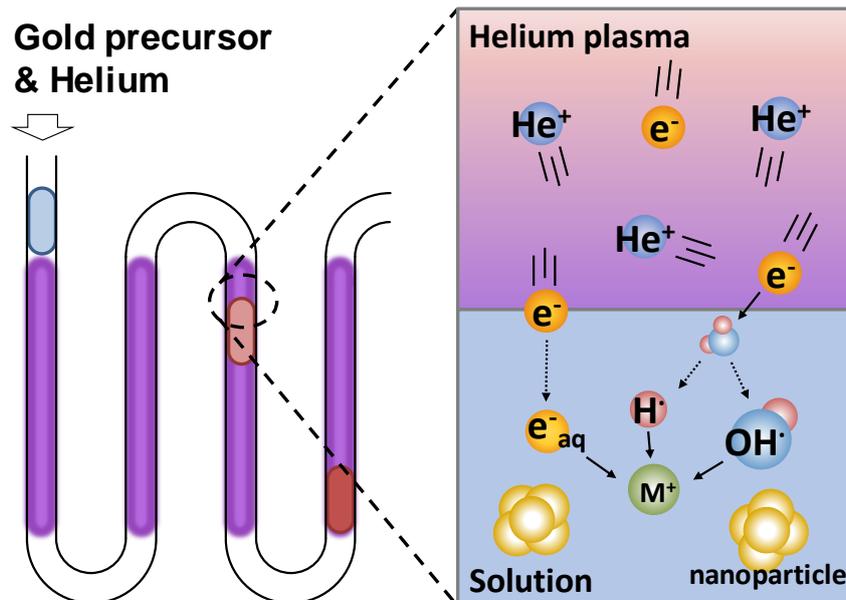


圖 2-1 水溶液與電漿之間的交互作用。其中金離子會因為水合電子、氫與氫氧自由基的原因，而還原成原子態的金。

而根據先前的研究可以得知，水合電子與自由基的存在時間極短( $10^{-9}$  至  $10^{-6}$  秒) [51]，因此透過電漿所引起的化學反應幾乎可以在移除電漿的瞬間就終止，並且不會遺留任何其他具有反應能力的產物，使得整體的反應環境可以更加純淨，而還原反應也可以具有更高的可操控性。相較於傳統的還原方式，透過常壓電漿來進行金奈米粒子的合成不只能以免去如同 Turkevich 方法中的加熱、冷卻以及攪拌等等的步驟，或是 Brust 方法中相轉換等等的過程，可以大幅縮減操作時間(從 30 分鐘以上減少至 5 分鐘左右[52])，同時也可以大幅減少反應所需的化學藥劑，而且因為自由電子或是自由基等等電漿產物僅有  $10^{-9}$  至  $10^{-6}$  秒的壽命，所以當合成反應結束的時候不會在反應結束之後在溶液中殘留任何反應物。此外，此方法也可以輕易地製作出體積僅有數 mL 的膠體金，除了可以大幅減少實驗所需的溶液體積，更能夠進一步降低金奈米粒子的保存成本。所以，透過使用常壓電漿來合成金奈米粒子的方式，不但可以解決過長的操作時間與化學還原劑殘留等等，絕大多數來自傳統還原方式的缺點，進一步降低藥劑的浪費並提高化學物質的使用效率；亦能夠透過切斷高壓電源的供應來中止合成反應的進行，增加合成反應的可控制性。

## 2.2 使用金奈米粒子檢測汞離子

本研究預計使用金奈米粒子與汞離子的呈色反應來當作檢測機制，因此金奈米粒子必須要能夠在汞離子存在的狀況下互相聚集。為了達到此目的，本研究參考 Huang 等人在 2007 年時所發表的研究，使用 3-硫醇丙酸(3-mercaptopropionic acid, 3-MPA)來修飾金奈米粒子的表面。除了生產成本比 DNA 還低之外，因為羧基相對於汞離子的穩定常數(Stability constant)高於其他重金屬離子(例如  $\log K(\text{Pb}) = 4.1$ 、 $\log K(\text{Hg}) = 10.1$ 、 $\log K(\text{Cd}) = 3.2$ 、 $\log K(\text{Sr}) = 1.1$ )，因此 3-MPA 對於汞離子也具有相當良好的選擇性(圖 2-2 (a))，而 3-MPA 也對  $\text{Hg}^{2+}$  具有相當的檢測性能(圖 2-2 (b)) [25, 36]。

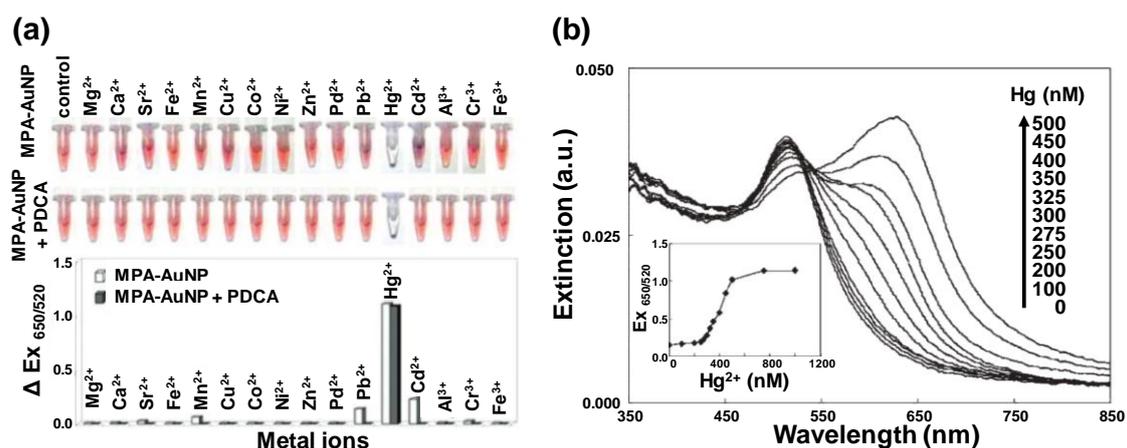


圖 2-2 金奈米粒子搭配 3-MPA 的相關測試。包含對(a)各種重金屬的選擇性測試，與對(b) $\text{Hg}^{2+}$ 檢測效能的測試[25]。

如圖 2-3 所示，因為 3-MPA 分子的兩端分別是硫與羧基，分子其中一端的硫可以與金形成共價鍵節，使 3-MPA 分子可以佈植於金奈米粒子的表面；而另一端的羧基則可以和樣本溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  以配位鍵的方式結合，所以被 3-MPA 分子修飾過後的金奈米粒子就可以透過圖 2-4 所說明的方式，分別利用 3-MPA 分子與金奈米粒子之間的共價鍵結，以及 3-MPA 分子與汞離子之間的配位鍵當作橋梁而互相聚集，進而達到增加金奈米粒子的平均粒徑並進一步改變溶液顏色的效果[26]。

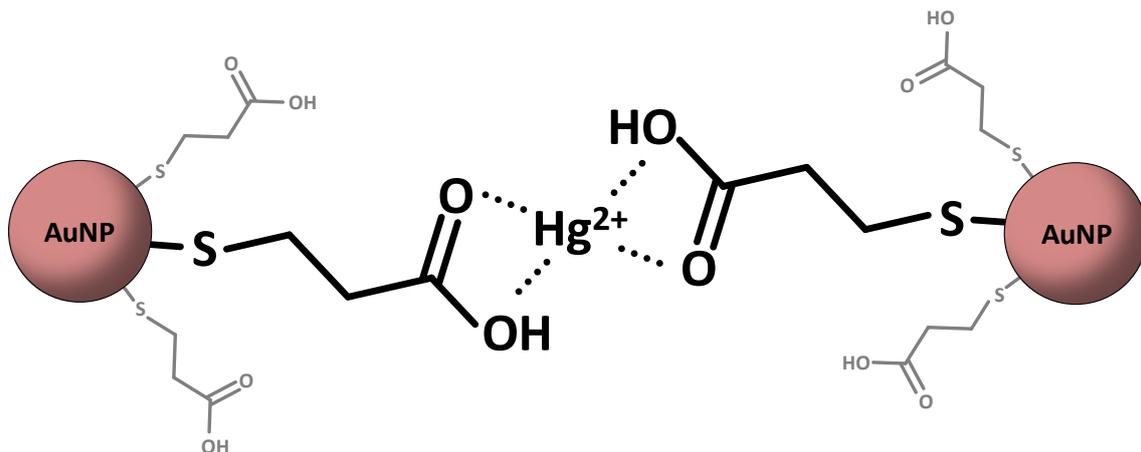


圖 2-3 透過 3-MPA 分子與  $\text{Hg}^{2+}$  使金奈米粒子互相聚集的原理。3-MPA 分子會透過 S-Au 共價鍵而佈植於粒子的表面，分子中的羧基則會與  $\text{Hg}^{2+}$  形成配位鍵[26]。

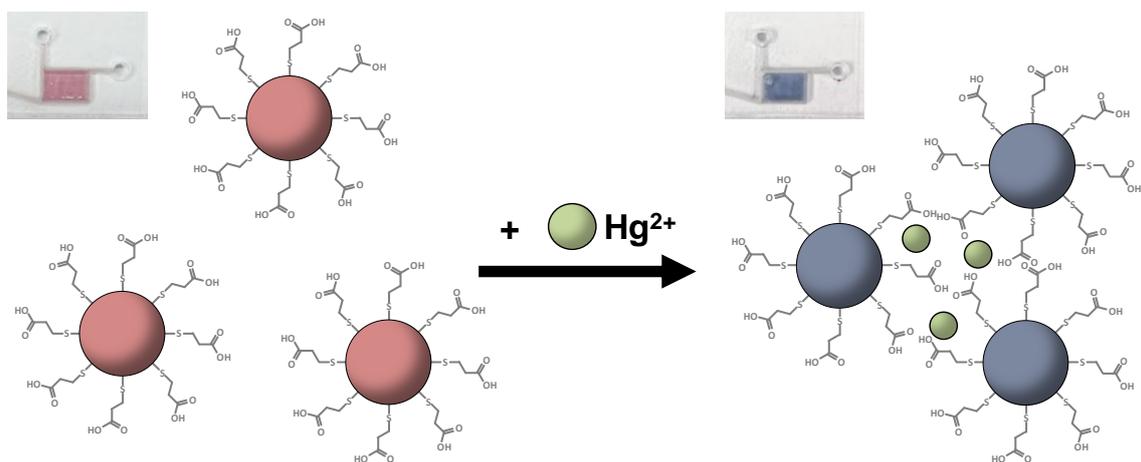


圖 2-4 金奈米粒子互相聚集所導致的顏色變化。表面被 3-MPA 分子所修飾的顆粒，會因為溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  而互相聚集，粒徑的增加會導致水溶液發生顏色變化。

## 第三章 設計製作

### 3.1 實驗架構

#### 3.1.1 在離心管中使用電漿合成金奈米粒子

為了初步了解電漿參數對於合成反應的影響，本研究參考 Shirai 團隊所提出的反應架構，設計一個可以方便進行參數調整以及測試的平台。如圖 3-1 所示，氯金酸水溶液被置於一個容量為 2.0 mL 的離心管(4092.6N, DELTALAB, Spain)中；浸入溶液的白金線以及位於水溶液上方的不鏽鋼針頭(NN-2325R, Terumo®, Japan)，分別在反應系統中扮演陽極與陰極的角色；利用數位式氣體流量控制器(5850E, Brooks® instrument, USA)的控制，氦氣可以在精準控制流量的情況下透過針頭吹向水溶液表面；而用於激發電漿的能量則是由高壓電源供應器(230-10R, Spellman, USA)所提供。

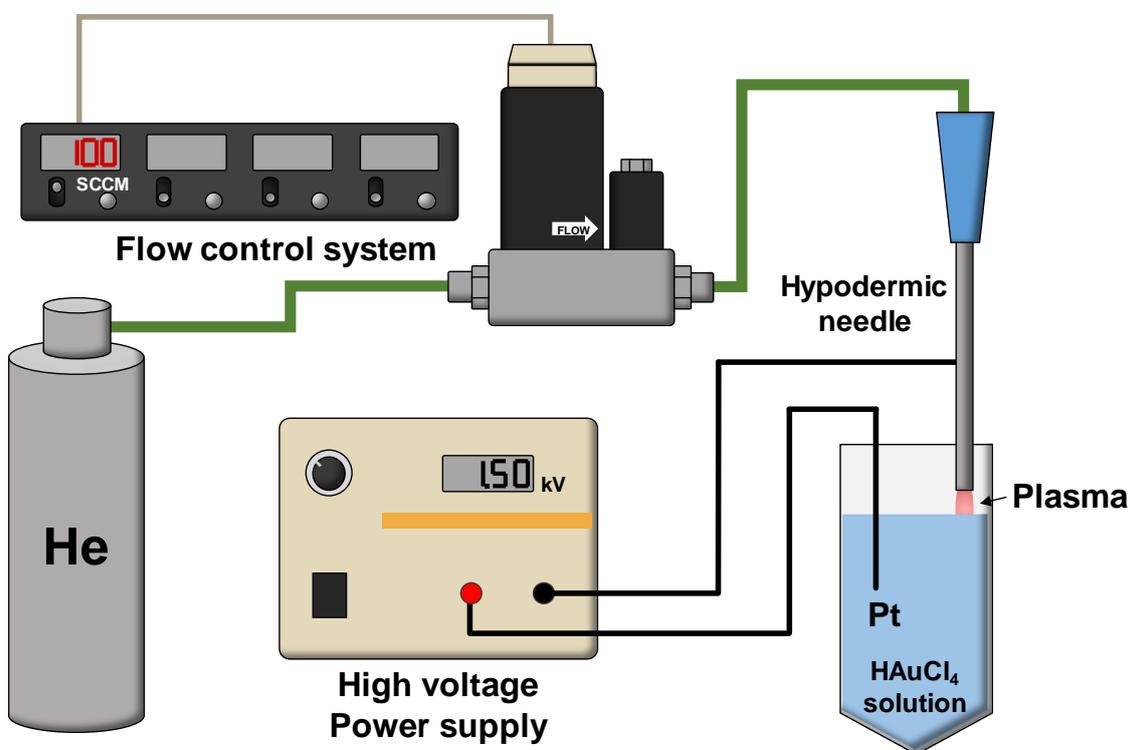


圖 3-1 離心管以及相關設備的連接方式。其中包含氦氣瓶、氣體流量控制器以及高壓電源供應器。

而為了可以精準控制水溶液表面與針頭之間的距離，本研究特別使用厚度為 3.0 mm 的壓克力平板製作一個離心管架，並固定一個光學級的 Z 軸位移器上(如圖 3-2 所示)，因此便可以透過 Z 軸位移器來調整液面的高度以及液面到針頭之間的距離。接著因為白金線的直徑只有 0.5 mm 而且質地柔軟，所以白金線會先套上一段內徑與外徑分別是 1.0 和 2.0 mm 的鐵氟龍管中，以免在實驗過程中因為受到電線重量的拉扯而發生類似接頭脫落或是短路等狀況。同時在實驗中為了降低氦氣逸散到環境的速度，本研究從相同型號的離心管上取下一個離心管蓋並且在上面鑽出三個直徑為 2.0 mm 小孔，其中兩個開孔分別是留給白金線與針頭所用，最後一個小孔則是用於排氣(如圖 3-2 中右上方的插圖所示)。本研究預計透過這個特殊的離心管蓋，達到大幅降低氦氣逸散到環境中的速度，並同時提高管內的氦氣濃度、增加電漿放電穩定性等等的效果。

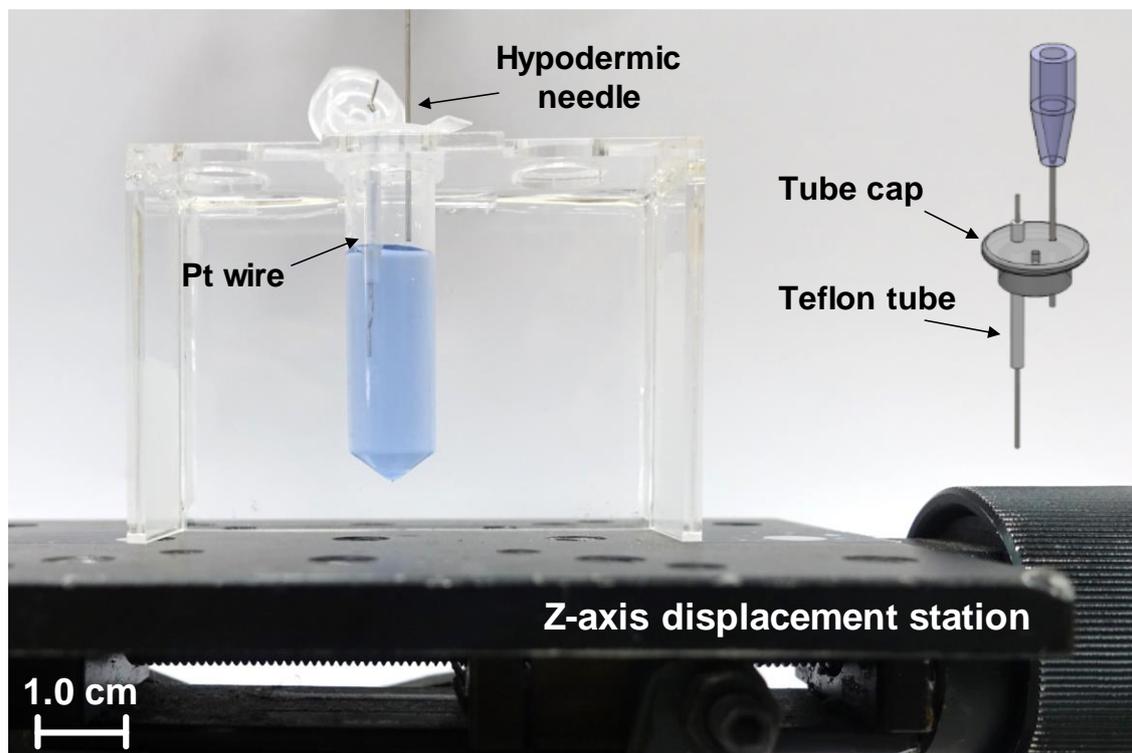


圖 3-2 控制水溶液高度與特殊的管蓋結構。Z 軸位移器可以精準的調整針頭到水溶液表面的距離；右上方所顯示的管蓋結構，可以提供固定白金線、降低氦氣的逸散速度以及提高管內氦氣濃度的功能。

### 3.1.2 在微流體晶片中合成金奈米粒子

圖 3-3 說明了本在研究中，微流道晶片、氦氣、高壓電源供應器與金鹽溶液的連接方式。首先，氦氣一樣是透過數位式的氣體流量控制器，經過精準的流量調整之後，再導入微流道晶片裡面；氯金酸水溶液則是透過注射幫浦(KD scientific, USA)來控制，連結微流道晶片與氣體流量控制器、注射幫浦之間的導管皆是使用內徑與外徑分別是 1.0 和 2.0 mm 的鐵氟龍管。此外，由於本實驗室先前已有許多關於產生常壓氦氣電漿於質譜偵測上的研究，因此本研究參考先前的電路設計(如圖 3-4 (a))，使用 NE555 計時器 IC 產生電壓高度為 12V 的方波訊號，並用於控制 IRF730 場效應功率電晶體的開與關，因此只要搭配直流電源供應器(DP-3003N, Hila, Taiwan)，便可以透過電晶體開關的方式創造出足以驅動高頻變壓器的訊號。圖 3-4 (b)為此高壓電源供應器的實際影像，經過測試，此電路可以產生頻率從 1 至 100 kHz、峰對峰電壓高達 20 kV 的高壓交流電訊號[53, 54]。

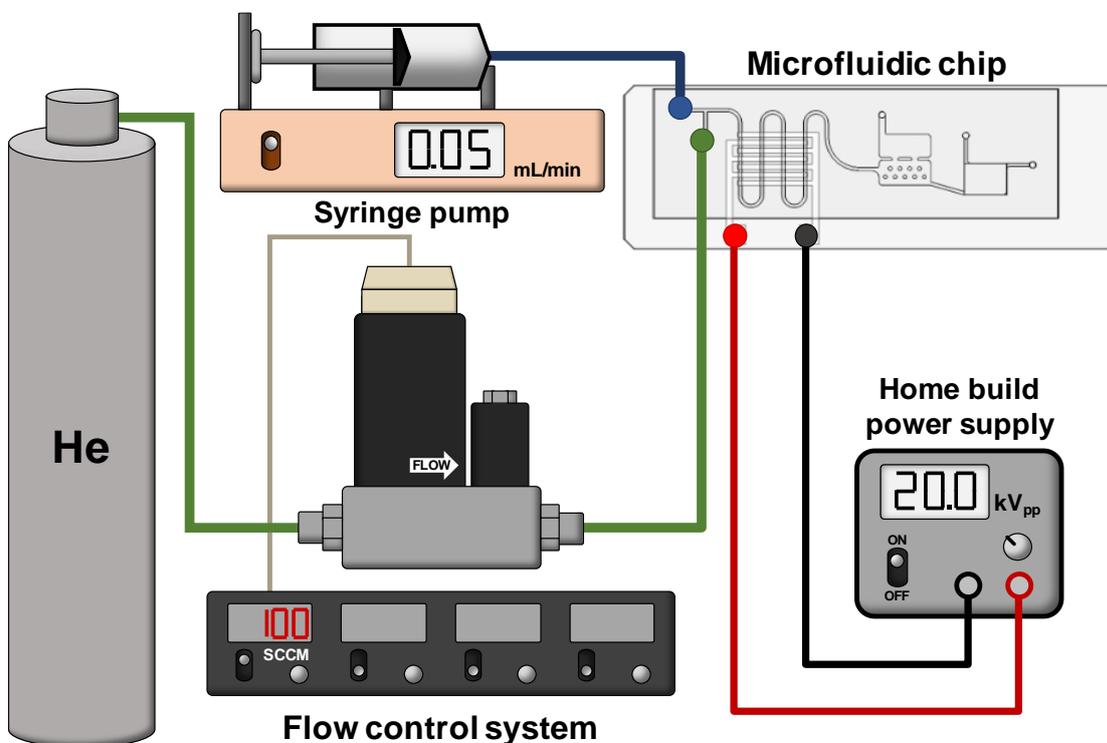


圖 3-3 微流道晶片以及相關設備的連接方式。包含氦氣瓶、氣體流量控制器、注射幫浦以及高壓電源供應器。

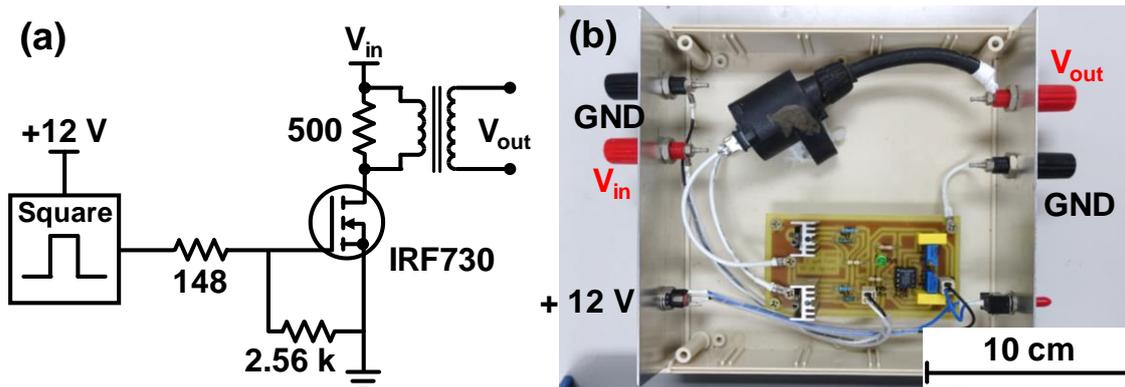


圖 3-4 本研究自行設計組裝的高壓電源供應器。其中包含(a)高壓電源供應器的電路架構，以及(b)高壓電源供應器的實際裝置。

最後，本研究預計利用水的表面張力以及氦氣和水之間的密度差，來達到在微流道晶片內部實現氣、液分離的目的，因此晶片將採用垂直方向的放置方式。所以本研究使用 3D 列印機(Ultimaker<sup>3</sup> Extended, Ultimaker B.V., The Netherlands)，以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS)材料為基底，製作了一個用於放置微流道晶片的晶片架，而晶片上的指叉電極則是透過一個插版式插槽(Slot)與高壓電源連接，如圖 3-5 所示。

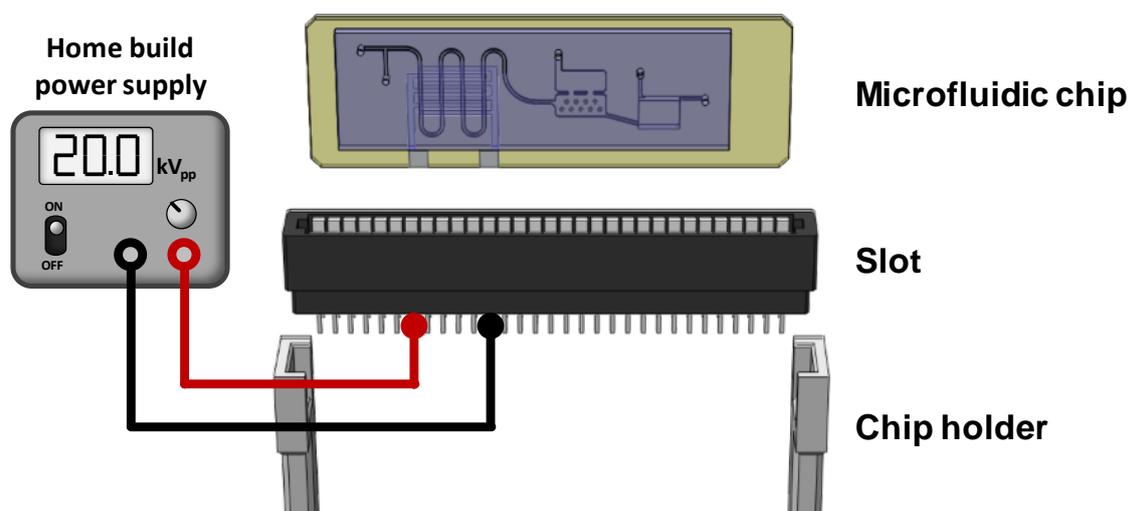


圖 3-5 垂直放置微流道晶片的方式。其中包含使用 3D 列印製作的晶片架，以及用來與高壓電源連接的插版式插槽。

### 3.1.3 UV-Vis 光學量測架構

當金奈米粒子於離心管中合成完畢之後，膠體金會被移至一個塑膠比色管 (1960, Kartell, Italy)內，比色管會被放置於一個自主設計的固定器之中，固定器是以金屬鋁以 CNC 加工製成，其表面有經過黑色陽極氧化處理，以確保金屬表面的反光不會對量測造成干擾。

而光譜儀(HR4000, Ocean Optics, USA)和鹵素光源(DT-mini-2, Ocean Optics, USA)則會透過兩個集束器(74-UV, Ocean Optics, USA)和兩條光纖(P50-1-UV-VIS, Ocean Optics, USA)，與固定器進行連結，如圖 3-6 (a)。因此，從光源所發出的光便可以穿過樣本溶液，而透射光又可以被光譜儀所接收。

光譜儀會搭配同樣是 Ocean Optics 公司所提供的 OceanView 軟體進行光譜資料的截取，本研究中會使用該軟體所提供的吸收光譜以及透射光譜這兩種模式來對溶液的顏色進行精準的量測與定量。同時如圖 3-6 (b)，此固定器也適用於微流體晶片，只要將晶片放置於固定器的溝槽並對準晶片上的收集槽，便可以對晶片內部的溶液樣本進行光學檢測。

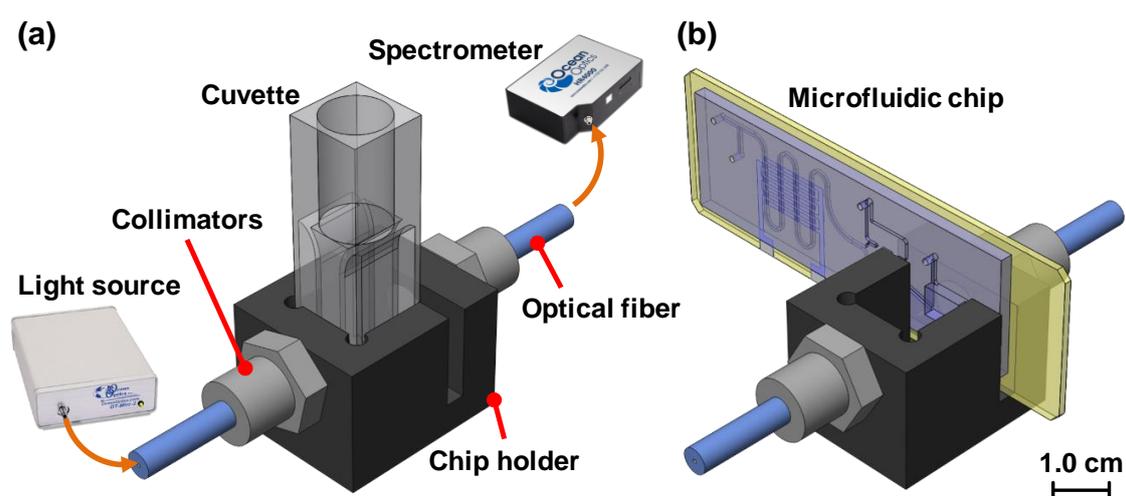


圖 3-6 本研究所採用的光學量測架構。其中包含使用(a)比色管與(b)微流體晶片的量測模式，以及儀器的連接方式。

### 3.1.4 吸收光譜數據的後處理

本研究在使用 OceanView 軟體時，會在同一時間內擷取 10 次光譜數據以避免取樣數不足所造成的誤差，並將數據儲存至 Excel 表單中，隨後使用數學軟體 MATLAB 對資料依序進行整理、平滑化以及標準化等後續處理，其腳本(Script)表示於下方。

```
1  %% Import the data
2  clear
3  [~, ~, raw] = xlsread('D:\DN\2018, 0624_10-4(3)', '20', 'A2:V3649');
4  data = reshape([raw[55]], size(raw));
5  clearvars raw;

6  %% Arranging the raw data
7  n = size(data);
8  arr(n(1, 1), n(1, 2)/2) = 0;
9  avg(n(1, 1), 1) = 0;

10 for i = 2: 2: n(1, 2)
    arr(:, i/2) = data(:, i);
11 end

12 for i = 1: 1: n(1, 1)
    avg(i, 1) = sum(arr (i, :))/(n(1, 2)/2);
13 end

14 %% Smoothing the curve
15 result(:, 1) = smooth(avg(:, 1), 20);

16 %% Zero to minimum
17 m = min(result(771:2729, 1));
18 result(:, 2) = result(:, 1) - m;

19 %% Normalize
20 M = max(result(771:2729, 2));
21 result(:, 3) = result(:, 2)/M;
```

腳本中的第 1 至第 5 行的目的是將資料數據從 Excel 檔案以矩陣(Matrix)的形式匯入 MATLAB 中；第 6 至第 13 行則是將輸入至 MATLAB 的數據進行整理以及取平均值。而第 15 行則是對光譜曲線進行平滑化，在此本研究使用 MATLAB 內建的動態平均功能( $yy = \text{smooth}(y, \text{span})$ )，經過平滑化之後的數據則儲存到 result

矩陣的第一欄中(`result(:, 1)`)；而第 16 至第 21 行則是對光譜數據進行標準化，首先是搜尋觀測區域(400 nm 至 900 nm)中的最小值，並將整體的光譜曲線的最低點向下平移至橫軸，平移後的數據則儲存到 `result` 矩陣的第二欄(`result(:, 2)`)，再來是針對平移過後的數據搜尋其觀測區域中的最大值，最後再將 `result(:, 2)` 中的數據除以這個最大值，將光譜曲線的高度固定為 1.0，並將標準化後的數據儲存至 `result` 矩陣的第三欄(`result(:, 3)`)，即完成了光譜數據的後處理程序。

## 3.2 微流道晶片的設計與製作

### 3.2.1 晶片設計

本研究所設計的微流道結構如圖 3-7 所表示，在本研究所設計的流道系統中有三個主要區塊，即在圖 3-7 中以虛線標示出來的三個分區。分別是用於產生電漿並讓液珠與之接觸的反應區、為了將氬氣與水溶液分離的分離槽、以及最後用來收集膠體金與進行 UV-Vis 檢測的收集槽，主要結構的尺寸如圖 3-8 所示。

此外，本研究在 S 形流道的入口處設置了一個 T 型的流道結構，目的即是為了讓水溶液可以在流道內形成液珠，以增加其與電漿接觸的表面積。而在 S 型流道的下方則是一對指叉電極(Interdigitated electrodes)，用於產生介電質放電電漿。在氣、液分離槽的部分，為了能夠使氬氣可以從位於上方的出口流出，下方的腔室就必須要將水溶液捕捉住。所以本研究在下方的腔室內設置了許多微小的柱狀結構，透過這些微結構與液體的表面張力，氬氣便可以利用自身與液體的密度差而與水溶液分離，被分離出來的氬氣自然就可以從上方的出口流出。最後，與氬氣分離的膠體金會順勢流入後方的收集槽內，並和樣本溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  發生呈色反應，以及進行最終的 UV-Vis 吸收光譜的量測。

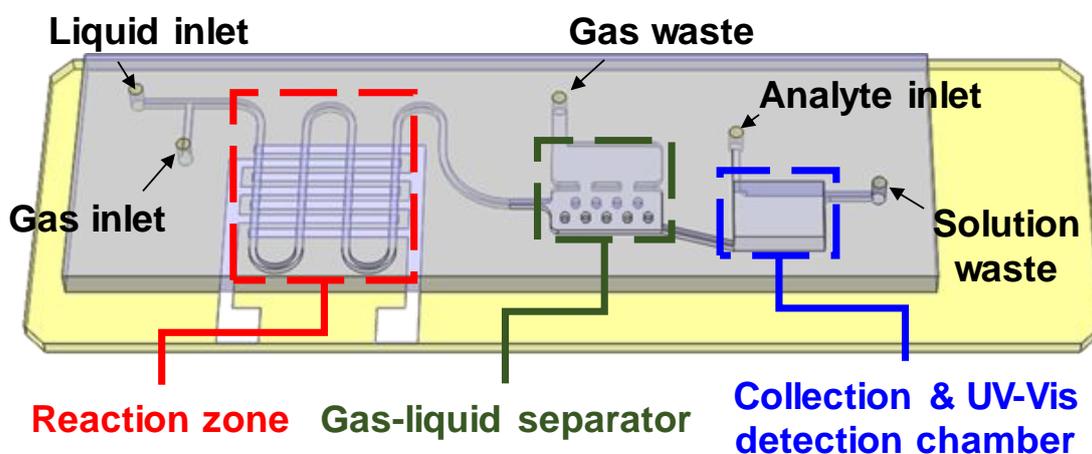


圖 3-7 本研究所採用的微流道設計。其中包含產生電漿並使金離子發生還原反應的反應區；為了將氣體與液體分離開的分離槽；以及用於收集水溶液的收集槽。

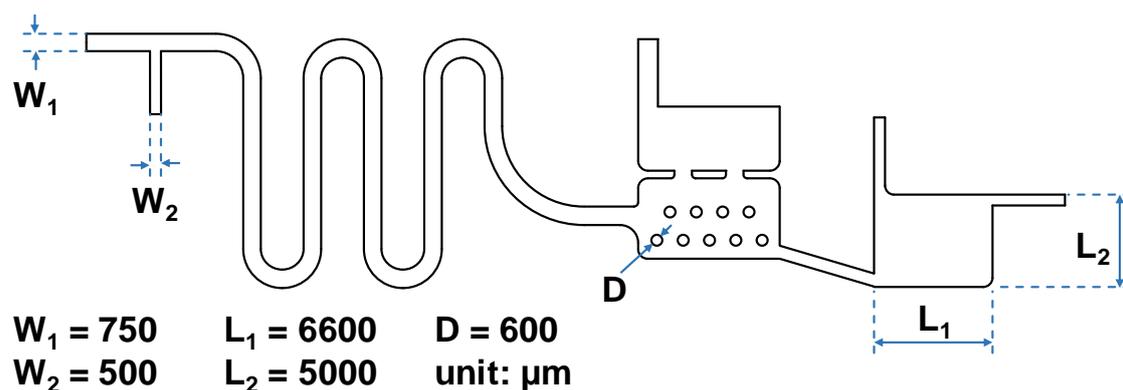


圖 3-8 流道的主要特徵尺寸。包含液體流道的寬度( $W_1$ )、氣體流道的寬度( $W_2$ )、柱狀為結構的直徑( $D$ )以及收集槽的長( $L_1$ )與寬( $L_2$ )，單位為  $\mu\text{m}$ 。

### 3.2.2 晶片製作

圖 3-9 展示了詳細的晶片製作過程，本研究採用俗稱壓克力的聚甲基丙烯酸酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)，以及標準顯微鏡用載玻片(Microslide ELKA, Assistent®, Germany)作為該微流道晶片的基材。本研究所提出的微流體晶片可以分成兩大部分，第一個是具有指叉電極的玻璃基板，而第二個則為具有微流道結構的 PMMA 基板。

首先是具有指叉電極的玻璃基板的製作方式(圖 3-9 (a)至圖 3-9 (c))，為了在載玻片上創造出指叉電極外型金屬薄膜，本實驗使用使用  $\text{CO}_2$  雷射在市售的靜電薄膜上刻畫出指叉電極的外型，並且將裁切好的靜電薄膜貼附到載玻片上(如圖 3-9 (a))，靜電膜會在後續的濺鍍製程當中扮演遮罩的角色。接著，使用本實驗室自組裝的濺鍍系統，將理論厚度為 800 nm 的金屬鋁沉積到玻璃基板上並形成薄膜，完成後再將靜電膜撕下便能夠在載玻片上製作出具有指叉電極外型金屬薄膜(如圖 3-9 (b))。最後再使用紫外光固化膠(OPAS 120, OPAS UV curing Co., Taiwan)將厚度為 170  $\mu\text{m}$  的蓋玻片貼附到指叉電極上，並將其覆蓋。於此蓋玻片會在電漿系統中扮演介電質的角色，使氬氣可以透過介電質放電的方式形成氬氣電漿(如圖 3-9 (c))。至此便完成了微流體晶片的第一個部分，也就是具有指叉電極的玻璃基板。

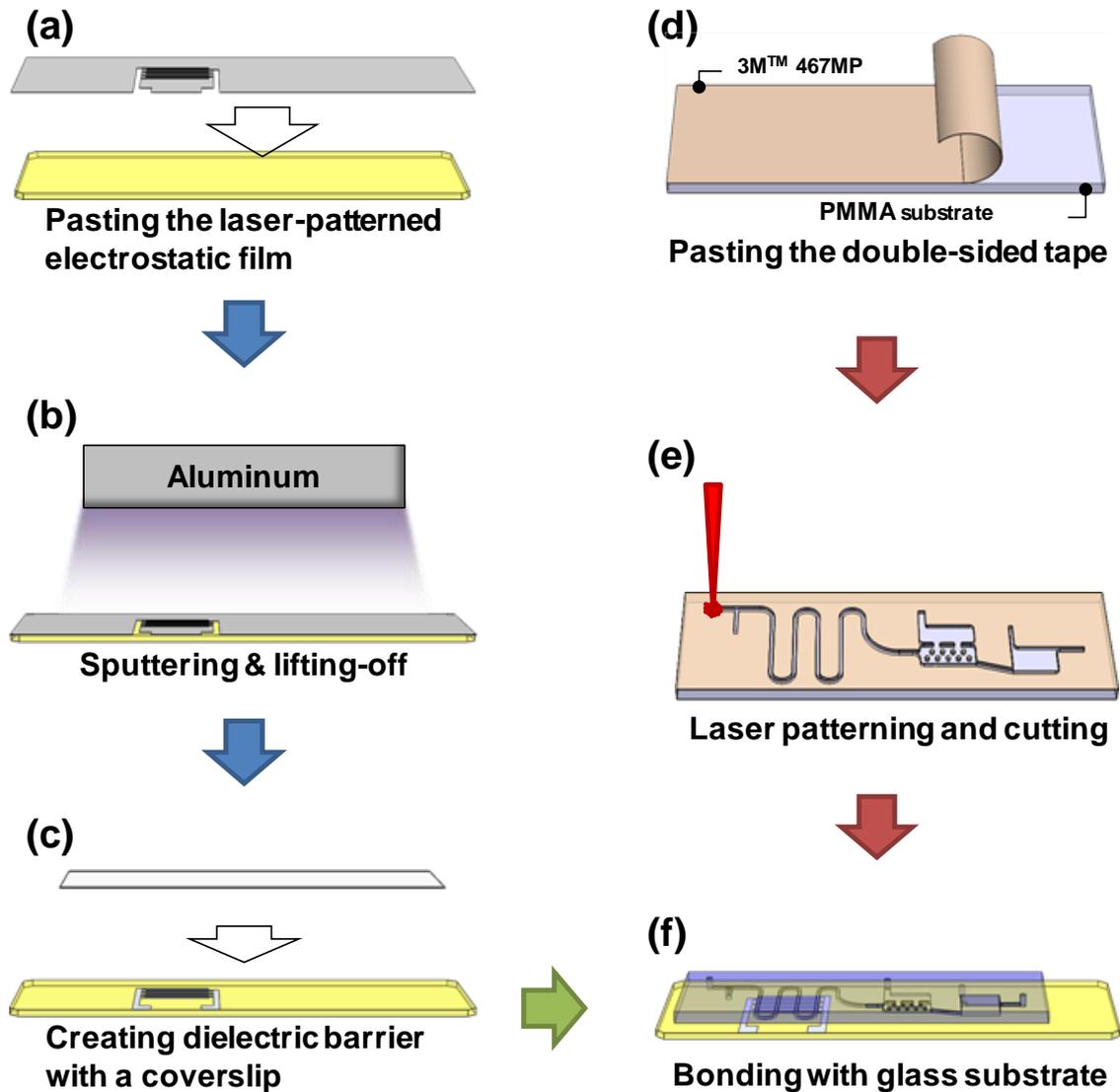


圖 3-9 微流道晶片的詳細製作過程。其中包含(a-c)具有指叉電極的玻璃基板，與(d-e)具有微流道結構的 PMMA 基板。

微流體晶片的第二個部分便是含有微流道結構的 PMMA 基板，如圖 3-9 (d)所示，首先將雙面膠(467MP, 3M Scotch®, USA)貼到厚度為 1.8 mm 的 PMMA 基板上。再使用雷射機(LaserPro, Venus II, GCC, Taiwan)在基板上連同雙面膠帶一起刻畫出流道的輪廓，雷射的輸出功率為 2.4 W、光點的移動速度則是每秒 25.4 mm (如圖 3-9 (e))。其中值得注意的是，位於流到末端的收集槽會經過兩次雷射處理，其目的在於增加收集槽的深度，以提升光穿透過水溶液的路徑長度(如圖 3-10 (b))。微流道輪廓完成之後，雷射機工作平台高度會向下平移 15.0 mm，以離焦雷射的方

式對 PMMA 的表面進行加工，以提升結構表面的平滑度，一方面可以減少流動的阻力，一方面還可以增加晶片的透明度，使光線可以更容易地穿過微流道晶片(如圖 3-10 (c))。而當 PMMA 基板加工完成後，便可以利用一開始貼附於基板上的雙面膠，將 PMMA 基板與載玻片互相黏貼(如圖 3-9 (f))，至此便完成了微流道晶片本體的製作。

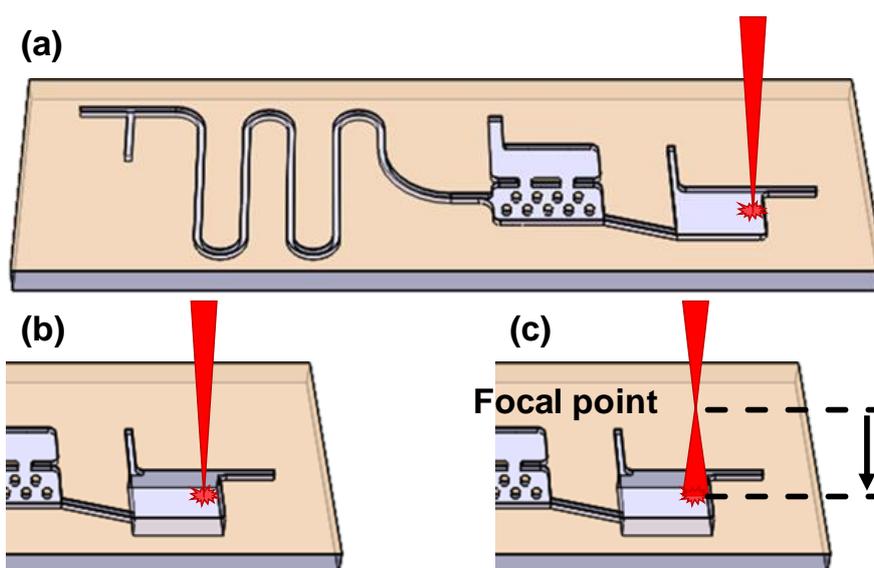


圖 3-10 詳細的雷射加工過程。其中包含(a)第一次雷射加工(刻畫出結構輪廓)，(b)對收集槽的第二次雷射加工(增加槽體深度)，以及(c)透過離焦雷射的方式增加結構的透明度。

### 3.2.3 導管連結器製作

為了將氮氣與氯金酸水溶液導入晶片中，微流道晶片與鐵氟龍導管之間必須進行連結，因此本研究自行使用聚二甲基二矽烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)與雙面膠來製作簡易的導管連結器。

首先把雙面膠(669, 3M Scotch®, USA)貼到一張化學實驗中用於過濾雜質的濾紙上(1442-090, Whatman™, UK)，並將其裁切至  $20.0 \times 20.0 \text{ mm}^2$  的大小以便進行後續的步驟(圖 3-11 (a))。接著在使用切割玻璃專用的注油式玻璃刀將光學顯微鏡用的載玻片裁切至  $25.0 \times 25.0 \text{ mm}^2$  的大小，並且在玻璃片周圍貼上膠帶作為灌模

用的模具側壁(圖 3-11 (b))。再來將圖 3-11 (a)中的紙片以濾紙的那面朝上放置於模具底部，並灌入事先混和好的 PDMS 膠體(圖 3-11 (c))。PDMS 膠體是使用 A 劑與 B 劑(SYLGARD™ 184, Sil-More Industrial Ltd., Taiwan)以重量比 10:1 的比例混合而成。待 PDMS 固化完畢後，再將其從模具取出並裁切成  $5.0 \times 5.0 \text{ mm}^2$  的小塊(如圖 3-11 (d))。接著在小塊 PDMS 中打出直徑 1.0 mm 的小孔，利用 PDMS 本身的可撓的特性，使鐵氟龍管可以在穿過 PDMS 上的小孔時，利用 PDMS 自身的彈性將其固定 (圖 3-11 (e))。最後再將底部雙面膠的離形紙(Release paper)撕開，並對準微流道晶片的開孔貼上，便可以作為導管連結器(圖 3-11 (f))。

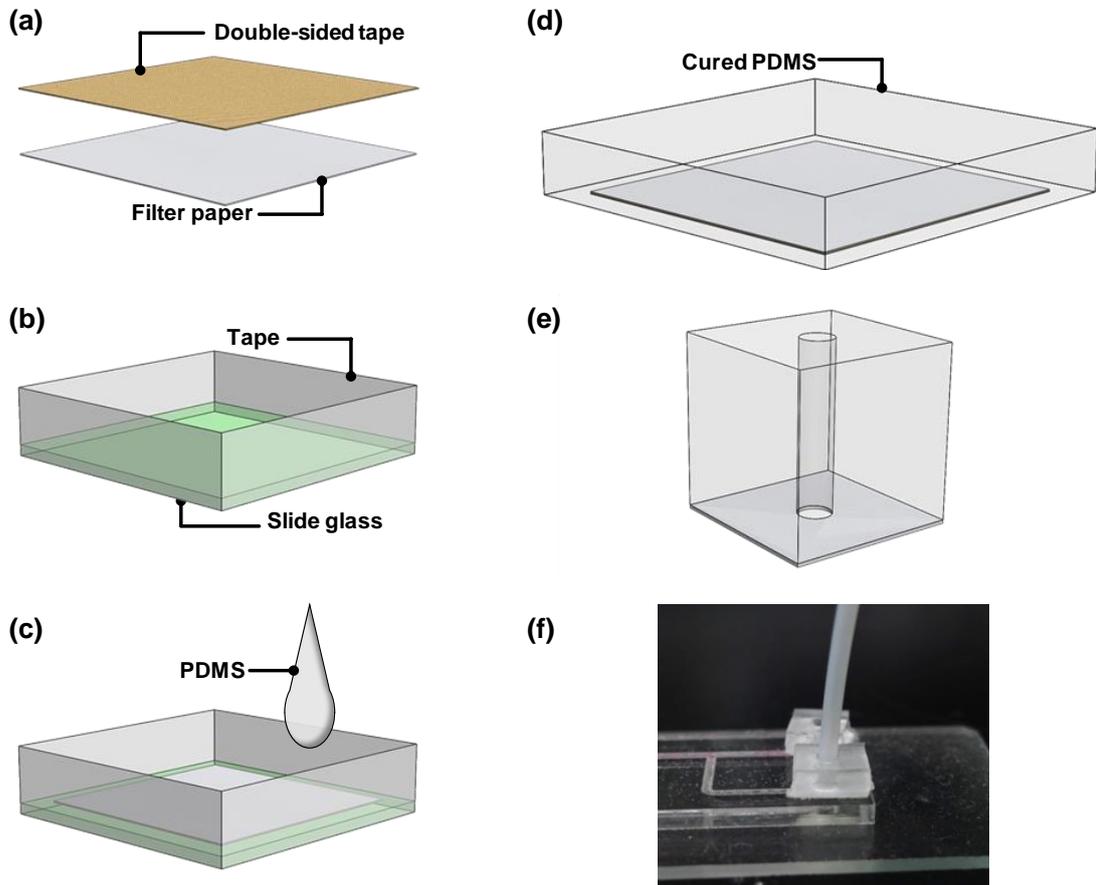


圖 3-11 導管連結器的詳細製作過程。其中包含(a-e)製作步驟，以及(f)連結器、鐵氟龍管與晶片的實際連結方式。

### 3.3 金奈米粒子 TEM 試片製作

由於穿透式電子顯微鏡的標準試片規格為直徑 3.0 mm 的圓形薄片，因此必須將金奈米粒子固定於特殊的載具上。而在觀測奈米粒子的方面，銅網(Copper grid)是目前用於承裝奈米顆粒最常見的載具，因此本研究使用孔目數為 200 目的鍍炭銅網(FC200cu, EM Resolutions, UK)來承載膠體金中的金奈米粒子。首先為了避免單一的孔目內出現過多的金奈米粒子而影響觀察以及測量(如圖 3-12)，本研究使用酒精將原始的膠體金體積稀釋至原先的 20 倍(圖 3-13 (a))。接著使用微量吸管(Pipette)取稀釋過的膠體金 2.0  $\mu\text{L}$ ，並將其滴到銅網上(圖 3-13 (b))，最後再靜置 24 小時等待溶劑揮發後(圖 3-13 (c))，即完成了 TEM 試片的製作。

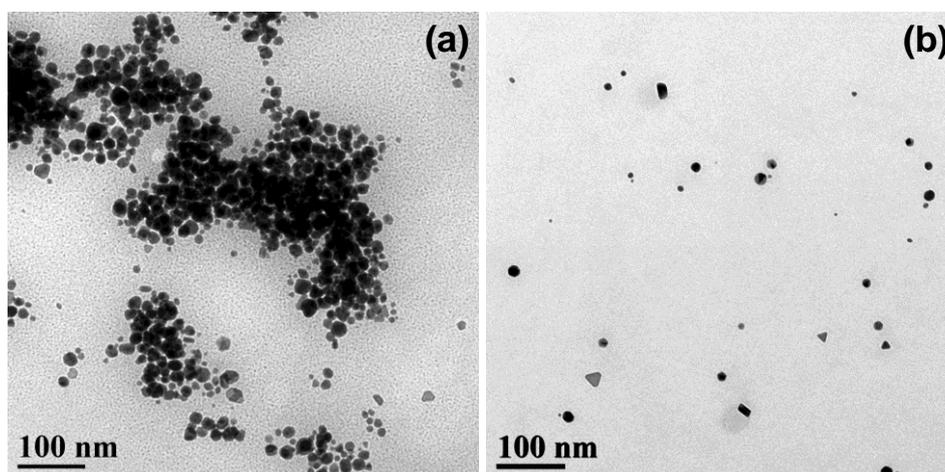


圖 3-12 膠體金的稀釋對顯微影像的影響。其中包含(a)以未經稀釋的膠體金所製成的 TEM 樣本，以及(b)經酒精稀釋的膠體金所製成的 TEM 樣本。

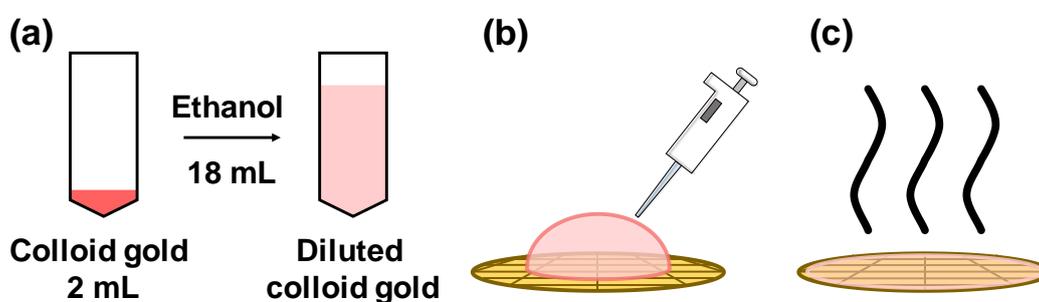


圖 3-13 TEM 試片的製作流程。其中包含(a)使用酒精稀釋膠體金，(b)使用微量吸管將 5  $\mu\text{L}$  滴到銅網上，以及(c)靜置銅網並等待溶劑揮發。

### 3.4 實驗材料

本研究中所使用到的化學藥品如表 3-1 所列，其中 PMDS 有 A 劑(主劑)和 B 劑(固化劑)的分別，實際使用時會先將 A 劑與 B 劑以重量比 10:1 互相混和後，再以抽真空的方式去除混和劑內部的氣泡。而金鹽溶液則是使用四氯金酸晶體當作原料，再以純水將其配製成濃度為 1.0 mM 的四氯金酸水溶液，而其餘除了藥品之外的實驗耗材皆列於表 3-2。

表 3-1 實驗藥品列表

品名	型號/規格	製造商/供應商	國籍
PDMS	SYLGARD™ 184	Sil-More Industrial Ltd.	台灣
紫外光固化膠	OPAS 120	OPAS UV curing Co.	台灣
氬氣	99.5%	精上氣體	台灣
四氯金酸	99%	Showa Chemical Industry	日本
3-硫醇丙酸	99%	Alfa Aesar	美國
檸檬酸鈉	99%	日本試藥	日本
氯化汞	98%	Alfa Aesar	美國
酒精	99.5%	景明化工	台灣

表 3-2 實驗材料列表

品名	型號/規格	製造商/供應商	國籍
離心管	4092.6N	DELTALAB	西班牙
鐵氟龍管	1 × 2 mm (ID × OD)	誠信化學玻璃儀器行	台灣
不鏽鋼針頭	NN-2325R	Terumo®	日本
比色管	1960	Kartell	義大利
NE555	-	Texas Instrument	美國
IRF 730	-	Vishay Intertechnology, Inc.	美國
載玻片	76 × 26 × 1 mm	Assistent®	德國
蓋玻片	60 × 24 × 0.17 mm	Marienfeld	德國
壓克力	厚度 1.8 mm	大川	台灣
雙面膠	467MP	3M	美國
雙面膠	669	3M	美國
濾紙	1442-090	Whatman™	英國

## 第四章 結果與討論

### 4.1 電漿參數對合成結果的影響

本研究首先使用 3.1.1 節所提出的反應架構，來探討電漿的工作電壓、電漿的工作電流，或是氬氣的氣體流量等實驗參數，是否會影響金奈米粒子的合成結果，在本階段的實驗中，離心管內的水溶液為 1.5 mL 的氯金酸水溶液，而水溶液與電漿接觸的時間為 5 分鐘，並透過吸收光譜來評估金奈米粒子的基本性質。

#### 4.1.1 電漿的工作電壓對合成結果的影響

在固定電源供應器的電流(1.5 mA)與氬氣流量(50 SCCM)的情況下，調整電源供應器使其輸出電壓為 1.5、3.0 與 4.5 kV 的高壓直流電，合成出來的膠體金結果如圖 4-1 (a)所示，膠體金的吸收光譜量測結果如圖 4-1 (b)所示，而詳細的光譜資訊包含峰值位置和半高寬(Full width at half maximum, FWHM)皆整理於表 4-1 中。根據圖 4-1(b)與表 4-1，可以發現三條光譜的曲線包括峰值位置與半高寬，幾乎重疊在一起。因此本研究認為電源供應器所提供的高壓電，只有為氣體提供能量並激發成電漿這個主要功能，所以電漿的工作電壓高低並不會為金奈米粒子的合成帶來顯著的影響。

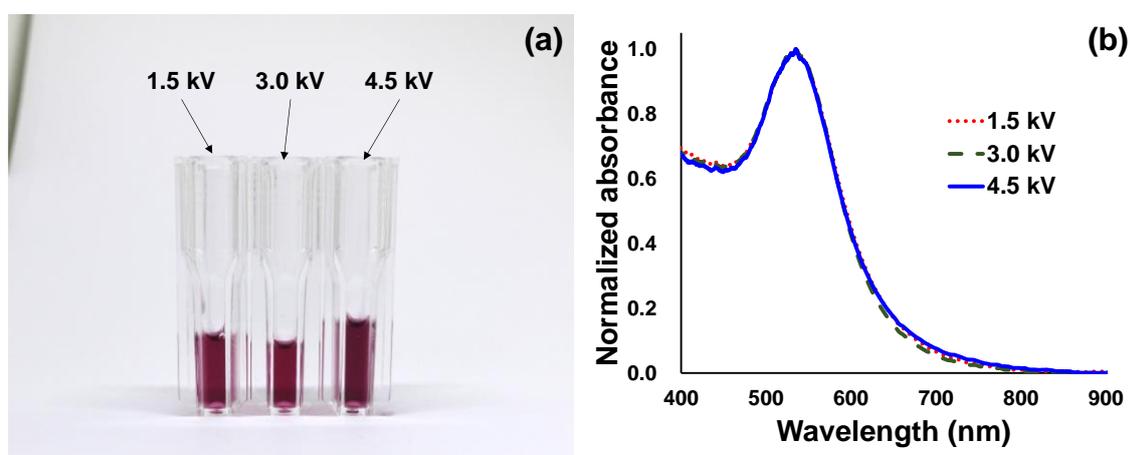


圖 4-1 不同工作電壓下所合成出來的金奈米粒子。其中包含(a)膠體金的實際影像，與(b)膠體金的吸收光譜。

表 4-1 不同工作電壓的條件下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬

	1.5 kV	3.0 kV	4.5 kV
Peak location (nm)	535	535	535
FWHM (nm)	63	65	65

#### 4.1.2 電漿的工作電流對合成結果的影響

在固定電壓(1.5 kV)與氬氣流量(50 SCCM)的情況下，調整輸出電流(1.5 mA 與 3.0 mA)，而反應時間分別為 90、180 和 270 秒，其膠體金的光譜測量結果顯示於圖 4-2 中(本研究以圖 4-2 (b)中，反應時間為 270 秒光譜曲線的最大值作為標準化的參考點)；而吸收光譜的峰值位置半高寬皆整理表 4-2。結果顯示，提高工作電流會使得膠體金的吸光度增加，表示在相同的反應時間下，增加工作電流可以提高金奈米粒子的產量；同時半高寬也會隨著電流增加而降低，這樣的結果表示工作電流增加時，合成出來的金奈米粒子會具有更均勻的粒徑分布[56]。

本研究認為，電流越大表示電漿可以在單位時間內提供越多的電子，因此金離子還原金原子的速率便會隨之升高。當合成速率越快時，金奈米粒子在成長的過程中與別顆粒子互相接觸、聚集的機會就更少，因此粒徑分布也會更加均勻。

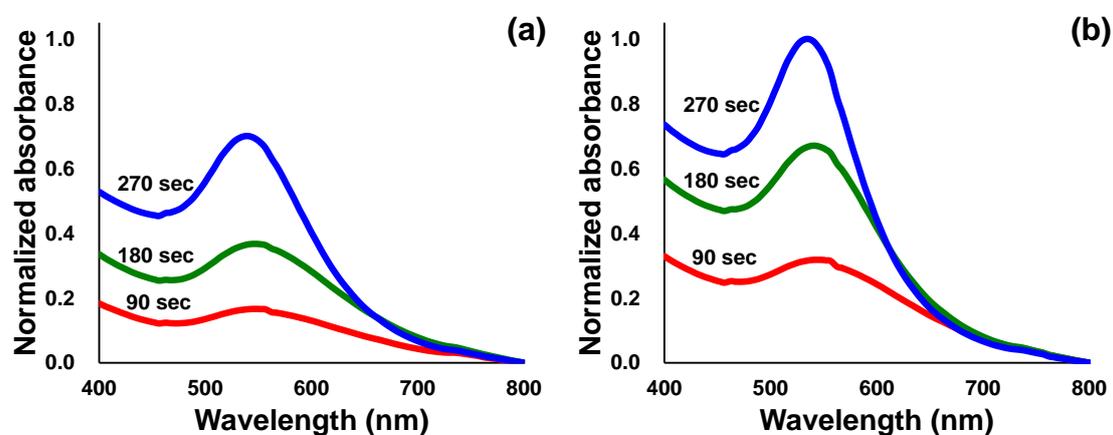


圖 4-2 不同電漿功率對合成結果的影響。其中電壓固定為 1.5 kV，而電流則分別有(a) 1.5 mA 與(b) 3.0 mA 的差別。

表 4-2 不同工作電流的條件下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬

	1.5 mA			3.0 mA		
	Treating time (sec)	90	180	270	90	180
Peak location (nm)	574	545	540	542	541	534
FWHM (nm)	74	73	69	68	68	60

### 4.1.3 不同氣體流量對合成結果的影響

在工作電壓固定為 1.5 kV、工作電流設定在 1.5 mA 與反應時間為 5 分鐘的條件下，調整氣體流量控制器使氮氣以 50、100 和 150 SCCM 的流量吹向水溶液的表面，合成出來的膠體金結果顯示於圖 4-3，每條光譜曲線的峰值位置與半高寬皆整理於表 4-3。結果顯示，每條曲線之間不管是峰值位置還是半高寬幾乎都沒有明顯的差異，因此可以推論合成反應中的氮氣流量並不會對金奈米粒子的合成造成顯著的作用。根據吸收光譜的量測結果，本研究認為氮氣在整體的反應系統中的功能僅有形成電漿以及在針頭與水溶液之間遞送電子，因此氮氣的流量並不會對金奈米粒子的合成帶來影響。

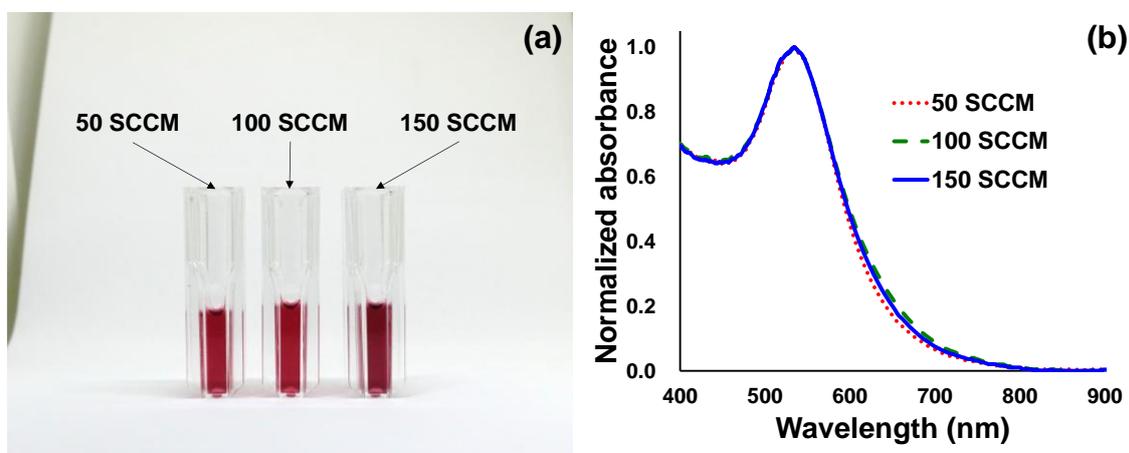


圖 4-3 不同氮氣流量對合成結果的影響。其中包含(a)膠體金的實際影像，與(b)膠體金的吸收光譜。

表 4-3 不同氣體流量下所測得吸收光譜的峰值位置與半高寬

	50 SCCM	100 SCCM	150 SCCM
Peak location (nm)	534	534	534
FWHM (nm)	63	64	64

綜合第 4.1.1 到第 4.1.3 的實驗結果，可以歸納出合成反應中會對合成結果造成影響的實驗參數。首先，因為電源供應器所提供高壓電與氬氣的流量不會對金奈米粒子的合成結果帶來影響，因此本研究認為高壓電的主要功能僅有將氬原子從氣態激發成電漿態而已；再來，合成反應中的氬氣流量也不會使反應結果出現明顯的改變，所以本研究認為反應系統中氬氣的主要功能僅有形成電漿，並將電子從針頭電極傳遞到氯金酸水溶液中；最後是電源供應器所提供的電流，實驗結果顯示電源提供的電流越大，單位時間所產生的金奈米粒子就越多，而且粒徑分布就越均勻，因此本研究認為電子在合成反應中的主要功能即是將金離子還原成原子態，所以在以上三個實驗參數之間，只有電漿的工作電流會對合成反應造成顯著的影響。

## 4.2 微流道晶片的效能

### 4.2.1 雷射加工後的壓克力基板

在與玻璃基板進行接合之前，本研究先使用穿透光譜的模式評估收集槽的光穿透率，圖 4-4 (a) 為雷射加工完畢後的 PMMA 基板，其中位於上方的基板有經過移焦雷射的處理，而下方的基板則無，從影像中就可以明顯地觀察到，經過移焦雷射處理的基板具有更高的透明度，從穿透光譜的數據中可以發現，經過移焦雷射處理的 PMMA 基板，其透光率比未經過移焦雷射處理的基板還高 100 倍左右(圖 4-4 (b) 與表 4-4)。實驗結果顯示，本研究透過移焦雷射的方式可以使 PMMA 基板的表面平坦化，並達到增加透明度的效果。

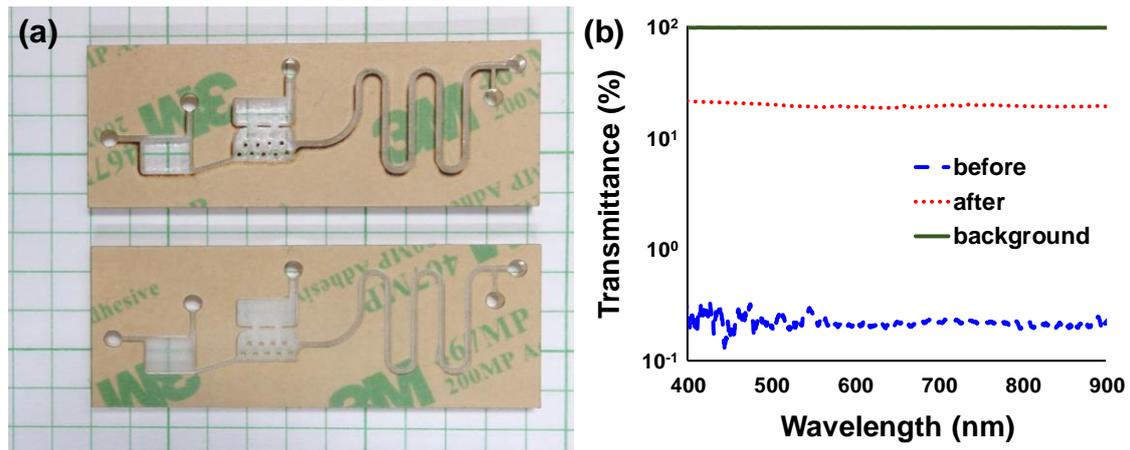


圖 4-4 有無經過移焦雷射加工的壓克力基板。其中包含(a)壓克力基板的實際影像與(b)收集槽的穿透光譜，其中穿透光譜是使用未經過雷射加工的 PMMA 基板(1.8 mm)作為背景。

表 4-4 穿透光譜中 520 nm 與 650 nm 所對應的穿透率

Transmittance at $\lambda$ (%)	Background (raw PMMA)	After de-focus treatment	Before treatment
T (520 nm)	99.99	19.80	0.19
T (650 nm)	99.94	19.04	0.22

接著，本研究使用數位式光學顯微鏡(VHX-700F, Keyence Co., Japan)對基板進行尺寸上的測量，量測結果顯示於圖 4-5 中。從光學顯微鏡的影像與量測可以發現流道的寬度為  $736\ \mu\text{m}$ ，比圖檔中設定的  $750\ \mu\text{m}$  還小 1.8%(圖 4-5 (b))；而使用 2.4 W 的雷射功率以及 25.4 mm/sec 的光點移動速度，可以在 PMMA 基板上創造出深度為  $477\ \mu\text{m}$  的流道(圖 4-5 (c))；最後，在經過第二次的雷射加工之後可以使收集槽的深度增加達到  $1065\ \mu\text{m}$ (圖 4-5 (d))，因此透過計算可以得知收集槽的體積為  $33\ \mu\text{L}$ ，而最終的微流道晶片成品顯示於圖 4-5 (e)。

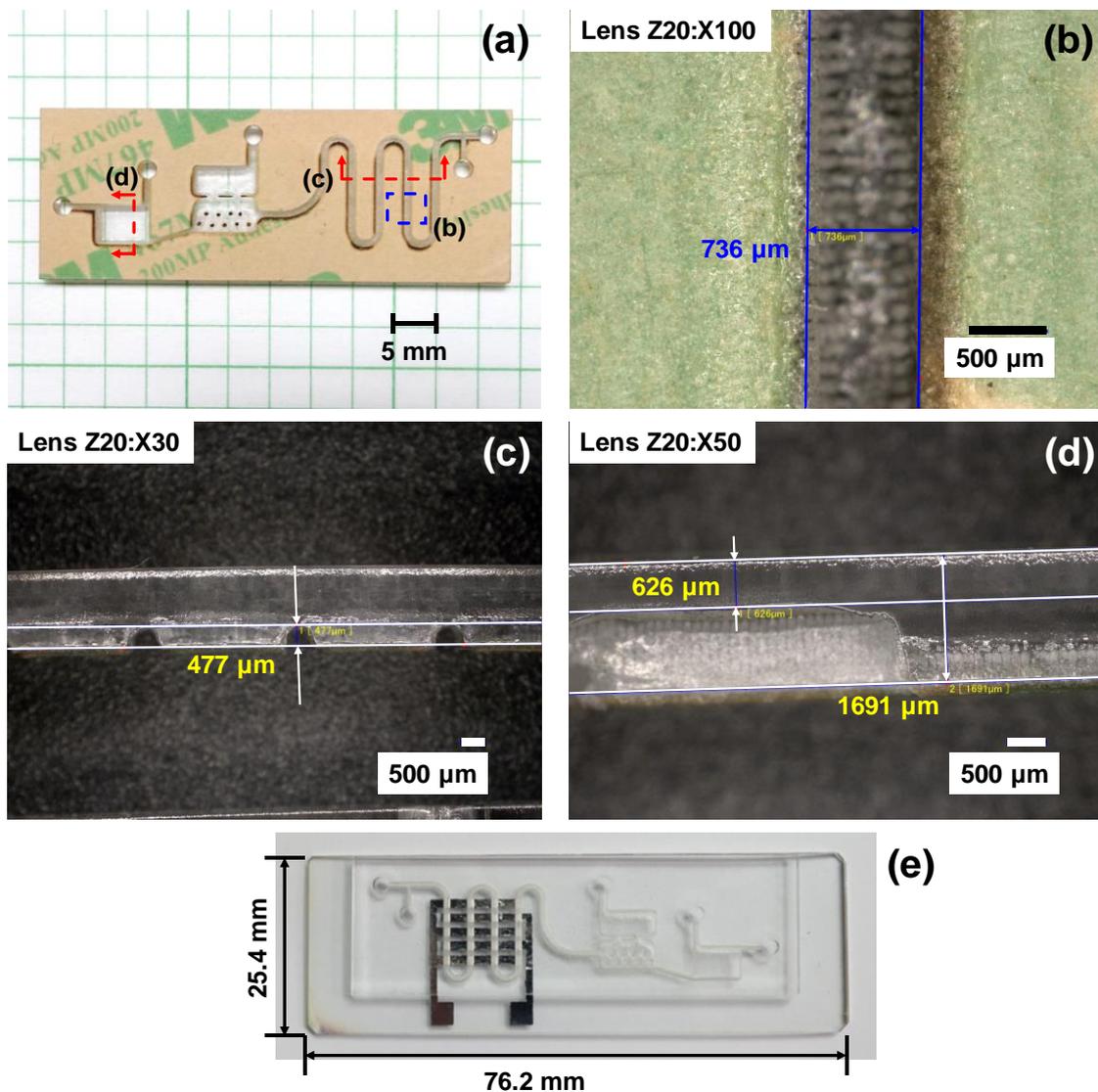


圖 4-5 使用光學顯微鏡量測 PMMA 基板的特徵尺寸。其中包含(a)各張影像所代表的位置、(b-d)顯微鏡影像與量測結果，以及微流道晶片的實際影像(e)。

### 4.2.2 在微流道中產生氦氣電漿

本研究將氦氣以 10 SCCM 的流量輸入至微流道晶片內，並且對指叉電極施加頻率為 20 kHz、峰對峰電壓為 2.5 kV 的高壓交流電(電場梯度為  $5 \times 10^6$  V/m)。而圖 4-6 (a)顯示本研究確實在微流道的內部透過介電質放電的方式產生了氣體放電，並且進一步使用光譜儀量測其放射光譜，其量測結果顯示於圖 4-6 (b)。透過文獻的比對，光譜曲線中峰值位置皆可以對應到氦氣介電質放電電漿的特徵波長，因此便可以確認本研究所設計的晶片架構，確實可以在微流道中以介電質放電的方式產生氦氣電漿[57]。

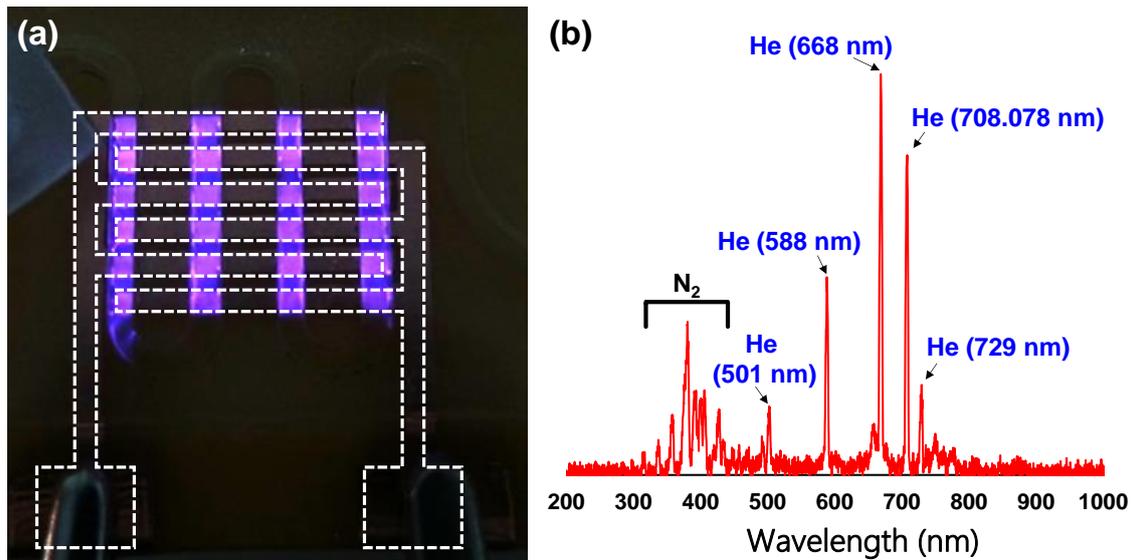


圖 4-6 在微流道內部產生氦氣電漿。其中包含(a)氣體放電的實際影像，以及(b)該放電氣體的放射光譜[57]。

### 4.2.3 氣、液分離的效能測試

接著為了評估分離槽的氣、液分離效能，本研究將氦氣與濃度為 1.0 mM 的羅丹明 B (Rhodamine B, Rh-B)水溶液分別以 1.0 SCCM 和 0.05 mL/min 的流量導入至微流道晶片中。而氣、液分離的測試結果顯示於圖 4-7，結果顯示透過本研究所設計的柱狀微結構，可以成功地透過表面張力將水溶液留在分離槽的下半部；另一方

面，由於晶片採用垂直方向的放置方式，因此氮氣可以很容易地透過自身與水溶液的密度差而自水中分離(氮氣在一大氣壓、攝氏 0 度時的密度為  $1.8 \times 10^{-1} \text{ g/L}$ ，而水在一大氣壓、攝氏 0 度時的密度為  $1.0 \times 10^3 \text{ g/L}$ )，同時被分離出來的水溶液也確實可以順利的流進位於後端的收集槽內。

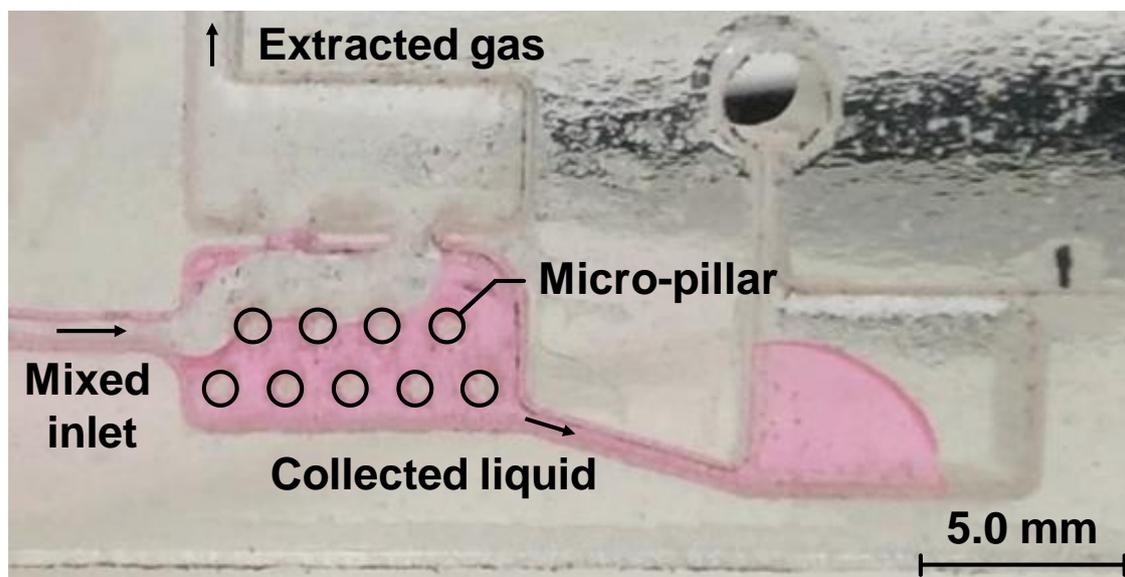


圖 4-7 氣、液分離效能的測試。結果顯示柱狀微結構確實可以吸引住液體，而氣體則可以經由上方的通道排出。

#### 4.2.4 金奈米粒子的實際顯微影像

為了使用電漿合成金奈米粒子，本研究將濃度為 1.0 mM 的  $\text{HAuCl}_4$  水溶液與氮氣，分別以 0.05 mL/min 和 1.00 SCCM 的流量導進微流道晶片內。透過穿透式電子顯微鏡(JEM-3010, JEOL, Japan)的觀測，本研究可以直接對金奈米粒的顆粒大小與形狀進行直接的評估，而實際的顯微鏡影像顯示於圖 4-8。其中，圖 4-8 (a)為使用純氯金酸溶液所合成出來的金奈米粒子，而從圖 4-8 (a)的顯微影像中不難發現，在該次合成結果中大部分的顆粒形狀都是圓形，但是外型為六邊形或是長條型的顆粒也佔有相當比例；顆粒尺寸小至 10 nm，大至 60 nm。因此不難發現這次合成出來的金奈米粒子在形狀上或是尺寸上的均勻度，皆不如以傳統方法，這樣不均勻的金奈米粒子由於性質相對不穩定，因此也不適合用於後續的重金屬檢測。

為了提高金奈米粒子的均勻性，本研究在最初的氯金酸水溶液添加了等效濃度為 2.5 mM 的檸檬酸鈉當作包覆劑(Capping agent)，再以相同的操作參數進行合成，期望檸檬酸鈉可以在合成反應中限制金奈米粒子顆粒形狀，並進一步提高顆粒的均勻性。添加包覆劑後所合成出來的金奈米粒子顯示於圖 4-8 (b)，從該影像也可以得知，添加檸檬酸鈉後所合成出來的金奈米粒子，顆粒形狀大多數都呈現球形，且顆粒大小的均勻性也有明顯的提升。因此為了獲得形狀相似、大小均勻的金奈米粒子，本研究在往後的合成反應中都會在氯金酸溶液中添加等效濃度為 2.5 mM 的檸檬酸鈉，以提高金奈米粒子粒徑與形狀的均勻性。

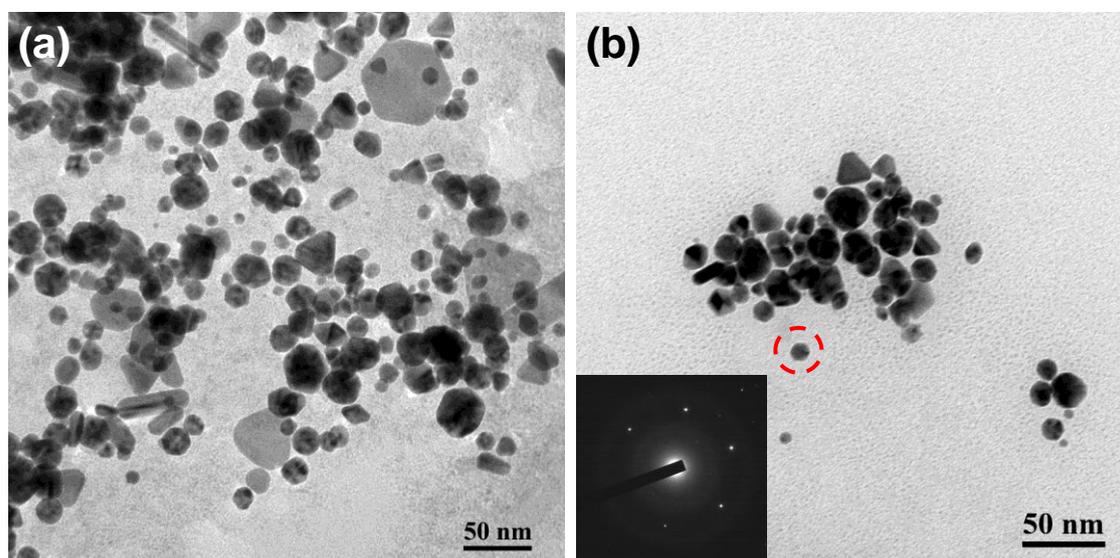


圖 4-8 金奈米粒子的電子顯微鏡影像。其中包含(a)首次合成出來的金奈米粒子，以及(b)添加等效濃度為 2.5 mM 的檸檬酸鈉後，所合成出來的金奈米粒子與其相對應的電子繞射圖紋。

而本研究對使用此參數所合成出來的金奈米粒子進行顆粒大小的統計分析，如圖 4-9 所顯示，本研究使用開源的影像分析軟體(ImageJ, National Institutes of Health, USA)軟體對 5 張顯微鏡影像中的金奈米粒子進行粒徑量測與統計。分析結果顯示在這 5 張顯微影像中一共有 236 顆金奈米粒子，其顆粒的平均直徑為 11.73 nm；而標準差為 6.05 nm。這樣的合成結果與 Turkevich 方法所製成的金奈米粒子相似，而本研究也將使用這樣子的金奈米粒子，進行後續的汞離子偵測。

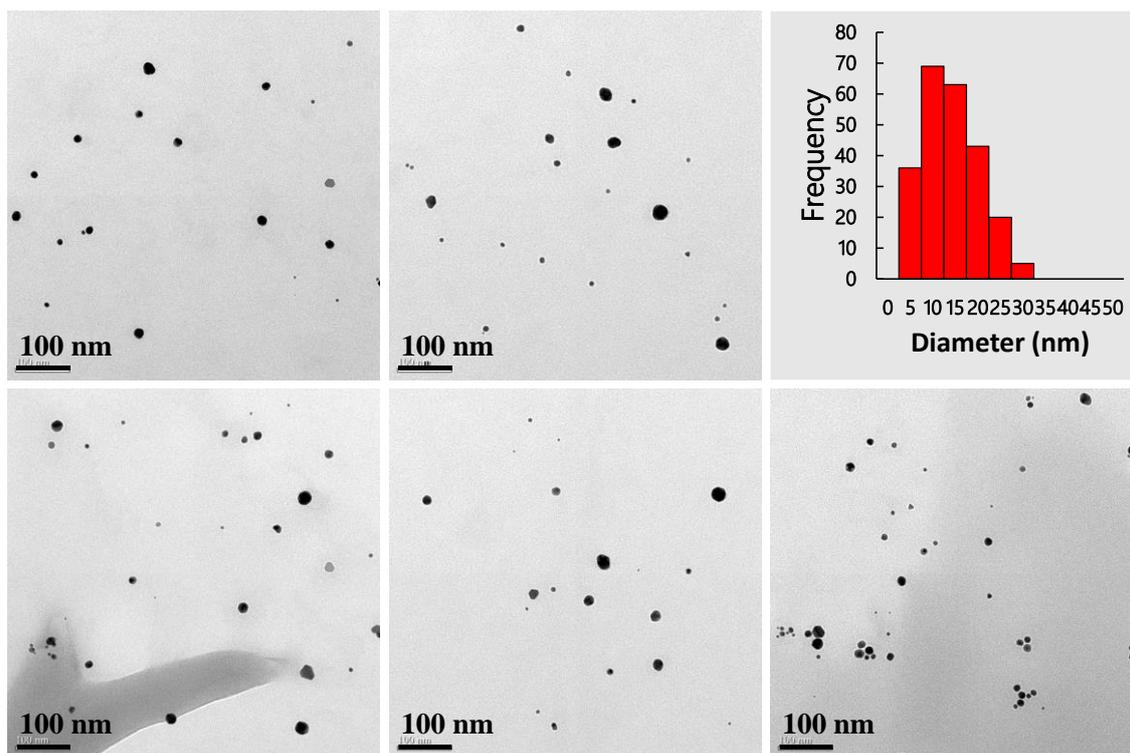


圖 4-9 透過 5 張顯微鏡影像所統計而得的粒徑分布。在這 5 張影像中的顆粒總共有 236 顆，其平均粒徑為 11.73 nm，標準差為 6.05 nm。

#### 4.2.5 金奈米粒子的電子繞射圖紋

本研究除了對合成出來的金奈米粒子，拍攝 TEM 亮場影像(Bright field image)之外，亦有使用 TEM 拍攝其電子選區繞射(Selected area diffraction, SAD)圖紋，並顯示於圖 4-10(為了印刷以及觀察方便，此影像有經過黑白翻轉處理)。從圖 4-10 可以得知，電子的繞射點的分布類似於六角形，而且 SAD 圖紋中心到最近繞射點的距離倒數就是相對應的晶面間距[58]。因此透過 ImageJ 軟體測量，得知晶面間距為 3.885 1/nm (257.353 pm)。

由於金元素的晶體結構為面心立方(Face-centered cubic, FCC)，因此其主要的結晶面有 {100}、{110}和 {111}三種，因為在圖 4-10 中可以明顯觀察到繞射點呈現六角形的分布，所以能夠判斷電子束是透過 {111}面進行繞射。另外從文獻可以得知，金元素的晶格常數(Lattice constant)為 406.5 pm，因此就可以透過圖 4-11 所表示的幾何關係，換算出 {111}面的晶面間距理論值為 257.33 pm[59]。

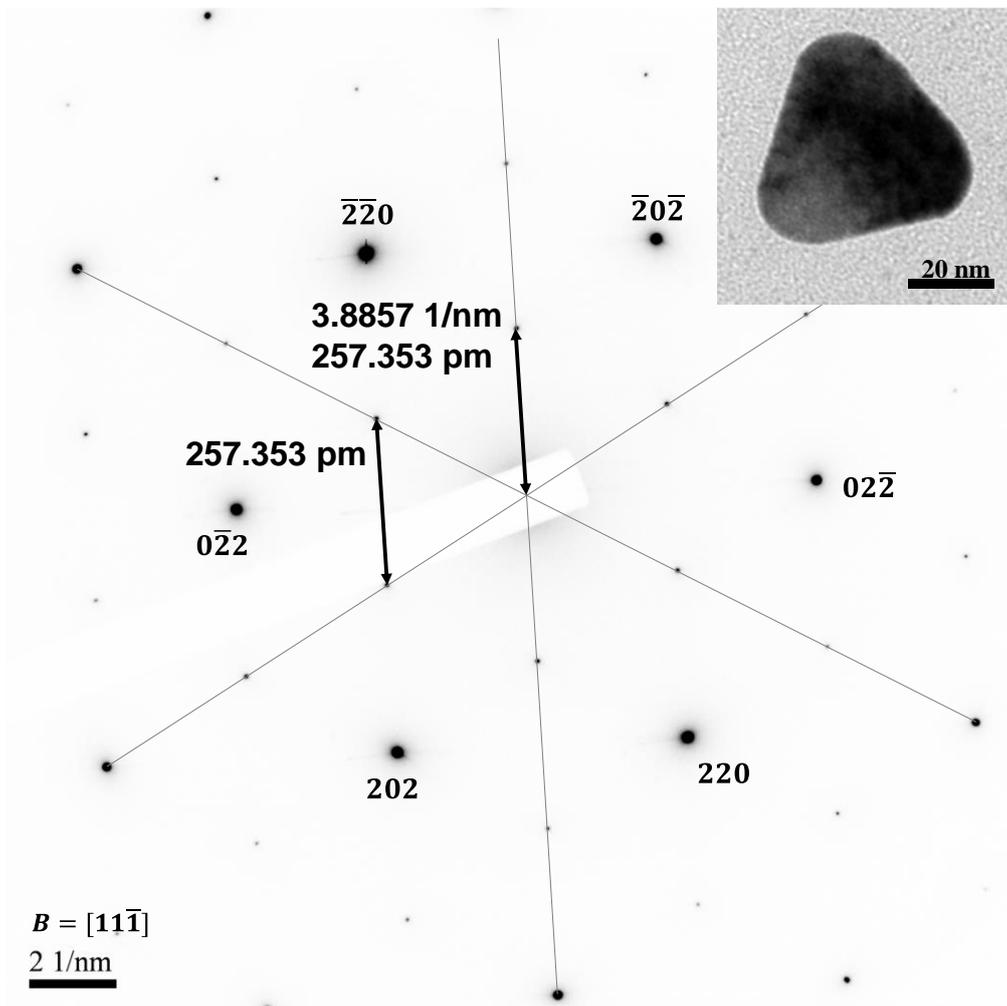


圖 4-10 金奈米粒子的電子選區繞射圖紋。右上方插圖中所顯示的金奈米粒子則是此電子繞射條紋來源。

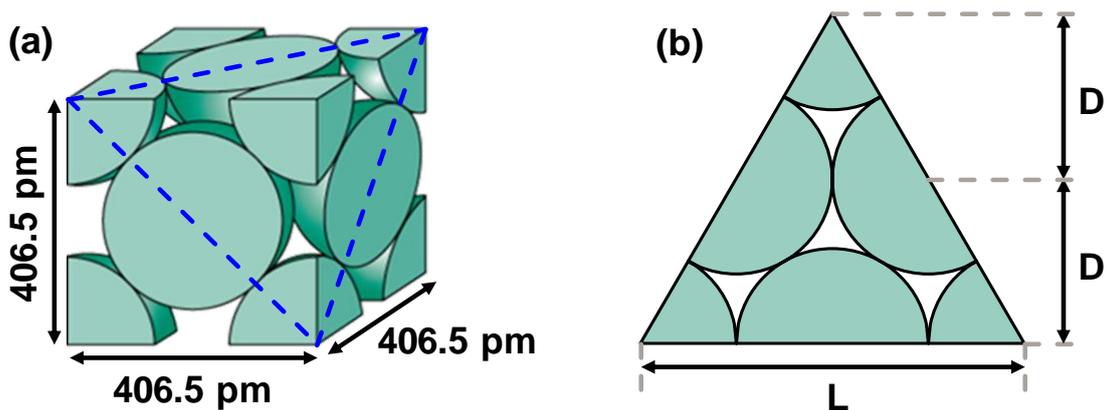


圖 4-11 金元素晶體的幾何關係。其中包含(a)FCC 晶體中，單位晶格的尺寸與原子的排列方式；以及(b){111}結晶面的原子排列方式與對距離，經過運算可以得知此處的 L 為 574.88 pm；D 為 248.93 pm [60]。

經過比對，理論值與實驗的量測值只有 8.423 pm (3.38%)的誤差。因此可以確認，本研究透過常壓氬氣電漿可以製作出單晶結構的金奈米粒子，並且與傳統方法製作出來的金奈米粒子之間沒有出現特別的差異。

#### 4.2.6 3-MPA、膠體金與樣本溶液比例優化

在進行汞離子的檢測之前，本研究需要先行探討要如何調整 3-MPA、膠體金與樣本溶液之間的比例，以確保金奈米粒子可以透過 3-MPA 的修飾而具有檢測  $\text{Hg}^{2+}$  的能力。首先，為了確定 3-MPA 水溶液的濃度與添加量，本研究將原本純度為 99% 的 3-MPA 溶液以純水稀釋，配置成體積百分濃度分別為 1.0%、0.1% 和 0.01% 之 3-MPA 溶液。測試時，取 100  $\mu\text{L}$  的膠體金並置於離心管中，而後再依序加入各個濃度的 3-MPA 水溶液 5  $\mu\text{L}$  (對照組則是加入相同體積的純水)，和濃度為 1.0 mM 的  $\text{Hg}^{2+}$  樣本溶液，如圖 4-12 (a)。每次在添加藥品之後，本研究都會透過試管震盪器 (VM-2000, Digisystem, Taiwan) 使離心管內的藥品充分混和，而溶液的最終顏色顯示於圖 4-12 (b)。

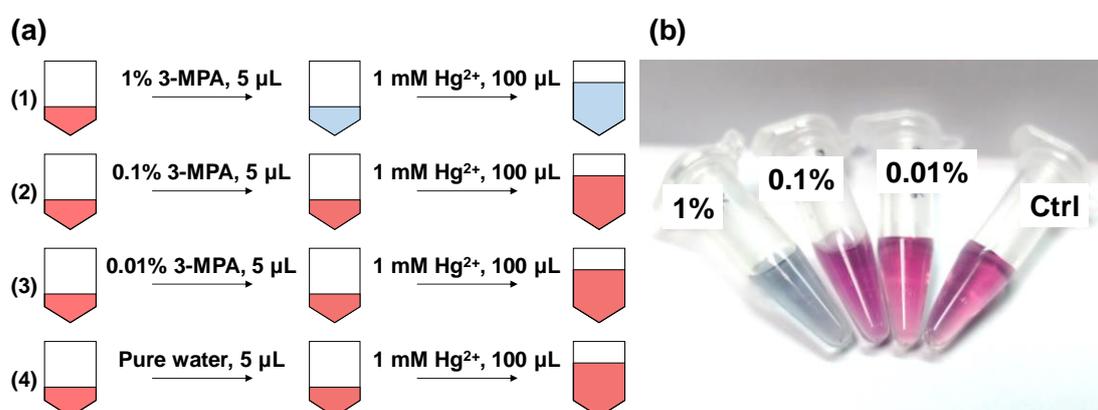


圖 4-12 在 100  $\mu\text{L}$  的膠體金中加入不同濃度的 3-MPA 水溶液 5  $\mu\text{L}$ 。其中包含(a)藥品加入的順序與反應結果，以及(b)反應後的溶液顏色。

如圖 4-12 (a)中的第(1)組測試，本研究發現膠體金再加入 5  $\mu\text{L}$  的 3-MPA 之後，溶液顏色隨即由紅轉藍，這樣的結果表示 5  $\mu\text{L}$  的 3-MPA 溶液對 100  $\mu\text{L}$  的膠體金來說太多，或是 1.0% 的濃度對膠體金而言太高；而圖 4-12 (a)中的第(2)、(3)和(4)

組實驗中，膠體金在加入 3-MPA 與樣本溶液之後皆沒有變色。因此，綜合第(1)組的測試可以確定濃度低於 1.0% 的 3-MPA 溶液無法使膠體金出現顏色變化；而體積為 5  $\mu\text{L}$ 、濃度為 1.0% 的 3-MPA 對膠體金來說又太多。

所以承接圖 4-12 的測試結果，本研究選擇使用濃度為 1.0% 的 3-MPA 溶液，但是把添加的體積減少至 2  $\mu\text{L}$ ，如圖 4-13 (a)。在 3-MPA 添加完畢之際，膠體金皆沒有出現明顯的顏色變化。隨後本研究分別在膠體金內添加 100  $\mu\text{L}$  的純水(Group A)以及  $\text{Hg}^{2+}$  樣本溶液(Group B)，測試結果如圖 4-13 (b)所示，只有添加了  $\text{Hg}^{2+}$  樣本溶液的實驗組有出現顏色變化。

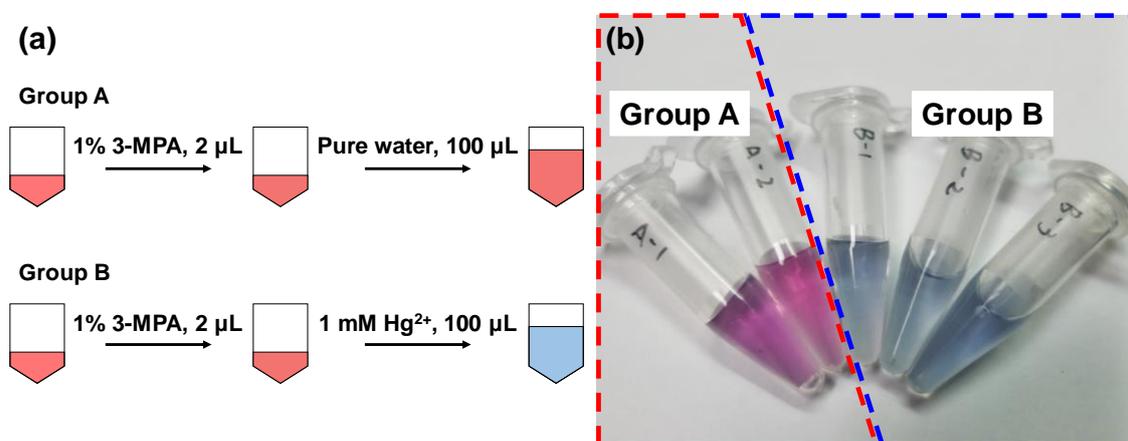


圖 4-13 在 100  $\mu\text{L}$  的膠體金中加入濃度為 1.0% 的 3-MPA 水溶液 2  $\mu\text{L}$ 。其中包含 (a)藥品加入的順序與反應結果，以及(b)反應後的溶液顏色。

根據圖 4-13 的測試結果，100  $\mu\text{L}$  的膠體金在加入體積為 2  $\mu\text{L}$  以及 1.0% 的 3-MPA 溶液之後，可以透過溶液的顏色變化來辨別體積為 100  $\mu\text{L}$  的純水與濃度為 1.0 mM 的  $\text{Hg}^{2+}$  樣本溶液，因此本研究選用濃度為 1.0% 的 3-MPA 溶液，而膠體金、3-MPA 溶液與樣本溶液之間，則以 20:1:20 的比例做為實驗操作的參數。

#### 4.2.7 汞離子的檢測

為了配製汞離子的樣本溶液，本研究使用  $\text{HgCl}_2$  作為汞離子的來源，並以純水將其配製成濃度從  $10^{-3}$  至  $10^{-7}$  M 的水溶液，作為汞離子的樣本溶液。本研究分別

使用工作電壓為 1.5 kV、工作電流為 1.5 mA、氬氣流量為 50 SCCM 以及電漿處理時間為 5 分鐘的參數來合成金奈米粒子。合成完畢後再依序將 16.0  $\mu\text{L}$  的膠體金、0.8  $\mu\text{L}$  的 3-MPA(體積百分濃度為 1.0%)以及 16.0  $\mu\text{L}$  的樣本溶液注入微流道晶片的收集槽中，將其靜置 5 分鐘待其發生呈色反應。最後本研究透過圖 3-6 (b)所述的光學量測架構，對樣本溶液進行吸收光譜的量測。吸收光譜的測量結果如圖 4-14 (a)，而本研究將圖譜裡，每一條吸收光譜曲線中位於 650 nm 和 520 nm 處的吸光度相除之後，便可以得到圖 4-14 (b)的結果。

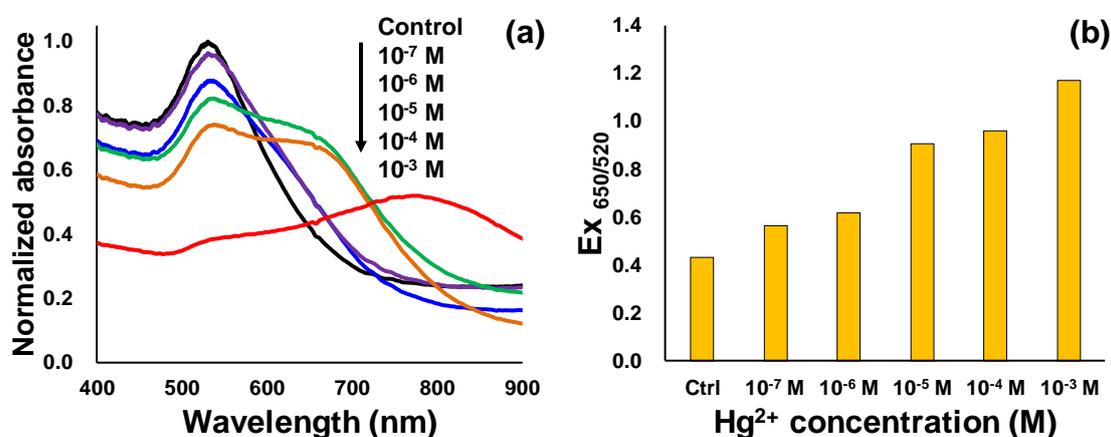


圖 4-14 使用金奈米粒子搭配 3-MPA 對汞離子檢測結果。其中包含(a)經過呈色反應後樣本溶液的吸收光譜，其中對照組的樣本溶液為相同體積的純水，與(b)每條光譜曲線中  $A(520 \text{ nm})$ 與  $A(650 \text{ nm})$ 的比值。

從實驗結果可以得知，本研究所提出的偵測架構可以成功地辨別  $\text{Hg}^{2+}$ 濃度為  $10^{-7} \text{ M}$  至  $10^{-3} \text{ M}$  (0.02 至 20 ppm)的樣本溶液。這樣的檢測效能雖然稍微不及傳統大尺度的實驗架構。然而在進行吸收光譜測量的實驗中，由於本晶片的光路徑長為 1.06 mm，約略是傳統比色管的 1/10 倍。而根據比爾定律的關係式可以得知，當吸光介質的厚度縮減為原本的 10%時，吸光度的大小也會減成原本的 1/10 倍。所以若是將光路徑常還原成原本的 10 mm 的話，本研究所提出的檢測方式應會擁有與傳統的檢測方法相當的檢測效能。

本研究也針對濃度為  $10^{-6}$  M 的樣本溶液重複測量了 4 次，藉此來評估本研究架構對於偵測汞離子的重複性。測試結果顯示於圖 4-15，在這 4 次的量測當中吸收光譜皆沒有出現明顯的變化；透過計算可以得知 650 和 520 nm 吸光度比值的平均值為 0.48、標準差為 0.06，此結果足以顯示本研究所提出的檢測架構在檢測汞離子的方面，具有相當的再現性。

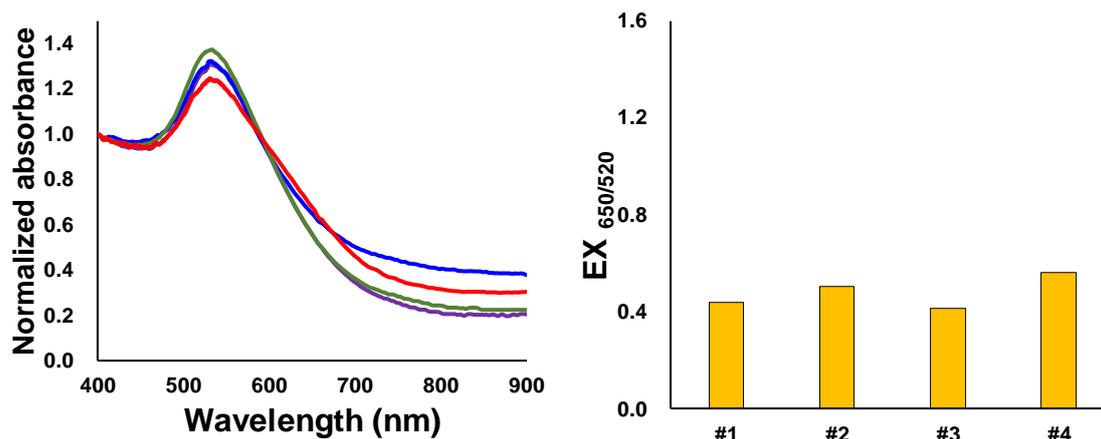


圖 4-15 汞離子檢測的再現性測試。其中包含(a)經過呈色反應後所測得的吸收光譜，以及(b)每條光譜曲線中  $A(520\text{ nm})$  與  $A(650\text{ nm})$  的比值。

#### 4.2.8 實際樣本量測

最後，本研究分別採集雨水、河水(高雄市後勁溪、愛河)以及海水(西子灣海灣)做為天然物樣本，並使用此檢測架構進行  $\text{Hg}^{2+}$  的偵測。測量結果顯示於圖 4-16，本研究依照圖 4-14 (b)所得的檢量線對天然物樣本中的  $\text{Hg}^{2+}$  濃度進行估計，其量測並估計而得的  $\text{Hg}^{2+}$  濃度，以及天然物樣本的採樣日期與地點皆顯示於表 4-5 中。

表 4-5 天然樣本的取樣時間、地點以及測得的  $\text{Hg}^{2+}$  濃度

	雨水	後勁溪	愛河	海水
採樣日期	Jun. 17, 2018	Jun. 24, 2018	May. 13, 2018	Jun. 17, 2018
採樣地點	22°37'36.7"N	22°43'24.6"N	22°37'41.6"N	22°37'26.7"N
	120°15'57.9"E	120°17'12.4"E	120°17'16.8"E	120°15'47.9"E
測得 $\text{Hg}^{2+}$ 濃度	$3.6 \times 10^{-7}$ M	$3.7 \times 10^{-3}$ M	$3.4 \times 10^{-3}$ M	$8.5 \times 10^{-3}$ M

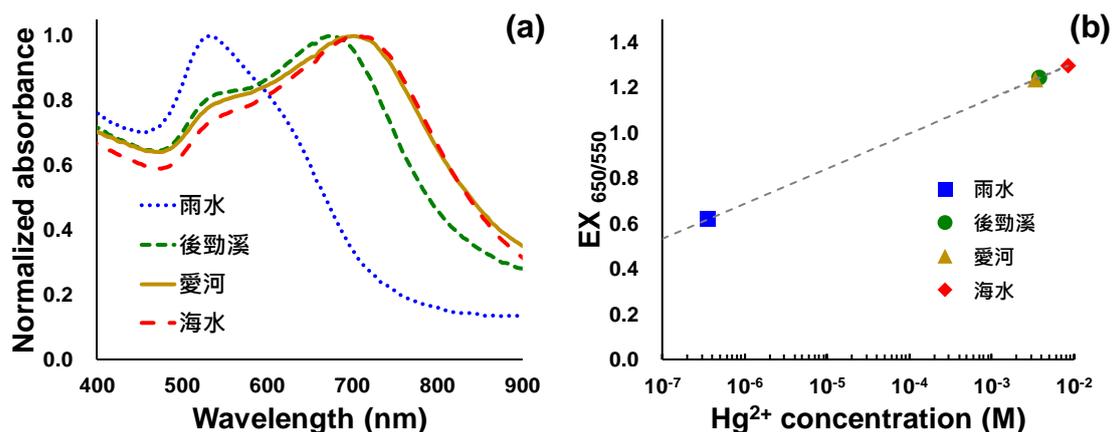


圖 4-16 天然樣本的 Hg<sup>2+</sup>量測結果。其中包含(a) 經過呈色反應後樣本溶液的吸收光譜，以及(b)各樣本所對應到的 Hg<sup>2+</sup>濃度。

根據測量結果，本研究認為除了雨水之外，其他三種天然物樣本的汞含量皆高於 10<sup>-3</sup> M(超過 20 ppm)，應處於不合理的範圍。因此本研究進一步使用酸鹼度測定計(F-71, HORIBA, Japan)與電導度計(DS-71, HORIBA, Japan)測量這些天然物樣本的酸鹼度以及電導度。而除了天然物樣本之外，本研究亦針對 Hg<sup>2+</sup>濃度為 10<sup>-3</sup> M 的標準樣本溶液進行相同的測量。這些樣本溶液的酸鹼度以及電導度的測量結果整理於表 4-6，量測結果顯示五種水樣本之間的酸鹼值並沒有特別的差異(pH 的平均值為 7.83，標準差為 0.24)；而在電導度的方面，測量結果表示河水與海水的電導度明顯高於樣本溶液；而雨水的電導度則小於樣本溶液，表示河水與海水中的電解質含量多於 Hg<sup>2+</sup>樣本溶液，而雨水則反之。因此本研究認為，來自後勁溪、愛河以及海水的天然樣本雖然可以使金奈米粒子互相聚集並使溶液變色，但其中令金奈米粒子互相聚集的並非汞離子而是其他未知物質。

表 4-6 樣本溶液的酸鹼度以及電導度

	雨水	後勁溪	愛河	海水	10 <sup>-3</sup> M 樣本溶液
pH	8.05	7.92	7.46	7.73	7.97
E.C. (mS/cm)	0.10	1.13	17.0	42.0	0.60

## 第五章 結論與未來展望

### 5.1 結論

本研究成功開發一組使用電漿來合成金奈米粒子的微流道晶片系統，並且可以在晶片中透過金奈米粒子的呈色反應，對樣本溶液進行汞離子濃度的偵測。由於電漿可以提供純粹的電子，因此氯金酸水溶液中的金離子能夠不依賴額外的化學還原劑，僅透過常壓電漿便可以將其從離子態還原成原子態，而反應結束後的水溶液也不會有任何還原劑的殘留。同時，只要將電漿移除就等於是將還原反應中的還原劑去除，所以合成金奈米粒子的反應可以透過結束高壓電的提供而中止。相較於傳統的合成方式，使用電漿來合成金奈米粒子可以擁有更高的靈活度。

此外，本研究亦有探討電漿的工作電壓、工作電流以及氣體流量在使用電漿還原金奈米粒子的反應中，會對合成結果造成怎樣的影響。結果顯示在這三種參數中，只有電漿的工作電流會對金奈米粒子的合成造成明顯的改變，從吸收光譜的半高寬可以得知，當電漿工作電流越高時，合成出來的金奈米粒子就越均勻，而電漿的工作電流以及氮氣的氣體流量則不會使金奈米粒子的合成結果出現明顯的變化。

在使用電漿還原金奈米粒子的反應中，本研究透過添加包覆劑(例如檸檬酸鈉)的方式，達到提升形狀與粒徑均勻度的目的。而透過分析 5 張電子顯微鏡影像、共計 236 顆的金奈米粒子可以得知，顆粒的平均直徑為 11.73 nm，而標準差為 6.05 nm。在檢測汞離子的結果中，本研究使用 3-MPA 分子來修飾金奈米粒子的表面，使其能夠因為汞離子的存在而互相聚集使溶液顏色發生改變，最後再透過 UV-Vis 分光光度法的方式，可以成功地辨別  $\text{Hg}^{2+}$  濃度為  $10^{-7}$  M 至  $10^{-3}$  M (0.02 至 20 ppm) 的樣本溶液，本研究最終也對濃度為  $10^{-6}$  M 的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液重複量測 4 次，並透過計算得出 4 個  $A(520 \text{ nm})$  與  $A(650 \text{ nm})$  的比值，其平均值為 0.48、標準差為 0.06，證明本研究所提出的檢測架構具有相當的再現性。

## 5.2 未來展望

本研究雖然成功地在微流道晶片中使用常壓氬氣電漿來進行金奈米粒子的合成，但是微流道的尺寸(包含寬度、長度以及轉彎處的曲率等等)仍處於初步設計的階段。因此本研究認為未來能夠以「使氣、液分段穩定產生」與「讓液珠可以順利流過轉彎處」的前提下，對流道各部位的尺寸進行最佳化的設計與探討。

此外，使用電漿對固體材料表面進行清潔是現今常見的表面處理技術之一，而當物體表面與電漿接觸過之後，其表面能(Surface energy)會大幅增加並同時提高物體表面的親水性質[61]。而在本研究中，微流道因為會長時間與氬氣電漿接觸，所以流道表面的親水性質也會隨著時間而提高，導致流經電漿區的液珠會被管壁捕捉，使氣、液分段無法成形，進而影響晶片內部流動的穩定性。對此，本研究認為在未來可以試著在流道表面塗佈一層疏水膜，以避免或減緩電漿所導致的表面親水化現象，進一步提高氣、液分段流動的穩定性。

在汞離子檢測的方面，本研究雖然成功地使用金奈米粒子搭配 3-MPA 分子的方式，辨別了  $\text{Hg}^{2+}$  濃度從  $10^{-3}$  至  $10^{-7}$  M 的樣本溶液。但是在實際樣本的檢測實驗卻發現，顯然仍有汞離子之外的物質會導致金奈米粒子互相聚集。雖然在先前的研究中已證實 3-MPA 可以在眾多金屬離子中篩選出汞離子，但是河水或是海水的成分相較於實驗中所使用的樣本溶液更加複雜，或許在這些組成物之間還有其他物質也可以讓金奈米粒子透過 3-MPA 而互相聚集。因此，本研究認為在未來可以進一步探討導致金奈米粒子互相聚集的原因，進一步提高檢測系統的選擇性，或是反過來利用本研究所提出的架構來對該未知物質進行檢測。

最後，在離心管內使用電漿合成金奈米粒子的實驗中，本研究發現電漿放電的現象會使水溶液出現流動的行為。本研究目前猜測產生自電漿的活性物質在進入水溶液之後，會將自身的動能轉換給周遭的水分子，進而使水溶液出現小範圍的流動現象。而本研究認為值得在未來透過實驗搭配數值模擬的方式，對這樣的流動行為進行更進一步的探討與歸納。

## 參考文獻

- [1] 蘇明德, "汞的自述," *科學發展*, vol. 429, pp. 64-70, 2008.
- [2] L. C. Masur, "A Review of the Use of Mercury in Historic and Current Ritualistic and Spiritual Practices," *Alternative Medicine Review*, vol. 16, no. 4, pp. 314-320, 2011.
- [3] A. Shenoy, "Is It the End of the Road for Dental Amalgam? A Critical Review," *Journal of Conservative Dentistry (JCD)*, vol. 11, no. 3, p. 99, 2008.
- [4] M. M. Veiga, P. A. Maxson, and L. D. Hylander, "Origin and Consumption of Mercury in Small-scale Gold Mining," *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, no. 3-4, pp. 436-447, 2006.
- [5] O. Malm, "Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon," *Environmental Research*, vol. 77, no. 2, pp. 73-78, 1998.
- [6] J. J. Swenson, C. E. Carter, J.-C. Domec, and C. I. Delgado, "Gold Mining in the Peruvian Amazon: Global Prices, Deforestation, and Mercury Imports," *PLOS ONE*, vol. 6, no. 4, p. e18875, 2011.
- [7] W. Ren, L. Duan, Z. Zhu, W. Du, Z. An, L. Xu, C. Zhang, Y. Zhuo, and C. Chen, "Mercury Transformation and Distribution Across a Polyvinyl Chloride (PVC) Production Line in China," *Environmental Science & Technology*, vol. 48, no. 4, pp. 2321-2327, 2014.
- [8] L. Patrick, "Mercury Toxicity and Antioxidants: Part I: Role of Glutathione and Alpha-lipoic Acid in the Treatment of Mercury Toxicity-mercury Toxicity," *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 7, pp. 456-471, 2002.
- [9] R. A. Bernhoft, "Mercury Toxicity and Treatment: a Review of the Literature," *Journal of Environmental and Public Health*, vol. 2012, p. 460508, 2012.
- [10] K. Iqbal and M. Asmat, "Uses and Effects of Mercury in Medicine and Dentistry," *Journal of Ayub Medical College Abbottabad*, vol. 24, no. 3-4, pp. 204-7, 2012.
- [11] R. C. Larock, *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] A. Shafeeq, A. Muhammad, W. Sarfraz, A. Toqeer, S. Rashid, and M. Rafiq, "Mercury Removal Techniques for Industrial Waste Water," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 6, pp. 12-26, 2012.
- [13] F. M. M. Morel, A. M. L. Kraepiel, and M. Amyot, "The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury," *Annual Review of Ecology and Systematics*, vol. 29, pp. 543-566, 1998.
- [14] R. P. Mason, A. L. Choi, W. F. Fitzgerald, C. R. Hammerschmidt, C. H. Lamborg, A. L. Soerensen, and E. M. Sunderland, "Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications," *Environmental Research*, vol. 119, pp. 101-17,

- 2012.
- [15] P. Mahato, S. Saha, P. Das, H. Agarwalla, and A. Das, "An Overview of the Recent Developments on Hg<sup>2+</sup> Recognition," *RSC Advances*, vol. 4, no. 68, pp. 36140-36174, 2014.
- [16] A. Ordiano-Flores, F. Galvan-Magana, and R. Rosiles-Martinez, "Bioaccumulation of Mercury in Muscle Tissue of Yellowfin Tuna, *Thunnus Albacares*, of The Eastern Pacific Ocean," *Biological Trace Element Research*, vol. 144, no. 1-3, pp. 606-620, 2011.
- [17] D. Raj, "Bioaccumulation of Mercury, Arsenic, Cadmium, and Lead in Plants Grown on Coal Mine Soil," *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, pp. 1-13, 2018.
- [18] C. L. Senior, A. F. Sarofim, T. F. Zeng, J. J. Helble, and R. Mamani-Paco, "Gas-phase Transformations of Mercury in Coal-fired Power Plants," *Fuel Processing Technology*, vol. 63, no. 2-3, pp. 197-213, 2000.
- [19] U. G. M. Assessment, "Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport," *UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland*, vol. 42, 2013.
- [20] 環保署, "飲用水水質標準," 行政院環境保護署環署毒字第 0980106331 E 號令發布, 2009.
- [21] H. Cheng, C. Wu, L. Shen, J. Liu, and Z. Xu, "Online Anion Exchange Column Preconcentration and High Performance Liquid Chromatographic Separation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection for Mercury Speciation Analysis," *Analytica Chimica Acta*, vol. 828, pp. 9-16, 2014.
- [22] R. X. Zhang, X. Y. Zhuang, S. Liu, F. R. Song, and Z. Q. Liu, "Novel Electrospray Ionization-tandem Mass Spectrometry Strategy for Monitoring Mercury(II) Ion Based on the Competing System of Mercury Specific DNA and Glutathione to Mercury(II) Ion," *Analytical Methods*, vol. 6, no. 15, pp. 5746-5752, 2014.
- [23] W. Y. Lin, X. W. Cao, Y. D. Ding, L. Yuan, and L. L. Long, "A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Probe for Hg<sup>2+</sup> Imaging in Live Cells Based on a Rhodamine-thioamide-alkyne Scaffold," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 20, pp. 3529-3531, 2010.
- [24] N. Ratner and D. Mandler, "Electrochemical Detection of Low Concentrations of Mercury in Water Using Gold Nanoparticles," *Analytical Chemistry*, vol. 87, no. 10, pp. 5148-5155, 2015.
- [25] C. C. Huang and H. T. Chang, "Parameters for Selective Colorimetric Sensing of Mercury(II) in Aqueous Solutions Using Mercaptopropionic Acid-modified Gold Nanoparticles," *Chemical Communications*, no. 12, pp. 1215-1217, 2007.
- [26] X. H. Xu, Y. F. Li, J. T. Zhao, Y. Y. Li, J. Lin, B. Li, Y. X. Gao, and C. Y. Chen, "Nanomaterial-based Approaches for the Detection and Speciation of Mercury,"

- Analyst*, vol. 140, no. 23, pp. 7841-7853, 2015.
- [27] Y. J. Kim, R. C. Johnson, and J. T. Hupp, "Gold Nanoparticle-based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions," *Nano Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 165-167, 2001.
- [28] E. De Hoffmann, "Mass Spectrometry," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [29] A. Venter, M. Nefliu, and R. G. Cooks, "Ambient Desorption Ionization Mass Spectrometry," *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 284-290, 2008.
- [30] J. R. Lakowicz, "Principles of Frequency-domain Fluorescence Spectroscopy and Applications to Cell Membranes," in *Fluorescence Studies on Biological Membranes*: Springer, 1988, pp. 89-126.
- [31] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 2001, pp. xxi, 833 p.
- [32] C. T. T. and C. S. K., "Colorimetric Determination of pH Values," *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 51, no. 4, pp. 129-132, 1935.
- [33] D. Swinehart, "The Beer-Lambert Law," *Journal of Chemical Education*, vol. 39, no. 7, p. 333, 1962.
- [34] C. Wang and C. X. Yu, "Detection of Chemical Pollutants in Water Using Gold Nanoparticles as Sensors: a Review," *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 1-14, 2013.
- [35] X. Xue, F. Wang, and X. Liu, "One-step, Room Temperature, Colorimetric Detection of Mercury (Hg<sup>2+</sup>) Using DNA/Nanoparticle Conjugates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3244-5, 2008.
- [36] C. J. Yu and W. L. Tseng, "Colorimetric Detection of Mercury(II) in a High-Salinity Solution Using Gold Nanoparticles Capped with 3-mercaptopropionate Acid and Adenosine Monophosphate," *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12717-12722, 2008.
- [37] Y. C. Yeh, B. Creran, and V. M. Rotello, "Gold Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications in Bionanotechnology," *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 1871-80, 2012.
- [38] S. Link and M. A. El-Sayed, "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 21, pp. 4212-4217, 1999.
- [39] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [40] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, "Synthesis of Thiol-derivatized Gold Nanoparticles in a 2-phase Liquid-liquid System," *Journal*

- of the Chemical Society-Chemical Communications*, no. 7, pp. 801-802, 1994.
- [41] H. C. Lee, T. H. Chen, W. L. Tseng, and C. H. Lin, "Novel Core Etching Technique of Gold Nanoparticles for Colorimetric Dopamine Detection," *Analyst*, vol. 137, no. 22, pp. 5352-5357, 2012.
- [42] J. P. Ma, S. M. Y. Lee, C. Q. Yi, and C. W. Li, "Controllable Synthesis of Functional Nanoparticles by Microfluidic Platforms for Biomedical Applications - A Review," *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 2, pp. 209-226, 2017.
- [43] M. Shah, V. Badwaik, Y. Kherde, H. K. Waghwani, T. Modi, Z. P. Aguilar, H. Rodgers, W. Hamilton, T. Marutharaj, C. Webb, M. B. Lawrenz, and R. Dakshinamurthy, "Gold Nanoparticles: Various Methods of Synthesis and Antibacterial Applications," *Frontiers in Bioscience-Landmark*, vol. 19, pp. 1320-1344, 2014.
- [44] Q. Chen, J. S. Li, and Y. F. Li, "A Review of Plasma-liquid Interactions for Nanomaterial Synthesis," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 48, no. 42, 2015.
- [45] K. I. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, and T. Torimoto, "Single-step Synthesis of Gold-silver Alloy Nanoparticles in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique," *Chemical Communications*, no. 6, pp. 691-693, 2008.
- [46] Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, T. Shibayama, and T. Mizuno, "Controlled Formation of Metallic Nanoballs During Plasma Electrolysis," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 4, Jul 23 2007.
- [47] N. Shirai, M. Nakazawa, S. Ibuka, and S. Ishii, "Atmospheric DC Glow Microplasmas Using Miniature Gas Flow and Electrolyte Cathode," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 3, 2009.
- [48] S. K. Balasubramanian, L. M. Yang, L. Y. L. Yung, C. N. Ong, W. Y. Ong, and L. E. Yu, "Characterization, Purification, and Stability of Gold Nanoparticles," *Biomaterials*, vol. 31, no. 34, pp. 9023-9030, 2010.
- [49] S. F. Sweeney, G. H. Woehrle, and J. E. Hutchison, "Rapid Purification and Size Separation of Gold Nanoparticles via Diafiltration," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 10, pp. 3190-3197, 2006.
- [50] E. J. Hart and M. Anbar, "Hydrated electron," 1970.
- [51] J. A. Laverne and H. Yoshida, "Production of the Hydrated Electron in the Radiolysis of Water with Helium-Ions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 41, pp. 10720-10724, 1993.
- [52] N. Shirai, S. Uchida, and F. Tochikubo, "Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 4, 2014.

- [53] 江政鴻, "創新對稱型介電質放電大氣電漿游離源於質譜分析之應用," 機械與機電工程學系, 中山大學, 2012.
- [54] 陳俊邑, "氬氣電漿及電噴灑雙游離源系統於質譜分析之應用," 機械與機電工程學系, 中山大學, 2016.
- [55] L. R. Goldman, M. W. Shannon, and H. American Academy of Pediatrics: Committee on Environmental, "Technical Report: Mercury in the Environment: Implications for Pediatricians," *Pediatrics*, vol. 108, no. 1, pp. 197-205, 2001.
- [56] J. Doak, R. K. Gupta, K. Manivannan, K. Ghosh, and P. K. Kahol, "Effect of Particle Size Distributions on Absorbance Spectra of Gold Nanoparticles," *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, vol. 42, no. 5, pp. 1605-1609, 2010.
- [57] H. Zhang, Z. Xu, J. Shen, X. Li, L. Ding, J. Ma, Y. Lan, W. Xia, C. Cheng, Q. Sun, Z. Zhang, and P. K. Chu, "Effects and Mechanism of Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge Cold Plasma on Lactate Dehydrogenase (LDH) Enzyme," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 10031, 2015.
- [58] 陳力俊, *材料電子顯微鏡學*. 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心發行, pp, 74-81, 2006.
- [59] W. P. Davey, "Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals," *Physical Review*, vol. 25, no. 6, p. 753, 1925.
- [60] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering : An Introduction*, 8<sup>th</sup> ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, pp. 47-71, 2010.
- [61] E. M. Liston, "Plasma Treatment for Improved Bonding - a Review," *Journal of Adhesion*, vol. 30, no. 1-4, pp. 199-218, 1989.

# 自述

姓名：李岱恩 (Dai-En Li)

出生日期：1993/12/29

學歷：

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2016.09-2018.06

國立中山大學 機械與機電工程學系 學士 2012.09-2016.06

國立臺南第二高級中學 2013.09-2016.06

發表著作：

1. **Dai-En Li**, Che-Hsin Lin, “Microfluidic Chip for Droplet-based AuNPs Synthesis with Dielectric Barrier Discharge Plasma and On-chip Mercury Ion Detection,” *RSC Advanced*, vol. 8, no. 29, pp. 16139-16145, 2018.  
DOI: 10.1039/C8RA02468E

國際研討會：

1. **Dai-En Li**, Che-Hsin Lin, “Integrated Microfluidic Chip for Plasma Synthesis of Nanoparticles and On-site Detection of Hg<sup>2+</sup> Ions,” *The 21<sup>st</sup> International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2017)*, Savannah, Georgia, USA, Oct 22-26, 2017
2. **Dai-En Li**, Che-Hsin Lin, “Microfluidic Chip for Droplet-based AuNPs Synthesis With Dielectric Barrier Discharge Plasma and On-chip Mercury Ion Detection,” *The 31<sup>st</sup> IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2018)*, Belfast, UK, Jan 21-25, 2018

國內研討會：

1. **Dai-En Li**, Che-Hsin Lin, “Development of gold nanoparticle synthesis using atmospheric pressure plasma for heavy metal detection,” *Proceedings of the 34<sup>th</sup> National Conference on Mechanical Engineering of CSME, Taichung, Taiwan*, Dec. 1-2, 2017