

摘要

無機半導體奈米晶體一般通稱為量子點 (quantum dots, QDs)。與塊材不同，QDs 的物理及化學性質取決於粒子的大小，具有特殊光學性質，是一種良好的發光材料。網版印刷電極相較於傳統固態電極具有低成本、製作簡單、不易鈍化及可拋棄等優點，因此在化學分析上更具實用性。

本研究探討結合 QDs 電化學發光及網版印刷碳電極發展偵測嘉磷塞農藥 (glyphosate; Gly) 及人體血清儲鐵蛋白 (ferritin) 的生物感測器。先將碳奈米管與甲殼素混合溶液塗覆於碳電極表面，形成導電高分子膜，再將表面修飾 thioglycolic acid (TGA) 的 CdSe/TGA QDs 固定於薄膜內，最後以 (3-aminopropyl) triethoxysilane (APS) 及 N-succinimidyl-4-(maleimidomethyl)- γ -cyclohexanecarboxylate (SMCC) 當作交聯劑將分析物抗體連結至 QDs 表面。當樣品溶液中的分析物抗原與電極上抗體結合時，會造成 QDs 表面狀態改變，降低 QDs 的 ECL 強度，由 ECL 的衰減程度可定量樣品中的分析物抗原。本論文分為兩部分：第一部份以 QDs 結合生化免疫修飾網版印刷碳電極偵測 Gly，檢量範圍為 0.01~20.0 ng/mL，線性相關係數(R^2) 0.9906。第二部分為更換網版印刷碳電極表面 QDs 修飾的抗體以偵測人體血清中的 ferritin。Ferritin 的檢量範圍為 0.1~20.0 ng/mL，線性相關係數(R^2) 0.9952，偵測極限 0.07 ng/mL。探討血液中 5 種可能的干擾物，包括：人血清白蛋白、甲型胎兒蛋白、血紅蛋白、輸鐵蛋白、氯化鐵對本方法偵測之影響，結果顯示干擾影

響甚微。比較本方法和 ELISA 方法分析 10 個志願者血清中的 ferritin 含量，結果相當一致，顯示本研究發展的 ferritin 感測器具有高靈敏度及準確性，同時具有成本低廉及可大量製備等優點。

目錄

摘要.....	I
目錄.....	III
表目.....	VI
圖目.....	VII
內容	
壹、緒論.....	1
1.1 量子點(quantum dots, QDs).....	1
1.2 量子點 ECL 的機制.....	4
1.3 網版印刷電極.....	7
1.4 分析物簡介.....	8
1.4.1 嘉磷塞(glyphosate).....	8
1.4.2 嘉磷塞分析方法.....	11
1.4.3 儲鐵蛋白(Ferritin).....	13
1.4.4 Ferritin 分析方法.....	15
1.5 研究動機.....	19
貳、實驗.....	20
2.1 儀器設備.....	20
2.2 藥品.....	22
2.3 實驗方法.....	25
2.3.1 CdSe QDs 的合成.....	25
2.3.2 甲殼素高分子溶液之配製.....	26

2.3.3 儲備溶液之配製.....	26
2.3.4 還原抗體(reduced antibody)製備與純化.....	27
2.3.5 血清樣品處理.....	28
2.3.6 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極之製作	28
2.3.7 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/antibody 修飾網版印刷碳 電極之製作.....	29
2.3.8 銀/氯化銀 (Ag / AgCl) 參考電極之製作.....	30
2.3.9 電化學/電激發化學發光偵測裝置.....	30
2.3.10 黃金電極之清洗.....	32
參、結果與討論.....	34
3.1 CdSe/TGA 奈米粒子光學性質.....	34
3.1.1 UV-visible 吸收光譜.....	34
3.1.2 螢光光譜.....	37
3.2 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極.....	37
3.2.1 甲殼素修飾薄膜.....	37
3.2.2 量子點結合抗體.....	39
3.2.2.1 修飾盤式金電極最佳條件.....	41
3.2.2.2 Gly-Ab 修飾盤式金電極 CV 及 ECL 表現.....	41
3.2.2.3 修飾金電極之穩定性.....	44
3.2.2.4 抗體-抗原反應時間之探討.....	44
3.2.2.5 攪拌溶液對抗原-抗體結合反應時間之影響.....	47
3.2.3 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極檢量線	

製作.....	47
3.3 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾網版印刷碳電極...	54
3.3.1 修飾網版印刷碳電極製備條件.....	54
3.3.1.1 電位掃描範圍探討.....	54
3.3.1.2 Carbon Nanotube (CNT) 對修飾網版印刷碳電極 ECL 之影響.....	56
3.3.1.3 修飾網版印刷碳電極 CV 及 ECL 表現.....	58
3.3.1.4 APS 濃度與 ECL 強度關係.....	62
3.3.1.5 電極塗覆抗體反應時間.....	64
3.3.2 Gly-Ab 修飾網版印刷碳電極偵測 Gly 標準樣品之檢量線	64
3.4 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Ferritin-Ab 修飾網版印刷碳電極 偵測 ferritin.....	69
3.4.1 Ferritin-Ab 修飾網版印刷碳電極之偵測.....	69
3.4.2 稀釋 30 倍抗體修飾電極偵測 ferritin 之檢量線.....	69
3.4.3 Ferritin-Ab 修飾網版印刷碳電極干擾之探討.....	71
3.4.4 真實樣品分析比對.....	79
肆、結論.....	83
伍、參考資料.....	84

表目

表 1.1 GLY 的結構式與基本特性.....	10
表 1.2 GLY 的最大殘留容許量.....	12
表 1.3 人體血清 Ferritin 的正常值參考範圍.....	16
表 3.1 (A) 不同 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極偵測 低濃度 Gly 之檢量線方程式；(B) 不同檢量線之斜率、截距 及線性相關係數統計資料.....	51
表 3.2 (A) 不同 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極偵測 高濃度 Gly 之檢量線方程式；(B) 不同檢量線之斜率、截距 及線性相關係數統計資料.....	53
表 3.3 CNT 對修飾網版印刷碳電極 ECL 之影響.....	60
表 3.4 (A) 不同修飾碳電極偵測 Gly 之檢量線；(B) 不同嘉磷塞修 飾碳電極之再現性.....	68
表 3.5 網版印刷碳電極偵測 ferritin 之標準添加.....	74
表 3.6 5 種可能干擾 ferritin 偵測的物質在人體中正常濃度範圍..	77
表 3.7 可能干擾物對分析 5.0 ng/mL ferritin 的影響.....	78
表 3.8 以 QDs ECL 與 ELISA 分析人體血清中 ferritin 含量.....	80

圖目

圖 1.1 網版印刷電極之構造簡圖.....	9
圖 1.2 (A) Structure of Human Ferritin L-Chain ; (B) Structure of Human Ferritin H-Chain.....	14
圖 2.1 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極製作流程.....	31
圖 2.2 電化學/電激發化學放光偵測裝置圖 (A)盤式金電極(B)網版印刷碳電極.....	32
圖 3.1 CdSe QDs 的 UV-visible 吸收光譜.....	35
圖 3.2 CdSe/TGA QDs 的螢光放射光譜.....	38
圖 3.3 甲殼素結構.....	40
圖 3.4 修飾盤式金電極之(A) CV 及(B) ECL 對應掃描電位圖....	42
圖 3.5 CNT-CHIT / CdSe / TGA QDs / APS / Gly-Ab 修飾盤式金電極之穩定性.....	45
圖 3.6 ECL 強度與抗體-抗原反應時間關係圖.....	46
圖 3.7 攪拌速率對抗原-抗體反應時間之影響.....	48
圖 3.8 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極偵測低濃度 Gly 之檢量線.....	49
圖 3.9 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾金電極偵測高濃度 Gly 之檢量線.....	52
圖 3.10 網版印刷碳電極 CV 圖.....	55
圖 3.11 電位掃描範圍對 ECL 的影響圖.....	57

圖 3.12 CNT 對修飾網版印刷碳電極 ECL 之影響.....	59
圖 3.13 修飾網版印刷碳電極之(A) CV 及(B) ECL 對掃描電位圖...	61
圖 3.14 APS 濃度與 ECL 強度關係.....	63
圖 3.15 抗體與電極反應時間關係圖.....	65
圖 3.16 CNT-CHIT/CdSe/TGA QDs/APS/Gly-Ab 修飾碳電極偵測 Gly 檢 量線.....	66
圖 3.17 Ferritin-Ab 修飾網版印刷碳電極偵測 ferritin 之檢量線	70
圖 3.18 稀釋 30 倍抗體修飾電極偵測 ferritin 之檢量線.....	72
圖 3.19 網版印刷碳電極偵測 ferritin 之標準添加檢量線.....	73
圖 3.20 兩種方法分析人體血清中 ferritin 結果之相關性.....	81