上傳時間：2025/12/18 20:45

環境部環境管理署

113 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用

成果報告書(定稿)

主　辦　單　位　：　環境部環境管理署
專 案 執 行 單 位　：　大葉大學／環境工程學系
專　案　主　持　人　：　曾韋斌 助理教授
專 案 執 行 期 間　：　113 年 11 月 01 日起至
114 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 114 年 12 月 印製

環境部環境管理署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

■構想書 □申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 □成果報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	■先導型 □研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：曾韋斌	NO：P2
計畫名稱	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物(PFAS)檢測平台的開發與應用		

審查意見	執行單位回覆
委員一 1. 本研究採用了 SERS 技術結合 DLLME 技術進行 PFAS 的高靈敏度檢測，並為驗證 SERS 技術的應用潛力，擬測試該技術在不同環境樣品（如飲用水、工業廢水、海水、土壤、人體血液等）中的表現，惟不同樣品是否採樣方式不同?如何確認樣品具代表性，以反映實際情形?希望能再補充說明。 2. 請增加甘特圖輔助說明研究規劃階段子以確認符合一年期程。	1. 感謝委員的意見，針對這些潛在風險。首先針對 SERS 技術，我們將通過優化奈米材料的製備條件（如形狀、尺寸和表面修飾），確保奈米材料在各類基質中的穩定性和增強效果。對於 DLLME，我們將根據不同的樣品基質，調整萃取劑的選擇、萃取時間、pH 值樣品前處理以及分散劑的種類，以提高對 PFAS 的選擇性和萃取效率。例如，在土壤樣品中，首先均質，將固體樣品，利用均質器將樣品顆粒細小化，以增加樣品接觸表面積。接著 DLLME 萃取，以選擇具有高氟親和性的萃取劑（例如 perfluoro-tert-butanol 或 trichloromethane）再加入分散劑（如乙腈），使樣品均質化後，樣品顆粒變細小，如此與萃取劑之間的接觸表面積變大，有效促進 PFAS 分子從水相轉移至有機相，經過離心分離後，可以收集到富含 PFAS 分子的有機相，這為後續的 SERS 檢測提供了濃縮的樣品。在海水樣品中，可以加入適量的去離子水來調節鹽度和離子強度，以避免過高的離子濃度對吸附過程的影響。此外，為了確保結果的穩定性和再現性，我們將針對每一類基質進行重複實驗，並調整實驗參數以應對不同環境樣品的變異。倘若遇到技術障礙，例如萃取效率過低或 SERS 信號不足，我們將探索其他技術作為補充手段，如改進的前處理技術或使用替代的萃取方法。 2. 感謝委員的意見，本團隊會增加甘特圖說明這一年期程的研究規劃。

基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用

委員二 1. 計畫具有創新性，建議能多朝土壤或地下水樣品分析探討。	感謝委員的肯定與建議。本團隊規劃實驗方法針對基質單純(如飲用水、自來水與河川水)與基質複雜（如海水、土壤與地下水）的樣品進行分析探討。
委員三 1. 本計畫結合 DLLME 技術的 SERS 檢測系統有助於應用在複雜環境基質中，此技術能廣泛應用於水質、土壤及工業廢水等多種環境樣品的檢測，未來可期。 2. P1-3，有關二、本期申請補助經費，建議應補充相關經費細項，以利瞭解本計畫經費運用之合理性。	1. 感謝委員的肯定。 2. 感謝委員的建議，本團隊會將相關經費細項清楚的羅列。
委員四 1. 本計畫預期在研究期間發表多篇論文，重點投稿於環工類的國際期刊，如《Environmental Science & Technology》、《Journal of Hazardous Materials》及《Water Research》，展示技術在環境檢測領域的應用價值。建議應合理預估本計畫之成果產出。	感謝委員的建議，本團隊會審視此次的研究成果，將數據統整成 1-2 篇，並發表於與成果相應的期刊。
委員五 1. 本案符合環境部政策目標且所提出之技術需求、解決方案目標、技術突破或差異等尚稱明確可行，整體研究架構和預期目標和成果具體。	感謝委員的肯定。
委員六 1. 建議進行 PFAS 現行萃取分析方法作為對照組。	感謝委員的建議，本團隊於本計畫研究中進行 PFAS 現行萃取分析方法作為對照組，並以 LC-MS/MS 進行分析。本團隊將強調所開發的 SERS 技術作為快速篩檢工具的優勢。與傳統的 LC-MS/MS 相比，SERS 具有顯著的時間效益和操作便捷性，特別是在樣品處理和檢測速度方面。

審查意見回覆對照表

委員七 1. PFAS 新穎的應用技術。	感謝委員的肯定。
委員八 **1.** 計畫旨在構建高靈敏度、快速、低成本的 PFAS 鑑識平台，滿足大規模環境樣品中微量污染物檢測的迫切需求。 **2.** 建議說明本技術的適用條件與限制條件。	感謝委員的肯定與建議，本次研究主要係藉由 SERS 技術結合 DLLME 方法的開發，以提升 PFAS 檢測技術應用於實際場域可行性。針對可能遭遇的面向，本計畫已初步評估並規劃 SERS 技術與萃取技術結合實驗方式進行驗證與克服，也將由實驗成果歸納未來技術之適用及限制條件。

環境部環境管理署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

□構想書 ■申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 □成果報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	■先導型 □研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：曾韋斌	NO：P2
計畫名稱	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物(PFAS)檢測平台的開發與應用		

審查意見	執行單位回覆
委員一 1.應確保萃取溶劑不會造成 SERS 分析的干擾。 2.此研究以 SERS 分析可判別何種含氟有機物或可萃取總有機氟?非 PFAS 的含氟化合物如何鑑別。 3.DLLME 前處理方法建立,對合適的萃取溶劑可進一步探討。	1.感謝委員建議,本團隊會於研究計畫執行階段,確保萃取溶劑不會造成 SERS 分析的干擾。其在 SERS 分析時,可採用先點樣品,待樣品揮乾後於同樣點樣位置再點上 SERS 的奈米材料,即可偵測 PFAS,而不受到 DLLME 的萃取溶劑干擾,此類似的步驟已經在 Sensors and Actuators B: Chemical 2025,422, 136577 證實可行。 2.目前本團隊執行計畫的萃取手段可以抓取長碳鍊的 PFAS,但對於短碳鍊的 PFAS 預期效果會較差,可以透過加入陽離子對試劑中和短碳鍊的 PFAS 負電荷,減低其極性,使 PFAS 容易進入萃取溶劑內。於環境中,為疏水性化學物質且具有豐富 C－F 鍵,除 PFAS 之外的環境污染物並不多見,甚至難以發現,因此本團隊預期來自於其他環境污染物的干擾也許可以忽略,未來將嘗試以不同的環境基質下加入 PFAS,測試其干擾偵測的效應影響。 3.DLLME 前處理方法,一般以氯仿或者其相似結構溶劑,搭配合適的分散劑(如甲醇、乙腈、丙酮、四氫呋喃等)即可達到良好的萃取效果,但由於其毒性甚高,故本團隊於研究中也會測試共晶溶劑或離子液體,嘗試取代上述的有毒溶劑。
委員二 1. 本計畫主要擬藉由 SERS 技術結合 DLLME 方法的開發,以提升 PFAS 檢測技術應用於實際場域可行性。 2. 本計畫執行後將由實驗成果歸納未來技術之適用及限制條件。此點相對重要,建議以實務應用可行的觀點討論研究成果的實務應用範疇	感謝委員的建議,本團隊研究計畫是藉由 SERS 技術結合 DLLME 方法的開發,以提升 PFAS 檢測技術應用於實際場域可行性。會審視此次的研究成果,針對可能面臨的困難點,評估並規劃 SERS 技術與萃取技術結合實驗方式進行驗證與克服,也將由實驗成果歸納未來技術之適用及限制條件,討論實務應用的可行性。

基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用

委員三 無	感謝委員的審查。
委員四 擬開發檢測方法建議與現有方法比較	感謝委員的建議，本團隊會於本計畫研究中將 PFAS 現行分析方法（NIEA W542.51B-水中全氟與多氟化合物檢測方法－液相層析串聯式質譜儀法）作為對照組進行檢測方法的比較。說明開發 SERS 技術的優勢，突顯 SERS 具有顯著的時間效益和操作便捷性，特別是樣品處理和檢測分析速度方面。
委員五 1.本計畫透過綠色化學理念減少化學藥劑之使用，建議未來可針對藥劑使用情形進行成本分析。 2.有關具體研究成果部分，產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)之預期量化結果為 0，本技術是否評估未來可商轉。 3.有關十、主要研究人力，分別為兩位教授級 2-4 位研究生，惟人事費用未列入研究生之人事經費，建議宜說明。 4.PFAS 檢測時之干擾物對本研究技術及方法之影響可納入考量	1.感謝委員的肯定與建議，DLLME 前處理方法，一般以氯仿或者其相似結構溶劑，搭配合適的分散劑（如甲醇、乙腈、丙酮、四氫呋喃等）即可達到良好的萃取效果，但由於其毒性甚高，故本團隊於研究中也會測試共晶溶劑或離子液體，嘗試取代上述的有毒溶劑。待依計畫規劃逐步驗證，並有明確研究成果後亦可如委員建議進行成本分析。 2.本研究計畫倘若發展順利確實具有相當實場應用潛力，然而目前尚處於構想發展階段，待依計畫規劃逐步驗證，並有明確研究成果後亦可如委員建議，於下一階段進一步評估商轉潛力。 3.本研究計畫擬規劃 2-4 名研究生參與研究，其研究生之人事費用已規劃由學校相關補助經費支應，而學生參與專題研究亦為學校學程規劃之一，因此本計畫暫無規劃額外相關費用支應。 4.本團隊將嘗試以不同的環境基質下加入 PFAS，測試其干擾偵測的效應影響。並審視此次研究成果，探討環境中干擾物的影響。
委員六 1.本計畫目的在開發一種基於 SERS 技術結合 DLLME 方法的快速、高靈敏度 PFAS 檢測平台，適合現場檢測應用，為環境監測和污染物即時檢測提供了更靈活且有效的解決方案，符合環境部政策。	感謝委員的肯定。
委員七 1.本計畫具有創新性及挑戰性。 2.建議分析濃度能朝環境常見濃度(ng/L)等級挑戰。	感謝委員的肯定。目前初步測試實驗，分析不同濃度 PFOA 的 SERS 光譜圖，可以檢測到 10^{-7}M，約為 ppb（μg/L）等級，將持續優化系統朝環境常見濃度(ng/L)等級挑戰。
委員八	感謝委員的建議，本團隊會審視此次的研究成

審查意見回覆對照表

1.所開發方之可能應用限制? 2.可偵測之 PFAS 濃度範圍?	果，針對可能面臨的困難點，評估並規劃 SERS 技術與萃取技術結合實驗方式進行驗證與克服，也將由實驗成果歸納未來技術之適用及限制條件，討論實務應用的可行性。目前可分析範圍檢測到 10^{-3}-10^{-7}M，將持續優化系統，降低偵測極限。
委員九 1.報告書請雙面列印。 2.請依補助上限調整各項經費，並修正於申請計畫書修正稿。	感謝委員的建議，報告書修正稿會採用雙面列印，並將根據補助上限調整各項經費。

環境部環境管理署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

□構想書 □申請計畫書 ■期中報告
□修正計畫書 □成果報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	■先導型 □研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：曾韋斌	NO：P2
計畫名稱	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物(PFAS)檢測平台的開發與應用		

審查意見	執行單位回覆
委員一 1.以 DLLME 結合亞甲基藍(Methylene Blue, MB)萃取系統並結合 AgNS 分析 PFOA 之校正曲線在大範圍內具有良好的線性關係，並為現場快速篩測提供可行方向。 2.依報告（初稿）說明，本案實驗設計由亞甲基藍離子與 PFAS 離子靜電吸附結合後，以拉曼光譜分析亞甲基藍特徵峰，報告中提到在不同 pH 值下，不同的 PFAS 萃取效率不盡相同，將預計以不同 pH 值進行萃取。實際上 PFAS 種類繁多，當真實樣品中具有多種不同 PFAS 混合存在的情況下可能會發生 A.同一 pH 值條件下，有非預期目標 PFAS 一併被萃取及與 MB 吸附。 B.在不同 pH 值條件下，有相同的 PFAS 成分皆被萃取及與 MB 吸附。 3.接前，由於定量結果是以 MB 拉曼光譜特徵峰進行分析，以 PFAS 的角度而言，屬於「非選擇性偵測」，致於在萃取當下 pH 值，只要是帶有負電特性的成分都可能與 MB 吸附結合(基質效應)導致最終測值與實際值有落差，建議後續進行定量分析研究時，需要多方考慮。 4.對於複雜基質，或許可以考慮先以其他方式，以有機溶劑（例如乙腈）萃取後濃縮，再將該含有 PFAS 成分的濃縮溶液視作 DLLME 的分散劑用途，搭配試劑水與 DLLME 萃取溶劑混合測試其回收率等等（本項僅供參考）。 5.在不同批次的奈米材料合成及樣品分析中，平台的一致性如何保障？建議未來可進一步考慮批次間的穩定性與重複性。	1. 感謝委員的肯定。 2. 感謝委員的寶貴建議與指導。本團隊十分認同委員對於本研究技術挑戰的深入觀察，尤其指出在多種 PFAS 共存與複雜基質條件下，僅依靠 pH 調控與亞甲基藍（Methylene Blue, MB）離子配對，確實難以兼顧分析之選擇性與準確度，提供了極具啟發性的思考方向針對委員指出的潛在問題： (1) 同一 pH 條件下可能產生非目標 PFAS 共同萃取與 MB 結合； (2) 不同 pH 條件下相同 PFAS 成分重複被萃取； (3) 基質中其他帶負電成分與 MB 競爭吸附造成信號偏差等情形， 本團隊將於後續研究階段規劃更具選擇性與穩定性的分析架構。 未來將採取「MIPs 萃取 + 分散液–液微萃取（DLLME）+ 表面增強拉曼光譜（SERS）」之整合策略，以進一步強化分析平台性能。分子印跡高分子（Molecularly Imprinted Polymers, MIPs）可針對特定 PFAS 結構（如 $–CF_2–$、$–SO_3^-$、$–COO^-$ 等官能基)進行專一性結合以提升選擇性；DLLME 技術可提高樣品中 PFAS 的濃縮效率並降低基質干擾；結合 SERS 分析則可提升靈敏度與定量精度。此整合策略可望同時達成「快速檢測」與「準確定量」之目標。 本團隊將把此方向納入後續技術發展藍圖，並規劃以此為基礎申請後續研究型計畫，以持續深化 PFAS 分析技術的核心能力，並推動其在環境樣品檢測上的實際應用與標準化發展。

基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用

	3. 感謝委員的寶貴建議，此意見回覆 2 4. 感謝委員的寶貴建議。本團隊已針對不同有機溶劑進行比較實驗，結果顯示 以丙酮（Acetone）為分散劑時，其萃取效果明顯優於乙腈（Acetonitrile），且在不同濃度條件下可呈現穩定且具線性梯度的萃取行為。最終建立之最佳萃取系統為：萃取劑/分散劑由氯仿（Chloroform）與丙酮（Acetone）依體積比 1:4 混合組成，搭配 pH 4 Tris 緩衝溶液與 10^{-3} M 亞甲基藍（MB）溶液形成水相。此組合在 5 分鐘萃取與 30 分鐘烘乾回溶後進行拉曼分析，可顯示 PFAS 濃度響應的明顯梯度變化與良好重現性。後續將以此實驗成果為基礎，進一步導入 分子印跡高分子（Molecularly Imprinted Polymers, MIPs） 專一性萃取技術，並結合 分散液–液微萃取（DLLME）與 表面增強拉曼光譜（SERS） 分析，建立兼具快速性與高選擇性的整合平台。本研究結果證實，以丙酮（Acetone）為主要分散劑之萃取系統在 PFAS 模擬樣品中具較高靈敏度與穩定性，顯示其可作為後續擴展至實際環境樣品（如地表水、土壤、廢水）前處理與分析的基礎。未來，本團隊將以此成果為核心，融合 MIPs 的專一性識別特性與 DLLME 的濃縮效率，再結合 SERS 的高靈敏偵測優勢，發展出兼具「快速」、「準確」與「可攜式應用潛力」的 PFAS 分析平台，並將此方向納入後續研究型計畫中，持續深化與驗證該技術於環境樣品檢測領域之應用可行性。 5. 感謝委員的寶貴意見。本團隊將於後續研究中針對奈米材料批次間的一致性與平台穩定性進行評估。首先，於材料製備階段採取標準化條件（包括反應溫度、時間、還原劑濃度與攪拌速率）以降低批次差異。其次，完成製備後以 UV–Vis、TEM 與 SERS 基準物進行光譜與形貌驗證，確保材料在電漿共振與增強特性上的一致性。另將建立批次資料庫與品質追蹤機制，並透過長期儲存測試與重複量測，評估穩定性與再現性，逐步建構具可追溯性與可靠性的 SERS 檢測平台。

環境部環境管理署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

□構想書 □申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 ■成果報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	**113 年度**	計畫類型	■先導型 □研究型 □模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：曾韋斌	NO：P2
計畫名稱	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物(PFAS)檢測平台的開發與應用		

審查意見	執行單位回覆
委員一 本計劃的研究方向極具創新性和實務價值，對應於環保署對 PFAS 污染快速、低成本篩檢的迫切需求。執行團隊在 SERS 奈米材料合成、DLLME 前處理優化，以及亞甲基藍（MB）增敏機制的探討上，皆展現了系統性的實驗設計與良好的執行成效。 本計畫在先導型研究中達成了高靈敏度的核心目標，技術驗證結果令人滿意。下一步的重點應是專注於解決多基質樣品的選擇性與抗干擾能力，這是將技術從實驗室推向現地應用的關鍵。	感謝委員對本計畫研究方向與整體執行成果之高度肯定。本研究已於先導型計畫階段完成 SERS 奈米材料製備、DLLME 前處理條件優化，以及亞甲基藍（MB）增敏機制之系統性驗證，並成功建立高靈敏度之 PFAS 快速篩測平台。針對委員所提之多基質樣品選擇性與抗干擾能力議題，本團隊將本先導型計畫成果進行評估，並將其視為後續推動現地應用與技術深化之關鍵方向，未來將作為延續型或研究型計畫之重點發展項目。
委員二 1. P. 32 提出標準曲線建立，結果出現高度直線型關係，是一線型關係是否有理論或相關研究得以參考佐證。 2. 本研究得出幾項最佳操作條件，是否能夠進行敏感度分析予以確認。	1. 本研究所建立之標準曲線線性關係，係基於 DLLME 所提供之穩定前處理濃縮效果，以及 MB 與 PFAS 形成離子對後，其拉曼訊號隨濃度變化呈比例增強之特性。相關結果與既有文獻中以染料或離子配對分子作為間接 SERS 訊號放大指標之研究趨勢一致，顯示在適當濃度範圍內可形成穩定線性回應。本成果亦透過多組重複實驗確認其再現性。 2. 本研究已針對萃取劑／分散劑比例、pH 條件與 MB 濃度等關鍵參數進行系統性比較，並據此選定最佳操作條件。由於本計畫屬先導型研究，成果報告中已以實驗對照方式呈現各參數對分析結果之影響趨勢，未來於研究型計畫中，將進一步導入更完整之敏感度與參數交互影響分析，以深化方法學之完整性。

基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用

委員三 1.DLLME 操作過程中加入多種試劑造成環境樣品中微量 PFAS 濃度的更加稀釋，對分析結果的影響宜有相關說明。 2.請說明本分析方法對環境樣品中不同基質干擾的影響與排除方式，及製備 AgNS 的成本效益評估。	1. 本研究在 DLLME 操作設計中，雖加入多項試劑，但整體流程係以「先分散、再快速相分離」為核心原理，最終實際進入 SERS 偵測之體積顯著小於原始水樣體積，因此整體效果為濃縮而非稀釋。相關操作條件已經實驗驗證，可有效提升 PFAS 之偵測靈敏度。 2. 本研究確認，在複雜環境基質中，確實可能存在競爭吸附與背景干擾現象，成果中已透過空白對照與模擬基質測試進行初步評估。基質干擾之降低主要來自 DLLME 前處理的選擇性分離效果。至於 AgNS 製備方面，本研究所採用之合成方法具備製程簡單、試劑成本低與可批次製備之優勢，整體材料成本相較傳統分析儀器耗材具備良好經濟性，符合快速篩測技術之應用需求。
委員四 1. 成果具有發展性與前瞻性、符合綠色化學訴求,期望可提供現場篩測 PFAS 快速、安全、可靠的技術,減少以傳統方式檢測水質所需時間壓力。 2. 如成果報告初稿第 32 頁之內容,本研究使用 DLLME 萃取,並以 MB 與銀奈米星(AgNS)作為 SERS 基材,對一系列不同濃度(10−3 至 10−11 M)的 PFOA 標準液進行檢測,建立其濃度與 SERS 拉曼訊號強度之間的關聯性。目前初步結果顯示可達到 10−11 M 的偵測極限,相關係數 R2 為 0.99323。建議若 已取得 PFOS 之檢量線資料,亦請於報告中併同補充,以增進方法完整性與結果之可比性。 3. 由於該技術具有應用潛力,惟建議可考量真實樣本中競爭吸附問題,若可克服,亦可考慮持續研究其商業化可行性。 4. 報告初稿內有幾頁是空白頁面,請再確認。	1. 感謝委員肯定。本研究所建立之 SERS × DLLME 快速篩測平台，具備操作時間短、試劑用量低與高靈敏度等特性，符合綠色化學與現場快速檢測之應用需求，成果亦驗證其作為傳統分析方法前端篩選工具之可行性。 2. 本研究已完成 PFOA 之完整檢量線建立，並達到 10^{-11} M 之偵測極限。若 PFOS 之檢量線資料於後續研究中完成，將可進一步補強不同 PFAS 物種間之比較性與方法完整性，相關內容亦已納入未來研究延伸規劃中。 3. 本團隊認同委員所指出之競爭吸附議題，該問題為技術邁向實際應用與商業化前須克服之關鍵挑戰之一。本成果已完成核心技術可行性驗證，未來將針對選擇性與抗干擾能力持續深化研究，以評估其實際應用與技術轉移之可行性。 4. 感謝委員提醒，本團隊已全面檢視成果報告內容，並完成空白頁面之修正與確認。
委員五 1. 本研究顯示 DLLME-SERS 方法具有高靈敏度。然而，由於 PFAS 屬於複雜的混合物，建議未來可進一步針對含有其他類別 PFAS 的樣品進行驗證，以確認在有多項其他類別 PFAS 存在下是否具備相同偵測效能，並作為評估其即時檢測潛力的重要依據。	感謝委員提出重要且具前瞻性的建議。本研究於本計畫階段主要以代表性 PFAS（如 PFOA）作為模式污染物，目的在於驗證 DLLME–SERS 技術於高靈敏度快速篩測上的可行性與穩定性。研究結果顯示該方法在目標化合物之偵測上具良好表現。 本團隊認同，實際環境樣品中往往同時含有多種類別之 PFAS，其共存情形可能影響分析訊號與

	偵測效能。相關多類 PFAS 共存之驗證，將作為後續研究的重要發展方向，以進一步評估本技術在複雜樣品中之適用性與即時檢測潛力，並作為推動現地應用與方法完善化之重要依據。

專案基本資料表

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質		**專案類別(單選)**	■先導型□研究型□模場型
研究主題	■調查	□整治	□其他	■調查
申請機構系所	大葉大學環境工程學系			
機構地址	彰化縣大村鄉學府路 168 號大葉大學環境工程學系			
專案主持人	曾韋斌		**職等／職稱**	助理教授
協同主持人	曾韋龍		**職等／職稱**	國立中山大學 化學系 教授
專案名稱	**中文**	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用		
	英文	Development and Application of a Rapid and Highly Sensitive Detection Platform for Perfluoroalkyl Substances (PFAS) Based on SERS Technology Intergrated with DLLME Method		
	關鍵字	全氟及多氟烷基化合物, 表面增強拉曼光譜, 分散液液微萃取		
執行期程	自 民 國 113 年 11 月 1 日 起 至 民 國 114 年 11 月 30 日 止			
專案主持人	姓名：曾韋斌	E-mail：tsengwb@mail.dyu.edu.tw		專線：04-8511888#2369 手機：0920-566872
專兼任人員	姓名：	Email：		手機：

經費分析總表(僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)

專案預估經費		**第一年金額**	**第二年金額**	**編列說明**
1.	**人事費用**	187,584		（1~5 項相加之 50%為限）
2.	**設備使用含維護費**	18,000		（與計畫實驗相關）
3.	**耗材與主要費用**	134,416		（與計畫主體相關）
4.	**其它研究相關費用**	0		（含差旅與租賃費用）
5.	**行政管理費**	60,000		（1~5 項相加之 15%為限）
6.	**自籌款**	0		（自行籌備款項）
申請補助金額(1~5 項)		400,000		**總金額：400,000**
計畫總金額(1~6 項)		400,000		**總金額：400,000**

專案主持人（簽名或蓋章）：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿　　**日期：**＿＿＿＿＿

113 年度專案成果績效自評表

填表日期：114 年 10 月 10 日

一、 專案基本資料

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質	專案類別	■先導型□研究型□模場型
研究主題	□整治 ■調查 □其他 □整治		
執行機構	大葉大學環境工程學系	專案主持人	曾韋斌
專案名稱	基於 SERS 技術結合 DLLME 方法之快速高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台的開發與應用		
專案執行期程	□申請階段 □期中 ■成果		

二、 成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

（一）學術面

項目	目標達成程度	申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註
A 學術產出及活動	1.國內投稿(篇數) (1)論文					
	1.國內投稿(篇數) (2)研討會論文					
	2.國外投稿(篇數) (1)期刊論文	1		1(回覆中) 1(送審中)		投稿於 Surfaces and Interfaces 與 Coordination Chemistry
	2.國外投稿(篇數) (2)國際研討會論文發表					
	3.報告(篇數) (1)技術報告					
	3.報告(篇數) (2)研究報告			1		
	4.專著 (本數)					
	5.辦理學術會議(場數) (1)研討/說明會					
	5.辦理學術會議(場數) (2)成果發表會					
	5.辦理學術會議(場數) (3)論壇					
	6.研發改良技術(項數) (1)已開發技術			1		
	6.研發改良技術(項數) (2)技術平台					
	7.技術獎項(項數)					
B 人才培育	8.研發人員(人數) (1)碩士	1	1	1		
	8.研發人員(人數) (2)博士					
	9.研究團隊(個數) (1)跨領域團隊	1	1	1		
	9.研究團隊(個數) (2)跨機構團隊					
	9.研究團隊(個數) (3)形成研究中心					
	9.研究團隊(個數) (4)形成實驗室	1	1	1		
10.其他指標	(請自填)					

（二）產業面

項目 \ 目標達成程度				申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註（說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料）
A 智慧財產權	1.專利(件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉(專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉(應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
C 產學研合作	6.促成合作研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						
	8.促成取得業界科專	件數						
		業界投資金額(仟元)						
9.其他指標(請自行命名)		(請自填)						

（三）政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註（說明未達成原因或其他詳細資料）
A 服務便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策推動	3.協助政府推動(件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標(請自行命名)		(請自填)					

三、 請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。（200 字為限）

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

1. 發表國際期刊論文 1 篇，參與國內外學術研討會並發表相關研究成果，提升我國在 PFAS 檢測技術領域的國際能見度與影響力。

2. 培育 1 名碩士研究生，強化環境監測及分析技術的人才基礎，促進跨領域技術整合與應用發展。

3. 形成 1 支跨領域研究團隊，整合化學分析、環境科學及工程技術，推動高效、綠色化學理念的實踐，助力國內相關政策的推進與國際技術交流。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

無

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)

1. 降低分析樣品成本：本研究提出的 SERS-DLLME 平台具備快速、高靈敏度、低成本的特性，檢測過程中所需的儀器設備更簡單，並大幅減少有機溶劑與耗材的使用量。相較於傳統 LC-MS/MS 技術，該平台可顯著降低單一樣品的分析成本，提升大規模環境監測的資源利用效率，為污染物分析提供經濟且高效的技術選擇。

四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
曾韋斌	大葉大學/ 環境工程學系	助理教授	負責專案規劃與監督，主導技術開發與整合，奈米材料開發與 SERS 技術優化撰寫技術報告與論文。	80%
曾韋龍	國立中山大學/ 化學系	教授	負責奈米材料開發與 SERS 技術優化，提供技術指導與資源協助。	70%

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	**元**	
2.人力	**人月**	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	**(請自填)**	

上傳時間：2025/12/18 20:45

中文摘要

本研究旨在開發一種基於表面增強拉曼光譜（SERS）技術結合分散液液微萃取（DLLME）方法的快速、高靈敏度多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台。PFAS 是一類具有高度環境持久性和生物累積性的化學物質，如全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS），由於其廣泛應用於工業和消費品中，對環境及人體健康造成顯著威脅。隨著國際社會對 PFAS 污染問題的日益關注，各國相繼制定嚴格的監控標準。然而，傳統檢測技術如液相層析-串聯質譜（LC-MS/MS）雖然具備高靈敏度，但其操作複雜、耗時且成本高昂，難以滿足大規模快速檢測的需求。因此，開發一種快速、高靈敏且低成本的檢測技術成為急需解決的問題。本研究提出結合 SERS 與 DLLME 技術的創新解決方案，以實現微量 PFAS 的高效檢測。SERS 技術利用金、銀等貴金屬奈米材料的局部區域表面電漿共振（LSPR）效應，顯著增強分子的拉曼光譜訊號，可靈敏檢測微量物質，甚至達到單一分子的程度。為進一步提升靈敏度，本研究引入 DLLME 作為樣品前處理手段，通過微量有機溶劑與分散劑形成的微乳液，將 PFAS 分子高效萃取於有機相中，隨後離心分離並將萃取的 PFAS 轉移至 SERS 基底進行檢測。此組合方法不僅顯著提高檢測靈敏度，還大幅縮短檢測時間。結合 SERS 與 DLLME 技術後，該平台可實現 ng/L 級別的檢測限，滿足國際對微量污染物檢測的要求。相比傳統技術如 LC-MS/MS，SERS-DLLME 平台操作簡便、檢測快速且成本低廉，並且僅需少量有機溶劑，符合綠色化學理念，有助於減輕環境負擔。此外，本研究還專注於開發新型 SERS 奈米基材，通過優化奈米材料的形狀、尺寸及表面修飾，增強其與特定 PFAS 分子的相互作用，進一步提升 SERS 的訊號增強效果。同時，優化 DLLME 的操作參數（如萃取劑和分散劑選擇、萃取時間及溶液 pH 值），以實現對不同 PFAS 類型的高效萃取系統，適應多種環境基質（如水體、土壤及工業廢水）的檢測需求。本研究預期成果包括建立一個高靈敏度、操作簡便且適應性廣的 PFAS 檢測平台，並通過實驗室測試與優化驗證其實際應用可行性。此技術將有效應對日益嚴苛的環境監測法規需求，不僅適用於環境樣品的快速篩選，還具備跨領域應用潛力，如工業污染控制、食品安全檢測及公共健康監控等領域。隨著技術的不斷改進，該平台有望進一步推廣應用，成為 PFAS 污染監測的核心技術。

上傳時間：2025/12/18 20:45

Abstract

This study aims to develop a rapid and highly sensitive detection platform for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by integrating surface-enhanced Raman scattering (SERS) with dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME). PFAS, a group of environmentally persistent and bioaccumulative chemicals such as perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS), pose significant threats to the environment and human health due to their widespread use in industrial and consumer products. With growing international concern over PFAS contamination, stringent monitoring standards have been established globally. However, traditional detection methods, such as liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), although highly sensitive, are complex, time-consuming, and costly, making them unsuitable for large-scale rapid detection. Therefore, developing a fast, sensitive, and cost-effective detection technology is urgently needed.This study proposes an innovative solution by combining SERS with DLLME to establish an efficient detection platform for trace PFAS. SERS utilizes the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of noble metal nanomaterials such as gold and silver to significantly enhance the Raman scattering signals of molecules, enabling the sensitive detection of trace substances, even down to the single-molecule level. DLLME is introduced as a sample pre-treatment method to enhance further sensitivity. PFAS molecules are efficiently enriched in an organic phase using microemulsions formed by small amounts of organic solvents and dispersants. After centrifugation, the enriched PFAS are transferred to the SERS substrate for detection. This combined approach not only significantly improves detection sensitivity but also reduces detection time.The SERS-DLLME platform achieves detection limits at the ng/L level, meeting international requirements for trace pollutant detection. Compared to conventional methods such as LC-MS/MS, the SERS-DLLME platform is simpler, faster, and more cost-effective. Additionally, it requires minimal organic solvent, aligning with green chemistry principles and reducing environmental impact. Furthermore, this study focuses on developing novel SERS nanomaterials to enhance detection sensitivity and stability. By optimizing the shape, size, and surface modifications of nanomaterials, stronger interactions with specific PFAS molecules can be achieved, thereby improving SERS signal enhancement. Simultaneously, DLLME parameters, including the choice of extractants and dispersants, extraction time, and solution pH, are optimized to efficiently enrich various PFAS types, enabling detection in diverse environmental matrices such as water, soil, and industrial wastewater.The expected outcomes of this study include establishing a highly sensitive, user-friendly, and versatile PFAS detection platform, followed by systematic laboratory testing and optimization to verify its applicability in real-world environments. This technology will

provide robust technical support for addressing increasingly stringent environmental monitoring regulations, offering rapid screening for environmental samples, and demonstrating cross-sector applicability in industrial pollution control, food safety testing, and public health surveillance. With continuous technological advancements, this platform is anticipated to achieve broader applications and become a key technology in PFAS contamination monitoring.

上傳時間：2025/12/18 20:45

目錄

中文摘要 I

Abstract III

目錄 V

圖目錄 VII

表目錄 IX

一、前言 1

二、研究目的 2

三、文獻探討 3

3.1 多氟烷基物質（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）之特性及環境與健康影響 3

3.2 常見的 PFAS 萃取技術 5

3.3 分散液液微萃取（DLLME） 6

3.4 表面增強拉曼光譜（SERS）檢測分析之 PFAS 7

四、研究方法與過程 10

4.1 實驗方法 10

4.1.1 拉曼光譜儀硬體設備介紹與樣品配置流程 10

4.1.2 DLLME 技術的應用與優化 11

4.1.3 SERS 奈米材料基材的開發與優化 13

4.1.4 SERS 與 DLLME 技術的結合 14

4.2 樣品前處理方法 15

4.3 執行進度比例與評估 17

五、結果與討論 20

5.1 直接拉曼偵測之初步結果 20

5.2 銀奈米星（Ag Nanostars）之合成與表面增強效應 21

5.3 DLLME–SERS 技術整合之建立 22

5.4 亞甲基藍 (Methylene Blue, MB)靈敏度提升機制探討 23

5.4.1 不同染劑與 pH 條件之比較分析 25
5.4.2 DLLME 結合 MB 操作參數優化之萃取劑與分散劑種類進行比較分析 28
5.4.3 DLLME 結合 MB 操作參數優化之 chloroform 與 Dichloroethane 比較與不同水樣體積 29
5.4.3 DLLME 結合 MB 操作參數優化之萃取劑/分散劑萃取時間與添加量影響 30
5.5 整合平台性能驗證與標準曲線建立 32
5.6 DLLME 與 SPE 萃取技術之比較 33
六、結論與建議 34
6.1 結論 34
6.2 檢討與建議 34
七、參考文獻 36

上傳時間：2025/12/18 20:45

圖目錄

圖 3. 1 多氟烷基物質對人類健康的影響。 4
圖 3. 2 結合 DLLME 與 SERS 快速高靈敏度檢測 PFAS 5
圖 4. 1 拉曼光譜儀的裝置結構 11
圖 4. 2 分散液液微萃取法（DLLME）的整體流程 13
圖 4. 3 奈米金屬星形結構在電磁波中的分布和受綠色波長雷射束為光源照射的情況 14
圖 5. 1 以拉曼光譜儀直接量測 PFOA、PFOS 拉曼光譜圖 20
圖 5. 2 以銀奈米星做為拉曼增強劑量測 PFOA 之拉曼光譜圖 21
圖 5. 3 以 DLLME 萃取結合銀奈米星量測 PFOA 之拉曼光譜圖 22
圖 5. 4 亞甲基藍 (Methylene Blue) 結合分散液–液微萃取 (DLLME) 萃取程序示意圖 23
圖 5. 5 DLLME 結合 MB 之 SERS 拉曼光譜比較 24
圖 5. 6 不同染劑於各 pH 條件下結合 DLLME 進行 PFAS（PFOA 與 PFOS）萃取之肉眼觀察結果 26
圖 5. 7 Rhodamine 6G 染劑於各 pH 條件下結合 DLLME 進行 PFAS（PFOA 與 PFOS）萃取之肉眼觀察結果 27
圖 5. 8 MB 與 PFOA、PFOS 於不同 pH 條件下之 DLLME 萃取之肉眼觀察梯度變化 27
圖 5. 9 不同萃取劑與分散劑條件下 MB 結合 DLLME 進行 PFOA 與 PFOS 萃取之肉眼觀察結果。(A)萃取劑比較（氯仿、二氯乙烷、四氯化碳、氯苯）；(B)分散劑比較（甲醇、丙酮、乙腈、THF） 29
圖 5. 10 氯仿（Chloroform）與二氯乙烷（Dichloroethane）於不同水樣體積下之 DLLME 萃取比較結果。(A) 為以二氯乙烷為萃取劑之 DLLME 系統，(B) 為以 Chloroform 為萃取劑之 DLLME 系統 30
圖 5. 11 萃取劑/分散劑之萃取時間與添加量對於 DLLME+MB 萃取系統影響。(A) 不同萃取時間（10 秒 –3 小時）對吸收峰強度之影響；(B) 固定比例 TCM : Acetone = 1 : 4 下，不同總添加量（1–5 mL）之光譜變化 31
圖 5. 12 以 DLLME 結合 MB 萃取系統結合 AgNS 作為增強劑分析不同濃度 PFOA 之(A)拉曼光譜圖 (B) PFOA 校正曲線 32

上傳時間：2025/12/18 20:45

表目錄

表 3. 1 常見四十種 PFAS 之拉曼訊號範圍 8
表 5. 1 不同染劑結合 DLLME 系統對 PFOA 與 PFOS 觀察顏色梯度變化 25
表 5. 2 DLLME 萃取方法與 SPE 萃取方法比較表 33

一、 前言

近年來，多氟烷基化合物（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）因其高度化學穩定性與環境持久性，已成為全球關注的永續性污染物之一。此類化合物廣泛應用於防水、防油、塗層及消防泡沫等產品中，然而其難以自然降解，且可在生物體內累積，造成潛在的致癌與內分泌干擾風險，對環境與人類健康構成嚴重威脅。各國政府已相繼制定嚴格的監測與管制標準，例如美國環保署（EPA）與歐盟已公告多項 PFAS 飲用水限值，而我國亦已將其納入毒性化學物質管理範疇。然目前國內在污染場址初期調查與大規模樣本篩查階段，仍缺乏兼具靈敏度、快速性與成本效益的檢測技術。現有 PFAS 分析方法以液相層析串聯質譜（LC-MS/MS）為主，雖具高準確度與選擇性，但儀器昂貴、前處理繁瑣且分析時間長，不利於現場即時檢測與大量樣品的快速篩查。因此，發展一套具高靈敏度、可攜性及經濟效益之快速檢測技術，對環境污染監測與整治決策具有重大意義。

本研究計畫擬建立一套結合表面增強拉曼散射（Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS）與分散液-液微萃取（Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME）技術之 PFAS 快速檢測平台。研究核心概念為：首先利用 DLLME 技術進行樣品前處理，以極少量的萃取劑與分散劑形成微乳液，將水樣中微量 PFAS 分子有效萃取至有機相中；經離心後回收濃縮的有機層，再與具強局部表面電漿共振效應（Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR）的 SERS 奈米材料（如銀奈米星）結合，以放大拉曼訊號並針對 PFAS 特徵性 C–F 鍵進行高靈敏定量分析。

SERS 技術具有分子指紋辨識能力與極高靈敏度，能對含氟官能基產生獨特光譜特徵；DLLME 則以低溶劑用量、高萃取效率與短前處理時間著稱。兩者整合可大幅提升 PFAS 的檢測效能，突破傳統分析技術的限制。本研究所開發平台預期具備以下特性：（1）檢測靈敏度可達 ng/L 等級；（2）整體分析時間短，操作簡便；（3）裝置可攜性高，適合現地快速篩查；（4）符合綠色化學原則，具低溶劑消耗與材料可重複使用特性。此外，計畫將針對不同環境基質進行方法優化與準確度評估，以驗證平台技術的穩定性與通用性。透過本研究之推動，期能建立兼具學術創新與實務應用潛力的 PFAS 快速檢測系統，提升我國在污染場址調查、風險評估及污染整治上的技術能量，並為食品安全、水質監控及公共衛生等領域提供跨域應用契機與科學依據。

二、研究目的

本研究計畫旨在開發一套結合表面增強拉曼散射（Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS）與分散液-液微萃取（Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME）技術之快速、高靈敏度多氟烷基化合物（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）檢測平台，藉以克服傳統分析技術操作繁瑣、儀器昂貴與現場應用受限之問題，建立具可攜性、低成本及綠色化學特性的環境監測新模式。具體研究目的如下：

1. 建立高效樣品前處理技術：

開發並優化 DLLME 萃取條件，包括萃取劑種類、分散劑比例、pH 影響及離心參數設定，以實現水體、土壤及其他環境基質中微量 PFAS 的高效分離與萃取，降低基質干擾並顯著提升檢測靈敏度。

2. 構建高靈敏度 SERS 檢測技術：

利用具強局部表面電漿共振效應的奈米結構（如銀奈米星、金奈米棒等）作為增強基材，針對 PFAS 特徵性 C–F 鍵之拉曼散射進行增強與定量化，達成 ng/L 級別甚至更低濃度的高靈敏檢測，並確保平台具穩定性與重現性。

3. 整合 DLLME–SERS 創新檢測平台：

結合 DLLME 的快速萃取能力與 SERS 的分子指紋辨識特性，構建一個整合式的 PFAS 快速檢測系統，能於短時間內完成樣品前處理與定量分析，適用於多種環境樣本之現地監測與初步篩查。

4. 推動綠色化學與永續檢測技術應用：

透過 DLLME 低溶劑用量與 SERS 無標記檢測特性，實現綠色化、高效率之污染物分析流程，減少分析過程中對環境的二次污染，並提升系統可重複使用性與操作安全性。

本研究預期成果將建立一套兼具快速性、靈敏度與環境永續性的 PFAS 檢測技術，可為污染場址調查、環境品質監測及健康風險評估提供可靠數據支撐，進而強化我國在新興污染物管理與精準整治決策上的科學基礎，並促進相關環境法規與政策之推動與落實。

三、 文獻探討

3.1 多氟烷基物質（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）之特性及環境與健康影響

多氟烷基物質（全氟及多氟烷基化合物，Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）是一類人造化學物質，因其廣泛應用於多種工業製程和消費產品（如不沾鍋、防水服裝、食品包裝）以及其在環境和人體內的持久性和累積性，成為全球關注的環境污染問題[1]。PFAS 的化學結構以強鍵能的碳-氟（C–F）鍵為特徵，該鍵能高達 485 kJ/mol，是自然界中最穩定的鍵之一[2]。這種獨特的化學穩定性使 PFAS 難以被環境降解，導致其在水體、土壤和生物體內持久存在，並通過遷移和累積對生態系統及人類健康產生深遠影響。其中，全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS）是最具代表性的 PFAS 化合物，因其毒性和環境持久性，成為國際監管的重點目標。美國環境保護署（EPA）規定飲用水中 PFOA 和 PFOS 的合併濃度不得超過 70 ng/L[3]，歐盟則設定更為嚴格的限值（0.1 μg/L）。台灣環保署已將全氟己烷磺酸（PFHxS）及其相關化合物列為第一類毒性化學物質，但整體濃度限值（0.01%）相較國際標準仍有進一步優化空間。根據碳鏈長度與官能基結構，PFAS 可分為長鏈（≥C8）與短鏈（<C8）兩類化合物，長鏈 PFAS，包括全氟烷基羧酸（PFCA，如 PFOA）及全氟烷基磺酸（PFSA，如 PFOS），這些化合物具有更高的毒性及生物累積性。短鏈 PFAS，如 GenX、全氟己酸（PFHxA）及全氟丁烷磺酸（PFBS），儘管短鏈 PFAS 被視為長鏈替代品，其環境分佈與生物累積的影響仍需深入研究[4]。此外，新鑑定的兩性離子和陽離子 PFAS 進一步擴展了其化學多樣性與環境影響範圍[5]。PFAS 的表面活性特性源於其疏水性骨架與親水性官能基結構，使其能在水-油介面中分配，並與環境中的有機物或微粒相互作用[6]。

PFAS 因具有獨特的碳氟鍵結構，展現出極高的化學穩定性與環境持久性，進入環境後難以自然降解，並可經由多重途徑影響生態系統的平衡。在水體環境中，PFAS 具有親水端與疏水端的兩性特性，可部分溶解於水相或吸附於懸浮顆粒上，並隨水流廣泛擴散。由於其較高的水溶性及化學惰性，PFAS 極易穿透滲透層進入地下水系統，形成長期且難以去除的污染來源[7]。於土壤介質中，PFAS 的疏水碳鏈傾向與土壤有機質發生吸附作用，而其親水官能端則與水分子形成氫鍵結構，使其能在地表至地下層之間遷移並發生再分配現象[8]。此特性使 PFAS 不僅具有高度的遷移性，亦增加了其進入地下水與農作物根系的風險。在生物體內部方面，PFAS 可穿透細胞膜並與血漿蛋白及脂質組織結合，特別易於在肝臟、腎臟與脂肪組織中累積。長期暴露於 PFAS 已被證實與多種健康問題相關。首先，如圖 3.1 所示，PFAS 可干擾內分泌系統，模仿或阻斷荷爾蒙訊號傳遞，進而影

響生殖功能與胎兒發育；其次，流行病學研究顯示 PFAS 暴露與腎臟癌、睾丸癌等癌症風險增加有顯著相關性；此外，PFAS 亦可能導致代謝功能紊亂，提升肥胖與糖尿病等慢性疾病的發生率。由於 PFAS 生物降解速率極低，其濃度可在食物鏈中逐級放大，最終威脅人類健康[3, 9-10]。

綜上所述，PFAS 於環境中展現出高穩定性、強遷移性與生物累積性等特徵，其在水體、土壤及生物體之間的跨介面傳輸與長期暴露效應，已成為全球環境與公共衛生領域的重要議題。這些研究結果突顯出發展一套快速、靈敏且現地適用之 PFAS 檢測技術的迫切性，作為污染防治與健康風險評估的關鍵科學基礎。

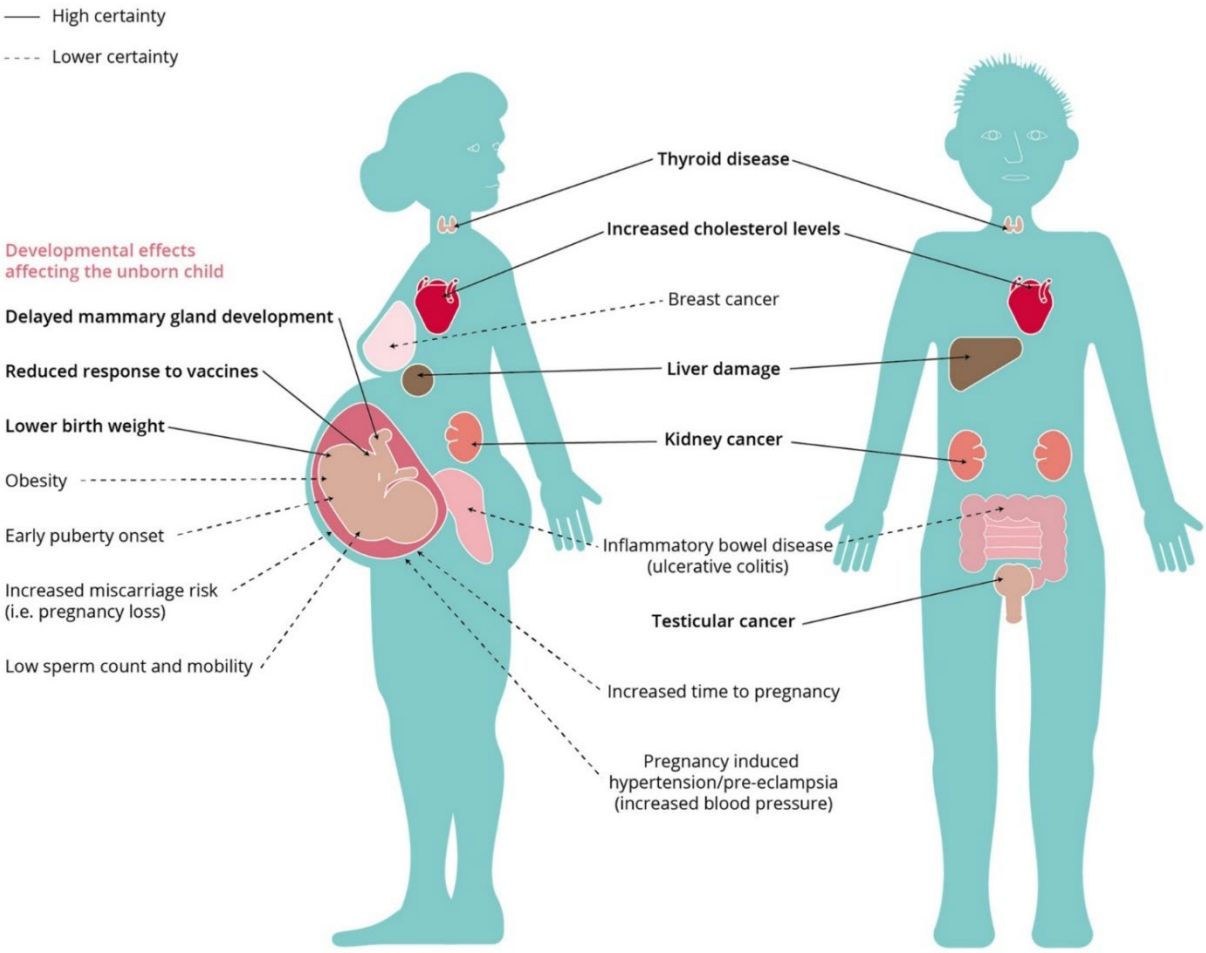


圖 3. 1 多氟烷基物質對人類健康的影響。包括免疫和甲狀腺功能改變、肝臟疾病、脂質和胰島素失調、腎臟疾病、不良生殖和發育結果以及癌症[10] 。

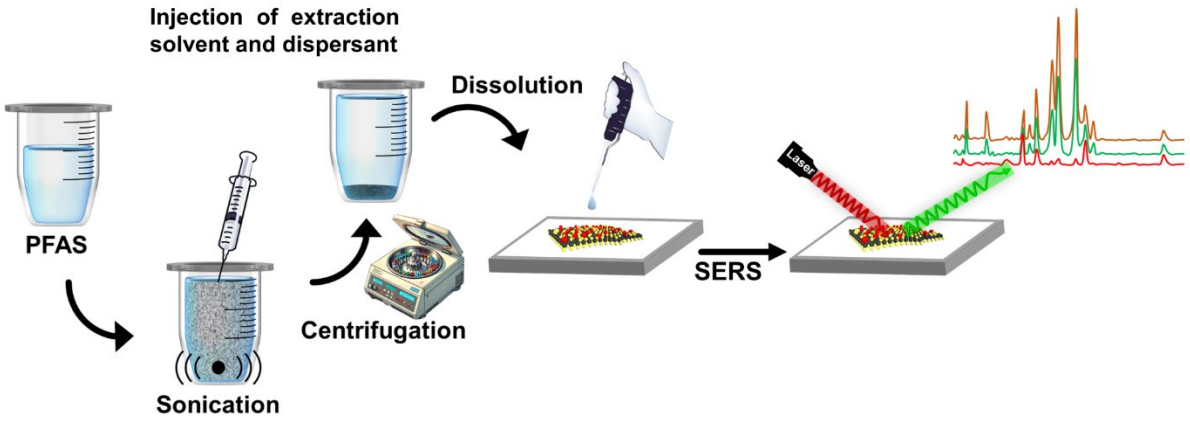


圖 3. 2 結合 DLLME 與 SERS 快速高靈敏度檢測 PFAS。樣品溶液被加入到容器中，接著利用注射器將分散劑和萃取劑混合物注入溶液，形成乳濁液。隨後，進行離心處理，將萃取相與水相分離。接著，萃取物被轉移到 SERS 基底上，並使用吹風裝置或其他方法將其乾燥。最後，使用雷射光進行 SERS 檢測，並得到 PFAS 樣品的拉曼光譜訊號。

因此，**本研究的主要目標是開發一種基於表面增強拉曼光譜（Surface-Enhanced Raman Scattering，SERS）結合分散液液微萃取（Dispersive Liquid-Liquid Microextraction，DLLME）的 PFAS 快速篩檢平台**（圖 3.1）。SERS 是一種利用奈米結構（如金、銀等貴金屬）的表面電漿共振現象來顯著增強分子拉曼光譜訊號的技術。當光子照射在奈米結構表面時，局部區域電磁場在表面被極大增強，從而顯著提升拉曼訊號。SERS 技術特別適合於微量物質的檢測，靈敏度可達到單分子層級，因此在環境樣品中進行微量污染物（如 PFAS）的檢測是一個理想選擇。然而，SERS 技術的有效應用往往受到樣品中目標分子濃度過低的限制。為了進一步提升 PFAS 的檢測靈敏度，本研究將引入 DLLME 技術。

3.2 常見的 PFAS 萃取技術

有效的萃取方法對準確檢測受污染水源中的全 PFASs 至關重要，因為若無適當萃取，可能忽視 PFAS 的存在，進而影響污染程度和健康風險的評估。高濃度的有機物或鹽類等基質效應會阻礙 PFAS 的萃取，導致回收率下降，因此優化萃取方法並考慮基質效應尤為重要。固相萃取（SPE）是最廣泛應用於 PFAS 萃取的技術，利用固相材料（如 C18 修飾矽膠或聚苯乙烯-二乙烯基苯高分子）吸附水樣中的目標物，並通過溶劑或緩衝液洗脫以釋放 PFAS，後續使用 LC-MS/MS 或 GC-MS 分析[11]。近期研究報導了一種新型吸附劑 CD-F-CTF，其結合 β-環糊精（β-CD）與含氟共價三嗪骨架（CTF），通過疏水作用和 F-F 相互作用顯著提升對 PFAS 的吸附性能[12]。此技術配合同步萃取與逐步洗脫策略（SESE），能實現高回收率（76.7–107%）及極低檢測限（0.020–0.075 ng/g）[13]。然而，SPE 可能較

耗時，吸附劑的選擇亦會影響某些 PFAS 的回收率。QuEChERS 方法因其快速、簡便、廉價而受到廣泛應用，尤其在食品基質中 PFAS 分析中表現出色[12, 14-15]。該方法包括萃取與淨化兩步驟，能有效去除基質干擾，PFAS 回收率達 60-115%。然而，該方法對某些極性 PFAS 的回收率較低，需要進一步優化以提升準確性。液液萃取（LLE）通過將水樣與溶劑混合振盪，使 PFAS 分配到溶劑相，操作簡單且適用於小樣品量分析，如拉曼光譜或毛細管電泳[16-17]。然而，LLE 在某些 PFAS 物質上的萃取效率較低，且溶劑選擇對回收率影響較大。

3.3 分散液液微萃取（DLLME）

DLLME 作為一種高效的樣品前處理技術，能夠顯著提高 PFAS 分子的萃取效率，並將微量的 PFAS 分子從複雜基質中提取出來，使其濃度達到可以被 SERS 技術檢測的範圍。DLLME 技術利用微量的有機溶劑和分散劑來形成微乳液，進一步增大 PFAS 分子在樣品中的萃取效果，同時減少樣品中的干擾物質。在本研究中，DLLME 將應用於 PFAS 分子的樣品前處理。DLLME 是一種高效且簡便的樣品萃取技術，能顯著提升對微量污染物的檢測靈敏度，特別適合在環境樣品中檢測微量的污染物。這項技術的主要優點是操作簡單，且所需的溶劑量少，符合綠色化學理念。首先，針對 PFAS 分子的極性和化學結構，我們將選擇具有高氟親和性的萃取劑，例如 perfluoro-tert-butanol [11]或 trichloromethane[16]。這些萃取劑能有效萃取 PFAS 分子。分散劑的作用是促進微乳液的形成，增加萃取劑與樣品的接觸面積，從而提高 PFAS 分子的轉移效率。操作過程中，將萃取劑和分散劑注入水樣中，快速形成細小的微乳液，有效促進 PFAS 分子從水相轉移至有機相。經過離心分離後，可以收集到富含 PFAS 分子的有機相，這為後續的 SERS 檢測提供了濃縮的樣品。根據不同的環境基質（如水體、土壤、工業廢水等），我們將優化 DLLME 的操作參數，包括萃取劑和分散劑的種類、萃取時間、溶液 pH 等，以確保不同類型的 PFAS 分子能夠被高效萃取。由於 PFAS 分子的化學特性各異，例如全氟磺酸和全氟羧酸等，我們將針對其特性調整萃取條件，以達到最佳的萃取效果。通過 DLLME 技術的應用，水樣中的 PFAS 分子將被快速萃取，這將顯著提高 SERS 技術的檢測靈敏度。同時，DLLME 技術可以有效減少樣品中的基質干擾，提升 PFAS 的濃度，從而確保檢測的準確性和再現性。這樣一來，結合 DLLME 技術的 SERS 檢測系統將能夠更靈敏、快速地檢測微量 PFAS，特別是在複雜環境基質中的應用。**本研究將利用 DLLME 技術作為樣品前處理方法，通過選擇最佳的萃取劑與分散劑組合，優化操作參數以實現對不同類型 PFAS 分子的高效分離與濃縮。結合濃縮樣品的 SERS 檢測，建立一個快速、高靈敏度的 PFAS 檢測平台，用於複雜環境基質中的應用。**

3.4 表面增強拉曼光譜（SERS）檢測分析之 PFAS

目前，檢測 PFAS 的常規技術包括 LC-MS/MS、GC-MS/MS、離子層析（Ion Chromatography）以及高效液相層析-電導檢測器（HPLC-Conductivity Suppressor Detector）。這些方法雖然能夠精準定量 PFAS，且靈敏度隨檢測器的選擇有所不同，但普遍存在一些局限性，例如樣品製備過程複雜、儀器昂貴且分析時間較長，不利於大範圍、現場或快速篩檢的應用。因此，研究人員正致力於開發更快速、具成本效益且適用於現場的替代檢測技術[18]。拉曼光譜技術作為一種分子振動分析工具，因其能檢測 PFAS 分子中的碳-氟（C-F）鍵振動模式，成為具有潛力的替代方法。碳-氟鍵是 PFAS 的重要特徵，其在拉曼光譜中的伸縮振動通常出現在 200-750 cm^{-1} 與 1000-1300 cm^{-1} 之間，形成清晰且明確的光譜峰值。表 3.1 為常見四十種 PFAS 的拉曼訊號範圍[18]。由於 C-F 鍵的電負性和質量差異較大，其極化率高，從而產生強烈的拉曼訊號，成為檢測 PFAS 的有效手段。然而，傳統拉曼光譜在檢測微量 PFAS 時常受訊號強度限制，難以滿足高靈敏度檢測需求。SERS 技術能有效克服上述限制。SERS 技術利用金屬奈米結構（如金或銀奈米粒子）產生的局部區域表面電漿共振（LSPR），顯著增強吸附分子的拉曼訊號。在 PFAS 檢測中，SERS 技術具有以下優勢，高靈敏度：可將拉曼訊號增強數個數量級，檢測限可達 ppt 級別[19]；選擇性：結合萃取方法，可選擇性抓取 PFAS 分子，進一步提高檢測性能[20]；可攜帶性：適用於現場檢測，與需要精密設備的 LC-MS/MS 等傳統方法形成對比[21]。

目前，用於 SERS 偵測 PFAS 的奈米材料包括銀奈米粒子/金@銀奈米棒結構[19]、覆蓋石墨烯的 Ag 奈米粒子/聚醯亞胺基板[20]、修飾硫醇的銀奈米棒玻璃陣列[21]，以及修飾芳香胺的金塗層多孔矽基板[22]等。此外，β-環糊精/銀奈米複合材料在微結構光纖上的應用也展現出優異的 PFAS 偵測性能[23]。另一種方法利用強拉曼活性分子（如染料）與 PFAS 作用，透過改變奈米材料表面的拉曼訊號來間接檢測 PFAS[24-25]。雖然此方法靈敏度高，但在複雜基質中可能產生偽訊號，選擇性易受干擾。

表 3. 1 常見四十種 PFAS 之拉曼訊號範圍[18]

CF_3, CF_2 (cm^{-1})	C-C (cm^{-1})	O-H (cm^{-1})	Spectral region	Formula
270-750	890-1290	3650	COOH/O-H	PFPeA
260-750	870-1280	3651	COOH/O-H	PFHxA
260-750	820-1290	3651	COOH/O-H	PFHpA
260-750	830-1290	3651	COOH/O-H	PFDA
260-750	870-1290	3651	COOH/O-H	PFUnA
260-750	810-1290	3651	COOH/O-H	PFDoA
260-750	880-1280	3651	COOH/O-H	PFTrDA
260-750	850-1280	3651	COOH/O-H	PFTeDA
250-750	920-1300	3650	COOH/O-H	PFBA
250-690	250-1290	3645	COOH/O-H	7:3FTCA
240-750	850-1280	3651	COOH/O-H	PFOA
240-750	850-1290	3651	COOH/O-H	PFNA
230-690	780-1250	3545	SO_3H/O-H	PFOS
230-690	780-1250	3550	SO_3H/O-H	PFNS
220-740	220-1290	3646	COOH/O-H	3:3FTCA
220-740	220-1290	3645	COOH/O-H	5:3FTCA
200-690	830-1240	3545	SO_3H/O-H	PFBS
200-690	740-1240	3550	SO_3H/O-H	PFPeS
200-690	740-1240	3546	SO_3H/O-H	PFHxS
200-690	740-1240	3546	SO_3H/O-H	PFHpS
200-690	760-1250	3548	SO_3H/O-H	PFDS
190-1170	480-1310	3648	COOH/O-H	HFPO-DA
180-710	450-1300	3584	SO_3H/O-H	8:2FTS
170-780	440-1300	3584	SO_3H/O-H	6:2FTS
170-1290	470-1310	3648	SO_3H/O-H	9CI-PF3ONS
170-1250	490-1280	3655	COOH/O-H	ADONA
170-1250	470-1310	3650	COOH/O-H	PFMBA
160-1310	490-1280	3650	COOH/O-H	PFMPA
160-1250	470-1305	3645	COOH/O-H	NFDHA
160-1140	430-1280	3610(NH)	SO_2NCH_{33}	NMeFOSA
150-760	450-1290	3584	SO_3H/O-H	4:2FTS
150-710	480-1280	3644	SO_2NCH_3CO	NMeFOSAA
150-700	490-1250	3500	$SO_2NCH_2CH_3CO$	NEtFOSAA
130-1080	480-1310	3550	SO_3H/O-H	11CI-PF3OUdS
120-1180	470-1310	3551	SO_3H/O-H	PFEESA
120-1160	490-1280	3588	$SO_2NCH_3C_2H_5$	NMeFOSE
120-1150	470-1280	3501;3676(NH_2)	SO_2NH_2	PFOSA
110-710	480-1280	3672	$SO_2NC_2H_5C_2H_5O$	NEtFOSE
90-1170	530-1300	3482(NH)	$SO_2NCH_2CH_3$	NEtFOSA

本研究的解決另一目標之一是開發新型 SERS 奈米複合材料，以提升對 PFAS 分子的檢測靈敏度和穩定性。SERS 技術依賴於金屬奈米材料的 LSPR 效應來顯著增強分子拉曼光譜訊號，這使其成為微量物質檢測的理想技術平台。為了達到最佳檢測效果，新型 SERS 奈米複合材料將從材料設計、形狀調控和表面修飾等多方面進行優化。首先，選用金、銀等貴金屬作為 SERS 基材，這些材料具有強

大的 LSPR 效應，能顯著增強拉曼光譜訊號。通過調整奈米材料的幾何形狀，我們將優化奈米材料的電磁增強效果。例如，具有尖端或分支結構的金奈米星（Gold Nanostars）和銀奈米花（Silver Nanoflowers）形態能集中電磁場，進一步放大 SERS 效應。這種形狀優化可以通過控制合成過程中的反應條件來實現，例如調整還原劑濃度、反應時間和溫度等。其次，奈米材料的尺寸將進行精確調控。材料的尺寸決定了其 LSPR 的共振波長，因此，我們將根據目標 PFAS 分子的特徵拉曼頻率，調整奈米材料的尺寸，使其與激發光源的波長相匹配，以達到最佳的增強效果。此外，表面修飾是提升 SERS 靈敏度的另一個重要因素。我們將使用功能化分子或配位劑對奈米材料表面進行修飾，這樣能增加奈米材料與 PFAS 分子的相互作用，促進目標分子的吸附和檢測。這一過程不僅能提高 SERS 的靈敏度，還能增強複合材料在不同環境基質中的穩定性和再現性。**本研究將開發新型 SERS 奈米複合材料，通過優化材料設計、形狀調控及表面修飾，提升對 PFAS 分子的檢測靈敏度與穩定性。利用金、銀等貴金屬材料的 LSPR 效應，結合尖端結構與功能化表面修飾，實現對微量 PFAS 的高效增強檢測。**

總結來說，本計畫預計以分散液-液微萃取法結合表面增強拉曼光譜與質譜儀測定多氟烷基物質（PFAS），此新穎的分析方法能快速檢測並準確量化樣品中的 PFAS。為進一步提升檢測靈敏度與穩定性，計畫中還將開發新型 SERS 奈米複合材料，並優化樣品前處理流程以應對不同環境基質的挑戰，建立創新檢測平台。本計畫結合化學分析技術與環境科學的視角，SERS 和質譜儀作為相輔相成的分析方法，將實現對樣品中 PFAS 的高效篩選與準確定量，為環境污染監測提供創新解決方案。

四、 研究方法與過程

本研究的設計以開發基於 SERS 的新型 PFAS 檢測技術為核心，並輔以 DLLME 提升靈敏度和選擇性。整體方法將從材料合成、技術優化、數據分析及應用等方面進行探討，強調研究設計的完整性與技術執行的可行性。本研究將著眼於在實際環境樣品中應用此檢測技術，特別是對水體、土壤和其他複雜基質中微量 PFAS 的快速、靈敏檢測。

4.1 實驗方法

4.1.1 拉曼光譜儀硬體設備介紹與樣品配置流程

在本研究中，SERS 技術是 PFAS 的核心技術，以下簡單介紹拉曼光譜儀硬體設備如何偵測 PFAS。以下簡要介紹如何選擇拉曼光譜硬體設備參數用於偵測 PFAS。首先，拉曼光譜儀通常使用 532 nm、633 nm 或 785 nm 波長的雷射作為光源，能夠激發樣品中的分子振動，進而產生拉曼光譜訊號。本研究中，為了最大化 SERS 增強效果，選擇的激發光源需要與合成之奈米材料的局部區域表面電漿共振相匹配，增強電磁場效應。接著，經過聚焦的激光會與樣品相互作用，並產生散射光。光路系統中的透鏡和分束器會將這些散射光引導至光譜儀，同時濾光片負責濾除多餘的入射光（Rayleigh Scattering），以確保收集到的是純淨的拉曼訊號。本研究所使用濾光片包括雷射截止濾光片（Laser Line Filter）和拉曼帶通濾光片（Raman Bandpass Filter），能有效阻止激發光進入檢測器，從而提升信噪比。光譜儀中的光柵會將拉曼光譜光進行波長分散，隨後由偵測器記錄不同波長下的光強度，從而生成拉曼光譜圖。在 SERS 實驗中，我們將使用高靈敏度的 CCD 來確保能夠檢測到低濃度的 PFAS 分子。

在樣品處理上，相當方便，不需要額外專業訓練，先將合成的奈米材料與 PFAS 分子混合，並將其滴加在拉曼樣品台上，體積量約在 10 μL 左右。通過光路系統進行激光照射。樣品準備的關鍵是保證奈米結構均勻分布於樣品台上，並確保 SERS 效應的訊號的再現性。使用選定的激光波長照射樣品，誘發吸附於奈米材料表面 PFAS 分的 SERS 效應，生成相應的拉曼光譜圖。我們將根據不同 PFAS 的特徵拉曼頻率來進行定量分析。PFAS 的 C-F 鍵振動通常出現在 690-710 cm^{-1}及 1000-1300 cm^{-1}區域，這些特徵拉曼訊號將被 SERS 技術放大，並用于進行微量 PFAS 的分析。我們將通過調整拉曼光譜儀的激光波長、光功率和曝光時間，來優化 SERS 訊號的穩定性和可重現性。此外，通過測試不同濃度的 PFAS 溶液，我們將繪製 SERS 強度與 PFAS 濃度之間的標準曲線，確定偵測測限（limit of detection，LOD）和定量極限（limit of quantification，LOQ）。圖 4.1 展示了拉曼光譜儀的架構以及樣品準備的流程。

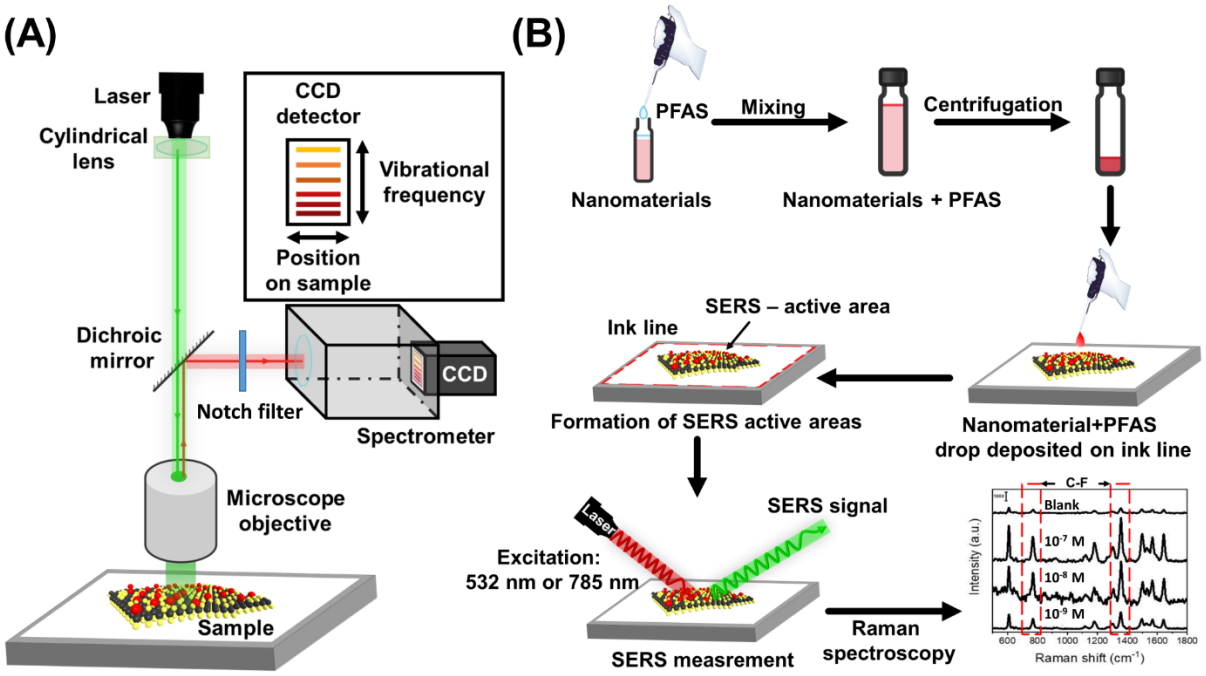


圖 4. 1 拉曼光譜儀的裝置結構。（A）532 nm 的綠色激光照射到放置於樣品座上的樣品，激發出樣品的拉曼光譜光。散射光通過 notch 濾光片過濾掉激發光，然後由 CCD（電荷耦合裝置）進行偵測，CCD 將捕獲的拉曼訊號轉換為數據（B）偵測 PFAS：將待測樣品溶液滴加到 SERS 基材上，並靜置至自然乾燥。然後利用激光照射樣品，並通過拉曼光譜儀進行偵測，最終得到不同濃度下的 SERS 光譜結果。從圖中可見，隨著樣品濃度的降低，拉曼訊號逐漸減弱，顯示該技術在低濃度下依然具有很好的檢測靈敏度。

4.1.2 DLLME 技術的應用與優化

為了進一步提高 PFAS 檢測的靈敏度和選擇性，我們將引入 DLLME 為樣品前處理的手段。DLLME 是一種簡便且高效的前處理技術，能快速萃取微量污染物並顯著提高檢測靈敏度。本計畫將選用具有高氟親和性的萃取劑，例如 perfluoro-tert-butanol 和 trichloromethane，以提高對 PFAS 分子的萃取效率。由於 PFAS 分子中含有大量的 C-F 鍵，結構中的氟原子帶有孤對電子，因此選擇富含孤對電子的有機溶劑能與 PFAS 分子中的氟原子形成孤對電子間的相互作用，增強萃取效果。此外，若所選萃取劑中也含有大量氟原子，這些氟原子可通過氟-氟相互作用進一步吸引 PFAS 分子，進一步提升萃取效率。DLLME 的操作過程包括將萃取劑與分散劑一起注入水樣中，形成細小的微乳液，從而有效將 PFAS 分子轉移至有機相中。分散劑是一種易溶於水和有機溶劑的物質，當其與萃取劑一起注入水樣中時，能快速形成均勻且穩定的微乳液。這一過程大大增加了萃取劑與水相的接觸面積，從而促進 PFAS 從水相向有機相的轉移。萃取後，將樣品放入離心機中，通過離心分離出有機相和水相。離心過程可加速相分離，最終收集

到富含 PFAS 的有機相。這樣，DLLME 技術在短時間內實現了高效的萃取，同時需要的溶劑體積極小，符合綠色化學的理念。

為了萃取不同類型的全氟和多氟烷基物質，我們可以通過調整溶液的 pH 值來確保不同類型的官能基不解離，從而更好地進入有機相。例如，全氟磺酸（Perfluorosulfonic Acids，PFSAs）分子具有強酸性，其磺酸基團在酸性環境中不會解離，因此可以在酸性條件下進行萃取。而全氟乙烯基醚羧酸（Perfluoroethercarboxylic Acids，PFECAs）和氟碳羧酸（Fluorotelomer Carboxylic Acids，FTCAs）等具有羧酸基的全氟和多氟烷基物質類型，則可以將 pH 值調整至弱酸性，以避免羧酸基團的解離，從而增加這些分子進入有機相的能力。全氟乙烯基醚磺酸（Perfluoroethersulfonic Acids，PFESAs）則類似於全氟磺酸，也需要在酸性環境中操作。對於帶有磺醯胺基團的全氟和多氟烷基物質，例如全氟烷基磺醯胺（Perfluoroalkane Sulfonamides，FASAs）、全氟烷基磺醯亞氨酸（Perfluoroalkane Sulfonamidoacetic Acids，FASAAs）和全氟烷基磺醯胺物質（Perfluoroalkane Sulfonamido Substances，FSAmS），我們可以在中性環境下進行操作，以保持磺醯胺基的中性形態，進而促進其進入有機相。同樣地，氟碳醇（Fluorotelomer Alcohols，FTOHs）則因其羥基的弱極性，可以在中性或弱酸性條件下進行萃取。而氟碳酸（Fluorotelomer Acids，FTAs）、氟碳磺酸（Fluorotelomer Sulfonic Acids，FTSs）以及不飽和氟碳羧酸（Unsaturated Fluorotelomer Carboxylic Acids，FTUCAs）等其他類型的全氟和多氟烷基物質，也可以通過調整 pH 值，避免官能基解離，從而提高其進入有機相的能力，進一步提高分散液液微萃取技術的萃取效率。這種針對不同全氟和多氟烷基物質類型的操作方式，能有效提高樣品中不同全氟和多氟烷基物質分子的萃取效率，從而提高檢測靈敏度和選擇性，實現更高效的環境污染物檢測。圖 4.2 中將展示 DLLME 萃取不同種類 PFAS 過程的關鍵步驟，包括萃取劑和分散劑的混合、水相 pH 的選擇、微乳液的形成、相分離以及富含 PFAS 的有機相的收集。

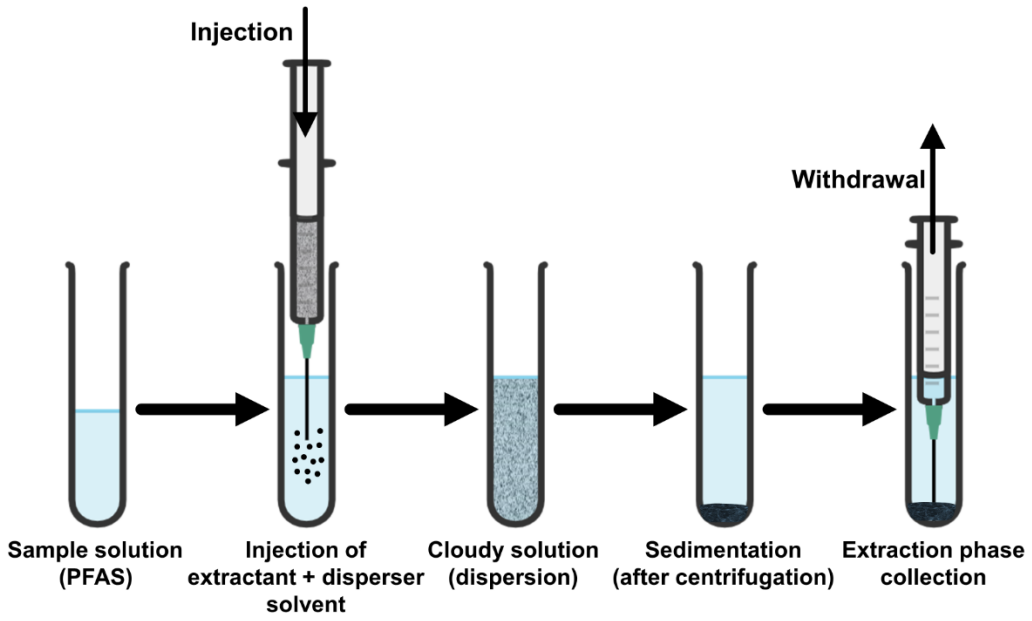


圖 4.2 分散液液微萃取法（DLLME）的整體流程。首先，樣品溶液被加入試管中，接著將含有分散劑與萃取劑的混合溶液快速注入樣品中，形成乳濁液。此乳濁液增加了萃取劑微滴在水相中的分散，從而提高了目標化合物的萃取效率。隨後，經過離心處理，萃取劑沉降至試管底部，與水相分離。最後，利用注射器將沉積在底部的萃取劑吸取出來，進行後續的分析。

4.1.3 SERS 奈米材料基材的開發與優化

SERS 技術依賴於金屬奈米材料基材的性能，因此，開發與優化這些基材是提升 SERS 靈敏度和穩定性的關鍵。在此，我們將從幾何形狀、晶面結構以及表面修飾等多方面進行精細調整，以實現最佳的 SERS 增強效果。首先，金屬奈米材料的幾何形狀對 SERS 效應有顯著影響。研究表明，具尖銳分支的奈米材料，如金奈米星和奈米花，能通過尖端效應集中電磁場，顯著增強 LSPR 效應（圖 4.3），從而提升 SERS 訊號。此外，具高度不對稱結構的奈米材料（如三角形或五角形）也能提供更強的 LSPR 增強效應。為了精確控制奈米材料的形狀，我們將通過調整合成過程中的還原劑濃度、還原能力、反應時間和溫度等關鍵參數來製備出不同形狀的奈米材料。還原劑的還原能力對奈米材料的生長速度和形態有著顯著影響。較弱的還原劑會使奈米顆粒的生長速度較慢，從而促進異形結構的形成，如奈米星或奈米花。這是因為生長過程中的晶面發展不均勻，導致出現尖端或分支結構，進而增強局部區域表面電漿共振（LSPR）效應。相反，較強的還原劑會加快還原反應，使得奈米顆粒的生長更均勻，通常形成對稱結構，如球形或立方體。

此外，特定分子可以修飾奈米顆粒(111)和(110)晶面，從而調控不同形狀的金屬奈米材料生成。這些分子通過與特定晶面相互作用，影響表面能，從而選擇性地促

進或抑制某些晶面的暴露，導致不同形態的形成。例如，某些配位分子或穩定劑（如十六烷基三甲基溴化銨、聚乙烯吡咯烷酮和 2-羥乙基哌嗪乙磺酸）可以選擇性地吸附在(111)晶面上，從而減緩該晶面的生長速度，促進其他晶面的相對快速生長，最終生成帶有尖端或分支結構的形態，如奈米星或奈米花。相對地，修飾(110)晶面的分子則可能促進奈米顆粒生成對稱結構，如立方體或八面體。這些形態的選擇有助於優化奈米材料的 LSPR 效應和 SERS 增強效果。在合成過程中，我們將使用 UV-Vis 光譜、透射電子顯微鏡（TEM）和 X 射線光電子能譜（XPS）等技術對奈米星進行結構和性能的表徵。UV-Vis 光譜可幫助確認奈米星的局部區域表面電漿共振特性；TEM 能夠觀察奈米材料的形貌與尺寸；而 XPS 則用於鑑定表面修飾分子的存在與鍵合情況。我們將根據這些表徵結果進一步優化奈米星的形態與功能性修飾，確保其在 SERS 檢測中的靈敏度與穩定性。

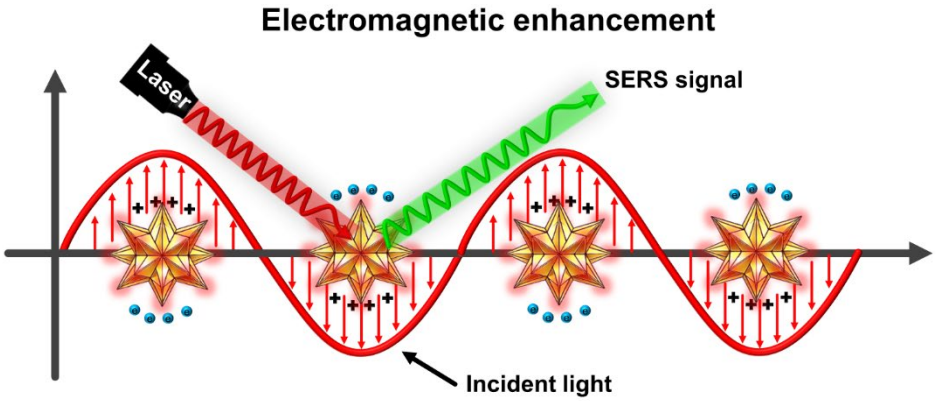


圖 4. 3 奈米金屬星形結構在電磁波中的分布和受綠色波長雷射束為光源照射的情況。綠色的雷射光束照射到金屬星形奈米粒子上，誘發局部表面電漿共振。紅色的波形表示電磁波的傳播，而紅色箭頭代表電場方向的振動。藍色的小球體代表電子雲或帶電粒子，在金屬奈米粒子周圍分布，顯示著電場與金屬奈米結構的相互作用。

4.1.4 SERS 與 DLLME 技術的結合

本研究將 SERS 技術與 DLLME 技術結合，旨在實現對 PFAS 的高靈敏度檢測。此方法不僅能增強 PFAS 分子的檢測訊號，還能大幅提高檢測的選擇性和準確性。SERS 技術利用奈米材料基材的局部區域表面電漿共振效應，有效增強拉曼光譜訊號，從而對 PFAS 分子進行定量與定性分析。然而，環境樣品中的 PFAS 濃度通常極低，單獨使用 SERS 技術可能無法達到所需的檢測靈敏度。因此，我們引入 DLLME 技術作為樣品前處理，將水樣中的 PFAS 分子濃縮以進一步提升檢測靈敏度。首先，DLLME 技術可以快速萃取水樣中的 PFAS 分子，並將其轉移到萃取劑中。透過選擇適合的萃取劑與分散劑，能顯著提高 PFAS 分子的萃取效率。DLLME 技術所需的有機溶劑量極少，不僅減少了環境污染，還能有效提高待測樣品中 PFAS 的濃度，進而為 SERS 檢測提供更加集中的樣品。接著，萃

取後的有機相樣品將直接應用於 SERS 分析。將富含 PFAS 的有機相滴加於 SERS 基材表面後，進行樣品處理並在拉曼光譜儀中進行測量。這一結合方法的優點在於，DLLME 技術顯著提升了 PFAS 分子的萃取效果，使其在奈米材料表面充分吸附，並通過增強的拉曼光譜訊號實現靈敏檢測。對於微量 PFAS 樣品，DLLME 技術提供的高萃取效率結合 SERS 的高靈敏度，使得即使是極低濃度的 PFAS，也能被有效檢測。此技術同時具備高度的選擇性與準確性，能夠應對不同環境基質中的檢測需求。

為確保 SERS 與 DLLME 技術的最佳組合效果，我們將進行多次優化實驗。優化的參數包括萃取劑與分散劑的種類、萃取時間與條件、SERS 基材的選擇與修飾、以及激發雷射的波長和光功率等。通過調整這些參數，我們將確保在樣品處理和分析過程中，PFAS 分子的濃度和訊號增強效果達到最佳狀態。結合 SERS 與 DLLME 技術，不僅能夠實現環境樣品中 PFAS 的快速、靈敏且高選擇性的檢測，特別是在水體、土壤等複雜基質中的微量 PFAS 檢測，還能克服基質效應對 SERS 訊號的干擾，確保檢測結果的準確性。這一技術結合將為實際應用提供有力的工具，尤其適用於環境監測中的 PFAS 污染檢測。我們將對不同環境基質（如水樣、土壤等）中的 PFAS 進行測試，並探討基質效應對 SERS 訊號的影響。通過 DLLME 技術進行樣品的前處理，將最大限度地去除基質中的干擾物質，從而確保 SERS 檢測的準確性。為進一步驗證 SERS 技術的應用潛力，我們將測試該技術在不同環境樣品（如飲用水、工業廢水、海水、土壤等）中的表現，期望透過 DLLME 的前處理，能夠克服基質效應，實現複雜基質中微量 PFAS 的靈敏檢測，並評估該技術在現實場景中的應用潛力。

4.2 樣品前處理方法

為建立 PFAS 模擬樣品於純水基質下之初步分析流程，本研究採用以亞甲基藍（Methylene Blue, MB）為配對試劑之液–液萃取法，結合 DLLME（Dispersive Liquid–Liquid Microextraction）技術進行樣品前處理與濃縮，並搭配銀奈米星（Ag nanostars）作為 SERS 基材以提升偵測靈敏度。整體操作步驟如下所述：

（一）樣品體積與組成

每次實驗採用 **5 mL 模擬水樣** 作為分析對象。樣品中添加不同濃度（10^{-2}–10^{-11} M）之 PFOA 與 PFOS 標準溶液，以評估方法在低濃度下之檢測靈敏度與線性響應範圍。

（二）萃取溶劑組成與比例

- **有機相（萃取劑/分散劑）：** 採用氯仿（Chloroform）與丙酮（Acetone）依

體積比 **1:4** 混合形成混合有機相，此組合可在混合瞬間形成穩定微乳液，促進 PFAS 分子轉移至有機層並穩定萃取效率。

- **水相（反應介質）：** 由 **4 mL pH 4 Tris 緩衝溶液** 與 **1 mL 10^{-3} M MB 溶液** 組成，其中 MB 具正電荷，可與帶負電的 PFAS 分子形成離子對，增強目標物於界面間的吸附與分配行為。
- **總溶劑體積：**約 7 mL。

（三）操作程序與時間控制

1. **DLLME 萃取階段：** 將 2 mL 混合有機相快速注入含 PFAS、MB 與緩衝液的水相中，形成瞬間乳化懸浮液。透過振盪或中速攪拌 5 分鐘，促進 PFAS–MB 離子對形成並轉移至有機層。
2. **相分離與回收：** 萃取後靜置分層或經離心分離，回收含 PFAS 的有機相。
3. **上機前處理：** 將有機層於 50°C 下烘乾約 30 分鐘，待溶劑完全揮發後以適量溶劑（如乙醇或水）回溶，進行後續拉曼分析。此過程可批次進行以提升樣品處理效率。
4. **總處理時間：** 約 35 分鐘。

4.3 執行進度比例與評估

（一）研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 / 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
完成實驗設計，確立 SERS 技術初步參數。	√	√											
確立 DLLME 技術參數初步選擇。		√	√										
準備實驗所需的儀器設備和耗材，進行基礎實驗。		√	√	√									
優化 SERS，包括奈米材料的形狀、尺寸和表面修飾。優化 DLLME，確定最佳萃取劑、分散劑及萃取條件。				√	√								
整合 SERS 與 DLLME 技術，構建初步檢測平台。				√	√	√							
模擬環境樣品進行初步測試，驗證檢測平台的可行性。根據測試結果進行平台優化，改善訊號靈敏度與重現性。							√	√	√				
針對不同基質（如水體、土壤等）進行應用測試，完成性能評估。									√				
完成技術驗證測試，分析結果，並整理數據。									√	√			
撰寫技術報告與論文，總結技術開發成果。提交最終報告，確保研究目標達成。											√	√	
工作進度估計百分比（累積數）	10%	18%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	85%	90%	95%	100%	

此顏色表示「　」表示專案計畫預估工作進度；此符號表示「√」表示實際執行進度，因此專案計畫整體執行進度約達 50%，各項任務已按期推進，並完成初步技術平台整合與效能驗證。以「銀奈米星合成」、「DLLME 萃取優化」及「SERS 整合平台建構」為三大核心任務，並逐步展開靈敏度提升與操作條件優化等關鍵工作。

（二）執行過程與已完成工作項目

1. 文獻整合與 SERS & DLLME 技術設計：

首先針對 PFAS 的環境行為、物理化學特性與分析技術進行廣泛文獻回顧，彙整國內外最新檢測技術趨勢與 DLLME、SERS 各自之發展現況。進一步整合兩項技術優勢，完成平台整體設計，明確分工材料研發、樣品處理與分析模組的實驗方向與操作流程。

2. SERS 奈米材料的合成：

本研究計畫以銀奈米星（Ag nanostars）作為 SERS 活性基材，藉由其多尖端與高度分支結構，有效產生強烈的電磁場增強效應。銀奈米星的合成採用種子生長法，首先以硝酸銀（$AgNO_3$）與檸檬酸鈉反應製備銀奈米種子溶液，條件包括在 90°C 下加熱並持續攪拌 15 分鐘，直至溶液呈淡黃色。接著，將所製備的種子液加入含有 Triton X-100、抗壞血酸（AA）與高濃度 $AgNO_3$ 的生長液中，反應於 30°C 下進行 30 分鐘，期間保持中速攪拌促進奈米星分支形成。調整反應液中銀離子與抗壞血酸的比例，可進一步控制奈米星的分支尖端數量與尺寸，藉此優化其表面電漿共振特性，提升拉曼訊號增強效果。銀奈米星的合成採用種子生長法，先以硝酸銀（$AgNO_3$）為金屬前驅物、檸檬酸鈉為還原劑與穩定劑製備銀奈米種子溶液，再將其加入含有過量 $AgNO_3$、抗壞血酸與 Triton X-100 的反應液中，在攪拌與控制溫度條件下促進分支結構生成。藉由改變銀離子濃度與還原速率，可控制奈米星尖端長度與分布密度，以提升其 SERS 活性。

3. DLLME 微萃取條件初步建立：

本研究計畫針對 PFOA 與 PFOS 標準品進行 DLLME 技術優化，初期研究方法之基本條件，採用傳統 DLLME 配方，以少量三氯甲烷（TCM）作為萃取劑、乙腈（ACN）作為分散劑，並搭配酸性緩衝液控制 pH 值以提升萃取效率。此方法具備簡單易行、溶劑用量少等優點，能有效將 PFAS 分子從水相中萃取至有機層，為基礎平台建構提供初步依據。而在本年度研究計畫中，為進一步提升靈敏度，團隊引入亞甲基藍（Methylene Blue, MB）作為示蹤染料（Dye tracing），建立一套改良型 DLLME 系統。最新實驗中採用的條件組合如下：以 100 mL 濃度為 10^{-3} M 的 MB 溶液與 100 mL pH 4 檸檬酸緩衝液、200 mL 濃度為 10^{-2} -10^{-11}M 的 PFOA 與 PFOS 標準溶液混合後，快速加入 1 mL TCM 作為萃取劑，並輔以 100 mL ACN 作為分散劑。此組合可於混合瞬間形成穩定微乳液，進而促進 PFOA 分子分配至有機相，並透過 MB 在有機相與水相中的顏色變化，提供目視篩檢參考，同時透過 MB 與 PFAS 間的電荷作用與分子間吸附，進一步提升萃取效率與 SERS 偵測靈敏度，有助於現場快速檢測應用。初步結果顯示，在酸性環境（pH

3～4）與短時間萃取（＜5 分鐘）條件下，改良配方具備更佳的操作穩定性與視覺判讀性，並與 SERS 平台結合可進一步提升整體靈敏度與實用性。

4. 不同基質應用測試進展與後續推動規劃

針對不同基質（如水體、土壤等）進行應用測試與性能評估為本研究的重要後續目標。由於本年度研究重點主要聚焦於 DLLME 操作參數及萃取機制之確立，相關條件（如溶劑選擇、比例調整與分層穩定性）需經多輪優化與重複實驗驗證，花費時間較預期為長。目前已完成國內外相關文獻查找與比較，並依據水體與土壤等不同基質的物理化學特性，初步建立具可行性的 DLLME 萃取方法設計原則，包含有機相選擇、緩衝液條件及離心操作參數等。此成果將作為後續延伸研究的重要基礎。未來計畫將依據本年度已建立之操作條件與萃取模型，進一步執行不同基質的應用測試與方法性能評估，驗證平台於多環境樣品中的可操作性、回收率與重現性，並整合至模場及現地應用階段，完成 PFAS 快速檢測技術之全方位驗證。

5. SERS 與 DLLME 整合平台初步驗證與分析平台優化：

初期測試方面，團隊整合銀奈米星為基材之 SERS 技術與改良型 DLLME 微萃取流程，構建 PFAS 初步檢測平台，並以 PFOA 為目標物進行檢測條件探索。經 DLLME 萃取後樣品與銀奈米星混合處理，平台可穩定分析 PFOA 至 10^{-7}M 的濃度，且樣品體積僅需 5 μL，顯示其具備基礎偵測靈敏度，實驗中將 DLLME 萃取後樣品與銀奈米星混合，進行滴片乾燥後以桌上型拉曼光譜儀分析其 C-F 特徵峰位。結果顯示，在基本條件下已可偵測到 PFOA 的特徵拉曼訊號，驗證平台初步具備可行性與靈敏度。在優化過程中，針對 DLLME 操作條件（如 MB 添加濃度、TCM 與 ACN 比例）、奈米星與樣品比例、乾燥模式等多項參數進行系統化測試。結果顯示，於 MB 存在條件下，拉曼訊號強度較無 MB 處理提高三倍以上，顯示其有效提升訊號增強效應。經結合 DLLME 與 MB 增強後，平台在最佳化條件下理論檢出極限可達 10^{-11}M，進一步提升靈敏度，符合環境中 PFAS 微量檢測需求，展現其潛力與再現性。目前已建立一套初步標準操作條件，涵蓋樣品體積、奈米材料比例、滴片方式與乾燥時間等項目，作為後續平台應用與模場驗證的重要依據。此標準操作條件有助於確保操作過程的穩定性與結果再現性，並提供後續樣品測試與平台優化的基準。

五、 結果與討論

5.1 直接拉曼偵測之初步結果

本研究初期嘗試以傳統拉曼光譜技術直接偵測多氟辛酸（Perfluorooctanoic acid, PFOA）於去離子水（DI water）中的拉曼訊號，以評估該技術作為快速檢測工具的可行性。實驗採用 532 nm 雷射激發光源，樣品滴加量為 5 μL，乾燥於玻璃基板後進行量測。由圖 5.1 拉曼光譜圖顯示，雖可辨識出兩個明確拉曼特徵訊號，分別為約 1142 cm^{-1} 的 CF_2 stretching（碳-氟鍵對稱伸縮振動）與約 1398 cm^{-1} 的 C–C vibration（碳-碳鍵振動），但在較低濃度（10^{-3} M）下，訊號顯著衰退，在未使用任何表面增強基材的情況下，拉曼光譜中未能清晰觀察到 PFOA 的特徵性 C–F 伸縮振動峰。雖然在部分區域可見微弱散射訊號，但其強度接近背景雜訊水平，難以明確辨識。

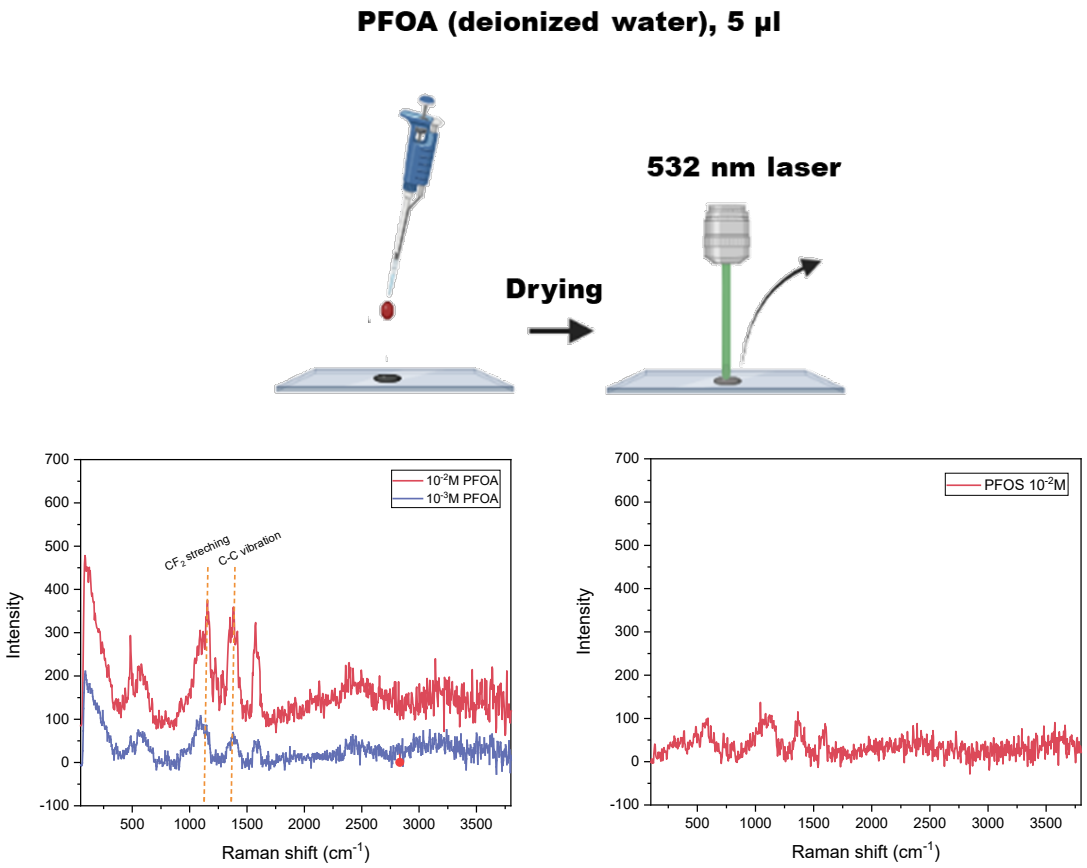


圖 5. 1 以拉曼光譜儀直接量測 PFOA、PFOS 拉曼光譜圖

此結果顯示，傳統拉曼光譜對於低濃度 PFAS 分子之檢測靈敏度不足。主要原因在於 PFAS 結構中碳氟鍵的極高鍵能與分子非極性，使其拉曼散射截面積極小，導致訊號極為微弱。此外，水樣基質中極低濃度的 PFAS 分子（通常為 ng/L 至 μg/L 級）亦超出一般拉曼儀器的偵測範圍。由此可知，若欲進行環境樣品中

PFAS 的現地快速分析，僅依賴傳統拉曼技術並不足夠。因此，本研究後續改以「表面增強拉曼散射」（Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS）技術作為核心偵測方法，透過設計具有強烈局部表面電漿共振效應（Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR）的金屬奈米基材，放大拉曼訊號強度。此策略不僅能提升數個數量級的靈敏度，亦能保留拉曼光譜的分子指紋特徵，以達成高選擇性與高靈敏度的 PFAS 快速檢測目標。初步結果為後續 SERS 平台之開發奠定基礎，證實傳統拉曼的侷限性與增強技術的重要性。

5.2 銀奈米星（Ag Nanostars）之合成與表面增強效應

為克服傳統拉曼靈敏度不足的問題，本研究採用「種子生長法」（seed-mediated growth method）合成具有多尖端結構的銀奈米星（Ag Nanostars）。其製備過程中，先利用銀奈米粒子（AgNPs）作為晶核，再在控制溫度與還原條件下誘導銀離子選擇性沉積於特定晶面，最終形成多靠分支尖端結構。此結構能在尖端與尖端間產生高密度電場「熱點」（hot spots），大幅放大入射雷射所激發的局部電磁場，進而強化分子拉曼散射訊號。合成完成後，利用紫外–可見吸收光譜（UV-Vis）觀察其表面電漿共振峰位於 400–800 nm 之間，顯示其具強烈 LSPR 效應，適用於 532 nm 激發雷射波段。奈米星顆粒具有良好穩定性，可防止聚集及氧化。

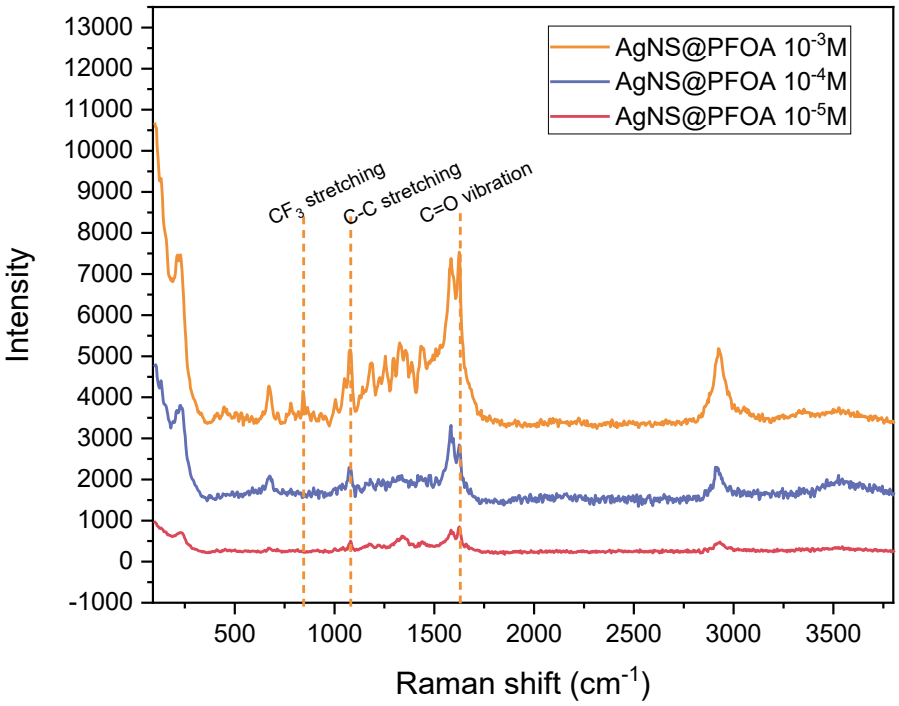


圖 5. 2 以銀奈米星做為拉曼增強劑量測 PFOA 之拉曼光譜圖

以 Ag Nanostars 作為 SERS 基材進行 PFOA 偵測實驗時，以 5 μL 銀奈米星溶液與 5 μL PFOA 標準溶液混合後滴於玻片表面乾燥，並以 532 nm 雷射進行 SERS 偵測。由圖 5.2 拉曼光譜圖可知，其結果顯示 C–F 鍵伸縮振動峰明顯放大，在 PFOA 濃度為 10^{-3} 至 10^{-5} M 範圍內清晰觀察到 PFOA 的三個特徵拉曼訊號，代表平台具有可穩定辨識 PFOA 的能力，相較於未增強基材情況，訊號強度提升超過 10^{3} 倍。測得最低可偵測濃度（Limit of Detection, LOD）為 10^{-5} M，顯示該奈米星具顯著的增強能力。此外，連續量測十次所得光譜之相對標準偏差（RSD）低於 8%，證明基材具高度再現性與穩定性。此結果說明銀奈米星憑藉多尖端結構所產生的高密度熱點，可有效增強 PFAS 分子的拉曼訊號，為後續 DLLME–SERS 系統的整合奠定關鍵基礎。

5.3 DLLME–SERS 技術整合之建立

在成功製備具高增強效能之 Ag Nanostars 後，本研究進一步將 DLLME 技術與 SERS 偵測結合，建立可於短時間內完成樣品前處理與定量分析的整合平台。DLLME 的核心概念為在水樣中快速形成微乳液，使微量有機萃取劑與水相

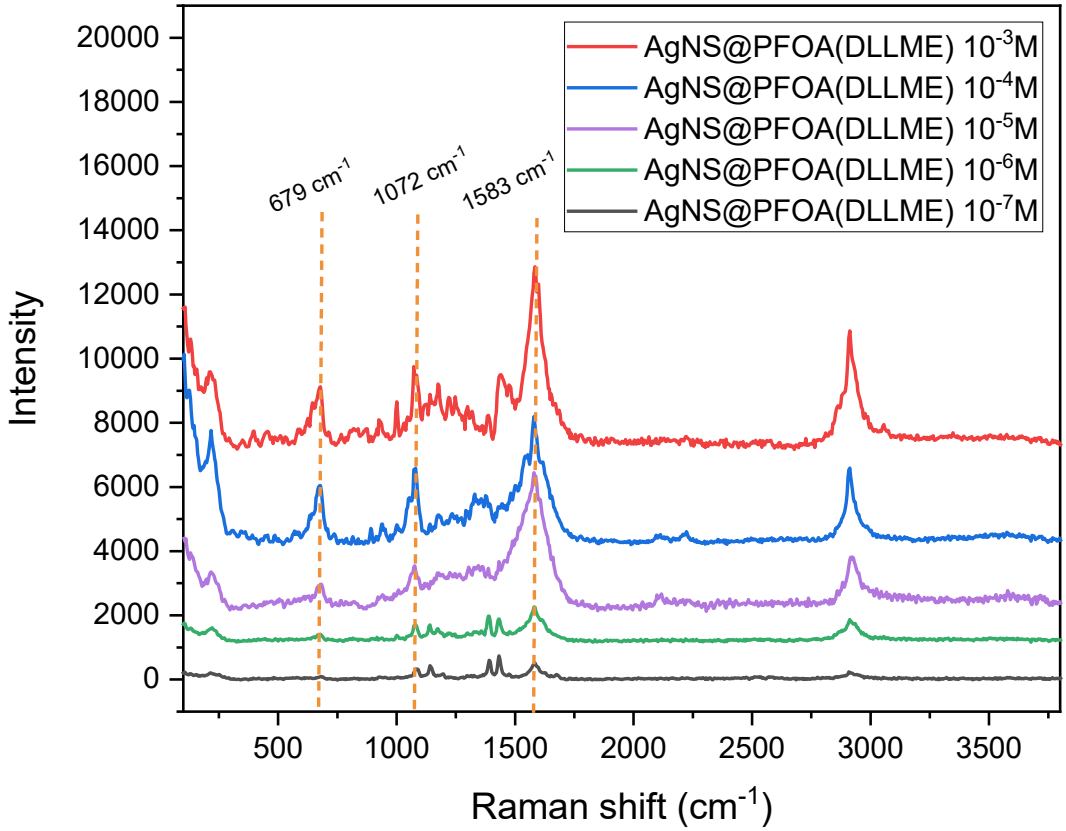


圖 5. 3 以 DLLME 萃取結合銀奈米星量測 PFOA 之拉曼光譜圖

充分接觸，藉此有效萃取目標污染物。初步條件設計以 Chloroform 作為萃取劑、ACN 作為分散劑，配合 pH 4 緩衝溶液操作，可在 5 分鐘內完成相分離。經離心收集有機層後，分析體積控制於 5 μL，直接滴加於 Ag Nanostars 基材上進行 SERS 量測。此方法大幅縮短前處理時間，並顯著提高 PFAS 分子於有機相中的濃度。以標準 PFOA 溶液（10^{-7} – 10^{-3} M）測試結果顯示，DLLME 萃取後之拉曼訊號強度明顯提升，偵測下限由原先 SERS 單獨操作時的 10^{-5} M 降至 10^{-7} M (圖 5.3)。此改善歸因於 DLLME 有效減少了水樣中陰離子干擾與基質效應，同時濃縮了目標物於小體積有機層中。整體而言，DLLME–SERS 的整合策略兼具快速性、靈敏度與簡便操作三大優勢，為現地快速檢測 PFAS 提供了可行技術途徑。

5.4 亞甲基藍 (Methylene Blue, MB)靈敏度提升機制探討

為進一步提升 DLLME–SERS 系統的靈敏度與穩定性，本研究引入亞甲基藍（Methylene Blue, MB）作為增靈敏度助劑，以改善 PFOA 與 PFOS 在有機相中的分配行為。MB 為一種陽離子染劑，具良好的電子遷移特性與 π–π 共軛結構，可與陰離子型 PFAS 分子形成離子對或靜電複合物。此交互作用可改變 PFAS 的疏水性，使其更易由水相轉移至有機相，進而提高 DLLME 的萃取效率與 SERS 偵測強度。

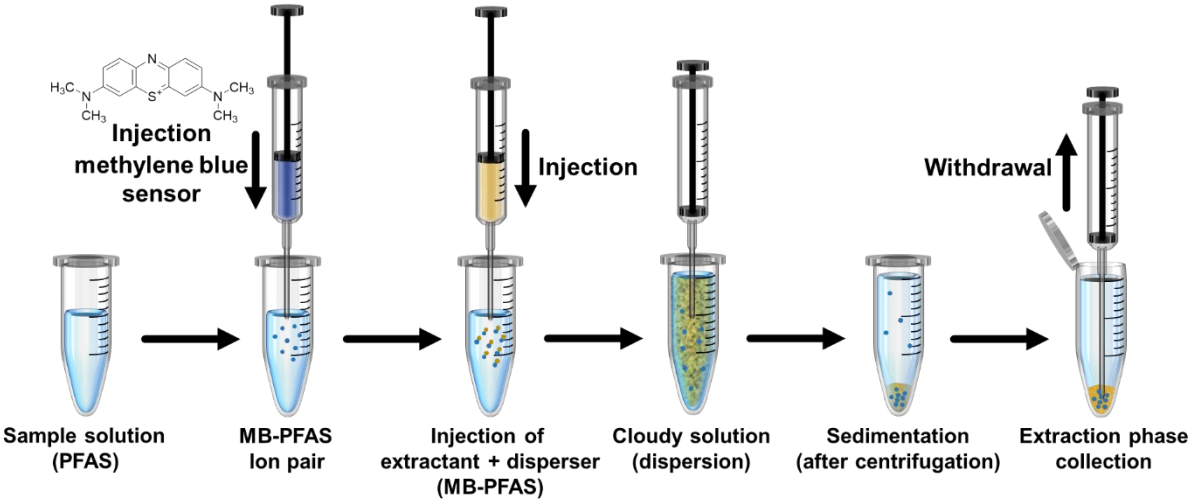


圖 5. 4 亞甲基藍 (Methylene Blue) 結合分散液–液微萃取 (DLLME) 萃取程序示意圖

整體操作流程可分為六個步驟。首先，圖 5.4 所示，將待測水樣（含 PFAS）加入離心管中，體積控制於 5 mL，並以 pH 4 緩衝液調整反應環境，使 PFAS 保持陰離子狀態。接著，利用微量注射器將 MB 溶液注入水樣中，使其在水相中均勻分散。MB 為帶正電的染劑，能在此酸性條件下迅速與 PFAS 形成電中性離子對。隨後，以 ACN 作為分散劑注入水樣中，促使後續加入的萃取劑可在水樣內形成細微分散液滴。之後，注入 chloroform 作為萃取劑，系統立即產生乳化現象，形成細微的微乳液滴，使 PFAS–MB 離子對快速轉移至有機相。接著經離心分離後，有機層明顯沉積於管底，PFAS–MB 複合物集中於此層。最後，以微量注射器取出底層有機相約 5 μL，滴加於 Ag Nanostars 基材表面進行 SERS 分析，即可觀察到顯著的拉曼特徵峰。

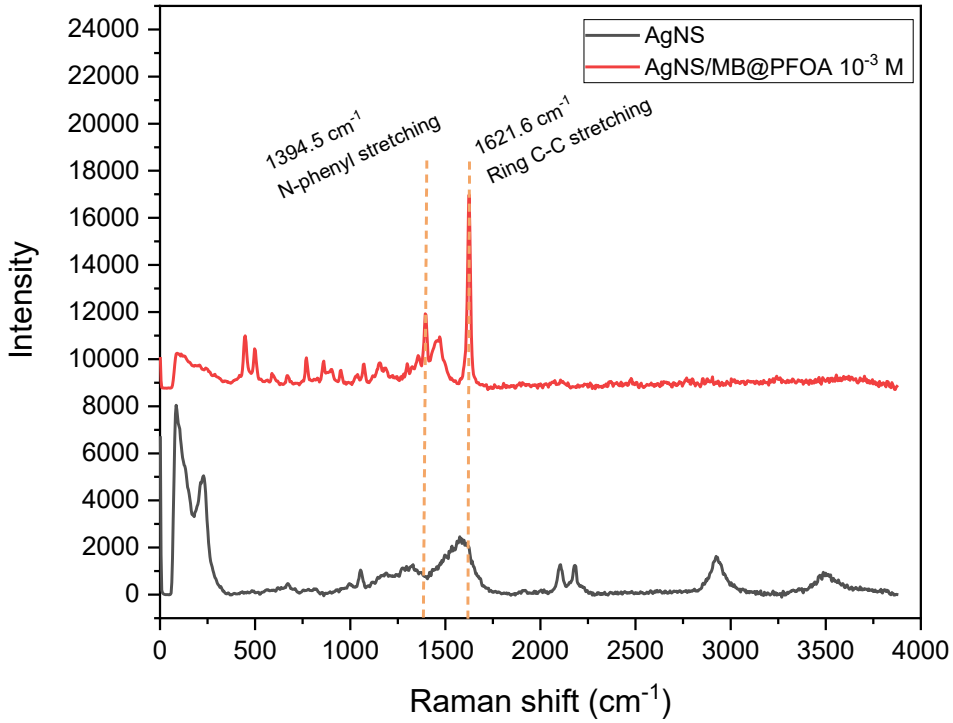


圖 5. 5 DLLME 結合 MB 之 SERS 拉曼光譜比較

本研究選擇 pH 4 的緩衝液作為反應環境，是因為 PFOA 的羧酸基在此 pH 條件下主要以電離態存在，可形成帶負電的羧酸根離子，有利於與帶正電的 MB 分子形成穩定的靜電吸附。此外，偏酸性條件亦能維持銀奈米星表面穩定性，避免其於中性或鹼性環境中發生團聚，進一步提升整體 SERS 偵測靈敏度與再現性。MB 與 PFOA 間的結合作用主要來自於靜電吸引與疏水交互作用：在 DLLME 萃取條件下，帶負電的 PFOA 與帶正電的 MB 可形成電中性的離子對，其疏水性的 C-F 亦促使此離子對傾向進入有機相中，提升萃取效率與偵測靈敏度。

PFOA 為具長鏈氟碳的陰離子型化合物，能與帶正電的 MB 在酸性條件下形成穩定的離子對，並共同萃取於奈米材料表面，有助於拉曼訊號的有效放大。圖 5.5 可知，於 1394.5 cm^{-1}（N-phenyl stretching）與 1621.6 cm^{-1}（C–C ring stretching）處可觀察到 MB 的拉曼特徵峰，並在添加 MB 後，訊號強度較對照組顯著提高，展現其優異的訊號增強能力。

5.4.1 不同染劑與 pH 條件之比較分析

為驗證 MB 在 DLLME 系統中提升靈敏度與萃取 PFAS 的獨特效果，本研究進一步選用多種常見染劑，包括 Pyranine、Rhodamine 6G（R6G）、Sulforhodamine B、Rose Bengal 以及 Thionine，分別與 PFOA 及 PFOS 在不同酸鹼條件（pH 2、4、6、8、10）下進行分散液–液微萃取（DLLME）測試。本階段實驗以肉眼觀察溶液顏色與相分層變化作為主要判斷依據。此方式可直接反映染劑與 PFAS 之間是否形成離子對並進入有機相。若在樣品之間可觀察到顏色深淺或層間分佈的差異，即代表 PFAS 分子成功萃取於有機相中，反之則顯示萃取效果不明顯。

整體結果如圖所示，這張圖展示了以不同染劑結合 DLLME（分散液–液微萃取）進行 PFAS（PFOA 與 PFOS）萃取測試的比較結果。由表格 5.1 可見，不同染劑的分子電荷性質與極性結構顯著影響萃取行為：Pyranine、Sulforhodamine B、Rose Bengal、Thionine，這些染劑屬陰離子型或兩性結構，在酸性條件下與帶負電的 PFAS 產生靜電排斥作用，溶液中未出現明顯顏色分層或梯度變化，顯示其無法有效促進 PFAS 轉移至有機相(圖 5.5)。由圖 5.6 顯示，Rhodamine 6G，為陽離子型染劑，在酸性環境中與 PFOS 之間產生一定程度的靜電吸引，因此觀察到 PFOS 溶液有輕微層間色差，但對 PFOA 反應不明顯。推測由於 PFOS 含磺酸端基，離子化程度高、電荷密度大，較易與 Rhodamine 6G 形成離子對。

表 5. 1 不同染劑結合 DLLME 系統對 PFOA 與 PFOS 觀察顏色梯度變化

染劑種類	是否有梯度變化	
Pyranine	PFOA：No	PFOS：No
Rhodamine 6G	PFOA：No	PFOS：Yes
Sulforhodamine B	PFOA：No	PFOS：No
Rose bengal	PFOA：No	PFOS：No
Thionine	PFOA：No	PFOS：No
Methylene blue	PFOA：Yes	PFOS：Yes

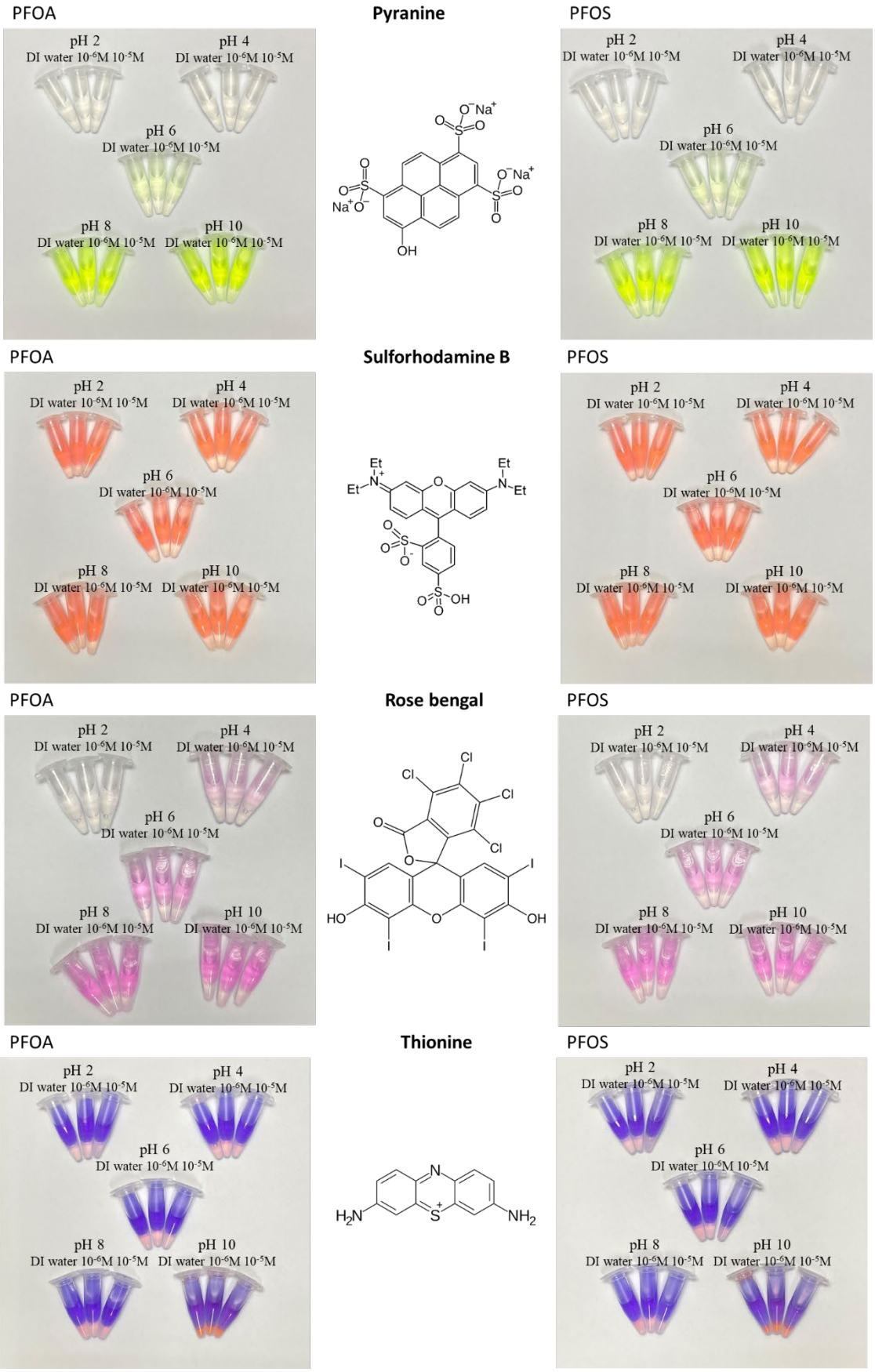


圖 5. 6 不同染劑於各 pH 條件下結合 DLLME 進行 PFAS（PFOA 與 PFOS）萃取之肉眼觀察結果

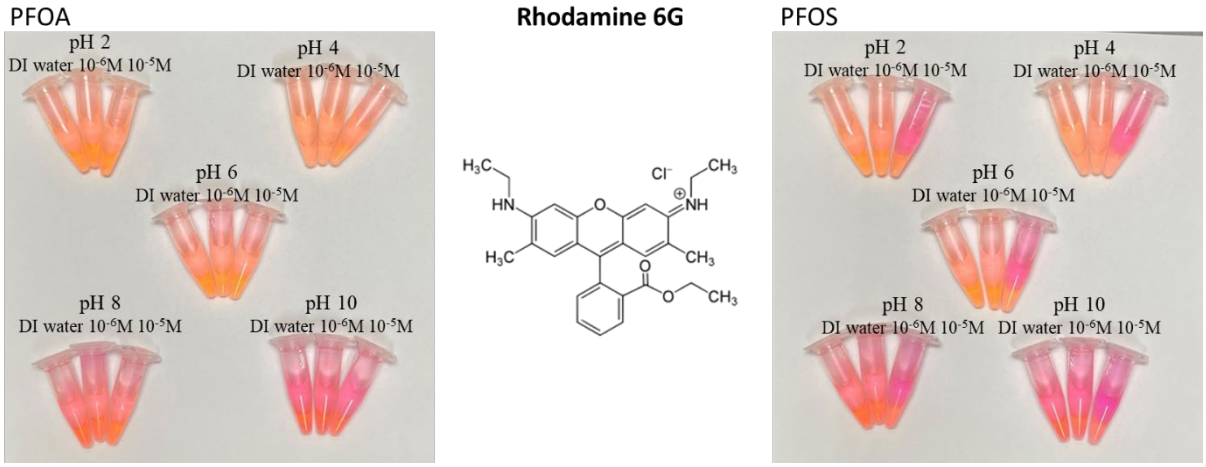


圖 5. 7 Rhodamine 6G 染劑於各 pH 條件下結合 DLLME 進行 PFAS（PFOA 與 PFOS）萃取之肉眼觀察結果

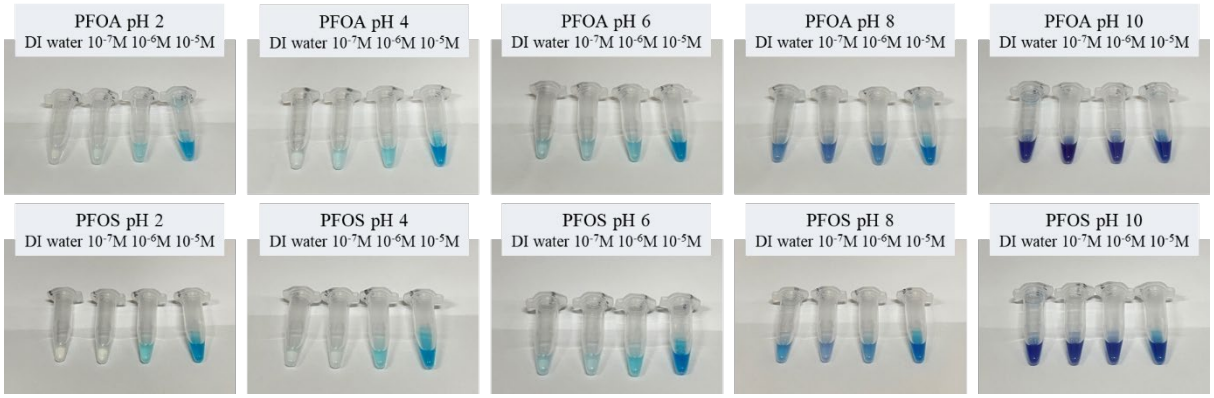


圖 5. 8 MB 與 PFOA、PFOS 於不同 pH 條件下之 DLLME 萃取之肉眼觀察梯度變化

Methylene Blue，在所有染劑中表現最為顯著。於 pH 4 條件下，PFOA 與 PFOS 的萃取樣品皆出現明顯顏色分層現象，上層水相呈淡藍、下層有機相呈深藍，顯示 PFAS–MB 離子對成功轉移至有機層，萃取效果最佳。MB 的平面共軛結構與中心正電荷使其能與 PFAS 負電官能基產生強烈靜電吸引，並改變其疏水性，促進 DLLME 萃取效率。此外，pH 對萃取行為影響明顯。當 pH 高於 8 時，PFAS 以完全離子化形式存在，與染劑間作用力弱，導致顏色均勻且無分層現象；相對地，pH 4–6 區間最有利於離子對形成與有機相轉移。該條件下不僅萃取效率最佳，也可維持奈米星基材後續應用的穩定性。綜上所述，實驗結果證實 亞甲基藍在酸性條件下（特別是 pH 4）對 PFOA 與 PFOS 皆具最佳的萃取效果，是最具潛力的離子對形成劑與提升靈敏度助劑。此一結果為後續 DLLME–SERS 平台開發提供明確方向，亦說明染劑分子電性與酸鹼條件對 PFAS 萃取效能的關鍵影響。

5.4.2 DLLME 結合 MB 操作參數優化之萃取劑與分散劑種類進行比較分析

在確立提升靈敏度機制與最佳染劑（亞甲基藍）後，本研究進一步以肉眼觀察方式，針對 DLLME 操作參數中的萃取劑與分散劑種類進行比較分析。實驗以 PFOA 與 PFOS 標準溶液（10^{-7}、10^{-6}、10^{-5} M）為測試對象，固定 pH 4 條件，以不同有機溶劑組合進行 DLLME 操作，並依顏色變化與層間清晰度作為判斷萃取效果之依據。由圖 5.8 所顯示對萃取劑與分散劑種類進行比較分析。

1. 萃取劑比較

比較的萃取劑包括氯仿（Chloroform）、二氯乙烷（Dichloroethane）、四氯化碳（CCl_4）及氯苯（Chlorobenzene）。由圖可見，Chloroform 與 Dichloroethane 兩者在 PFOA 與 PFOS 測試中皆顯示明顯藍色變化，代表萃取效果最佳。特別是在高濃度樣品（10^{-5} M）中，下層有機層顏色更深，顯示 PFAS–MB 離子對成功進入有機相。相較之下，CCl_4 與氯苯之顏色變化不明顯，推測由於其密度與介電常數較低，導致乳化不完全、萃取效率受限。綜合觀察結果，Chloroform 與 Dichloroethane 為表現最佳之萃取劑。

2. 分散劑比較

本階段測試分散劑包括甲醇（MeOH）、丙酮（Acetone）、乙腈（Acetonitrile）及四氫呋喃（THF）。從圖像觀察可發現，乙腈在各濃度條件下均呈現最穩定且明顯的藍色變化，顯示其與 Chloroform 可形成穩定微乳液，促進 PFAS 由水相進入有機相。丙酮雖亦具良好效果，但相對顏色層差略低；而甲醇與 THF 則在多數條件下顏色均勻分布，顯示乳化效果不佳，導致萃取能力受限。

整體而言，以氯仿–乙腈（Chloroform–Acetonitrile） 組合作為 DLLME 的最佳系統，不僅能在短時間內形成穩定微乳液，亦能產生明顯的層間顏色梯度，顯示其具良好分配效率與操作穩定性。

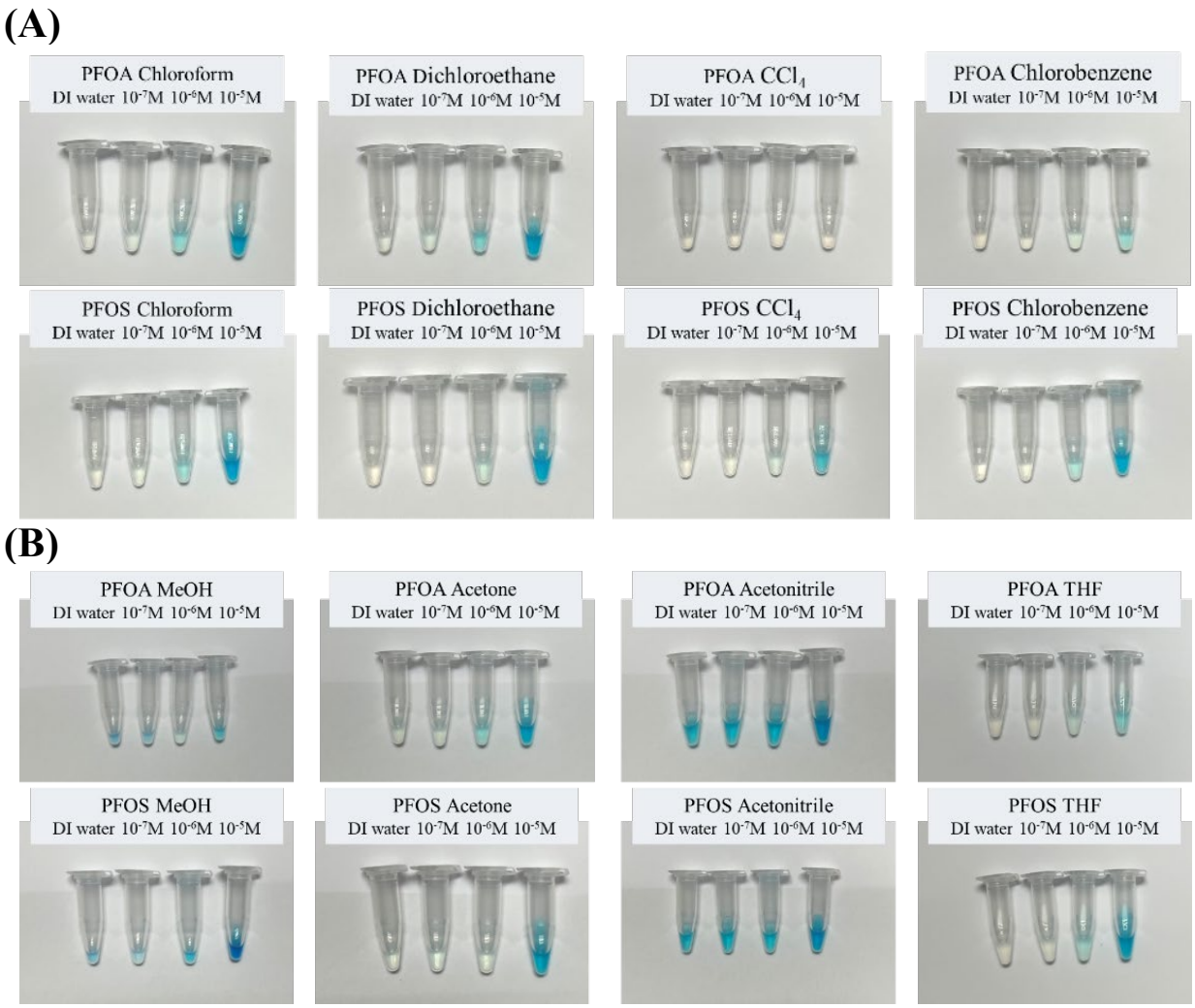


圖 5. 9 不同萃取劑與分散劑條件下 MB 結合 DLLME 進行 PFOA 與 PFOS 萃取之肉眼觀察結果。(A)萃取劑比較（氯仿、二氯乙烷、四氯化碳、氯苯）；(B)分散劑比較（甲醇、丙酮、乙腈、THF）

5.4.3 DLLME 結合 MB 操作參數優化之 Chloroform 與 Dichloroethane 比較與不同水樣體積

由於 Chloroform 與 Dichloroethane 兩種萃取劑在 DLLME 系統中均顯示明顯的顏色梯度變化，且能以肉眼區分層間萃取效果，因此本研究進一步針對這兩者進行不同水樣體積下的萃取效果比較。水樣體積設定為 0.5–10 mL，固定染劑濃度與溶劑比例進行操作。結果顯示，當水樣體積小於 1 mL 時，層分界面模糊且上層乳化不完全，顯示體積過小不利於微乳形成與穩定相分；當體積介於 1–5 mL 時，兩系統皆可形成穩定且顏色飽和的有機層，層界清晰、顏色對比鮮明，為萃取效果最佳的區間；而當體積進一步增加至 8 mL 以上時，層分仍可維持穩定，顏色變化趨於一致，顯示此範圍內系統仍具良好操作穩定性與可觀察性。整

體而言，chloroform 於 5 mL 水樣體積下顯示最佳層分穩定性與顏色對比，操作再現性佳，如圖 5.9 所示。

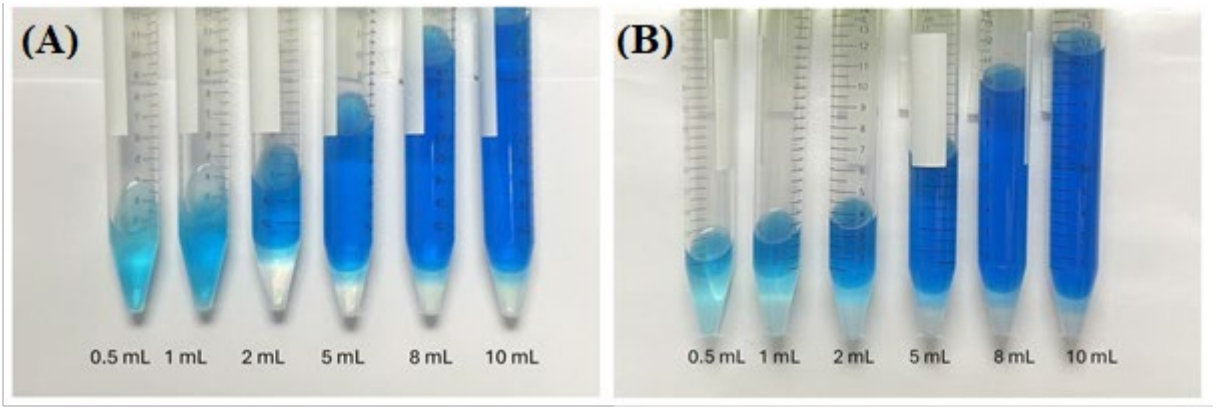


圖 5. 10 氯仿（Chloroform）與二氯乙烷（Dichloroethane）於不同水樣體積下之 DLLME 萃取比較結果。(A) 為以二氯乙烷為萃取劑之 DLLME 系統，(B) 為以 Chloroform 為萃取劑之 DLLME 系統

5.4.3 DLLME 結合 MB 操作參數優化之萃取劑/分散劑萃取時間與添加量影響

為進一步釐清 DLLME 系統中萃取劑與分散劑比例、添加量及操作時間對萃取行為的影響，本研究觀察其在不同操作條件下之光譜變化，以推估 PFOA 與 MB 形成離子對後的分配特性。實驗條件為：5 mL PFOA（5×10^{-6} M）、4 mL pH 4 Tris buffer、1 mL 10^{-3} M MB，並以 Chloroform（TCM）與 Acetone1 : 4 的比例組合作為 DLLME 的萃取／分散系統。所有樣品經離心分層後，以 UV-Vis 吸收光譜監測主吸收峰（約 660 – 670 nm）強度變化，作為萃取效率與分相穩定性之指標。

萃取時間的影響，如圖 5.10(A)所顯示，在固定溶劑比例與體積條件下，分別設定萃取時間為 10 秒、30 秒、10 分鐘、1 小時及 3 小時。結果顯示，吸收峰強度於 10 秒至 10 分鐘間迅速上升，表示 MB–PFOA 離子對於短時間內即可完成分配與萃取，DLLME 系統反應極快。當時間延長至 1 小時與 3 小時後，峰高幾乎不再增加，顯示系統已達分配平衡。由此可知，DLLME 操作在分鐘級時間內即可達最佳萃取效果，延長靜置時間並無顯著提升。由圖 5.10(B)可知，在相同比例（TCM : Acetone = 1 : 4）下，調整總添加量為 1–5 mL，探討溶劑體積對微乳形成及 MB–PFOA 萃取程度的影響。隨著總加入量由 1 mL 增加至 3 – 4 mL，吸收峰強度顯著提升，顯示該範圍內乳化狀態最穩定、分散最充分，PFAS 分子有效轉移至有機相中；而當添加量達 5 mL 時，峰高變化趨緩，顯示體系內

溶劑過量造成稀釋效應，使萃取濃度不再提升。由此可得，中等添加量（約 2 mL）可達最佳萃取效率與穩定性。

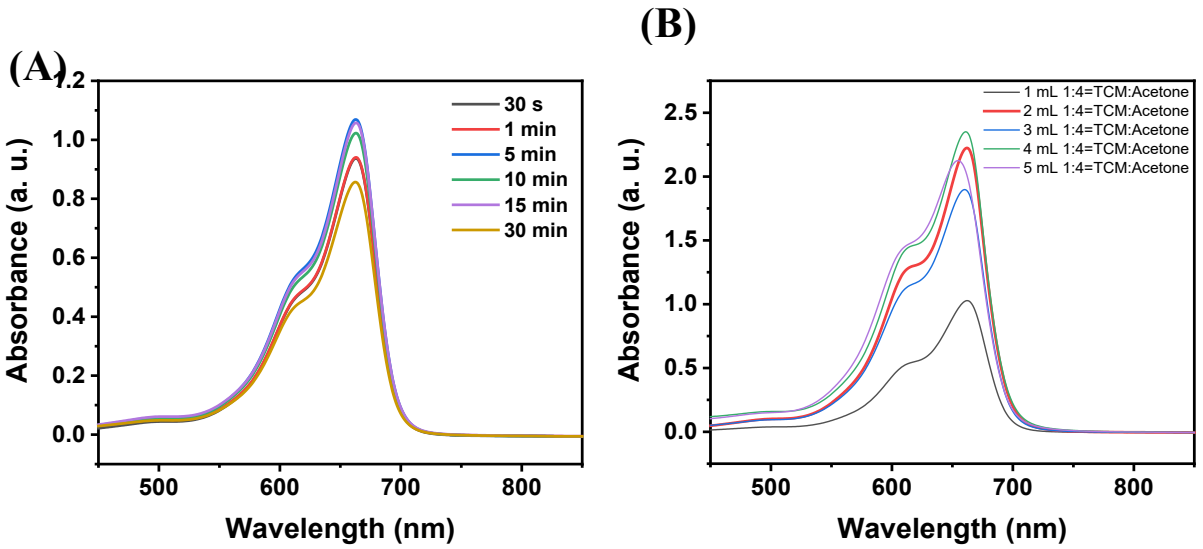


圖 5. 11 萃取劑/分散劑之萃取時間與添加量對於 DLLME+MB 萃取系統影響。(A) 不同萃取時間（10 秒 – 3 小時）對吸收峰強度之影響；(B) 固定比例 TCM : Acetone = 1 : 4 下，不同總添加量（1–5 mL）之光譜變化

由光譜結果可知，DLLME 結合 MB 之萃取反應屬快速平衡過程，適當的溶劑比例與體積能顯著提升系統穩定性與可辨識性。於 pH 4 條件下，選用 TCM : Acetone = 1 : 4、總加入量 2 mL、萃取時間 5 分鐘內操作，即可獲得明顯的藍色有機層與高吸收峰強度。此結果顯示 DLLME 系統能以短時間、少溶劑、高效率完成 PFAS–MB 離子對富集，並為後續 SERS 分析提供穩定且靈敏的前處理基礎。

綜合上述結果，本研究確立之最佳 DLLME 操作條件如下：

- 緩衝環境：pH 4 Tris buffer（4 mL）
- 染劑濃度：10^{-3} M Methylene Blue（1 mL）
- 分散劑：Acetonitrile（1.6 mL）
- 萃取劑：Chloroform（0.4 mL）
- 樣品體積：5 mL

5.5 整合平台性能驗證與標準曲線建立

為進一步評估所開發平台之定量分析潛力，本研究以 DLLME 萃取搭配 MB 及銀奈米星（AgNS）為 SERS 基材，針對一系列不同濃度（10^{-3} 至 10^{-11} M）之 PFOA 標準液進行檢測，並建立其濃度與 SERS 拉曼訊號強度之關聯性。圖七（A）展示不同濃度下於 1394.5 cm^{-1}（N-phenyl stretching）及 1621.6 cm^{-1}（C–C ring stretching）波段的代表性拉曼光譜圖；隨著 PFOA 濃度下降，訊號強度亦相應減弱，顯示出良好的濃度依賴性，且即使在 10^{-11} M 梯度下，仍可觀察到明確且可辨識的特徵訊號，證實該方法具備極高的靈敏度。為量化該平台的線性檢測範圍與穩定性，圖七（B）將 PFOA 濃度以 log 表示對應於 1621.6 cm^{-1} 波段的訊號強度，建立標準校正曲線。線性回歸結果顯示，其相關係數 R^2 達 0.99323，具極佳線性。此結果證明，SERS 平台不僅可進行超微量 PFOA 偵測，亦具備可進行準確定量分析之潛力。綜上所述，透過 DLLME 前處理與 MB 結合增強靈敏度的方法，本技術目前初步可達到 10^{-11} M 等級的偵測極限，並展現出優異的線性響應範圍，為後續應用於環境樣品中微量 PFAS 分析建構良好基礎

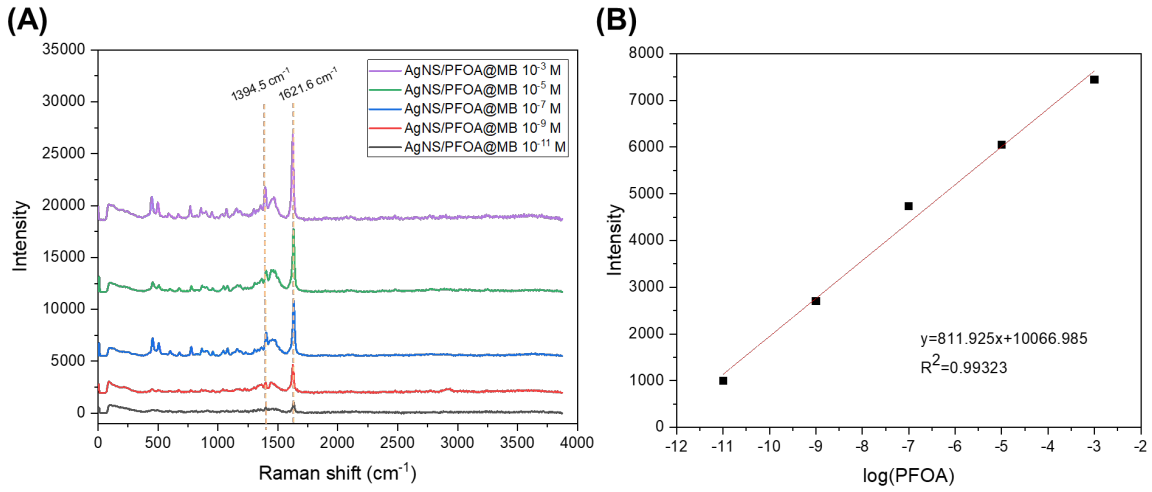


圖 5. 12 以 DLLME 結合 MB 萃取系統結合 AgNS 作為增強劑分析不同濃度 PFOA 之(A)拉曼光譜圖 (B) PFOA 校正曲線

5.6 DLLME 與 SPE 萃取技術之比較

為評估本研究開發之 DLLME–SERS 系統相較於傳統固相萃取（SPE）技術的優勢，本研究針對兩者在萃取效率、時間成本、溶劑使用量與靈敏度等方面進行比較分析。由表 5.1 可知，其實驗結果顯示，DLLME 所需萃取時間僅約 5 分鐘，而 SPE 一般需 30–60 分鐘；DLLME 的溶劑用量僅約 2 mL，為 SPE（約 40 mL）的 1/20。就回收率而言，DLLME–SERS 可達 90% 以上，與 SPE 相當甚至略優；且因 DLLME 具自動分層特性，不需額外濃縮步驟，整體操作更為簡便。在靈敏度方面，SPE 結合 LC–MS/MS 雖仍為標準分析技術，但其儀器成本高昂且現地操作不易；反觀 DLLME–SERS 平台以簡易光譜儀即可達到 10^{-7}M 偵測極限，分析成本大幅降低，並具可攜式與即時性優勢。以綠色化學觀點而言，DLLME 使用溶劑體積少、可再回收利用，符合環境友善原則。整體而言，DLLME–SERS 平台在操作時間、成本、環境負荷及現地應用性等多方面均優於傳統 SPE 系統。此結果證實該平台具技術創新性與實用潛力，可作為環境現場快速篩查 PFAS 污染的有效分析工具。

表 5. 2 DLLME 萃取方法與 SPE 萃取方法比較表

	DLLME-SERS	**SPE-LC-MS/MS**
樣品量	5 mL	10 mL
溶劑使用量	有機相： 2 mL [1 (Chloroform :4 (Acetone)] 水相： 4mL (pH4 Tris buffer) + 1 mL (10^{-3}M Methylene Blue) 合計： 7 mL 溶劑	有機相（MeOH 類）： 13 mL（純 MeOH） + 12 mL（2% NH_3/MeOH） = 25 mL 水相： 0.1% HCOOH(aq) 5 mL + 試劑水 8 mL = 13 mL 合計： 38 mL 溶劑
前處理時間	樣品萃取時間：5 min 樣品上機前處理：30min (烘乾+回溶)樣品可批次處理 合計： 35 min	樣品萃取時間：60 min 樣品回溶時間：30min (吹氮、回溶) 合計： 1.5 hour
儀器分析時間	每支樣品< 1 min	約 25 min
分析樣品成本	耗材成本< 20 元/每支樣品	耗材成本約 850 元/每支樣品
儀器靈敏度	約 10^{-11}M PFOA：4.14 ng/L； PFOS：5.00 ng/L	PFOA：1.87 ng/L； PFOS：2.10 ng/L NIEA W542.52B LC-MS/MS 極限大約是 0.07–2.5 ng/L
選擇性	受陰離子界面活性劑干擾	選擇性優

六、 結論與建議

6.1 結論

本研究成功建立以表面增強拉曼光譜（Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS）結合分散液–液微萃取（Dispersive Liquid–Liquid Microextraction, DLLME）之快速高靈敏多氟烷基化合物（PFAS）檢測平台。經系統性優化操作條件後，確立以氯仿（Chloroform）為萃取劑、丙酮（Acetone）為分散劑、比例 1:4、pH 4 緩衝環境、樣品體積 5 mL、萃取時間 5 分鐘 為最佳操作條件。在該條件下，可形成穩定微乳液，並以肉眼辨識顏色變化確認萃取效果。

於此最佳條件下，DLLME–SERS 平台成功觀察到 PFOA–MB 之特徵性拉曼峰，顯示 PFAS 分子已有效轉移並與奈米星產生表面增強效應。以銀奈米星（Ag Nanostars）為主要 SERS 基材，可在酸性環境中達到穩定的局部表面電漿共振（LSPR）增強。經 MB 提升靈敏度後，平台之理論 LOD 達 10^{-11} M，相當於 PFOA 為 4.14 ng/L、PFOS 為 5.00 ng/L，已符合現行飲用水監測標準之靈敏需求。

綜合而言，本研究成果顯示 DLLME–SERS 結合技術具備：(1) 高靈敏度與快速反應，5 分鐘內可完成萃取，35 鐘內可完成偵測；(2) 低溶劑消耗與綠色化學特性；(3) 穩定且重現性佳的操作表現；(4) 可視化辨識優勢，肉眼即可辨別顏色梯度差異；(5) 可攜式應用潛力，適用於現場初篩與環境快速監測。此成果不僅克服傳統 LC-MS/MS 在成本與時效上的限制，亦展現以光譜技術取代質譜檢測於環境現場快速分析的可行性。

6.2檢討與建議

1. **規劃導入分子印跡高分子（Molecularly Imprinted Polymers, MIPs）以提升選擇性與抗干擾性**

   現階段 DLLME–SERS 雖已展現高靈敏度，但對多基質樣品仍有干擾風險。建議未來研究導入以 PFOA 或 PFOS 為模板之 MIPs 材料作為選擇性吸附介質，利用其專一性官能腔排除非目標物質，藉此提升整體選擇性與準確度，並建立「MIPs–DLLME–SERS」標準化 SOP。

2. **奈米材料穩定性與製程標準化**

   銀奈米星（AgNS）為主要增敏材料，其尖端結構與表面修飾直接影響拉曼訊號強度。本計畫已完成奈米材料批次間穩定性與光譜重現性之分析，確認其可在標準製程條件下維持一致的電漿共振行為。後續建議持續完善合成參數控制與儲存條件，建立正式 SOP，以確保平台在長期應用中的可靠性與再現性。

3. 多基質適用性與現場應用拓展

建議後續測試自來水、河川水、地下水及工業廢水樣品，評估離子強度、有機質與懸浮物對 DLLME 與 MIPs 效能的影響，並調整解吸與乳化條件。此舉將有助於平台在環境樣品中達到可操作性與實際應用價值。

4. 規劃中長期現地測試推動方向

未來研究將以現有 DLLME–SERS 平台為核心，逐步推進至現地應用與技術模組化階段。首先，於實驗室階段完成技術成熟度 TRL 4 的驗證，確立平台在不同基質（如地下水、河川水及污染場址滲流水）中之穩定性與再現性。接續進入現地驗證階段（TRL 5–6），於具代表性的污染場址進行現地樣品採集與即時檢測比對，建立標準化操作流程與品質保證／品質控制（QA/QC）規範。研究團隊將同步開發可攜式微型化分析模組，整合建立「MIPs–DLLME–SERS」偵測模組，形成具現場操作能力之整合分析平台。最終目標為建立 可現地部署之 PFAS 快速鑑識系統，具備高靈敏、低溶劑消耗、可視化與快速判讀等特性，能於污染調查初期即提供定性與定量資訊，輔助現場採樣判斷與污染來源追蹤。

七、 參考文獻

1. Wee, S. Y.; Aris, A. Z., Environmental impacts, exposure pathways, and health effects of PFOA and PFOS. *Ecotoxicology and environmental safety* 2023, *267*, 115663.
2. O'Hagan, D., Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. *Chemical Society Reviews* 2008, *37* (2), 308-319.
3. Rickard, B. P.; Rizvi, I.; Fenton, S. E., Per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) and female reproductive outcomes: PFAS elimination, endocrine-mediated effects, and disease. *Toxicology* 2022, *465*, 153031.
4. Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; De Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; Van Leeuwen, S. P., Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management* 2011, *7* (4), 513-541.
5. Kaboré, H. A.; Duy, S. V.; Munoz, G.; Méité, L.; Desrosiers, M.; Liu, J.; Sory, T. K.; Sauvé, S., Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. *Science of The Total Environment* 2018, *616*, 1089-1100.
6. Leung, S. C. E.; Wanninayake, D.; Chen, D.; Nguyen, N.-T.; Li, Q., Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS)-Challenges and opportunities in sensing and remediation. *Science of the Total Environment* 2023, *905*, 166764.
7. Ahrens, L., Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring* 2011, *13* (1), 20-31.
8. Bolan, N.; Sarkar, B.; Yan, Y.; Li, Q.; Wijesekara, H.; Kannan, K.; Tsang, D. C.; Schauerte, M.; Bosch, J.; Noll, H., Remediation of poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils–to mobilize or to immobilize or to degrade? *Journal of hazardous materials* 2021, *401*, 123892.
9. Seyyedsalehi, M. S.; Boffetta, P., Per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) exposure and risk of kidney, liver, and testicular cancers: a systematic review and meta-analysis. *La Medicina del lavoro* 2023, *114* (5), e2023040.
10. Fenton, S. E.; Ducatman, A.; Boobis, A.; DeWitt, J. C.; Lau, C.; Ng, C.; Smith, J. S.; Roberts, S. M., Per-and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research. *Environmental toxicology and chemistry* 2021, *40* (3), 606-630.
11. Dhiman, S.; Ansari, N. G., A review on extraction, analytical and rapid detection techniques of Per/Poly fluoro alkyl substances in different matrices. *Microchemical Journal* 2024, *196*, 109667.
12. Sznajder-Katarzyńska, K.; Surma, M.; Wiczkowski, W.; Piskuła, M., Determination of perfluoroalkyl substances (PFASs) in fats and oils by QuEChERS/micro-HPLC-MS/MS. *Food Research International* 2020, *137*, 109583.
13. Chen, Y.; Zhang, X.; Ma, J.; Gong, J.; Huang, X.; Li, P.; Xie, Z.; Li, G.; Liao, Q., All-in-one strategy to construct bifunctional covalent triazine-based frameworks for simultaneous extraction of per-and polyfluoroalkyl substances and

polychlorinated naphthalenes in foods. *Journal of Hazardous Materials* 2024, *465*, 133084.

14. Yun, X.; Kurz, M. J.; Suri, R.; McKenzie, E. R., A modified QuEChERS sample processing method for the determination of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in environmental biological matrices. *MethodsX* 2023, *11*, 102290.
15. Shi, R.; Liu, L.; Liu, X.; Liu, Z.; Liu, J.; Wang, J.; Di, S.; Qi, P.; Wang, X., Integrated QuEChERS combined with LC–MS/MS for high-throughput analysis of per-and polyfluoroalkyl substances in milk. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2024, *416* (1), 203-214.
16. Vela-Soria, F.; García-Villanova, J.; Mustieles, V.; de Haro, T.; Antignac, J.-P.; Fernandez, M., Assessment of perfluoroalkyl substances in placenta by coupling salt assisted liquid-liquid extraction with dispersive liquid-liquid microextraction prior to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* 2021, *221*, 121577.
17. Tang, C.; Liang, W.; Xia, Z.; Ye, J.; Liang, H.; Cai, J.; Tan, J.; Xie, Q., Determination of polyfluoroalkyl substances in cosmetic products using dispersed liquid–liquid extraction coupled with UHPLC-MS/MS. *Analytical Methods* 2023, *15* (48), 6727-6737.
18. Chen, Y.; Yang, Y.; Cui, J.; Zhang, H.; Zhao, Y., Decoding PFAS contamination via Raman spectroscopy: A combined DFT and machine learning investigation. *Journal of Hazardous Materials* 2024, *465*, 133260.
19. Feng, Y.; Dai, J.; Wang, C.; Zhou, H.; Li, J.; Ni, G.; Zhang, M.; Huang, Y., Ag nanoparticle/Au@ Ag nanorod sandwich structures for SERS-based detection of perfluoroalkyl substances. *ACS Applied Nano Materials* 2023, *6* (15), 13974-13983.
20. McDonnell, C.; Albarghouthi, F. M.; Selhorst, R.; Kelley-Loughnane, N.; Franklin, A. D.; Rao, R., Aerosol jet printed surface-enhanced Raman substrates: Application for high-sensitivity detection of perfluoroalkyl substances. *ACS omega* 2022, *8* (1), 1597-1605.
21. Rothstein, J. C.; Cui, J.; Yang, Y.; Chen, X.; Zhao, Y., Ultra-sensitive detection of PFASs using surface enhanced Raman scattering and machine learning: a promising approach for environmental analysis. *Sensors & Diagnostics* 2024, *3* (8), 1272-1284.
22. Kukralova, K.; Miliutina, E.; Guselnikova, O.; Burtsev, V.; Hrbek, T.; Svorcik, V.; Lyutakov, O., Dual-mode electrochemical and SERS detection of PFAS using functional porous substrate. *Chemosphere* 2024, *364*, 143149.
23. Li, C.; Fang, X.; Li, H.; Zhang, X., Direct and rapid sensing of per-and polyfluoroalkyl substances using SERS-active optical fibers. *ACS Applied Optical Materials* 2024, *2* (4), 610-616.
24. Park, H.; Park, J.; Kim, W.; Kim, W.; Park, J., Ultra-sensitive SERS detection of perfluorooctanoic acid based on self-assembled p-phenylenediamine nanoparticle complex. *Journal of Hazardous Materials* 2023, *453*, 131384.
25. Kumar, J.; Jinachandran, A.; Ponnusamy, V. K.; Huang, G. G.; Suresh, A. K.; Noothalapati, H.; Panneerselvam, R., Ag nanoparticle-embedded fish scales as SERS substrates for sensitive detection of forever chemical in real samples. *Applied Surface Science* 2024, *674*, 160961.