

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

農藥生化感測器之研發與應用

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 89 - 2113 - M - 032 - 026 -
執行期間： 89 年 08 月 01 日 至 90 年 07 月 31 日

計畫主持人：林孟山 教授

本成果報告包括以下應繳交之附件：
赴國外出差或研習心得報告一份
赴大陸地區出差或研習心得報告一份
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學化學系

中 華 民 國 八 十 九 年 八 月 一 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89-2113-M-032-026-

執行期限：89年8月01日至90年7月31日

主持人：林孟山 執行機構及單位名稱：淡江大學化學系

一、中文摘要

利用新的修飾電極的策略來發展電化學農藥量測方法，將有效改善偵測的靈敏度、選擇性並且縮短量測時間。而這些利用修飾電極所發展之新的電化學量測技術，亦同時適合發展並運用於環境中的微量分析及臨床分析上。而本計畫中， MnO_2 修飾電極被運用來發展新型態的芳香胺類及二硝基酚類電化學量測技術，配合雙電極碳糊及碳墨電極，被使用來作為被分析物的產生電極，如對-胺基酚及農藥 DNOC。

對於芳香胺類和其衍生物而言， MnO_2 為一強氧化劑，並且可將芳香胺類化合物快速地氧化生成 Quinone 和類似 Quinone 的化合物，除了有利於電化學量測，將量測的策略由氧化偵測轉變為還原偵測，而同時避開電聚合反應所造成的電極毒化現象。因此，低外加電壓與操作重現性的提昇乃是利用 MnO_2 化學修飾電極發展芳香胺類及其衍生物電化學量測技術的優點。

而本計劃中在偵測分析對-胺基酚及二硝基酚類農藥(DNOC)部分，使用流注分析系統的最佳操作條件為 6-8% MnO_2 修飾電極，在 20 μ l 的注射體積下，以 1.0 ml/min 的流速，於磷酸鹽緩衝溶液的環境中，建立此系統之線性偵測曲線可達 0.1 mM ($r=0.999$) 及 20 μ M DNOC 濃度 ($r=0.999$)，並具有快速分析的優點，亦具有相當好的穩定性，實驗結果完全符合快速分析之需求，因此 MnO_2 修飾碳墨電極系統在本系統成功地改善了二硝基酚類農藥分子在電化學分析上的困難，可將此一修飾電極微小化而運用於農藥化學感測器上，將為此一技術的運用性向前邁進一大步。

關鍵詞：農藥、催化劑、對-胺基酚、二氧化錳

Abstract

The new strategies of modified electrodes for the electrochemical pesticides determination have been developed to improve the sensitivity, selectivity and speed. These schemes also are suitable for the developing to the environmental trace analysis. These chemical modified electrodes, as well as pulse cleansing training and adsorptive accumulation process, have been employed. In this plan, the MnO_2 modified electrodes were used to develop a new type of aromatic amines and dinitrophenol based pesticide electrochemical determination. A dual carbon paste and dual carbon ink electrode used as the analyze generator electrodes for paminophenol and DNOC

pesticide. The selective advantage is attributed to the lower applied potential for the reductive determination between the modified electrodes and analyzes.

The MnO_2 was a strong oxidative agent for the aromatic amine and its deviation and produced benzoquinone and quinone-like products, respectively. These changes also give the advantages for electrochemical scheme from oxidative mode to reductive mode and avoid the electropolymerization on the electrode surfaces. The lower applied potential and reproducibility improvement were the characteristics of MnO_2 modified electrode for the aromatic amine and its deviation determination.

Keywords: pesticide, catalyst, p-aminophenol, MnO_2

二、緣由與目的

隨著社會環境不斷地進步，人類對於日常生活品質的要求也愈來愈高，諸如對於農藥殘留的問題、對於環境中各種污染源的檢測等等，都經常左右了現代人的生活。尤其從報章雜誌上看見台灣藥物及農藥濫用的情形相當嚴重，因此針對蔬果中大量農藥殘留的問題，發展快速、準確及方便的分析方法，是目前刻不容緩的工作。

對-胺基酚 (p-aminophenol) 為化學分解反應與生物代謝過程中的重要指標化合物。例如：巴拉松 (parathion) 及甲基巴拉松 (methyl-parathion) 農藥分子在毒性分類學上乃是屬於劇毒性分子化合物，對於生物而言具有強烈的神經性毒性，此一化合物經過一連串的生物分解代謝過程後，便會生成對-胺基酚化合物⁽¹⁻³⁾。另外，社會大眾經常食用的感冒藥-康得-600 膠囊或是止痛劑-普拿疼治痛錠等藥物中，其主要的化學成分為乙醯胺基酚 (acetaminophen)，乙醯胺基酚在人體中會逐漸地進行水解反應或經由水接催化酵素的作用，水解代謝成為胺基酚化合物⁽⁴⁾。

根據文獻報導，大量或長期地食用乙醯胺基酚藥物將會造成肝、腎等器官的負擔⁽⁵⁻¹²⁾，當與酒精混合食用時，則會引發急性肝、腎功能衰竭的危險，因而引發中度昏迷，甚至死亡。乙醯胺基酚之所以會造成肝腎功能異常的原因便是因為此水解反應所生成的胺基酚化合物。

另外，由於對-胺基酚除了具有良好的化學活性及電化學活性之外，亦具有良好的光學活性，因此分析方法學上常以胺基酚來作為光譜學偵測的標的物。許許多多物質皆藉由此一的分析方法來進行分析量測之工作，包括：L-DOPA 神經傳導藥物⁽¹³⁾、酚及

間-苯二酚(resorcinol)⁽¹⁴⁾、農藥 Formetanate 分子⁽¹⁵⁾、農藥分子 ethiofencarb⁽¹⁶⁾以及農藥 propoxur⁽¹⁷⁾等等。

對於胺基酚化合物的量測方法已有許多文獻相繼報告過，包括高效能液體層析法⁽¹⁸⁻¹⁹⁾、毛細電泳法⁽²⁰⁾、螢光光譜分析法⁽²¹⁾、免疫檢測法⁽²²⁾、以及電化學式生化感測器⁽²³⁻²⁴⁾等等。如前所述，乙醯胺基酚藥物水解後便會生成胺基酚化合物，因此在許許多多的文獻報告中，皆是以偵測胺基酚化合物的策略，來定量乙醯胺基酚藥物的含量，包括使用 Cerium (IV) Sulphate 當作氧化劑，量測產物光譜的方式，以及化學放光法⁽²⁵⁾和光譜法⁽²⁶⁾。有時也將胺基酚當作高效能液體層析法中流動相的修飾物，用以分析金屬離子化合物⁽²⁷⁾。另外，亦有利用對-胺基酚化合物作為量測酵素活性的標的物⁽²⁸⁾。

然而另一方面，由於農藥的種類繁多，其中有一系列農藥乃是以硝基苯酚類(nitrophenol)及二硝基苯酚類(dinitrophenol)為基礎所發展的農藥，此類型的農藥在農藥功能分類學上乃是屬於殺菌劑的一種，並且其毒性上皆屬於劇毒性農藥。近來的研究亦發現，此一類的農藥對生物體具有致癌的危險⁽²⁹⁻³²⁾，並且會導致 DNA 產生變異⁽³³⁾，研究報告亦指出，DNOC 農藥分子對生物體罹患血毒症的危險⁽³⁴⁾。此一類型的農藥分子大多會經由代謝產生二胺基酚類化合物，如第二章中所述，此一代謝的產物將會造成肝臟及腎臟的毒性，同時亦具有致癌的作用機制。由化學結構可知，DNOC (di-nitro-*o*-cresol) 農藥便是屬於此一類型，其農藥作用機制乃是藉由抑制呼吸過程中的電子轉移，因而抑制微生物細胞產生 ATP (adenosine 5'-triphosphate) 的過程，使得微生物逐漸死亡，達到防治植物病蟲害之目的。根據美國環境保護署所提供的資料顯示⁽³⁵⁾：短時間暴露於 DNOC 的環境中，將會導致多汗、口渴、倦怠、昏睡、頭痛、噁心、食慾降低、虛脫、昏迷、眼結膜呈現黃綠色等症狀，並且導致肝臟、腎臟甚至神經系統遭受破壞等等，並且皮膚直接接觸此一農藥，可能導致皮膚局部的壞死，以上這些因素都強烈構成儘速發展硝基酚類與二硝基酚類農藥分析技術的動機。

對於硝基苯酚類及二硝基苯酚類農藥的各種不同量測策略已經有所報導，包括利用高效能液體層析法⁽³⁶⁻⁴⁰⁾、氣體層析法⁽⁴¹⁻⁴³⁾、光譜分析法⁽⁴⁴⁾、螢光分析法⁽⁴⁵⁾、比色法⁽⁴⁶⁾以及電化學分析法⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾等等。

在 1988 年 Krause 和 Wang 二人利用電量法來量測先經由還原之後的硝化有機農藥 (organonitro pesticide)，其中包含有二硝基酚類之農藥⁽³⁸⁾進行的原理就是經由電極於前置管柱中提供大量之電量，將 -NO₂ 轉變成 -NH₂ 的還原反應，再經由 Zorbax C₈ 的分離管柱 (25 cm) 將所有的農藥一一加以分離，在於偵測電極上觀察到所有農藥的氧化反應。此類農藥經過還原代謝後的產物之氧化反應會伴隨著電聚合反應的生成，因而造成電極表面的毒化現象，使得電極操作的重現性受到影響。此一文章中也提到，利用電極將硝基還原再進行量測，可以大幅地降低此一系列農藥分子所需外加的電壓，因為胺基酚化合物的電化學活性較硝基酚化合物高。

1994 年 Pedrero 等人利用汞膜修飾電極，以陰極

吸附剝除伏安法來進行二硝基酚類農藥分子 -dinoserb 的電化學量測方法⁽⁴⁷⁾。首先施加 0.0V 的預沈積電壓，將 dinoserb 分子還原沈積於汞膜電極的表面，然後以式差脈衝伏安法來進行 dinoserb 的還原剝除的量測工作，將 dinoserb 的 -NO₂ 轉變成 -NH₂ 的還原反應。但此反應受到氧氣的影響，因此必須於除氧下進行，增加操作上的不方便性。

而 MnO₂ 為有機化學反應中經常使用的強氧化劑，因為錳具有相當多的電子價態，使得 MnO₂ 化合物對於不同的反應物種所具有的氧化能力有所差異。例如：在有機化學脫氫反應中，MnO₂ 便為一種常用的脫氫試劑，尤其對於具有高度共扼雙鍵性質的有機化合物，更可以直接將其氧化成 quinone 化合物⁽⁴⁹⁾。除此之外，MnO₂ 更廣泛地被運用於有機合成反應中，當作氧化試劑來使用，包括硫醇類的氧化、各級胺類化合物的氧化以及各級醇類的氧化反應等等⁽⁵⁰⁾。

另外，MnO₂ 亦是一種經常被運用來發展電池的材料，包括一般所使用的乾電池、鹼性電池，近來更被廣泛地運用於鋰電池的發展。從早期的研究也證實了 MnO₂ 在鹼性條件下具有可充放電的特性，因此在鹼性電池中大多使用 MnO₂ 來當作電極的材料⁽⁵¹⁻⁶²⁾，甚至在固態電解質的鋰離子電池中亦然⁽⁶³⁻⁶⁴⁾。這些特殊的性質，都導因於錳化合物具有多價電子態的特性，並且由於 MnO₂ 為非水溶性的固態分子，方面加工修飾的進行，使得 MnO₂ 成為一個被廣泛利用的材料。

由於胺基酚可視為許許多多反應的重要指標化合物，基於此一觀點，因此本實驗之目的乃是利用 MnO₂ 修飾碳糊電極來發展新型態胺基酚化合物的量測機制。由於電化學方法無法直接量測胺基酚化合物，因為胺基酚化合物的氧化過程會產生電聚合反應，造成電極毒化現象的產生，使得電極的操作再現性降低。因此，本實驗之設計便是以修飾電極降低胺基酚的偵測電壓，並以還原電壓量測胺基酚化合物，成功地發展出電化學式胺基酚化學感測器。

檢測 DNOC 的實驗乃是基於之前所發展之胺基酚量測技術，利用 MnO₂ 修飾碳墨電極 (MnO₂ Modified Carbon Ink Electrode) 來發展農藥 DNOC 分子的量測。使用此一修飾電極量測 DNOC 的優點：外加電壓低，不需除氧氣便可以進行偵測；還原偵測，避免電聚合反應生成及電極毒化現象。本修飾電極所展現的優點將在下面一一討論。

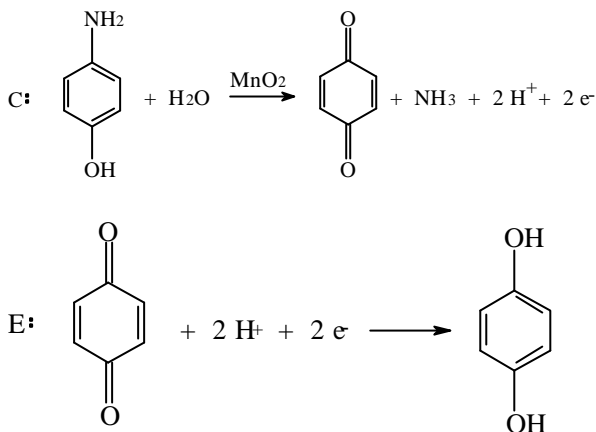
三、結果與討論：

(1)對-胺基酚的量測

由於 *p*-aminophenol 為一具有高度電活性的化合物，它的氧化還原反應更為大家所熟知，然而 *p*-aminophenol 的氧化過程會伴隨著電聚合反應的發生，而於電極的表面形成一高分子膜，而阻礙了電極表面的質點傳遞運動，因此相對於此類芳香胺類化合物的光譜量測方式，對於電化學方法發展而言顯得相當的困難。圖一顯示了，*p*-aminophenol 在還原狀態下，必須先經過氧化的過程，才會於電極的表面上觀

察到 Quinone 還原成 Hydroquinone 的特性峰。並且連續掃描的情況下，氧化訊號會隨著掃描圈數的增加而逐漸地降低。

MnO₂ 在有機化學反應上常扮演著氧化劑的角色，許多有機化合物與 MnO₂ 化合物接觸後，便會生成氧化態的化合物，尤其是胺基酚化合物為具有高度共軛結構的分子，因此 MnO₂ 對其氧化能力大大地增加。圖二則顯示了當 MnO₂ 存在時，對-胺基酚化合物會為其所氧化生成 quinone 化合物，而於電極表面被觀察得到，所進行的反應方程式如下：



因此，當掃描方向由+0.0 V到-0.2 V時，因為與電極表面所接觸的對-胺基酚化合物已經為 MnO₂ 所氧化。因此，可以直接於電極表面觀察到 Quinone 還原成 Hydroquinone 的電子轉移反應。此一實驗結果亦證明，MnO₂ 可以確實地將 *p*-aminophenol 直接氧化生成 Quinone，而不需經由電化學的反應過程。

利用 steady-state 安培法的電化學方法來探討修飾電極的組成。電極表面修飾物的含量大大地影響了系統偵測的靈敏度，因為修飾物含量的多寡，代表著單位面積上 *p*-aminophenol 反應所能參與反應的反應中心。由實驗結果發現：8% MnO₂ 含量具有最大的偵測靈敏度，但是因為 MnO₂ 為電的不良導體，因此 MnO₂ 的含量愈多，造成系統的背景電流增加。另一方面，MnO₂ 具有優異的可充放電性質 (rechargeable)，因此電極表面上的 MnO₂ 含量愈多，則電極表面所聚集的電荷愈大，此電容效應是造成電極背景電流增加的另一個重要的原因。(圖三)

因此，根據以上所述，本實驗決定以 6% MnO₂ 來做為此一系統的最佳化操作條件。在較低的組成探討中，由於所能提供胺基酚化合物反應的活性位置 (active site) 的數量少，因此，反應的靈敏度較差。然而在較高組成的探討當中，由於先前所提之反應的背景電流，嚴重影響系統偵測的靈敏度。6% MnO₂ 的存在所造成的背景電流小，因而選擇此一修飾物之組成來做為後續反應之最佳化條件。但是此一量測方法有個極大的缺點：因為修飾電極一直浸泡在含有對-胺基酚的溶液中，當對-胺基酚濃度較高時，則所量測得到之電流無法維持一穩定狀態，隨著偵測時間愈長，反應電流迅速地下降。原因乃是因為對-胺基酚與 MnO₂ 反應之後即佔據了反應之活性中心，因而隨

著量測時間的延長，所能提供對-胺基酚反應的活性位置迅速地減少。因此，如何保持 MnO₂ 反應活性位置變成為本實驗的重要關鍵。

本實驗在分析系統的選擇上，採用流動注射系統來完成，因為在攪拌溶液下進行偵測時，由於 MnO₂ 的活性位置會逐漸為對胺基酚化合物所毒化而失去其原有之活性，使得下一個分子無法與 MnO₂ 結合繼續反應，也因此在 steady-state 下的反應電流會隨著反應時間的延長而愈來愈小，並且濃度愈高則訊號下降的速率愈快。針對此一情況，本實驗採取流注分析系統來做為分析的工具，因為對-胺基酚與 MnO₂ 作用後生成 benzoquinone，所有的反應物及產物隨著載流液體流動，停留於電極表面的機會便大幅地降低，因而也降低了 MnO₂ 活性位置被毒化的機會，因而大大地提高電極使用的再現性，並且加速了系統反應的速率，縮短反應所需之時間。並且由於採用雙電極系統，上游電極為 MnO₂ 修飾碳糊電極，負責產生實驗量測所需之 benzoquinone，下游電極為單純的碳糊電極，負責偵測上游電極所產生的 benzoquinone。此一實驗設計之目的乃是為要解決因 MnO₂ 修飾電極所造成嚴重的背景電流增加的問題，因此當產生源與偵測器分開之後，背景電流迅速地下降，修飾電極穩定所需時間亦大幅地縮短。

載流液體的流速代表著被分析物的質點傳輸速率，當流速較慢時，則質點傳遞的速率相對地較慢，但擴散效應卻增加，導致流注分析訊號靈敏度及解析度較差，且半峰寬度亦相對地增加；另外，當流速增加時，被分析物的質點傳遞速率加快，訊號半峰寬度縮短，反應時間加快，唯所需消耗的載流液體的體積增加。因此，利用 FIA 系統所發展的偵測方法，必須要求得系統之最佳流速，以將各方面的考量及缺點調整到最佳化的操作情況。但本實驗結果如圖四所顯示，流速並未對於分析之靈敏度造成太大的影響，意即質傳運動在此一修飾電極下並非影響系統分析靈敏度的要因素。此一實驗結果與理論所預期的結果不同，質傳運動在此一修飾電極的系統中並未如預期發揮其功效，原因乃是上游化學修飾電極與對-胺基酚化合物之間的化學反應速率快，在所探討的流速區間內並未觀察有任何的差異，顯示了化學反應速率較質點傳遞速率快，當流速增加，對-胺基酚與 MnO₂ 的作用時間縮短，所生成 benzoquinone 的量則相對地減少。因此，由實驗結果發現，當流速持續增加時，偵測的靈敏度有逐漸變小的趨勢，由此實驗結果亦可判定對-胺基酚經由 MnO₂ 氧化反應的過程為本實驗之速率決定步驟。而從訊號半峰寬度的觀點，流速慢，由於被分析物流經工作電極的時間增長，因此，基於半峰寬度的考量，本系統決定以流速 1.0 ml/min 來作為此一 MnO₂ 修飾系統之最佳化流速的操作條件，因為在此一條件下具有最佳的靈敏度並且具有較短的半峰寬時間 4.8 秒。

對於流注分析系統而言，注射樣品的體積對於系統的靈敏度與解析度都有直接的影響。當注射樣品的體積變大時，系統偵測的靈敏度亦隨之增加，並且當注射樣品體積足夠量時，反應訊號會達到穩定狀態；另一方面，樣品注射的體積增加，則通過電極時間便

會增長，如此一來，系統半峰寬度會隨著樣品體積的增加而大幅度地提昇，並且系統的反應時間亦會隨之而增長。在必須兼顧靈敏度及解析度的情形之下，本系統亦必針對被分析物的樣品體積做一詳細之探討。實驗結果如圖五(A)所顯示，在流速為 1.0 ml/min 的最佳條件下，當樣品體積愈大則偵測之靈敏度亦隨著上升，但當 50 μ l 的注射體積以後系統的靈敏度的增加幅度則大幅度地減緩，幾乎達成穩定狀態，推測此一原因乃是因為電極表面所存在的 MnO_2 的活性中心在逐漸加大的樣品體積中迅速地達到飽和。因此，在決定系統靈敏度的重要因素並不在於注射樣品體積的大小，而決定在於電極表面 MnO_2 修飾物所佔有的反應空間。

另外，從電流訊號半峰寬的時間中則清楚地觀察出：隨著注入樣品體積的增加，訊號半峰寬所花費的時間更長。然而因為作用的時間增加，致使電極表面 MnO_2 的活性中心與對-胺基酚化合物有足夠的作用時間而佔據了具有活性的表面，使得電極操作的再現性降低，且隨著注射樣品體積的增加，連續三次操作的相對偏差分別為 0.3% (20 μ l)、0.8% (50 μ l)、1.1% (100 μ l)、1.8% (200 μ l) 和 1.6% (500 μ l) 如圖五 B 所示。由此可見， MnO_2 與對-胺基酚化合物的分子間作用力很強，使得此一系統適於使用小體積及較低濃度之分析，此一優點使得本系統適合發展於環境中的微量分析。

反應溶液之酸鹼值對於此一 MnO_2 修飾碳糊電極的發展具有決定性的因素，由實驗結果 (圖六) 可以明顯地觀察出 pH 4.0 ~ pH 5.0 之間，具有最佳的操作靈敏度。因為 MnO_2 對於對-胺基酚化合物的氧化反應必須在酸性條件下方能進行，這是因為在酸性條件下， MnO_2 晶格結構中會有大量的氫離子 (H^+) 進入其中，此一微結構的改變使得 MnO_2 具有更高的活性，可以對於有機物產生更高的氧化能力。

除此之外，對-胺基酚化合物及 benzoquinone 的氧化及還原的反應均與氫離子濃度有密切的關係，如反應方程式中所示，在氫離子濃度增加的情形之下，將不利於對-胺基酚化合物氧化反應的進行，因此，雖然氫離子穩定地存在於 MnO_2 的晶格中，但總體反應速率仍然降低。在氫離子較低的情形之下，由於 MnO_2 晶格中的氫離子大量地釋出，使得 MnO_2 對於有機物氧化反應的活性大大地降低，並且改變了 MnO_2 的微結構，因此，不利於利用 MnO_2 來當做氧化劑進行對-胺基酚化合物的氧化反應。另外，在鹼性條件下並不利於 benzoquinone 的還原反應進行，由反應方程式可以明顯地看出 benzoquinone 的還原反應需要較高濃度氫離子的參與，當氫離子濃度降低時，benzoquinone 的還原速率便大大地降低。因此，綜合以上二個觀點，在氫離子濃度過量與不足的環境下，對於以 MnO_2 為基礎所發展的對-胺基酚化合物的偵測系統是不利的。儘管如此，在 pH 4.0 ~ pH 5.0 之間仍然保有相當穩定的偵測靈敏度，基於溶液緩衝能力之考量，本系統後續的實驗探討選擇以 pH 5.0 來做為系統的最佳化操作條件。

電解質的種類有時候亦會影響到化學反應的進行，因為陰陽離子的大小對於 MnO_2 晶格內電荷的平

衡及離子遷移速率對於電化學反應槽的導電度都是影響系統發展的重要因素。由於 pH 5.0 具有最佳的分析靈敏度，而緩衝溶液的緩衝能力範圍在涵蓋 pH 5.0 的溶液有許多，包括 acetate, phosphate, citrate 及 succinate buffer 等等。因此，本實驗中分別針對磷酸鹽 (phosphate buffer)、醋酸鹽 (acetate buffer) 以及檸檬酸鹽 (citrate buffer) 所調配而成之 0.05M (pH 5.0) 的緩衝溶液，藉以探討不同電解質系統對於 MnO_2 修飾碳糊電極來發展對-胺基酚化合物偵測所造成的影響。實驗結果顯示，不同的電解質對於 MnO_2 為基礎的系統所造成的差異並不大，但其中又以醋酸鹽緩衝溶液系統所得之偵測靈敏度為最佳，並且連續 6 次的量測的再現性分別為 2.2%、0.06% 和 2.2%。因此，本實驗選擇以醋酸鹽緩衝溶液來作為本系統之最佳操作溶液，並作為後續研究探討之依據。

離子強度不僅影響了溶液的緩衝溶液也影響了物質反應的活性度，並且離子的存在也影響了電化學反應的導電度。因此，本實驗亦針對不同電解質存在下， MnO_2 修飾碳糊電極對於對-胺基酚化合物的偵測靈敏度的探討。由實驗結果發現 MnO_2 修飾碳糊電極的系統在 0.1 M ~ 0.2 M 電解質濃度時，達到最佳偵測靈敏度 (圖七)。在較低濃度的電解質存在下，偵測的靈敏度明顯地較差，推測可能的原因為電解質濃度較低造成電反應槽中的導電度較差，此點可由背景電流的升高推測得知；另一方面，由於電解質濃度較低，造成 MnO_2 晶格內，因為氫離子的嵌入所累積的電荷不易平衡，影響了晶格的穩定性，也破壞了 MnO_2 對對-胺基酚化合物的氧化能力，而較高濃度的電解質存在時，卻造成了溶液的活性下降，並且電解質濃度的高低，亦會造成電壓的改變。因此，本實驗之最佳操作電解質濃度為 0.1M 磷酸/磷酸鹽緩衝溶液。

在反應溶液探討完畢之後，系統的偵測電壓亦是決定系統偵測靈敏度的另一項重要因素。系統的外加電壓代表偵測系統所提供的能量，供給 benzoquinone 還原成 1,4-hydroquinone 所需的能量，在 0.1 M 醋酸/醋酸鹽緩衝溶液 (pH 5.0) 的載流溶液中，外加一偵測電壓於下游單純碳糊電極上，偵測由上游 6% MnO_2 修飾碳糊電極所產生的 benzoquinone，由實驗結果可明顯地觀察出，在 -50 mV (vs. Ag/AgCl) 外加電壓以下，系統偵測靈敏度增加的幅度逐漸地變小，-200 mV 雖擁有最佳之偵測靈敏度，但在此操作電壓下，系統的背景電流亦相對地增加，並且所需平衡的時間較長。(圖八) 原因乃是因為在此一電壓下， O_2 可為電極所還原，因而造成較大的背景電流，同時由於碳糊電極內亦含有大量的氧氣，以致於背景電流無形中造成了偵測上的干擾。隨著外加電壓逐漸地往零電位的方向增加，電極所提供的能量越來越小，自然無法將 benzoquinone 完全還原，過高的外加電壓甚至可以直接將對-胺基酚化合物進行氧化反應，唯操作之再現出因著電聚合反應的進行而降低，在連續 3 次的操作下，其相對標準偏差為 4.5% (+300 mV 外加電壓)。根據此一實驗結果，將系統偵測電壓，最佳化條定為 -50 mV，以做為後續系統特性實驗的最佳化偵測電壓。

在本系統的最佳操作條件下：6% MnO_2 修飾碳

糊電極，在 20 μl 的注射體積下，以 1.0 ml/min 的流速，在外加偵測電壓 -50 mV 及 0.1M 磷酸磷酸鹽緩衝溶液 (pH 5.0) 的環境中，建立此一系統之校正曲線，如圖九所示。由實驗結果求出，此一 6% MnO_2 修飾碳糊電極對於對-胺基酚化合物的偵測線性濃度範圍為 0.1 mM ($r=0.999$)，單位面積下的偵測靈敏度為 2.75 $\mu\text{A}/\text{mM}$ 對-胺基酚化合物。在此一系統的最佳化操作條件下，注射 10^{-7}M 的對-胺基酚溶液，求得系統之偵測極限度為 66.7nM($S/N=3$)。

此外，在其他的分析特性上，本系統具有快速分析的優點，因為本系統所求得的平均反應時間 (response time, $t_{95\%}$) 為 10.4 秒，在連續三次所求得的相對標準偏差為 1.4%，而在操作的再現性方面，連續 24 次的量測過程中所求出之相對標準偏差為 1.6%，這顯示了 MnO_2 修飾電極在小體積的量測當中，不易為對-胺基酚化合物所毒化而失去活性，並且具有良好的操作再現性，雖然長間的操作之後，訊號會逐漸地下落的趨勢，這也顯示了 MnO_2 在量測的過程中不斷地流失，說明了碳糊固定法並非一個良好的固定機制，隨著操作時間的延長，固定元不斷地流失，使得偵測靈敏度逐漸下降。此一缺點可以利用改變固定的方式而得以改善，例如利用含碳的環氧樹脂或利用碳墨來作為修飾電極的材料，便可將 MnO_2 隨著操作時間增長而逐漸流失的問題加以改善。

另外在干擾物的探討中，由於芳香胺類 (aromatic amine) 及酚類化合物 (phenolic compound) 的種類繁多，且大部份都具有高度的電活性，在未經修飾的電極上，幾乎所有的芳香胺類及酚類化合物都會對電化學分析系統造成干擾。另一方面，除了芳香胺類化合物之外，本實驗也探討了脂肪胺類化合物 (aliphatic amine)，以證明 MnO_2 化合物對於具有高度共軛結構的芳香胺類確實具有較高的反應活性。在所列舉的干擾物實驗中，包括苯胺 (aniline)、鄰-二苯胺 (*o*-phenylenediamine)、acetaminophen、nitrophenol、catechol、phenol、creatinine、putrescine、cadaverine 等化合物。實驗結果顯示，除了 *o*-phenylenediamine 和 catechol 分別具有 15% 和 28% 的干擾之外，其餘的化合物都不會對本偵測系統造成干擾。分析 *o*-phenylenediamine 和 catechol 的化學性質與對-胺基酚非常類似，同樣具有高電活性、氧化還原電位相當、氧化之後的產物均為 benzoquinone，化學結構類似。因此，本修飾碳糊電極對於高共軛結構之化合物具有極高的氧化能力。對於 aniline 及 phenol 而言，則需要在酸性更高的條件下，方能將其分別氧化形成 benzoquinone。以電化學的觀點而言，aniline 及 phenol 所需的氧化電壓亦較 *o*-phenylenediamine 和 catechol 來的高，因此需要較高的能量方能將其氧化，此一觀點亦與實驗所得之結果相同。根據此一結論，本系統應當可以藉由溶液酸鹼質的調整，而發展出具有選擇性及專一性的芳香胺類或酚類化合物的電化學感測器。

(2) 二硝基酚類農藥 DNOC 的量測

根據之前的實驗原理： MnO_2 可以將對-胺基酚化合物氧化成 benzoquinone，使得電極可以藉由測得

quinone 化合物的還原反應，而避免掉因為對-胺基酚化合物直接氧化反應所伴隨的電聚合反應而造成的電極毒化問題。DNOC 農藥屬於二硝基酚類化合物 (dinitrophenol) 的官能基團，此類化合物具有相當強的毒性，在毒性分類學上皆屬劇性農藥。在本研究中，將利用流注雙電極分析系統，配合以 MnO_2 化學修飾電極來發展農藥 DNOC 的電化學量測技術。

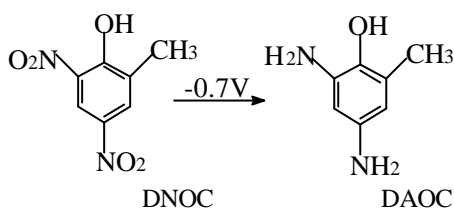
當直接施以電壓偵測二硝基酚類農藥分子，電極所需要的外加電壓均偏高，由連續二圈的循環伏安法掃描的探討當中看出 (圖九)，其氧化還原電壓分別為 +1.15 V 和 -0.69 V，在此高電壓下偵測此一類型之農藥，將會分別導致易氧化物及氧氣的干擾，因此，並不適合發展電化學量測方法，並且在第二圈的掃描中可以明顯地看出，在接近 0.0 V 有一對新的氧化還原峰位的生成。在 0.05M pH 5.0 的緩衝溶液中，以掃描速率 50 mV/sec 掃描 1 mM DNOC 農藥分子水溶液，從實驗結果可以明顯地觀察出，於電極先施以 -1.0 V 還原電壓將 DNOC 農藥分子的官能基轉換，便可於 +120 mV 和 +38 mV 分別觀察到新的氧化還原訊號之生成 (圖十, C)。而電壓由 -0.2V 到 +1.2V 的直接掃描並未發現有

此一新的氧化還原電子轉移訊號的生成 (圖十 B)。原因是因為外加還原電壓超過順利地將 DNOC 分子上之 $-\text{NO}_2$ 官能基團被電極還原轉變成 $-\text{NH}_2$ 官能基團，此分子即成為具有高度電活性之胺基酚類的有機化合物，明顯地異於圖 3-2 DNOC 農藥分子的電化學行為。由此一電化學氧化還原過程可以推斷，有效地將二硝基酚類化合物之官能基團由 $-\text{NO}_2$ 轉換成 $-\text{NH}_2$ ，則此一農藥分子的偵測電壓將可由原來的 -0.7V 及 +1.0V 分別降低至 +0.0V 和 +0.2V。因此，對於二硝基酚類化合物的電化學偵測方法而言，將 $-\text{NO}_2$ 轉換成 $-\text{NH}_2$ 的還原過程成為本系統成功的關鍵因素之一。

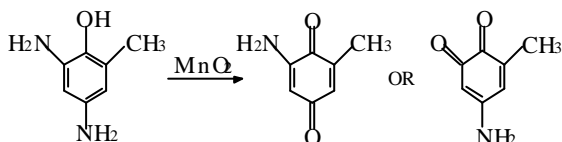
本實驗選擇以流注分析雙電極系統，於上游電極直接提供一還原電壓，在酸性條件下將 $-\text{NO}_2$ 官能基團轉變成 $-\text{NH}_2$ 官能基團，然後下游電極便可於 +0.2V 下偵測到還原後農藥分子的氧化訊號。二硝基酚類的農藥分子經過還原反應之後便形成二胺基酚類化合物 (diaminophenol)，將其氧化所需外加的能量便大大地降低。然而利用雙電位還原氧化量測的方式，雖可大大地降低二硝基酚類化合物的偵測電壓，但電化學氧化反應的過程中會伴隨著電聚合反應，而電極表面逐漸地毒化，使得以氧化反應為量測基礎之電化學方法不具有偵測的再現性。因此，雖然降低了量測的電壓，仍舊不適合發展成實際的量測用途。

由之前研究瞭解，以 MnO_2 修飾電極為基礎的量測技術，可以將具有高度共軛結構的有機分子氧化形成類似 benzoquinone 類的化合物，尤其對於二胺基苯及胺基酚類的化合物而言的氧化能力更佳。經過還原反應之後二硝基酚類的農藥分子便形成二胺基酚類化合物，因此適用於以 MnO_2 來增加其反應性的系統，而經過 MnO_2 作用之後的二胺基酚類化合物，便會形成 *o*-或 *p*-benzoquinone 類的化合物，因此經過一連串地電化學與化學的反應，電化學系統便可於外加還原電位下測得二硝基酚類農藥分子的還原訊號。

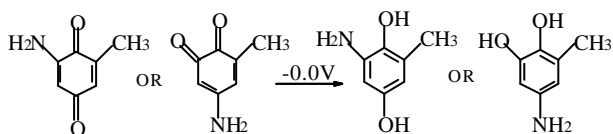
農藥 DNOC- 4,6-二硝基-鄰-甲基酚 (4,6-dinitro-*o*-cresol, DNOC) 因為含有二硝基官能基團，使得原先+0.6V 便可氧化的酚類化合物，此時需增加其外加電壓至+1.0V 方可測得其氧化電流，然而經過一還原電壓處理之後，-NO₂ 拉電子基團便轉變成-NH₂ 推電子基團，並且由於-CH₃ 推電子基團的存在，使得經過還原處理後之 DNOC 上的-OH 官能基團為富含電子的情況之下，降低了氧化反應所需的能量，使得其更具有分析上的優點。並且由於之前實驗結果得知，MnO₂ 具有氧化對-胺基酚類化合物形成 benzoquinone 的能力。經由還原電壓處理之後的 DNOC 農藥分子即形成了 4,6-diamino-*o*-cresol (DAOC)，其反應方程式如下：



此一新的化合物，因具有鄰-胺基酚及對-胺基酚的雙重官能基，因此 MnO₂ 便有機會將其分別氧化形成 4-胺基-2-甲基-6-苯醌 (4-amino-2-methyl-6-benzoquinone) 及 2-胺基-6-甲基-4-苯醌 (2-amino-6-methyl-4-benzoquinone)，其反應方程式如下：



生成 benzoquinone 型態之後的 DNOC 農藥分子，便可於還原電位下為電極所測得其還原電流。更重要地，經過還原電壓所測得之類 benzoquinone 化合物，不會伴隨著電聚合反應而毒化電極表面，這使得電極偵測的再現性大大地提高。其所進行的電化學反應如下：



MnO₂ 修飾電極改變了 DNOC 農藥分子原本的電化學反應機制，有效地改善了直接還原或氧化量測所需外加高還原電壓和電極毒化問題，而具有提高操作再現性的優點。

從流注分析系統的實驗上亦可證明，經過 MnO₂ 化學修飾電極在預處理電壓的施加下，可以得到 DNOC 的還原訊號，而在未修飾 MnO₂ 的上游電極，雖施加還原轉換電壓，下游電極所測得之還原訊號較小，此一訊號來源系來自於載流液體中的氧氣，而在未施加預處理電壓的情形之下，無論上游有無 MnO₂

化學修飾電極，均無法於下游電極測得 DNOC 的反應訊號，實驗結果如圖十一所示，此一結果再次證明對於胺基酚類化合物而言，MnO₂ 具有強烈的氧化能力及較快的反應速率。

本偵測系統係使用雙電極流注系統來發展以 MnO₂ 修飾電極為基礎的 DNOC 農藥分子的化學感測器，計畫中將上游電極清楚地定義為產生源電極 (generator electrode)，係由 MnO₂ 修飾探墨電極所構成；下游電極為單純的裸露未經修飾之玻璃碳電極，則定義為系統偵測電極 (detector electrode)。兩支電極並且同時施加不同的工作電壓，分別負責將 DNOC 轉換成 DAOC 以及 benzoquinone 轉換成 hydroquinone 的工作。

然而從先前的實驗發現：MnO₂ 在修飾電極上的組成與含量會影響系統偵測的靈敏度及穩定度，並且因為 MnO₂ 為非導體性質，因此，混在碳墨材料中會造成電極表面電阻的增加，因而導致背景電流的增加而降低偵測的靈敏度。因此，詳細討論 MnO₂ 在電極表面的組成對於農藥 DNOC 的偵測是絕對必要的過程。實驗結果如圖十二所示，在 0.125 mM 巴拉松存在下，4% MnO₂ 的組成對於農藥 DNOC 的偵測具有最佳的偵測靈敏度，當 MnO₂ 的含量少於 4% 時，則由於作用的氧化劑活性中心的減少，不足以將由上游電極預處理電位所產生的 DAOC 完全轉換，以致於反應的靈敏度較差；然而在高含量之 MnO₂ 存在下，電極表面的導電度較差，造成背景電流的大幅提昇，因而影響 DNOC 農藥分子偵測靈敏度，因此，本實驗選用 4% MnO₂ 修飾碳墨電極來做為接續實的最佳化條件。

另外，碳墨電極亦大幅地改善了先前所提到碳糊電極操作生命期較短的問題。由於碳糊電極乃是藉由礦物油 (minial oil) 來做為活性碳粉末與 MnO₂ 的固定物質，在長時間操作下，礦物油便會為沖提液不斷沖刷而逐漸地自電極表面流失，因而使得表面積不斷地變化，且同時 MnO₂ 不斷地因固定元的流失而一同流失於沖提液中。然而碳墨電極乃是藉由碳墨中的高分子化合物來做為碳分子及 MnO₂ 的固定物質，當碳墨中的有機溶劑揮發之後，由高分子化合物所構成的固定間質 (immobilized matrix) 並不會因為沖提液的沖刷而自電極表面流失，同時 MnO₂ 分子亦可以穩定地停留於高分薄膜所在的間質中。因此，MnO₂ 碳墨修飾電極在以流注系統為基礎的農藥 DNOC 的分析上改善了其穩定性。

在預處理電位上，本實驗的電極系統係使用雙電極流注分析系統，來分析一連串電化學及化學反應後產物的電化學訊號，並由所測得之訊號來指示出 DNOC 的濃度。以上所言，上游電極的預處理電壓直接關係到 DNOC 農藥分子的轉換效率，因此對於上游電極的預處理電壓，必須作一仔細的探討。由實驗的結果圖十三顯示，在預處理電壓為-0.5V，偵測電壓為-0.2V 的情況下，系統對 DNOC 的量測擁有最佳的偵測靈敏度。實驗結果亦發現，當預處理電壓小於-0.6V 以上，則系統偵測靈敏度並沒有太大的差異，可能的原因是因為電極對 DNOC 的轉換效率已達到飽和的狀態，因為上游電極 MnO₂ 的含量固定，因此

所能轉換之 DAOC 的濃度是固定的，即使外加電壓高過 DNOC 轉換所需之電壓，將叫多量的 DNOC 轉換成 DAOC，受限於 MnO_2 的反應活性中心，因此未見靈敏度隨著預處理電壓有明顯地改變。而當預處理電壓高於 -0.4V 以上時，系統對 DNOC 的偵測靈敏度則迅速地下降，原因乃是因為預處理電壓不足以將 DNOC 分子中的 $-\text{NO}_2$ 官能基團有效地轉換形成 $-\text{NH}_2$ 官能基團，以致於 MnO_2 所轉換的 DNOC 農藥分子濃度大大地降低所致，而 -0.5V 的預處理電壓卻異常地擁有較佳的偵測靈敏度，推測可能的原因乃是因為過低的預處理電壓，使得 MnO_2 的結構與組成發生改變，相對使得其對於芳香胺類化合物的氧化能力大幅地下降，此一觀點可由實驗結果推測得知：1) 隨著預處理電壓不斷地降低，系統偵測靈敏度有逐漸下降之趨勢。2) 施加 -0.5V 預處理電壓，使得 MnO_2 的結構具有最佳的氧化能力，並且可以將預處理電壓所轉換的還原態 DNOC 作最有效率的氧化反應，因此，於 -0.5V 的預處理電壓下可以獲得最佳的偵測靈敏度。

在偵測電位的選擇上，下游電極為單純的玻璃碳電極，負責偵測上游電極一連串反應後的產物。由於施加的偵測電壓代表著反應物氧化還原所需的能量，電極反應的完全與否便決定了系統測的靈敏度。因此，亦必須針對下游電極偵測電壓做一完整詳細地探討。由實驗結果可以明顯地觀察出：氧化方面的反應訊號遠大於還原方向之反應訊號，氧化訊號的來源乃由於經過上游電極處理之後的 DNOC 分子化合物，轉換成具有高電活性的化合物 DAOC，因此電極表面所觀察得到的氧化訊號乃源自於 DAOC 的氧化過程，此一反應亦同時會伴隨著電聚合反應的生成，於電極表面形成一高分子膜，而阻礙了電化學反應的質子傳遞運動，由實驗結果亦可觀察出，隨著偵測電壓的提高，當電極進行氧化反應時，電極的操作再現性亦相對地降低，由此可見，電極的毒化現象顯著地加劇。

還原訊號的偵測靈敏度雖遠不及直接電極氧化所得之靈敏度，但其電極的操作再現性卻非氧化偵測所可比擬，並且雖然利用 MnO_2 修飾碳墨電極來進行偵測，使得偵測靈敏度下降，但還原偵測所施加的低電壓，卻可避免偵測時外界環境所造成的干擾，大自然所存在的許多易氧化的干擾物質，在還原偵測電位之下並不會造成影響。

另外，實驗中也觀察到一有趣現象，在外加電壓為 0.0 V 時，由於此一偵測電壓可以同時觀察到 DAOC 化合物的氧化及類似 quinone 化合物的還原。因此，在此一電位下可同時量測到氧化及還原之訊號。此一現象亦同時說明了： MnO_2 轉換 DAOC 的化學反應過程為本系統偵測之速率決定步驟。因為上游電極所還原轉換之 DNOC 農藥分子並未完全與電極表面之 MnO_2 反應，因此下游電極可以同時測得還原後的 DAOC 分子及氧化後的類似 quinone 分子的還原反應。經由以上討論，本實驗最後決定以 -0.1V 來作為本系統的最佳操作電位。原因乃是因為低於 -0.1V 偵測電壓的電極偵測靈敏度並未有太大的變化，並且維持了相當的電極操作再現性，同時此一偵

測電位亦可避免環境中干擾物的干擾，為一理想偵測電位的選擇，因此本實驗決定以 -0.1V 來做為後續實驗的最佳偵測電位，如圖十四所示。

由於碳墨的黏稠度會影響製備修飾電極的厚度，並且由於碳墨太厚，將使得 MnO_2 沈澱於碳墨電極的下方，亦同時降低了偵測的靈敏度。另外由於碳墨修飾電極的厚度大，造成薄層流注電極 (thin-layer flow cell) 中載流液體無法順暢地流通，造成嚴重地擾流現象，此一現象將造成流注系統的分析訊號有嚴重拖尾的現象，影響到流注分析系統分析的品質。因此必須利用有機溶劑有效地分散碳墨分子，使其可以於電極表面均勻分散形成一薄層，並同時具有固定 MnO_2 分子的效果。由此可見，有機溶劑對碳墨的稀釋比率，是決定本系統偵測靈敏度的關鍵因素之一。首先，本實驗擇以乙酸乙酯來做為碳墨稀釋用的溶劑，因為乙酸乙酯為揮發性高的有機溶劑，因此利用乙酸乙酯來製備電極具有方便快捷的優點。實驗結果顯示，乙酸乙酯所稀釋製備的電極背景電流過大，影響偵測之靈敏度，並且不同電極間操作再現性差。仔細分析其原因發現：由於乙酸乙酯揮發的速率太快，導致所製備的碳墨電極表面的平整度不佳，因而造成電極的背景電流大幅度增加，並且由於表面積的不易控制，亦造成了電極操作的再現性不佳；另一方面，碳墨製備的過程中，由於乙酸乙酯的揮發速率過快，碳墨的組成便不斷地在改變，亦是造成電極製備再現性不佳的另一個重要因素。

有鑑於此，在碳墨製備的過程中將稀釋用之溶劑由乙酯乙酯改變成環己酮 (cyclohexanone)，由於環己酮的沸點較高，揮發性較低，因此較可確保在化學修飾碳墨製備的過程中組成的不變動性。另一方面，因為碳墨電極的製備上，因著環己酮的揮發速率較慢，使得所製備的碳墨電極的表面較為緻密平整，因此大幅地降低了背景電流的產生，同時使得電極製備的再現性大幅地提高。在電極製備所花費的時間上，由於所製備的電極為薄層電極，所需使用碳墨的量不多，因此，加速了電極乾燥的速率，縮短了電極製備所需之時間，製備電極所需的時間，大約 3-4 分鐘便可完成，亦屬方便快捷的電極製備法。在本實驗中探討了不同比例的稀釋碳墨溶液，分別為 1/1、1/4、1/7、1/9、1/11、1/14 及 1/17 的稀釋比例 (碳墨/環己酮 = w_1/w_2)。由實驗結果可以清楚地得知 (圖十五)，當稀釋比例為 1/9 時，具有最佳的偵測靈敏度，當稀釋比例高於 1/9 時，由於碳墨的含量逐漸地減少。因此，碳墨表面修飾所能承載的 MnO_2 的含量亦相對地減少，同時，由於碳墨的減少亦使得固定之高分子化合物減少，無法有效地將 MnO_2 固定於電極表面，因此系統的偵測靈敏度降低，同時 MnO_2 的快速流失，造成偵測再現性的降低，這些都是造成電極製備評估上不利的因素。

當稀釋比例低於 1/9 時，隨著稀釋比例降低，則碳墨電極製備所得之厚度相對地增加，除了造成了流體電解反應槽內的擾流現象逐漸增加，訊號拖尾嚴重的影響之外，由於碳墨電極的厚度增加，使得 MnO_2 分子大多沈澱於碳墨電極的下方，造成偵測靈敏度下降。並且由於碳墨的黏稠度大幅地提昇，亦造成電極製備的不易。綜合以上所述，本實驗便以稀釋比例為

1/9 做為本系統之最佳操作條件來製備 MnO_2 化學修飾碳墨電極，以進行後續農藥 DNOC 分子的最佳化條件的探討。

由於本系統係利用雙電極流注分析電化學系統來發展農藥 DNOC 分子的量測及訊號解析度技術，因此，在此一分析技術下，流速 (flow rate) 及樣品注射體積 (sample loop) 皆為影響分析靈敏度的重要關鍵。流速所代表的物理意義乃是因為物質的質點傳輸運動的效應，在以電化學為基礎的發展條件下，物質的質點運動直接影響到系統偵測的靈敏度，因此針對此一系統之載體流速必須做一詳細的探討。一般說來，質傳的速率愈快，則所得的訊號愈大，所以較低的流速所得的訊號小，且由於流動所需的時間較長，造成樣品在流動過程中的擴散效應增加，所測得訊號的半峰寬度亦隨之增長，因而降低系統分析的解析度。相反地，由於流速快，質傳速率增加，此時系統所測得之訊號會漸地增加，逕而達到穩定的狀態，達成質傳運動速率與電極動力學速率一致的情形，因而求出系統的最佳化流速。

然而從實驗結果圖十六顯示，卻得到與上述理論結果相反的結果：流速慢時，系統的偵測靈敏度卻遠大於高流速狀態下的偵測靈敏度。詳細探究其原因可以清楚地發現：當流速較為緩慢時，上游電極接觸 DNOC 的時間增長，因此在施加預處理電壓的情況之下，可以完全地將 DNOC 轉換形成 DAOC；流速加快時，由於電極的轉換速率遠大於物質的質點傳輸運動，因此上游電極所施加的預處理電壓亦可將流經電極表面的 DNOC 農藥分子完全充分地作用，但對於 MnO_2 modified 碳墨電極卻不盡然，因為 MnO_2 分子氧化 DAOC 乃是屬於化學反應，化學反應的時間長，自然所得的產物濃度便會提高，由此可知，流速快慢影響到樣品流經上游電極的時間，流速慢，流經電極的時間長，反之，則所需的時間較短。

根據以上的推論，流速慢時，還原電壓所轉換而來的 DAOC 農藥分子可以有足夠的時間充分地與 MnO_2 反應。因此，下游電極所測得的類似 benzoquinone 分子的濃度為最大，自然所得的訊號亦相對地提高，當載流液體的流速低於 0.2 毫升/分鐘時，所得之偵測靈敏度增加的幅度逐漸趨於平緩，可見低流速下， MnO_2 對 DAOC 的反應趨於飽和。而隨著載流液體流速的增加 DAOC 與 MnO_2 的反應時間也愈來愈短，因此所得的偵測訊號亦逐漸遞減。由此一實驗結果更可以確定本實驗設計的反應速率決定步驟為 MnO_2 與 DAOC 之間的化學反應程序。

如上所述，流速快慢影響到樣品經過電極的時間，因而造成了訊號半峰寬度的不同，依據流注系統訊號解析度的定義，半峰寬度決定了系統分析的訊號解析度。同時，在流注系統中，半峰寬亦代表著單位時間內系統所能注射樣品的速率。換言之，半峰寬度愈短則單位時間內所能分析的樣品數目則增加，反之，則樣品數量將減少。因此，在講求分析效率的今日社會，系統的半峰寬度將是一個分析上的重要參數。由實驗結果得知：系統的半峰寬度仍與理論相同，流速愈慢，因著樣品流經電極的時間增加，則半峰寬度較大，隨著流速的逐漸增加，訊號的半峰寬度則逐漸遞減。根據實驗結果，將流速與半峰寬度及單

位時間內所能注射的樣品數目如表一所顯示。

經由以上討論，在考量系統分析靈敏度、單位時間內所能分析的樣品數目及訊號解析度的三重因素之下，決定以 0.6 ml/min 來做為本系統的最佳流速，以接續後續實驗之探討。在流速為 0.6 ml/min 的情形之下，所求得的分析靈敏度為 13.16 nA，半峰寬度為 7.2 秒，單位時間內所能注射樣的次數為 8.33 次。

表 3-1：不同載流液體流速與訊號半峰寬度及單位時間內（每分鐘）所能注射的樣品數目。

流速, ml/min	半峰寬度, sec	單位時間樣品分析數量
0.2	18.0	3.33
0.3	13.2	4.54
0.4	10.8	5.56
0.5	9.0	6.67
0.6	7.2	8.33
0.7	6.0	10.0
0.8	4.8	12.5
0.9	3.8	15.79
1.0	3.5	17.1
1.2	3.0	20.0

除了系統的流速之外，流注分析系統所使用的樣品體積同樣具有影響系統偵測靈敏度及訊號解析度的雙重效應。由實驗結果圖十七可以清楚地得知，樣品體積愈小，則所測得的訊號愈小，隨著樣品注射體積的增加，系統所測得的訊號亦相對地提升。同時，偵測訊號的半峰寬度亦與注射樣品的體積成正比關係。因為在固定體積的電化學反應槽中，樣品體積愈小，通過電極的時間快。因此在樣品少，作用時間短的情況之下， MnO_2 修飾碳墨電極所可轉換的 DNOC 濃度相對地減少，下游電極所能觀察到之類似 benzoquinone 的化合物濃度低，反應之訊號自然也下降；反觀，隨著注射樣品體積的逐漸增加，訊號的靈敏度及半峰寬亦相對地增加，到了 100 μL 的樣品注射體積，系統的偵測靈敏度達到了最高點。換句話說，樣品的體積與 MnO_2 修飾電極的反應條件達到反應的最佳狀態， MnO_2 修飾電極可以充分地反應由預處理電壓所轉換的 DNOC 農藥分子，當注射樣品體積持續增加時，由於作用時間增長且反應的活性中心為大量的 DAOC 分子所佔據，並且造成活性中心的毒化問題，因此不但訊號的半峰寬度增加，但偵測的靈敏度卻降低，同時造成電極偵測再現性的降低。因此可見，本系統並不於大體積樣品的注射，上游電極亦不能長時間地浸泡在樣品中，否則電極的重覆使用性及偵測靈敏度便會大大地降低，並且大體積的樣品注射造成流注分析系統訊號的半峰寬度大幅度地增加，並且嚴重的拖尾現象亦使得大體積樣品注射不適合實際分析之所需。

根據以上討論，本實驗最後決定以 100 μL 樣品注射體積來做為本實驗之最佳化操作條件，因為此一樣品注射體積不但具有較佳之偵測靈敏度，並且具有相當好的操作再現性及穩定性，後續的實驗皆以此一樣品注射體積來做為探討之標準以及依據。

在所有的 DNOC 農藥分子的量測機制中，三個階段的反應條件皆與溶液的酸鹼值環境有相當直接的關係，不論是 DNOC 轉換成 DAOC 的反應、 MnO_2 對於 DAOC 的氧化反應，以及類似 benzoquinone 化合物的還原反應，在在都顯示了氫離子濃度在其中扮演著非常重要的角色。由實驗結果圖十八可以清楚地觀察出：pH 5 擁有最佳的偵測靈敏度，在此一弱酸條件下， $-NO_2$ 官能基團與 benzoquinone 化合物的還原反應仍可順利地進行，更重要地，弱酸條件亦使得 MnO_2 與 DAOC 化合物間的作用力達到最佳的反應狀態。

詳細探討溶液酸鹼值對於 DNOC 農藥分子的影響，在酸性條件下，對於 $-NO_2$ 官能基團的還原反應以及類似 benzoquinone 化合物的還原反應，皆具有正向影響，由反應方程式可以得知，氫離子的存在使得還原反應進行所需的能量降低。氫離子濃度太高的情形之下，對於 MnO_2 的影響已於之前討論，酸性太高條件不利於 MnO_2 與 DAOC 氧化反應之進行，因著 MnO_2 與 DAOC 彼此之間的作用力降低，使得下游電極所能測得類似 benzoquinone 的化合物的濃度降低，因而造成在酸性條件下的反應靈敏度大幅地滑落；而在鹼性條件下，因為 DNOC 的還原反應與類似 benzoquinone 化合物的還原反應的進行皆為負向效應，造成所施加的電壓不足以使得此二還原反應得以完全進行；另一方面，鹼性條件亦不利於 MnO_2 與 DAOC 之間氧化反應之進行。因此在鹼性條件下所量測得到的訊號更小。此外，鹼性條件下，DAOC 亦可自行氧化形成類似 benzoquinone 化合物，唯反應速率太慢，不足以應付快速分析之所需，但這也是 pH 8 的還原訊號較 pH 7 條件下所測得之訊號為大的原因。

為了更進一步瞭解溶液酸鹼值與量測 DNOC 之間的關係，本實驗同時針對循環伏安法所求得之氧化還原峰位對 pH 值做圖（圖十九）發現， $-NO_2$ 官能基因的還原反應為二個電子二個質子的電化學反應，而根據 Nernst 方程式所求得之關係式中，求得其斜率為 60.5 mV/pH，而類似 benzoquinone 化合物的氧化還原反應亦同時顯示相同的實驗結果，由 Nernst Equation 中分別求出氧化反應及還原反應的斜率分別為 61.3 mV/pH 和 58.5 mV/pH。從以上結果可以清楚明白地觀察出：本系統的分析過程與反應溶液的酸鹼值之間密不可分的關係。綜合以上所述，本實驗最佳操作之溶液酸鹼值為 pH 5，在此操作條件下， MnO_2 修飾碳墨電極對於農藥 DNOC 分子的量測具有最佳的偵測靈敏度。

在 MnO_2 所構成的微小晶格中，電解質的種類亦扮演著重要的角色，因為所有的電化學或化學反應的過程裡，溶液中的陰陽離子必須快速地進出晶格中，以平衡氧化還原反應發生過程中電荷的得失，因此電解質的種類亦成為重要的參數之一。本實驗中分別探討了四種緩衝能力包含 pH 5 的四種電解質緩衝溶液，依序分別為醋酸鹽緩衝液 (acetate buffer)、檸檬酸鹽緩衝液 (citrate buffer)、琥珀酸鹽緩衝液 (succinate buffer) 和磷酸鹽緩衝液 (phosphate buffer)。由實驗結果顯示，不同的電解質環境並未造

成本分析系統太大的改變，系統所測得的電敏度並未太大的差異。詳細探究其原因，推論可能的因素乃是因為本系統使用雙電極的分析系統，上游電極為被分析物種的產生源，下游電極則當作是偵測器來使用。因為訊號的取得乃是源自於下游電極，且在流動的系統中來完成訊號量測工作，因此在平衡晶格電荷不影響偵測的情況以及電解質的補充速率恒定的情形之下，對於未經修飾的裸露電極而言，電解質的種類並不會對偵測結果造成太大的影響，然而基於最佳化條件的考量，本實驗決定以磷酸/磷酸鹽緩衝溶液來做為本系統之最佳操作電解質溶液，因在相同的操作條件下，其所得到的偵測靈敏度最佳。

電解質濃度亦是另一必須要考慮的重要參數。在電化學的系統中溶液的導電度以及溶液的緩衝能力均需倚靠電解質濃度來維持。在電解質平衡晶格電荷不影響偵測結果的情況之下，電解質濃度所影響的層面只有緩衝溶液的緩衝能力。所以實驗結果顯示電解質濃度高時具有較大的偵測訊號，但增加的幅度緩慢；另一方面，本系統的最佳操作電解質溶液為磷酸鹽緩衝溶液，此一電解質在 pH 5.0 的緩衝能力較差，因此對於酸鹼值靈敏的偵測系統而言，提供電解質濃度是唯一的方法。綜合以上所述，本實驗採用 0.2 M 磷酸鹽緩衝溶液 (pH 5.0) 為本系統最佳化的操作條件，藉由高濃度之電解質來確保 DNOC 量測過程中溶液的酸鹼值，使得系統具有最佳的偵測靈敏度。

綜合以上所有的探討，本系統之最佳操作條件下：上游電極使用 4% MnO_2 修飾碳墨電極，並且利用環己酮有機溶劑以 1:9 的比例進行稀釋之過程，並且施加 -0.5V 的預處理電壓，還原轉換農藥 DNOC 分子形成 DAOC。下游玻璃碳電極則施加 -0.1V 的外加電壓，用以偵測上游電極電化學及化學反應後之類似 benzoquinone 化合物的還原反應。系統方面則使用 100 μ L 的樣品注射體積，在流速為 0.6 ml/min 的情形之下，使用 0.2 M 磷酸鹽緩衝溶液 (pH 5.0) 的條件來當作系統的載流液體，根據以上所述之最佳化操作條件來進行偵測系統分析特性的探討。系統的分析特性包括了：偵測線性範圍、系統偵測極限濃度之探討、偵測再現性之評估、系統反應時間之考量，以及在干擾物存在情況下於原偵測系統所造成的影響等等。

在上述最佳操作條件下，連續注射不同濃度之 DNOC 農藥分子，以建立此一以 MnO_2 修飾碳墨電極為基礎之系統對於農藥 DNOC 分子量測的校正曲線（圖二十）。實驗結果可清楚地看出，線性濃度範圍達到 20 μ M DNOC 濃度 ($r=0.999$)。並且以此修飾雙電極系統所進行的偵測極限濃度的探討中，在訊號雜訊比為 3:1 的要求下，注射 100 μ L，0.5 μ M 的 DNOC 分子，所求得的系統偵測極限濃度為 3.97×10^{-8} M。此一實驗結果完全符合美國環境保護署對於此一農藥殘留計量上的要求，根據美國環境保護署所公佈的資料顯示，此一農藥的半致死量 (LD_{50}) 為 6-13 mg/L，而每日可允許食用的最大劑量為 0.2 mg/kg/day，換算濃度大約為 1.0 μ M。另外，此一農藥具有高度的致癌性，動物實驗結果顯示⁽³⁴⁰⁾，長時間的累積便會造成實驗動物產生癌症病變。因此，對於此一類二硝基

酚類系列農藥分子的偵測上， MnO_2 修飾碳墨電極的雙電極系統是一可符合實際量測之所需的技術。

在干擾物的評估方面，本實驗也針對環境中普遍存在的介面活性劑(SDS)、樟腦(camphor)及腐植酸(humic acid)來作干擾評估之工作，介面活性劑雖不具有電活性，但因其分子量大，對於電極表面容易生遮蔽效應，造成質點傳輸運動的阻礙，而影響電化學偵測之進行。而 Camphor 亦是大自然中存在較為大量的物質，雖亦不具電活性，有時亦會與被分析物競爭電極表面的活性位置，因而在此一併討論其存在對於 MnO_2 修飾碳墨雙電極系統所造成的影響。Humic acid 則是來自於大自然中腐化的植物組織，是一個具有電活性的多酚類高分子聚合物 (polyphenolic compound)，因此它代表著易氧化物與電極表面蔽的雙重干擾。實驗結果顯示，在 10 ppm SDS 的存在下，對於 20 μM DNOC 的量測訊號下降了 10%，訊號分析的再現性為 0.49%，20 ppm SDS 的存在下，則下降了 15%，訊號分析的再現性則為 0.2%；在 10 ppm camphor 的存在下，對於 20 μM DNOC 的量測訊號下降了 2.8%，訊號分析的再現性為 0.82%，20 ppm camphor 的存在下，則下降了 4.9%，訊號分析的再現性則為 0.4%；在 10 ppm 腐植酸的存在下由於其吸附性質太強，偵測系統嚴重地毒化現象，造成連續三次的量測訊號下降率達 5.4%。由此可見，電極表面的遮蔽誤植為此一系統發展的阻力。對於其他與 DNOC 結構相類似的農藥分子，如 Dinoterb 農藥分子，在與 DNOC 農藥分子相同的操作條件下，分析靈敏度達到 DNOC 分子的 80%。因此，此一類二硝基酚類農藥分子皆適用於本系統的量測機制，對於彼此之間所造成的干擾，則可以利用分離技術加以分離而達到各別偵測之目的。

四、計畫成果自評

本實驗成功地利用 MnO_2 碳糊修飾電極發展出電化學式胺基酚化合物之學感測器，並且克服了電極表面的毒化現象。本系統之設計亦符合化學感測器發展之要求，具有快速的分析時間，反應時間為 10.4 秒。另外，由於胺基酚化合物為許多農藥（如：巴拉松、二硝基酚類化合物）及藥物（乙醯胺基酚）代謝之後的產物，因此此一基礎之研究將有助於發展出各式各樣的農藥化學及生化感測器，因此此一研究是相當值得重視的。

在第二部分亦成功地運用先前所發展之 MnO_2 直接催化氧化對胺基酚化合物的功用，發展出農藥二硝基酚類化合物以及二硝基苯胺類化合物等劇毒性農藥的新型態量測機制。本農藥分析系統不但具有高靈敏度，低的偵測極限，快速的分析時間，以及穩定的操作再現性，並且可以選擇利用還原偵測而不會受到被分析物氧化反應所造成的電聚合效應，造成電極的毒化現象的影響，提高電極操作的再現性。而對於 SDS 與 humic acid 存在下所造成的干擾，則可於電極表面另行修飾一具有分子篩效應的高分子薄膜，加以阻隔表面遮蔽試劑所造成的影響，便可有效地改善電極的遮蔽現象，唯會因此薄膜的增加而降低偵測

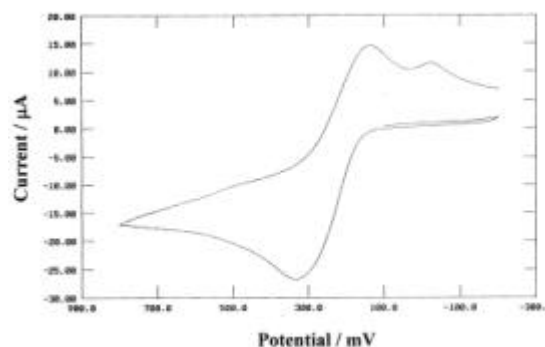
之靈敏度。本系統成功地改善了二硝基酚類農藥分子在電化學分析上的困難，將來或可將此一修飾電極微化而運用於農藥化學感測器上，將可為此一技術的運用性向前邁進一大步。

五、參考文獻

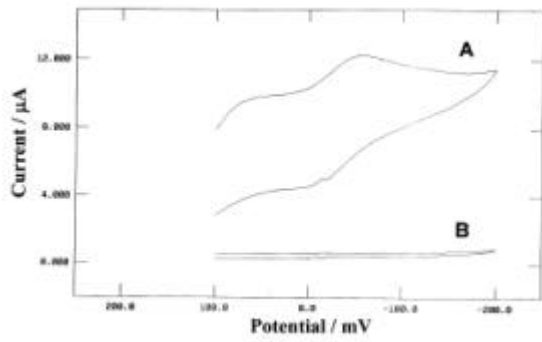
- 1.B. Schultz, J. Chromatogr., 299, 484 (1984).
- 2.R. D. Jones and M. A. Hood, Can. J. Microbiol., 26, 1296 (1980).
- 3.R. Shimp and F. K. Pfaender, Appl. Environ. Microbiol., 49, 402 (1985).
- 4.S. M. Sultan, I. Z. Alzamil, A. M. A. Alrahman, S. A. Altamrah, and Y. Asha, Analyst, 111, 919 (1986).
- 5.J. A. Holme, J. K. Hongslo, C. Biorge, and S. D. Nelson, Biochemical Pharmacology, 42, 1137 (1991).
- 6.G. O. Rankin, K. W. Beers, D. W. Nicoll, D. K. Anestis, S. K. Hong, J. L. Hubbard, J. G. Ball, M. A. Valentovic, and P. I. Brown, Toxicology, 108, 109 (1996).
- 7.S. K. Hong, M. A. Valentovic, D. K. Anestis, J. G. Ball, P. I. Brown, and G. O. Rankin, Toxicology, 110, 47 (1996).
- 8.M. L. Anthony, C. R. Beddell, J. C. Lindon, and J. K. Nicholson, Arch. Toxicol., 67, 696 (1993).
- 9.A. Dasgupta and G. Kinnaman, Clin. Chem., 39, 2349 (1993).
- 10.L. M. Fowler, J. R. Foster, and E. A. Lock, Arch. Toxicol., 67, 613 (1993).
- 11.J. A. Hinson, L. R. Pohl, T. J. Monks, and J. R. Gillette, Life Sci., 29, 107 (1981).
- 12.C. Klos, M. Koob, C. Kramer, and W. Dekant, Toxic. And Appl. Pharmacol., 115, 98 (1992).
- 13.B. A. Hasan, K. D. Khalaf, and M. D. Guardia, Talanta, 42, 627 (1995).
- 14.K. D. Khalaf, B. A. Hasan, A. M. Rubio, and M. D. Guardia, Talanta, 41, 547 (1994).
- 15.K. D. Khalaf, J. Sancenon, and M. D. Guardia, Talanta, 40, 1173 (1993).
- 16.K. D. Khalaf, J. Sancenon, and M. D. Guardia, Fresenius J. Anal. Chem., 347, 52 (1993).
- 17.K. D. Khalaf, J. Sancenon, and M. D. Guardia, Anal. Chim. Acta, 266, 119 (1992).
- 18.B. Schulta, J. Chromatogr., 299, 484 (1984).
- 19.D. M. Radzik and P. T. Kissinger, Anal. Biochem., 140, 74 (1984).
- 20.S. S. Zhang, H. X. Liu, and Z. B. Yuan, J. Chromatogr. B, 705, 165 (1998).
- 21.K. W. Street, Jr. and G. H. Schenk, J. Pharm. Sci., 68, 1306 (1979).
- 22.K. Kronkvist, U. Lovgren, L. E. Edholm, and G. Johansson, J. Pharm. Biomed. Anal., 11, 459 (1993).
- 23.O. Niwa, Y. Xu, H. B. Halsall, and W. R. Heineman, Anal. Chem., 65, 1559 (1993).
- 24.E. P. Gil, H. T. Tang, H. B. Halsall, and W. R. Heineman, Clin. Chem., 36, 662 (1990).
- 25.I. I. Koukli, A. C. Calokerinos, and T. P. Hadjiioannou, Analyst, 114, 711 (1989).
- 26.F. A. Mohamed, M. A. AbdAllah, S. M. Shammam,

- Talanta, 44, 61 (1997).
27. N. H. Cnubben, B. Blaauboer, F. Spener, and G. Schmitz, *Anal. Biochem.*, 220, 165 (1994).
 28. R. M. Smith, S. J. Bale, S. G. Westcott, and M. M. Smith, *Analyst*, 114, 771 (1989).
 29. I. Meier, S. E. Shephard, and W. K. Lutz, *Mutation Res.*, 238, 193 (1990).
 30. I. Quinto, E. de Marinis, M. Mallardo, A. Arcucci, R. Della Morte, and N. Staiano, *Mutation Res.*, 224, 405 (1989).
 31. M. Nehez, A. selypes, E. Mazzag, and G. Berencsi, *Ecotoxic. Environ. Safety*, 8, 75 (1984).
 32. J. Muller and R. Haberzettl, *Arch. Toxic. Suppl.*, 4, 59 (1980).
 33. S. Grilli, G. Ancora, P. Rani, A. M. Valenti, M. Mazzulo, and A. Colacci, *J. Toxic. Environ. Health*, 34, 485 (1991).
 34. D. Parent-Massin and D. Thouvenot, *J. Pharm. Toxic. Methods*, 30, 203 (1993).
 35. <http://www.epa.com/>
 36. N. C. Buckman, J. O. Hill, R. J. Magee, and M. J. McCormick, *J. Chromatogr.*, 284, 441 (1984).
 37. H. Roseboom, C. J. Berkhoff, J. I. J. Wammes, and R. C. C. Wegman, *J. Chromatogr.*, 281, 331 (1981).
 38. R. T. Krause and Y. Wang, *J. Chromatogr.*, 459, 151 (1988).
 39. D. E. Ott, *Journal AOAC*, 62, 93 (1979).
 40. J. A. Coburn and A. S. Chau, *Journal AOAC*, 59, 862 (1976).
 41. J. Hrivnak, Z. Stota, and J. Dolezal, *J. Chromatogr.*, 20, 143 (1965).
 42. F. Guan, K. Watanabe, A. Ishii, H. Seno, T. Kumazawa, H. Hattori, and O. Suzuki, *J. Chromatogr.*, 714, 205 (1998).
 43. F. Ngan and T. Ikesaki, *J. Chromatogr.*, 537, 385 (1991).
 44. K. W. Weissmahr, S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, R. Hany, and R. Nuesch, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 240 (1997).
 45. H. O. Friestad, D. E. Ott, and F. A. Gunther, *Anal. Chem.*, 41, 1750 (1969).
 46. A. Mikolajek, *Mikrochim. Acta*, 6, 1229 (1969).
 47. M. Pedrero, B. Casado, F. J. M. de Villena, and J. M. Pingarron, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 546 (1994).
 48. <http://www.epa.com/>
 49. L. J. Chinn, *Selection of Oxidations in Synthesis-Oxidation at the Carbon Atom*, Marcel Dekker Inc., New York, 1971, pp. 72.
 50. M. Hudlicky, *Oxidants in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
 51. L. Binder, K. Kordesch, and P. Urdl, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 13 (1996).
 52. A. H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4190 (1995).
 53. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2149 (1995).
 54. K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Peri, K. Tomantschger, and R. Chemeil, *Electrochim. Acta*, 26, 1495 (1981).
 55. Y. F. Yao, N. Gupta, and H. S. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, 223, 107 (1987).
 56. H. S. Wroblowa and N. Gupta, *J. Electroanal. Chem.*, 238, 93 (1987).
 57. D. Y. Qu, B. E. Conway, L. Bai, Y. H. Zhou, and W. A. Adams, *J. Appl. Electrochem.*, 23, 693 (1993).
 58. C. C. Castledin and B. E. Conway, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 707 (1995).
 59. Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, M. Tani, and Y. Nakacho, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L135 (1994).
 60. M. M. Doeff, T. J. Richardson, and L. Kepley, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2507 (1996).
 61. H. Ouboumour, C. Cachet, M. Bode, and L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1061 (1995).
 62. K. H. Hwang, S. H. Lee, and S. K. Joo, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3296 (1994).
 63. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, 38, 1221 (1993).
 64. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 3071 (1993).
 65. Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 100 (1996).

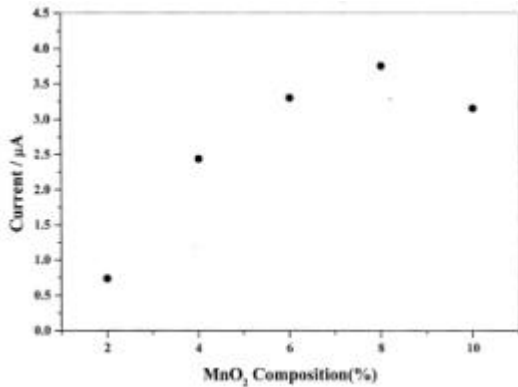
六、圖表



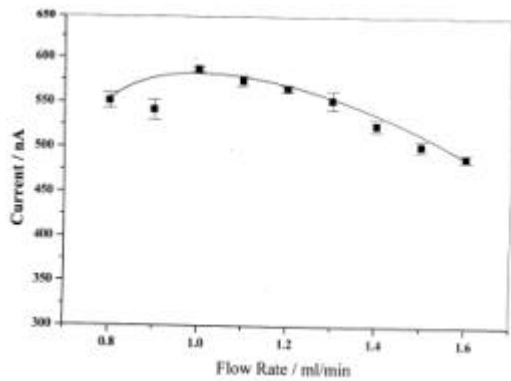
(圖一) 1mM 對胺基酚溶於緩衝液中，以循環伏安掃描所得結果。操作條件：100mV -200mV 800mV -200mV。



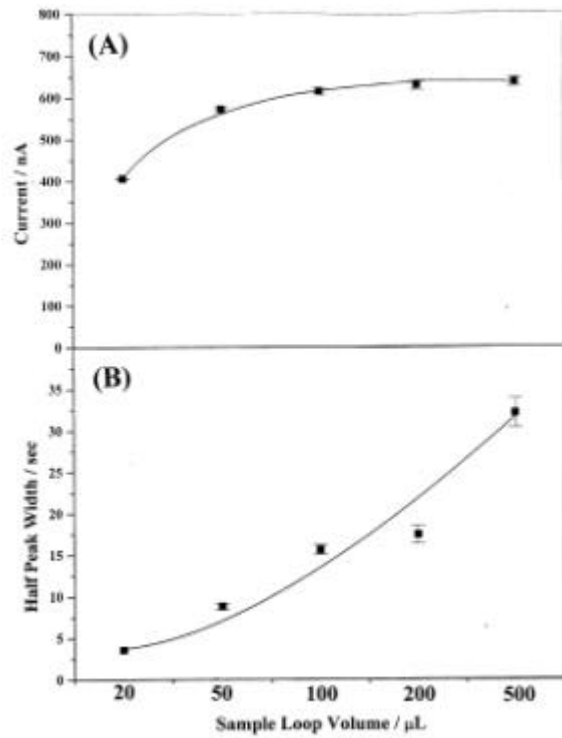
(圖二) 1mM 對胺基酚在 6% MnO₂ 修飾電極(A)及碳糊電極(B)所得之循環伏安圖。



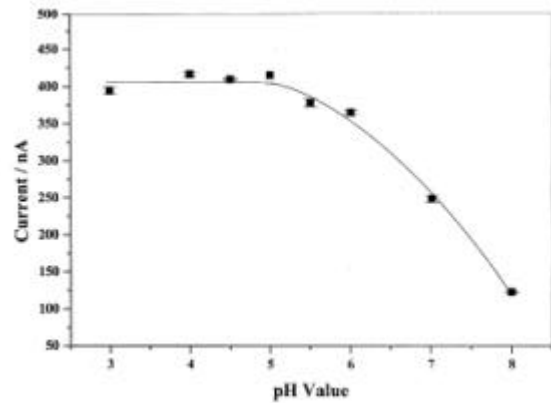
(圖三) MnO₂ 修飾電極的組成探討。



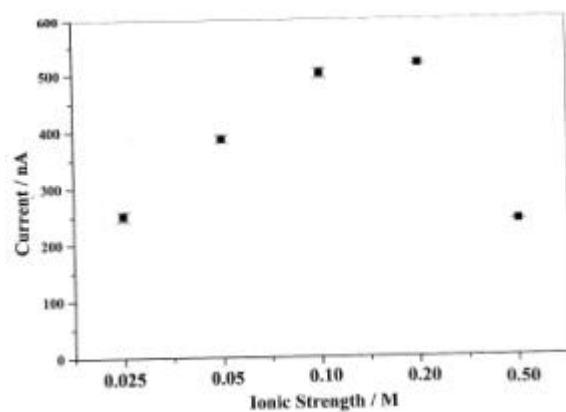
(圖四) 載流液體流速探討。



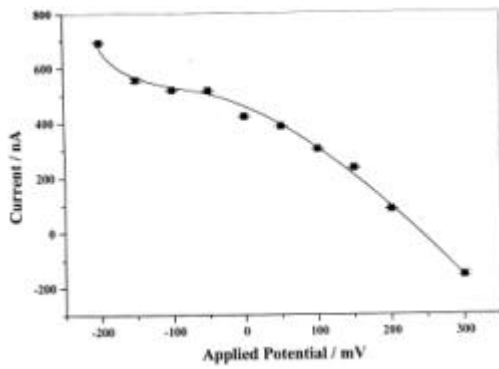
(圖五) 樣品注射體積探討，比較訊號靈敏度(A)與訊號辨峰寬度(B)之結果。



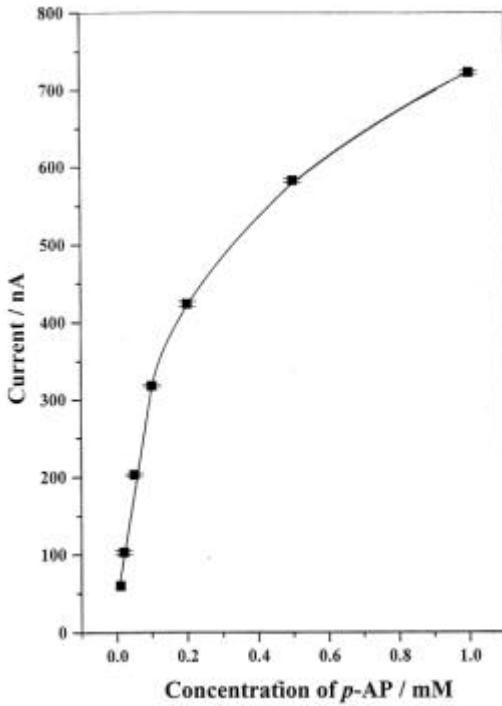
(圖六) 溶液酸鹼值對偵測靈敏度的探討。



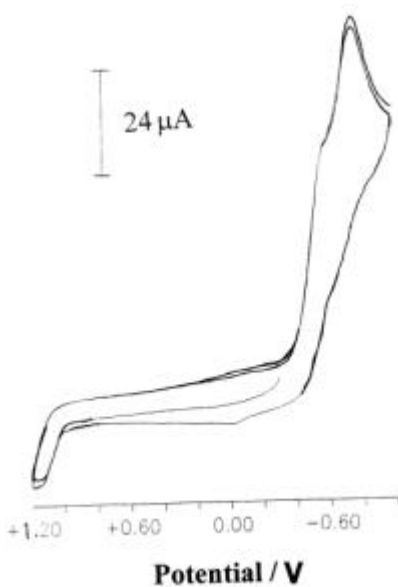
(圖七) 電解質濃度的探討。



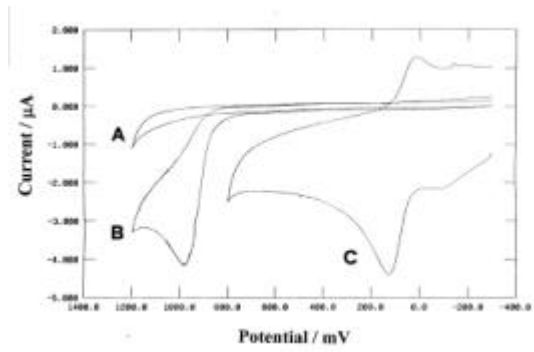
(圖八)偵測電壓的探討。



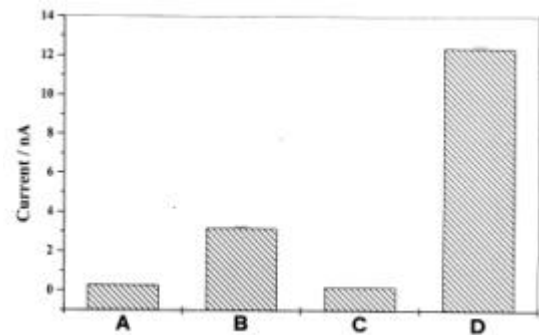
(圖九)檢測對-胺基酚化合物的校正曲線。



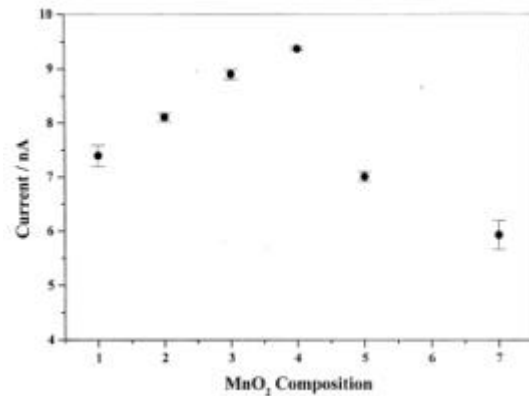
(圖十)1mM DNOC 化合物溶解於緩衝溶液中，以循環伏安法掃描所得圖譜。



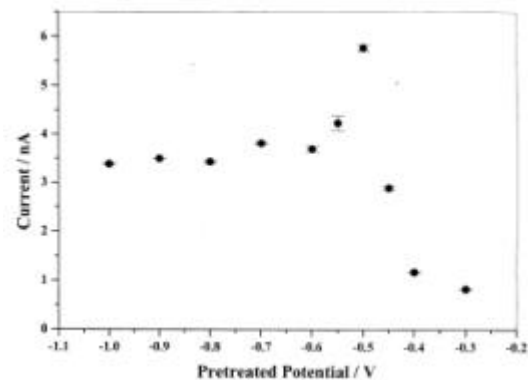
(圖十一)1mM DNOC 化合物溶於緩衝液中，以循環伏安法所得圖譜，Blank(A)，1mM DNOC(B)，經由-1V 處理 1 分後之 DNOC。



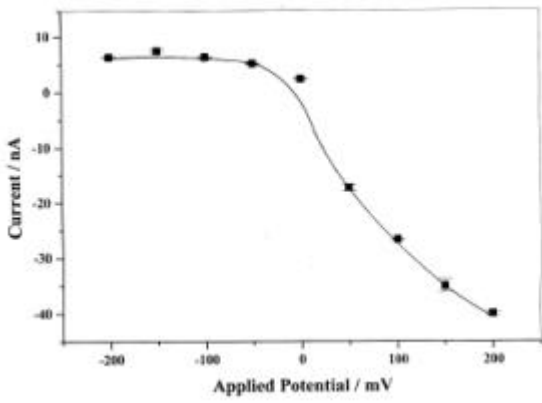
(圖十二)電位處理及催化劑作用比較圖。Blank，未電位處理(A)，Blank，電位處理(B)，MnO₂ 修飾電極，未電位處理(C)，MnO₂ 修飾電極，電位處理(D)。



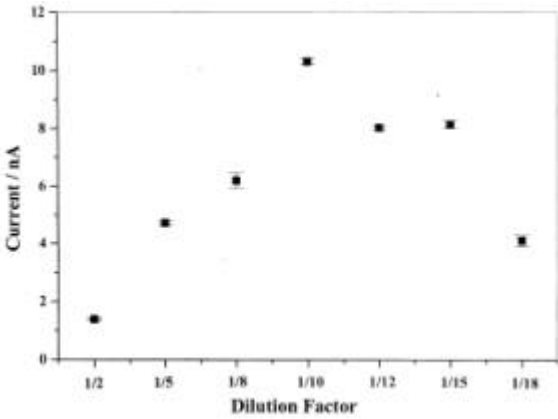
(圖十三) MnO₂ 催化劑修飾比例探討。



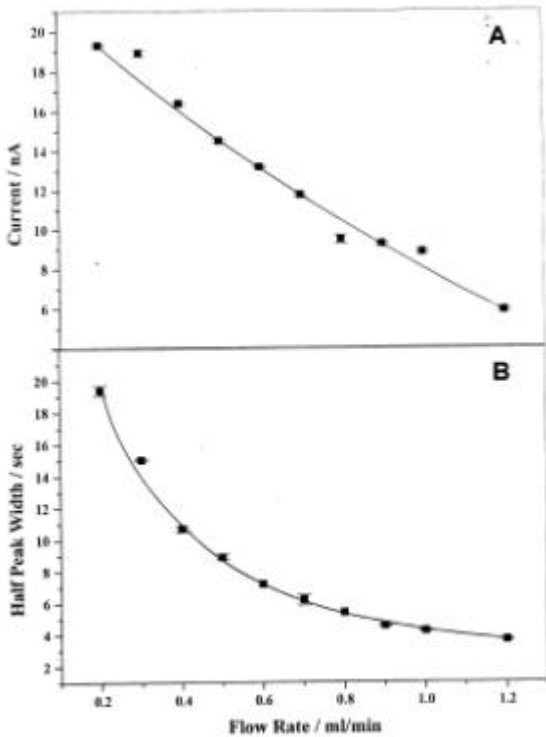
(圖十四)預處理電位探討。



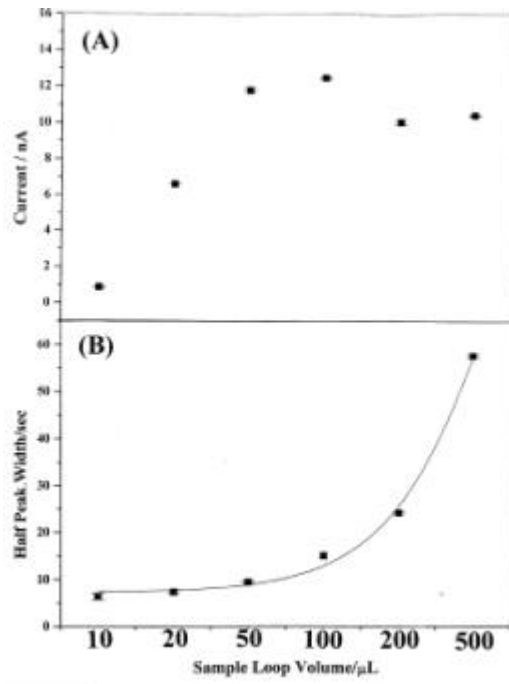
(圖十五)偵測電位探討。



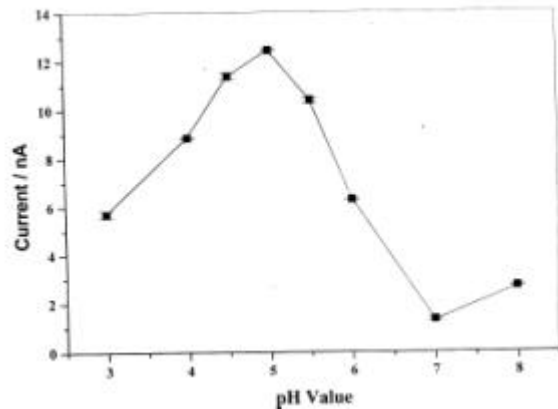
(圖十六)碳墨電極之溶劑稀釋比例探討。



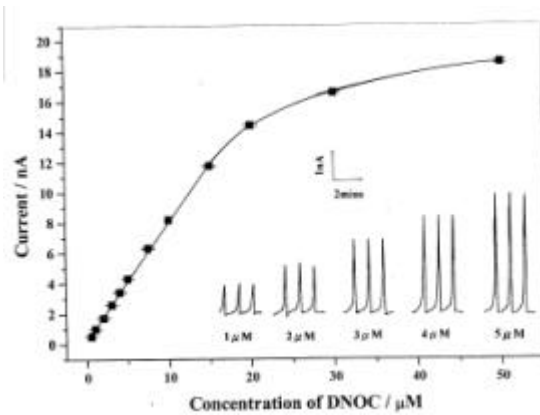
(圖十七)載流液體流速探討。比較訊號靈敏度(A)與訊號辨波峰寬度。



(圖十八)樣品注射體積探討。比較訊號靈敏度(A)與訊號辨峰寬(B)。



(圖十九)溶液酸鹼值對訊號靈敏度探討。



(圖二十)本分析系統對於農藥 DNOC 的校正曲線。