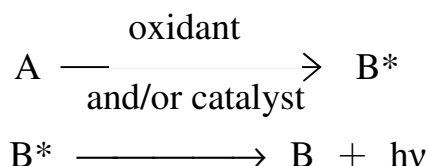


壹、緒論

1.1 化學發光與電激發化學發光

化學發光^[1-4] (chemiluminescence, CL) 為一種藉由化學反應所產生的光放射現象。藉由化學試劑的混合可控制化學發光反應的起始，反應式可表示為：



起始物 A 與加入的氧化劑或催化劑混合後，產生化學反應並生成激發態的不穩定中間產物 B*，當 B* 由激發態回到基態 B 時，藉輻射的方式將多餘的能量放出而釋能。CL 所釋出輻射能量的大小與 B 的激發態和基態間能量差有關，一般約為 20—200 kcal/mol。波長範圍則在 140 nm—1.4 μm，包括 UV-visible 及 near-IR 區域^[4-7]。

電激發化學發光 (electrochemiluminescence 或 electrogenerated chemiluminescence, ECL) 是在電極表面產生的化學發光現象。不同於化學發光，電激發化學發光是藉調節電極電位來操控反應。

化學發光與電激發化學發光皆具有高靈敏度、低偵測極限與實驗裝置簡便之特性。相較於化學發光，電激發化學發光更具有以下幾項優點^[8]：

1. ECL 試劑是在電極表面生成的，可藉由調節電位來控制 CL 反應的起始、反應速率及過程。選擇適當的電位來起始 CL 反應，可提供額外的選擇性。
2. 發光強度可利用控制電位來調整，且發光區域集中在電極表面，光偵測器容易定位，提高靈敏度。
3. 傳統 CL 反應中不穩定的 CL 試劑或中間產物可在電極表面 in-situ 生成。另外，能在電極表面電化學再生的分析物，可循環生成並不斷發光，使 ECL 偵測靈敏度增強。

4. 藉由監測分析物的電化學活性，可獲得額外的分析資訊，特別是進行循環伏安法亦可同時記錄光的輸出。
5. 部分不具 CL 活性的分析物，亦可藉由電化學修飾而參與 CL 反應，使 CL 偵測適用於更多分析物。

電激發化學發光的反應與機制可分為以下幾種類型^[8]：

1. 以電化學的方式起始 CL 反應^[9,10]，如電化學氧化 luminol。
2. 以電化學的方式修飾參與 CL 反應中的分析物。
3. 在一個或多個電極間，電化學產生的有機自由基進行高能電子轉移反應，如 polyaromatic hydrocarbons (PAHs) 間的自由基離子重組。
4. 無機離子間的高能電子轉移反應，例如某些過渡金屬錯合物。
5. 陰極發光 (cathodic luminescence)，塗覆氧化物的金屬電極將高能電子轉移至電極表面以還原溶液中的 O_2 、 H_2O_2 或 $S_2O_8^{2-}$ ，產生發光現象。

許多傳統的化學發光都可以改由電化學的方式來起始，其中以 luminol 的研究最普遍，其反應機制如圖 1.1^[8]。Luminol 的 ECL 機制與傳統 CL 機制並無太大差異，luminol 陰離子先經電極氧化，再與 H_2O_2 反應成激發態的 3-aminophthalate，接著再產生 ECL。此種電激發化學發光機制應用相當廣泛，例如 luminol 及其相關衍生物、可產生 H_2O_2 的生物酵素反應及具催化性質的過渡金屬離子，均可利用 luminol 的 ECL 反應進行偵測。

1.2 $Ru(bpy)_3^{2+}$ ECL 系統的原理與應用

Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ($Ru(bpy)_3^{2+}$) 在室溫下具有高化學穩定性、氧化還原性與水溶性，所產生的激發態 $Ru(bpy)_3^{2+*}$ 發光量子產率高且半生期長，因此成為研究電激發化學發光最常用的試劑，其 ECL

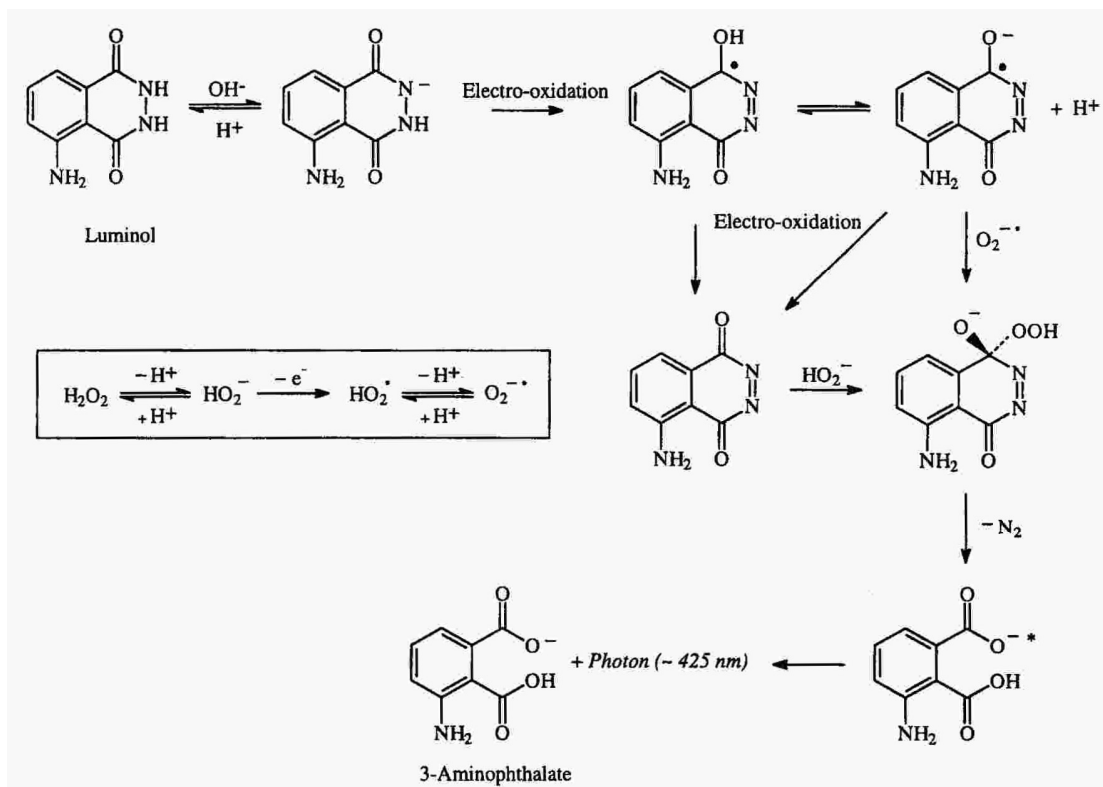
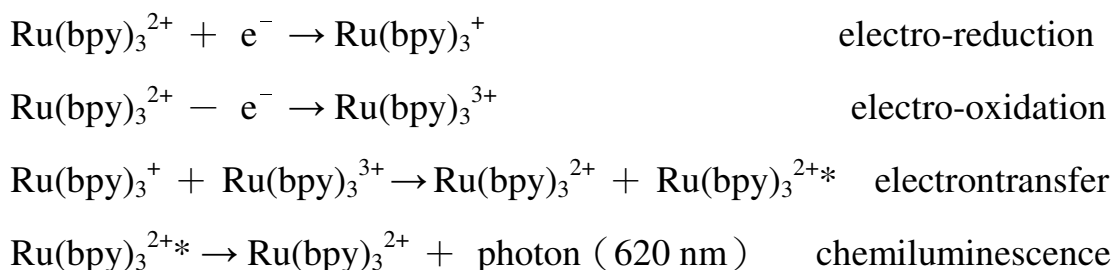


圖 1.1 Luminol 電激發化學發光機制^[8]

反應機制如下^[8]：

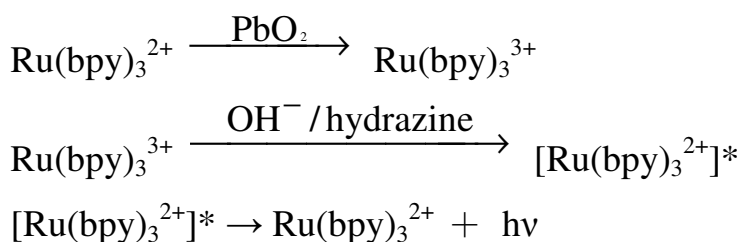
【Scheme 1】



藉控制電極電位分別將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 氧化為 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 與還原為 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ ， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 再與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 反應生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 激發態，當激發態 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 回到基態即放出 620 nm 的 ECL，其反應機制可表示如圖 1.2 [11]。

Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride hexahydrate 在 1936 年最先由 Burstall^[12] 合成出，並觀察到其在濃硝酸或熱濃硫酸中的顏色變化。1942 年 Steigman 等人^[13] 為了解釋變色現象，推導出 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 與氧化試劑作用形成氧化態 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的反應過程。1959 年，Paris 與 Brandt^[14] 率先觀測到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的發光特性，在 77 K 下記錄 10^{-4} M $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液的吸收與放射光譜。隨後 Veening 與 Brandt^[15] 利用此特性，在同時存在其他金屬的溶液中測定 Ru 元素。1966 年，Hercules 與 Lytle^[16] 開啟以化學反應引發 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 發光的先例，當 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被 PbO_2 氧化成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ，隨後與 OH^- 或聯胺反應，可觀察到 Ru 螯合物產生之亮橘色化學發光，其反應如下：

【Scheme 2】



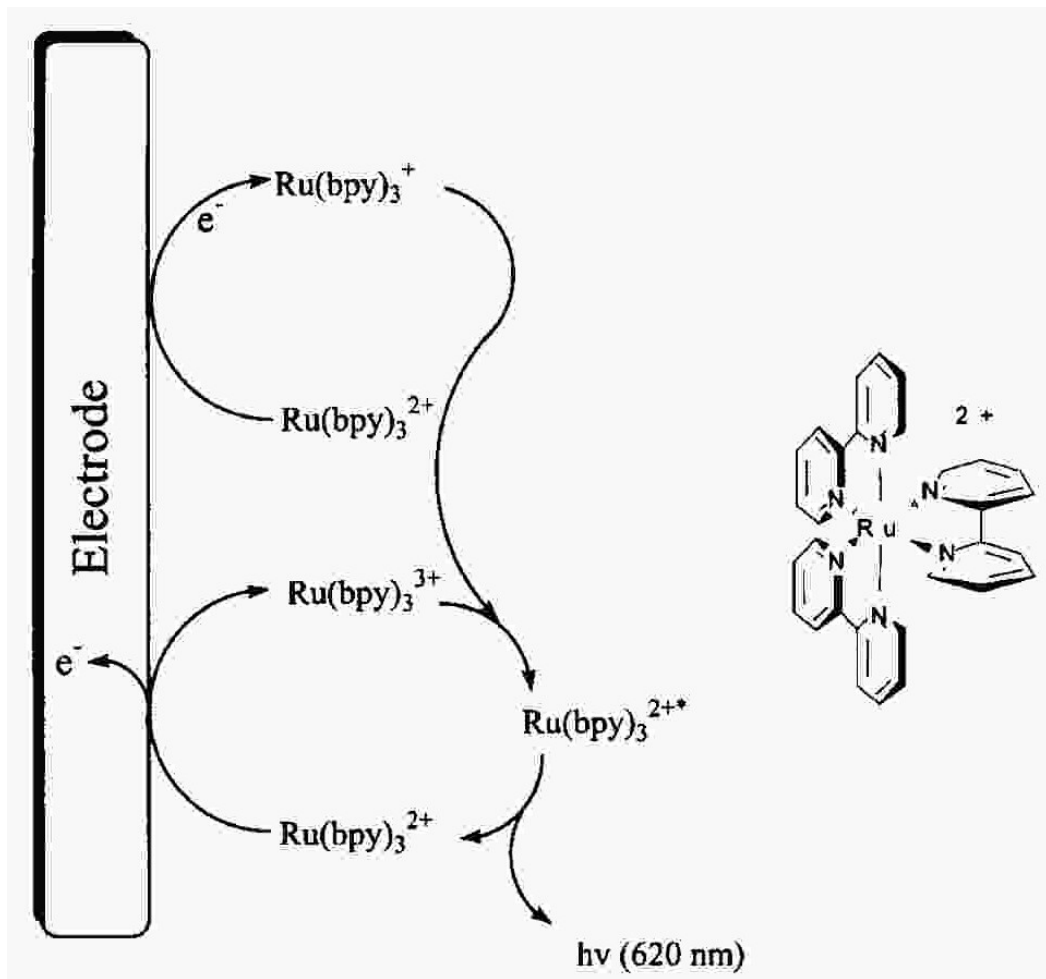
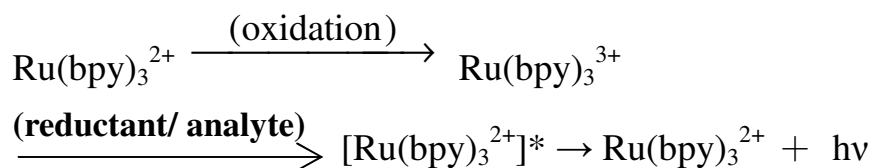


圖 1.2 $\text{Ru(bpy)}_3^{3+} / \text{Ru(bpy)}_3^{2+}$ ECL 系統^[11]

利用化學/光化學方式生成活性氧化試劑 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 是屬於化學發光。化學發光常用的氧化劑包括：濃硝酸^[11,12]、二氧化鉛^[16]、 $\text{Ce}(\text{IV})$ ^[17]，均可有效地將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 氧化成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 。雖然此種方法快速而簡便，但很難持續穩定地產生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ，所以在分析應用上較不普遍。Shinozaki^[18] 與其他研究人員^[19] 利用光化學氧化的方式，以 UV 光照射含有 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液產生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ，成功地與 LC 結合分析各種 amino alcohols^[20] 與 amines^[18,19]。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 也可在電極表面氧化形成高氧化活性試劑 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ，再與具還原性質的分析物進行電子轉移，形成激發態 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，當其回到基態伴隨放出 620 nm 的光，其電化學發光反應可簡單表示如下：

【Scheme 3】

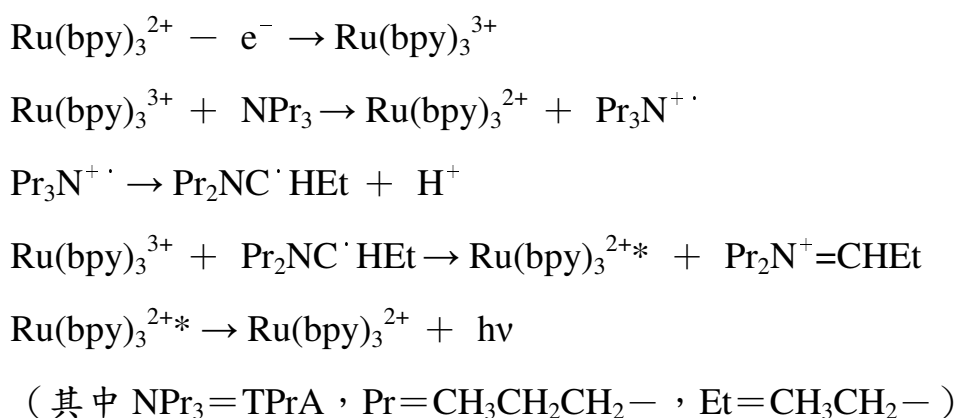


$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 是由 Ru 的 t_{2g} (d^6) 軌域提升一個電子至配位基的 π^* 反鍵結 (antibonding) 軌域所形成， $d \rightarrow \pi^*$ 電荷轉移的生命期為 $0.6 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-6}$ 秒^[21-23]，所觀測的化學發光是室溫下化學感應磷光之罕見例子。

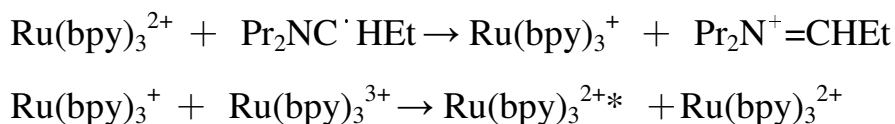
電化學氧化方式生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 屬於電激發化學發光，即 ECL。依 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 與分析物的反應位置又可分為電化學氧化和 in-situ ECL 兩種^[24]，第一種形式是先在電化學反應槽中氧化 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ，再以幫浦將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 輸送至混合介面與分析物進行 ECL 反應；第二種形式則是在電極表面產生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 後，立即與分析物在電極表面進行 ECL 反應，此種方式是最常被使用的。

在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反應中，亦可以胺類化合物當做還原劑，一些不易衍生但可直接在電極表面氧化的分析物，如烷基胺（alkylamines），常可與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 進行 ECL 反應。胺或其他含胺基分子，如氨基酸、蛋白質、脂肪胺、環胺等，若在連接胺基的烷基鏈上 α -碳具有易移除的氫原子，便可去質子而形成自由基形式的中間產物，再與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 進行 ECL 反應^[25]。胺類化合物中以三丙基胺（tripropylamine, TPrA）與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反應具有最佳的 ECL 效果， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{TPrA}$ ECL 系統顯示於圖 1.3^[22]，其反應機制表示如下：

【Scheme 4】



此反應機制中亦可藉由高活性自由基還原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的滅絕反應（annihilation reaction）形成激發態的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ：



TPrA 除了與電極表面氧化的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 產生化學反應，亦可在電極上直接氧化，再經去質子步驟形成自由基，與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 進行 ECL 反應或進一步氧化^[25]：

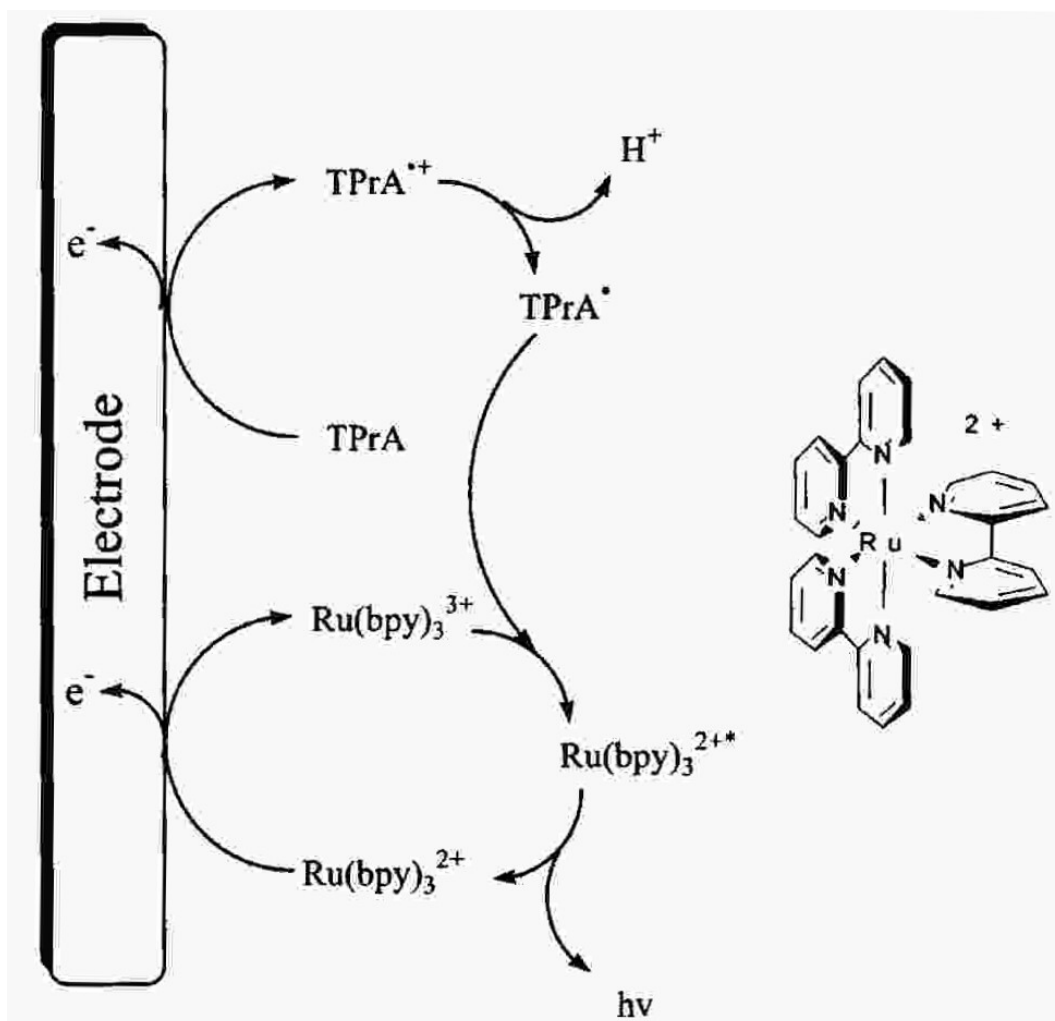
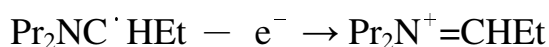
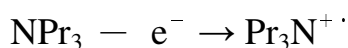


圖 1.3 $Ru(bpy)_3^{3+}$ 與 tripropylamine ECL 系統^[22]



TPrA 在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 系統中可當做分析物或使其濃度過量以定量 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 。

胺基的氮或 α -碳原子若連接具推電子性質的取代基，更可穩定去質子後的自由基，所以增加連接在胺基上的烷基碳數目與鏈長皆能提高 ECL 強度。一般而言，三級胺與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 強度比二級、一級胺大。但若推電子取代基穩定自由基的能力過強，反而會阻礙胺類與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 反應，所以芳香胺與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 產生的 ECL 強度很弱，而苯胺、二苯基胺及三苯基胺化合物與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反應根本觀測不到 ECL^[26]。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 具有低偵測極限、線性範圍廣與適用於多種分析物之優點，所測得的 ECL 強度與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 還原成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 的機制及效率相關，藉由測定 ECL 強度，可間接定量分析物的濃度。螢光偵測中許多需事先衍生才能偵測的不具螢光性分析物，亦可藉 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 加以測定。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 已普遍應用於分析許多重要的生化分子，包括胺類^[27-30]、氨基酸^[31-36]、草酸^[37-40]、抗組織胺藥物^[41]、NADH (nicotinamide adenine dinucleotide)^[42] 等。利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 進行流動注射分析、液相層析或毛細管電泳的偵測^[43-45]、ECL 免疫分析、DNA 探針與 ECL 生物感應器已陸續發展出^[46]。

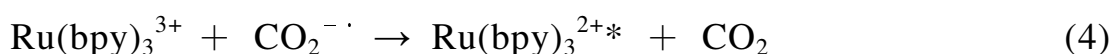
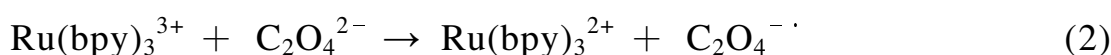
1.3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 機制

在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反應中，可利用副反應物還原或氧化生成中間產物，再與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 產生激發態，使 ECL 可單獨在陽極上發生。草酸

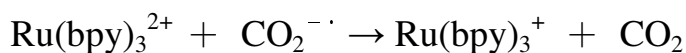
是最早被發現的副反應物^[17]，它可與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 反應形成強還原劑 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 並進一步還原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 成激發態 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，其反應機制顯示於圖 1.4^[8]。各種利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 電激發化學發光偵測草酸之應用整理於表 1.1^[24]。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 與草酸的 ECL 機制最早由 Bard^[17] 提出，其機制如下：

【Scheme 5】



$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 先在電極表面氧化成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 再與 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 經氧化還原反應生成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基， $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 反應即可產生 ECL。在上述機制中，激發態 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 是由自由基陰離子 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 直接還原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 而得，但 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 亦可能還原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ，而由滅絕 (annihilation) 步驟產生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ：



Bard 原先所提出的 ECL 反應機制是在 Pt 電極上的研究結果。雖然 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在 Pt 電極上直接氧化生成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ，熱力學上是可行的，但動力學上卻反應很慢，所以對於 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 ECL 貢獻很小

^[17,40]。2002 年，Li^[62] 等人研究溶液態的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 與 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在 Au 電極

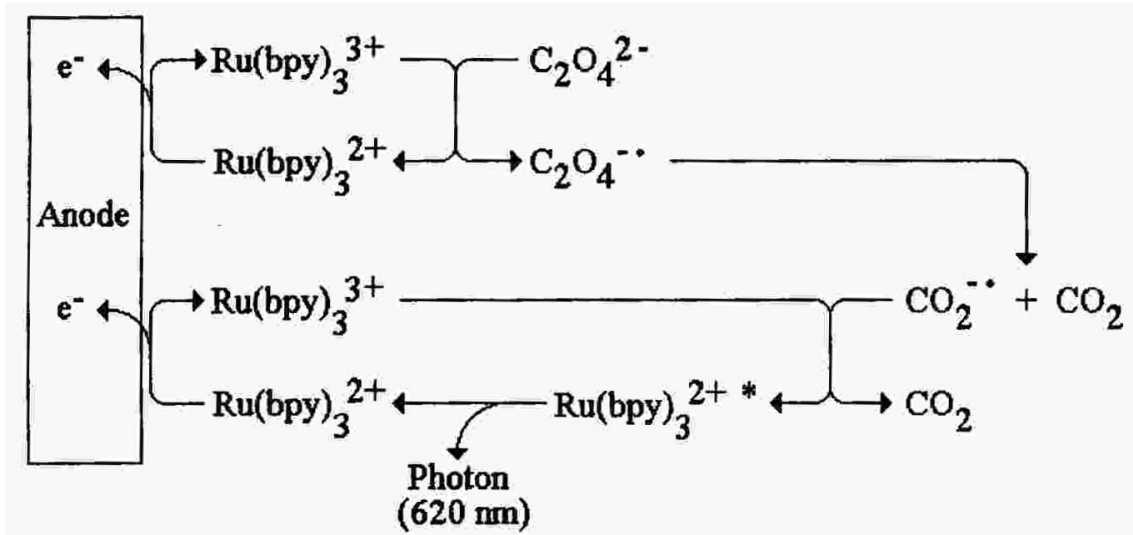


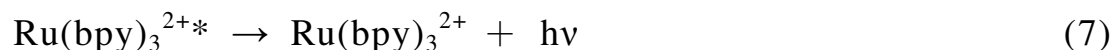
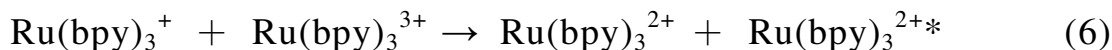
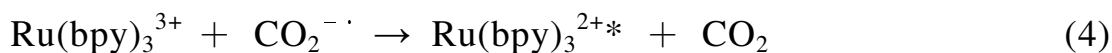
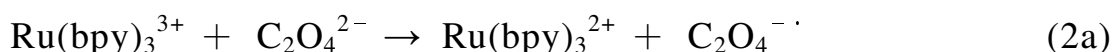
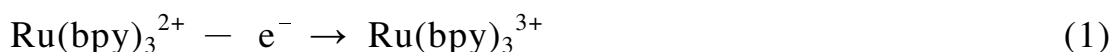
圖 1.4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{oxalate}$ ECL 系統^[8]

表 1.1 利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ CL 偵測草酸之應用 [24]

Analyte	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ generation	Comments	Matrix	Limit of detection	Ref.
Oxalate	In-situ electrochemical	Batch method, linear range from $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ – $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ at pH6.0, background emission	Synthetic urine	Not stated	【47】
Oxalic acid	External electrochemical	FIA	Synthetic	2.4 pmol	【48】
Oxalate	In-situ electrochemical	FIA, linear for oxalate up to $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ recoveries for oxalate ranged between 97–105 %, standard deviation was 2.3 %	Urine	0.3 pmol	【49】
Oxalate	In-situ electrochemical	Batch method, fibre optic based sensor, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilised on a Nafion modified electrode, linear range $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ – $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	Urine	$3 \times 10^{-5} \text{ M}$	【50】
Oxalate	In-situ electrochemical	Fibre optic based sensor, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilized on a Nafion modified electrode	Vegetables	Not stated	【51】
Oxalate	In-situ electrochemical	FIA, immobilised $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in Nafion	Synthetic	$1 \times 10^{-6} \text{ M}$	【52】
Oxalate	In-situ electrochemical	Batch method, fibre optic sensors with $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilised in Nafion and modified $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ complex immobilized in carbon paste	Synthetic	$2-3 \times 10^{-5} \text{ M}$	【53】
Oxalate	In-situ electrochemical	Sonochemical enhancement of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ emission	Synthetic	Not determined	【54】
Oxalate	In-situ electrochemical	FIA, electrode potential modulation to generate $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$	Synthetic	Not stated	【55】
Oxalate	Chemical	Anion-exchange ion chromatography, oxidation on-line with cerium(IV) linear between $3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ – $3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$	Bayer liquor	$1 \times 10^{-7} \text{ M}$	【56】
Oxalate	In-situ electrochemical	LC for determination of oxalate FIA-evaluation of histidine, proline, tryptophan, 3-indoxylsulphuric acid	Urine, plasma	$<1 \times 10^{-6} \text{ M}$	【57】
Oxalate	In-situ and external electrochemical	FIA various modes of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ generation	Synthetic	$1.0-0.5 \mu \text{ M}$	【58】
Oxalate	In-situ electrochemical	Batch, fibre optic probe	Synthetic	$5 \times 10^{-7} \text{ M}$	【59】
Oxalate	In-situ electrochemical	Ion-pair LC with $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ included in mobile phase	Urine, plasma	$1 \times 10^{-7} \text{ M}$	【60】
Oxalic acid	Chemical	Simultaneous determination of oxalic and tartaric acids	Synthetic urine	$2.7 \times 10^{-8} \text{ M}$	【61】

表面的 ECL 反應，認為 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 ECL 機制應類似於 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 與 TPrA 的 ECL 反應，副反應物在電極上的直接氧化亦對 ECL 的產生有重要貢獻，而推導出 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的雙 ECL 機制：

【Scheme 6】



造成 ECL 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 激發態亦由 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 與 $\text{CO}_2^{\cdot -}$ 反應形成，但 $\text{CO}_2^{\cdot -}$ 的來源有兩種，一為 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 與電極表面氧化的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 產生化學反應，二為 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在電極表面直接氧化成 $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot -}$ 自由基，再進一步分解所得到的。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在電極表面直接氧化對 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ECL 的重要性，可能與電極材料的不同而有所差異。

1.4 釘金屬高分子修飾電極之發展

以往 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 的分析應用多是在水溶液中進行，但 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 試劑價格昂貴，若能將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 試劑直接固定 (immobilize) 於電極表面，不但可簡化實驗設計，且 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 可在電極表面反應並 in-situ 再生，節省試劑耗用量。

根據文獻報導，將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於電極表面的方法有許多種，Bard

等人利用 Langmuir-Blodgett 技術^[63,64]將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在電極表面或形成 self-assembled monolayers (SAMs)^[65,66]於 Au 電極上。雖然 SAMs 製作簡便，但在有機溶劑中薄膜容易自電極表面脫落，且不耐電位的掃描。

為了改善單層分子吸附膜的缺點，化學家嘗試利用靜電吸附的方式將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定至電極表面。Nieman 等人^[29,42]將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 摻入具有陽離子交換性質的 Nafion 高分子物質中，再塗覆於電極表面形成薄膜，此電極不僅可以偵測草酸、胺類化合物、NADH、抗生素，還可以當做生化酵素感應器測定葡萄糖。但是分析物離子在 Nafion 薄膜中的質量傳輸 (mass transfer) 速率很慢，且部分 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 會分佈在 Nafion 高分子結構中的疏水區域，不利於電化學反應進行。

Dvorak 與 DeArmond^[69]為了增加離子在高分子膜中的質量傳輸效率，嘗試將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 摻入電極表面合成的 SiO_2 sol-gel 中。 SiO_2 衍生出的 sol-gel 具有三維的物理結構、化學惰性、多孔性、熱穩定性與光學透明的特點，很適合做為光學及電化學的感應器材料。但以 sol-gel 固定 ECL 試劑的方式仍有問題， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 會逐漸自 sol-gel 膜中滲漏入樣品溶液。Zhao^[70]報導將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於電極表面的 chitosan-silica 混合膜中，摻入 silica gel 可改善 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的電子轉移效率及激發態性質。Khramov 與 Collinson^[71]將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於電極表面的 Nafion 與 sol-gel 混合膜中，使得偵測靈敏度與穩定性提高。以 Nafion 與 sol-gel 混合膜固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 於玻璃碳電極之 ECL 效率與混合膜中 Nafion:silica 的比率有關，當 sol-gel 膜中含有 50—70 % 的 Nafion 時具有最佳的 ECL 強度。相較於 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於純 Nafion 膜中，將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在 Nafion 與 sol-gel 混合膜中具有更好的靈敏度。雖然 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於混合膜電極的反應性有所改善，但電極必須保存在高溼度環境，且 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 滲入 Nafion 結構中疏水區域的問題仍然存在。Dong 等人^[72,73]利用親水性較佳的 polystyrenesulfonate

(PSS) -silica-Triton X-100 混合薄膜將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 成功地固定在電極表面，亦觀察到良好的光電化學表現，修飾電極可在乾燥環境下存放，對胺類與有機酸具有很高的偵測靈敏度。Lee 等人^[74]利用 TiO_2 以類似 sol-gel 合成的方式，將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於 TiO_2 -Nafion 混合膜所做成的修飾電極，成功地應用在 HPLC- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 偵測系統，偵測人體尿液樣品中的 erythromycin。

其他以靜電吸附的方式將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於電極表面的高分子膜，如 Eastman-AQ55D-silica 混合薄膜^[75]、poly(vinyl alcohol)-grafting-4-vinylpyridine (PVA-g-PVP)^[76] 等亦陸續發展出。2004 年，Bida 等人^[77]利用 spin-coating 的方式將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 薄層修飾於 indium/tin oxide (ITO) 電極表面，製成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修飾電極。2005 年 Du 等人^[78]將 Eastman AQ55D/silica/Carbon nanotube (CNT) 修飾於 ITO 電極表面，並利用陽離子交換將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於薄膜內，藉此電極偵測 proline。2007 年，Li 等人^[79]將 partial sulfonation of polystyrene (PSP)/CNT 與 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 混合後修飾於玻璃碳電極表面，用以偵測 TPrA。Sun^[80]報導將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 與無機鹽 H_2PtCl_6 混合後所形成的微結構 (microstructure) 物質，利用自組裝 (self-assembly) 的方法修飾於 ITO 電極表面，用以偵測 TPrA。

以靜電吸附的方式固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 於高分子膜，因 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 只是摻入薄膜中，還是很容易脫落滲漏。若利用共價鍵結將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 結合至高分子聚合物，則可以大幅提高修飾電極的穩定度。Dong^[81]等人在玻璃碳電極表面共價鍵結一層 benzene sulfonic acid 分子，再將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定於 benzene sulfonate 上，形成一單分子層的 ECL 試劑。Sykora 與 Meyer^[82]將 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 先與 polystyrene 高分子合成 $[\text{PS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}-(\text{Ru}^{\text{II}})_{18}]\text{Cl}_{36}$ ，再與 SiO_2 sol-gel 混合塗覆於電極表面。

將電活性物種與高分子結合，塗覆至電極表面做成修飾電極，為近

20 年電分析化學界最有興趣的研究主題之一。Poly(4-vinylpyridine)(PVP) 是最常使用的配位高分子，可與 Ru 金屬中心產生強配位鍵結。1979 年，Clear 等人^[83]以 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 與 PVP 反應，合成出 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]^+$ 及 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ ，探討其光化學反應。1980 年，Haas 與 Vos^[84] 研究 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]\text{Cl}$ 修飾玻璃碳電極的電化學行為，所製成的修飾電極對 Fe(II) 的氧化及 Ce(IV) 還原反應具有催化效應。1981 年，Meyer 與 Calvert^[85] 以 $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (trpy = 2,2',2''-terpyridine) 與 PVP 合成出 $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{VP})_x]^{2+}$ (VP 為 PVP 高分子的單體，x 代表高分子膜中 VP 總數與鍵結 Ru 的 VP 之比率)，除了研究其光學性質，並將 $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{VP})_x]^{2+}$ 金屬高分子塗覆於 Pt 電極表面，觀測其電化學行為。Haas 等人^[86] 於同年以可見光照射 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]\text{Cl}$ 修飾玻璃碳電極，藉循環伏安法記錄光解的過程。1982 年，Calvert 等人^[87] 研究 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2]^{2+}$ 溶於有機溶劑或固定於 n-TiO₂ 電極表面的光化學及光物理性質。1996 年，Doherty 等人^[88] 將 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]\text{Cl}$ 固定於玻璃碳電極製成化學感應器，應用於流動注射分析系統偵測亞硝酸鹽。1999 年，Forster 與 Hogan^[89] 以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾玻璃碳電極表面，結合流動注射分析偵測草酸與 Ru^{2+} 產生之氧化電流。2000 年，Forster 與 Hogan^[90] 以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 修飾玻璃碳電極表面結合流動注射分析，同時偵測草酸與 Ru^{2+} 產生之氧化電流與電激發化學發光。2001—2002 年，Rusling 與 Mugweru^[91,92] 先將 PVP 吸附至 pyrolytic graphite (PG) 電極，接著將電極浸至 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ 溶液，形成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}]^{2+}$ 金屬高分子膜，再與雙股 DNA 結合成多層膜修飾電極，利用方波伏安法偵測 DNA 的混成與損傷。2003 年，Rusling 與 Wang^[93] 預先合成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVPCl}]\text{Cl}$ 金屬高分子膜，再與雙股 DNA 製成多層膜修飾 PG 電極，配合方波伏安法當作 DNA 感應器。Dennany 等人^[94] 於同年以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{PVP}_2](\text{ClO}_4)_2$ 與雙

股 DNA 形成多層膜修飾 PG 電極，配合方波伏安法同步記錄 ECL 來偵測 DNA。

利用 poly(4-vinylpyridine) (PVP) 將 Ru^{2+} 固定在電極表面，由於 Ru 金屬中心與 PVP 形成共價鍵結，而 PVP 與電極具有強吸附作用，所以 Ru^{2+} 可穩固地附著於電極表面，製作的修飾電極在水溶液中具穩定性^[84,89,90]。固定在 PVP 高分子膜的 Ru^{2+} 於電極表面的電化學與 ECL 反應仍可正常地進行。

1.5 奈米碳管

奈米碳管 (carbon nanotube, CNT) 是在 1991 年由日本電器公司 (Nippon Electric Company, NEC) 的飯島澄男 (S. Iijima) 博士所發現^[95]，為一種以碳原子所組成的中空管柱體，每個碳原子都以 sp^2 混成軌域與相鄰的碳鍵結，因為其內徑尺寸介於奈米 (nanometer) 的範圍，故命名為奈米碳管。依據奈米碳管結構的不同，一般又可將奈米碳管區分為單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) 與多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)，單壁奈米碳管直徑介於 0.4–3 nm，多壁奈米碳管直徑介於 1.4 – 100 nm^[96]，其結構如圖 1.5^[97]。

在奈米碳管的製作方面，多壁奈米碳管相對於單壁奈米碳管所需控制的因素較少，因此較容易製造。一般的製造方法例如：

1. 電弧放電法^[98,99] (Arc-discharge method)
2. 雷射蒸發法^[100] (laser vaporization method)
3. 化學氣相沈積法^[101] (chemical vapor deposition method, CVD)

電弧放電法是最早被運用來製作奈米碳管的技術，其主要是利用兩根表面含有鐵和鈷等催化劑的石墨電極，在氬氣或氫氣環境下，藉由施加在兩電極之間的電壓產生氣體放電現象，使得奈米碳管在陰極

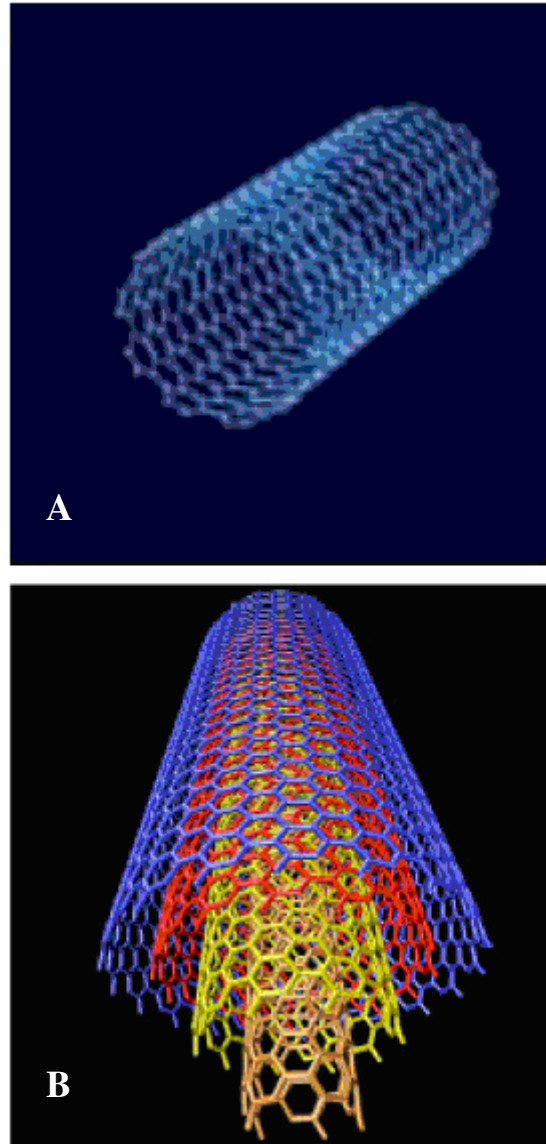


圖 1.5 單壁奈米碳管與多壁奈米碳管^[97]

A：單壁奈米碳管

B：多壁奈米碳管

表面沈積。在此製造過程中，控制氣壓介於 50 – 700 mbar 之間，可得到較多高純度的奈米碳管。

雷射蒸發法利用脈衝雷射撞擊石墨以蒸發出碳原子，最後使碳原子在高溫爐反應而形成奈米碳管。過程中會在石墨後方放置一個冷凝收集器，以收集合成的奈米碳管。此方法的優點是可藉由改變溫度、催化金屬的種類等條件，控制製作出的 SWCNT 管徑尺寸。

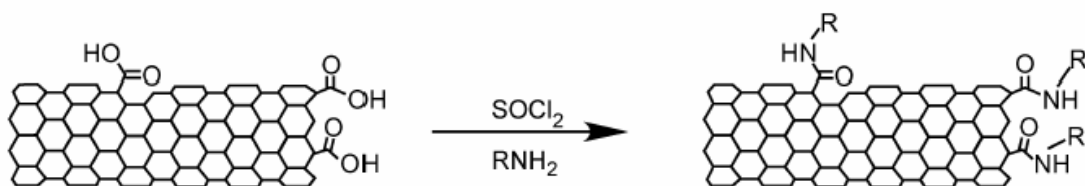
化學氣相沈積法是一種簡單、經濟的製造奈米碳管方法，主要是利用碳氫化合物的蒸氣熱分解後，經由基質上催化物（例如：鎳、鈮、鐵等）的作用使碳原子在基質表面重新結合，形成奈米碳管。由於製作奈米碳管的過程中，常添加許多金屬作為催化物質，因此在許多實驗前會先將奈米碳管置於硝酸溶液中 20 小時，目的是為了去除摻雜在奈米碳管中的金屬催化劑，達到純化奈米碳管的目的。實際運用上，由於奈米碳管之間具有凡得瓦爾力^[96]，使其在許多有機溶劑與水溶液中無法均勻分散，因此限制了奈米碳管的使用範圍。

1.6 奈米碳管溶解度的問題與改善的方法

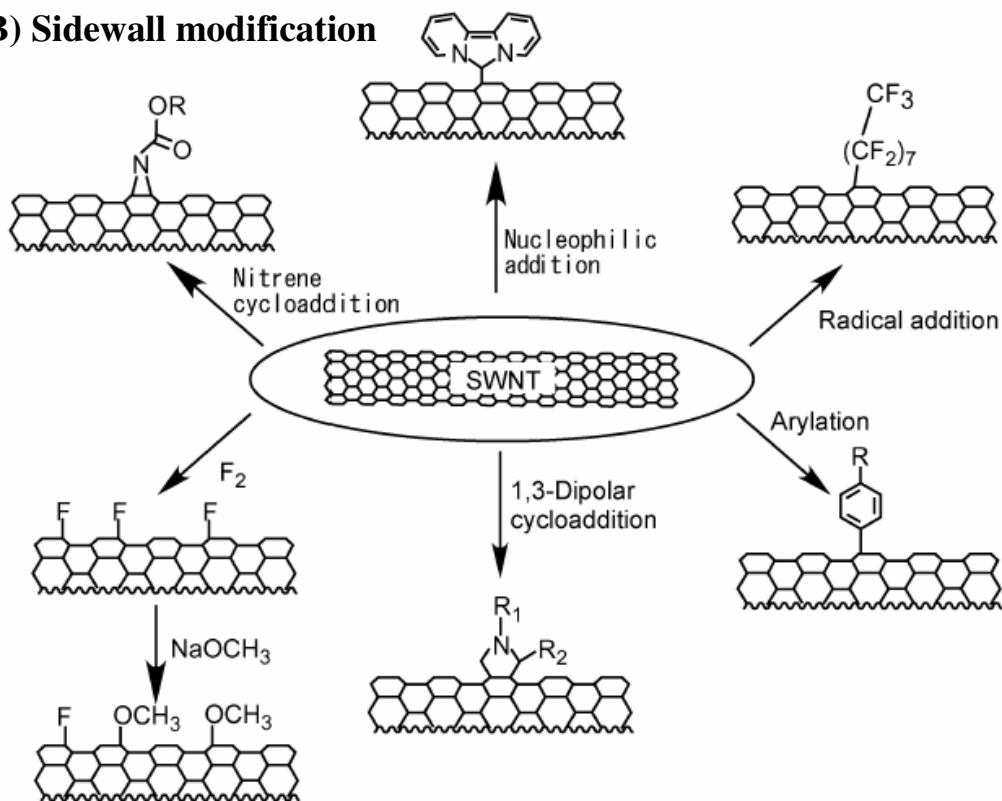
為了使奈米碳管能在溶液中均勻的分佈，近年來發展出許多方法，這些方法主要分為化學修飾與物理吸附兩類型。化學修飾方法例如^[102]：

1. 在奈米碳管尾端（end）或奈米碳管管壁表面（sidewall）利用共價鍵結方式，以不同的取代基團做化學修飾，表示如圖 1.6(A)與圖 1.6(B)。
2. 先在奈米碳管尾端管壁表面鍵結羧基（carboxyl group），再以離子吸附方式，使一級胺類（primary amine）與表面羧基形成離子鍵做化學修飾，表示如圖 1.6(C)。

(A) Reaction with carboxylic acid



(B) Sidewall modification



(C) Ionic bonding



圖 1.6 化學修飾奈米碳管^[102]

(A)(B)共價鍵結

(C)離子鍵結

物理性吸附方法，例如：

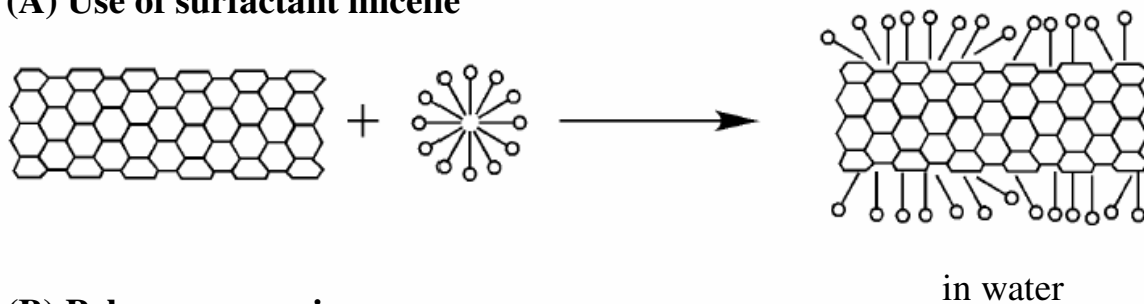
1. 利用界面活性劑疏水端與親水端的特性，使奈米碳管均勻分佈於水溶液中，表示如圖 1.7(A)。
2. 利用水溶性或可溶於有機溶劑之高分子聚合物，纏繞在奈米碳管表面，將其包裹住。藉此使奈米碳管溶解於水溶液或有機溶劑中，表示如圖 1.7(B)。

藉由上述技術，可以改善奈米碳管低溶解度的問題。由於奈米碳管具有優秀的電催化效應、良好的化學穩定度與高力學強度等特性，使其近年來被廣泛地應用在電化學與電分析化學領域上。許多電分析化學文獻報導，利用高分子聚合物，可將奈米碳管固定於電極表面上，製作成為感測器，再由電化學方法來偵測，使其藉由奈米碳管的電催化效應，提高偵測時的氧化還原訊號，而達到提升靈敏度的目的。

1.7 奈米碳管應用在感測器

將奈米碳管固定於電極表面製成修飾電極的方法有許多種。碳膏 (Carbon-paste, CP) 電極應用在電化學感測器已相當多年，一般 CP 電極的製作是先將石墨碳粉與礦物油 (mineral oil) 混合形成含有碳的膏狀物，再將混合好的碳膏填充到小管子中製成電極。同樣的，近年來亦有不少文獻報導利用 CNT 製作 CNT-paste 電極。Valentini^[103] 將 CNT 與 mineral oil 以研鉢混合後填充到微米的鐵氟龍管末端，製作成電極。藉由 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 循環伏安法掃描來研究 CNT-paste 組成電極的電化學性質。他們發現當 CNT 摻入比例達到 75% 時 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 氧化還原對有最好的可逆性，而當 CNT 摻入比例降到 37% 時，伏安法的反應已經相當遲緩。這個現象是由於在 37% CNT 混合比例下，CNT-paste 電極的高電阻所導致的結果。CNT-paste 電極的電化學偵測也被應用在分析許多生物體內重要的物質。

(A) Use of surfactant micelle



(B) Polymer wrapping

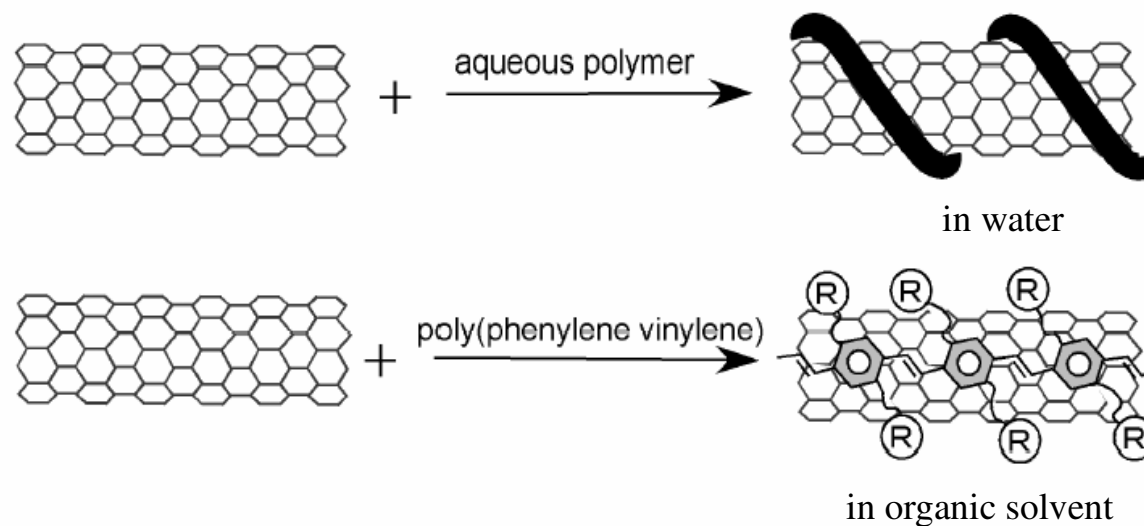


圖 1.7 物理性吸附修飾奈米碳管 ^[102]

(A) 界面活性劑

(B) 聚合物包覆

2003 年，Wang^[104] 將 MWCNT 與鐵氟龍(Teflon)粉末混和均勻後，加入葡萄糖氧化酵素 (glucose oxidase, GOx) 或 ADH/NAD⁺，並將此配製好的組成物填充到小玻璃管中，製作出對於過氧化氫與 NADH 兩種特定分析物的生化感測器。Rivas 與 Rubianes^[105] 將 MWCNT 添加到礦物油 (mineral oil) 中，加入葡萄糖氧化酵素，以研鉢混合 3 分鐘後，將均勻的組成物填充到直徑 3 mm 的鐵氟龍中空管中，製作成生化感測器。

逐層自組裝(layer-by-layer self-assembly, LBL)，是一種模版驅動(template-driven)帶相反電性物質互相靠近的技術，這種技術已經廣泛的應用在物質表面的修飾。文獻已有報導利用 LBL 技術在固體基材上製作 CNT 多層薄層的方法^[106, 107]。Mamedov^[108] 等人與 Rouse^[109] 等人都曾報導利用 SWCNT 與 poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 以互相交疊的方式在基材上形成薄層。這種方法主要是 PDDA 本身的正電性和鍵結在碳管末端帶有負電荷的氧化基團，利用靜電作用力使兩種物質交替吸附形成薄層。利用 LBL 的方法可以產生均勻的 SWCNT 多層薄膜且具有優秀的物理與機械性質。

2005 年 Zhang 等人^[110] 以逐層自組裝方法，將 MWCNT 與 PDDA 交錯吸附修飾於玻璃碳電極表面，製作成電化學感測器並用於偵測多巴胺 (dopamine, DA)。

1.8 奈米碳管的電催化性質

在許多電化學實驗中，電子傳遞動力學與所使用的電極材質和電極的表面性質有極大的關係。因此，在不同基質上的電子傳遞過程開始受到重視，也因而開啟許多研究方向。這些研究中包含基礎的現象與實際的應用，特別是在不同形式的碳上，依其導電性與結構的不同，其電化學性質有明顯的差異，例如：玻璃碳(GC)、石墨(graphite)、富勒烯(fullerene)

和鑽石(dimond)等。CNTs 在結構上包含兩個部份：(1)碳管末端與(2)碳管管壁兩個部分。由於結構上的不同，導致具有不同的電化學性質。碳管末端部分的電化學行為類似於高定向熱解石墨末端平面部分 (edge-plane-like)，其電化學性質良好。而碳管管壁的部分則類似高定向熱解石墨基面(basal plane)部分，電子傳遞較慢。

近年來有實驗^[111]結果指出，奈米碳管的電催化活性是由於碳管末端 edge-plane-like 的性質，且由力學的觀點來看，奈米碳管與高定向熱解石墨末端平面部分的電化學催化活性無明顯不同。利用奈米碳管優秀的電催化活性，也發展出許多新的電分析方法，特別是在生化偵測的領域^[112-114]。1996 年，Britto^[115]首先提出以溴仿(bromoform) 作為 binder 將 MWCNT 固定於 CP 電極上，並將此電極與石墨電極分別在循環伏安法下掃描多巴胺(dopamine, DA)，使 DA 產生氧化還原反應，藉由比較兩實驗中反應的可逆性與電子轉移速率常數，進而證實 MWCNT/CP 電極具有電催化的現象。2001 年 Nugent 等人^[112]以 CNTs 電極當作探針，藉由 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化還原反應研究 CNTs 電極的電化學性質。實驗中發現 CNTs 電極使氧化還原電流增加，此結果和分析多巴胺的結果一致。由實驗結果他們提出兩個加速電子傳遞的理由：

- (1) 由於 CNTs 所形成的多孔結構導致電極表面具有較好的濕潤性質 (wetting properties)。
- (2) 由於螺旋結構、低向位性、拓普缺陷導致 CNT 管壁電子結構並非屬於完全的 basal-plane-like 的石墨。

2001 年 Luo 等人^[116]對於 CNTs 在一些重要的生生物質的電催化活性，例如：單胺類(monoamines)與其代謝物等，做了一系列的研究。為了對 CNTs 電催化性質有進一步的瞭解，Compton 等人^[111,117-118]將 CNTs 與石墨碳粉固定在熱解石墨基面，並以高分子薄膜修飾製作成電極，與其

它電極，例如： C_{60} -修飾電極、基面熱解石墨和末端平面石墨等電極，比較對於epinephrine和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 氧化還原反應的影響。實驗結果顯示，CNTs電極對NADH、epinephrine和norepinephrine等具有和末端平面石墨電極相同的電催化效果。這也應證了CNTs的電催化效應來自於碳管末端，而不是來自CNT管壁或是它特殊的奈米結構。2005年Gooding等人^[119]藉由 $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ 氧化還原反應，比較以任意分散於基材表面與規則排列於基材表面的CNT電極的電化學性質。實驗結果顯示，當CNTs以任意方式分散於基材表面的電極作CV掃描時， $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ 氧化還原反應的氧化電位與還原電位的電位差為105 mV，而CNTs以規則排列於基材表面的電極作CV掃描時，所得的電位差為72 mV。藉由比較兩電極所掃描得到的電位差可推測，當CNTs以規則排列的形式所製作出的CNTs修飾電極具有較好的電化學性質。Gooding更進一步探討CNTs長度與碳管末端氧化基團的存在，對於CNTs電化學性質的影響。實驗結果顯示，當CNTs表面有氧化基團或羧基的存在時，特別是在碳管末端，會提高CNTs的電化學性質。

Musameh等人^[120]研究以不同方法例如：CVD、arc discharge等，所製作出的CNTs對於NADH、AA和 H_2O_2 氧化的電化學影響。結果顯示，以CVD所製作的CNTs相較於arc discharge製作的CNTs具有較好的電催化活性。Arc discharge所製作的CNTs可以藉由電化學前處理改善其電催化活性，使原本製作出的CNTs末端半球形的結構(end cap)斷裂，形成新的edge-plane-like結構。根據先前Compton與Gooding等人的研究可得知，較多的edge-plane-like結構可使電催化活性增加。

1.9 金屬高分子修飾電極

若將電活性物種固定於高分子膜塗覆至電極表面做成修飾電極，電

活性物種仍可在電極表面發生電化學反應，其電化學行為與塗覆的膜厚 (ψ) 及電極表面電雙層中之擴散層厚度 (δ) 大小有關^[121]。擴散層與電極表面的塗覆膜相鄰，若 $\psi \ll \delta$ 時稱為 thin-layer behavior，當施加一電位，電極表面的電活性物種便可立即氧化或還原。而當 $\psi \gg \delta$ 時則稱為 semi-infinite diffusion behavior，此時固定在高分子膜的電活性物種電化學行為類似其溶於電解液中之行為。大多數修飾電極表現是介於兩種極限情況之間，稱為 finite diffusion behavior。

觀察固定於電極表面的電活性物種循環伏安圖，若其氧化還原反應為可逆，且以很慢的速率 (5—10 mV/s) 掃描電位，電化學表現便會符合 thin-layer behavior。在此理想的情況下，循環伏安圖為兩對稱的電流波峰，其波峰電位差等於 0 mV，半高波峰寬為 90.6 mV，如圖 1.8^[122]。但一般實驗情況下，波峰電位差不等於 0，且半高波峰寬大於 90.6 mV，此乃因電活性物種之間有排斥力，會造成氧化還原電位小幅變動。

電活性物種(R)在電極表面的氧化半反應可表示為 $R - ne \rightarrow O$ ，積分循環伏安圖所得之氧化波峰面積，扣除背景後，可得到氧化反應的總電荷量，再利用法拉第定律 (Faraday's Law)：

$$Q = nF\Gamma A$$

Q：半反應所測得之總電荷量 (C)

n：半反應的電子轉移數

F：Faraday 常數

Γ ：電活性物種在膜中的表面濃度 (mole/cm²)

A：電極面積 (cm²)

便可求出電活性物種固定在膜中的莫耳數 (ΓA)。若電極面積與塗覆的膜厚為已知，則可推算出電活性物種在膜中的濃度 ($C = \Gamma A / A\psi = \Gamma / \psi$)。

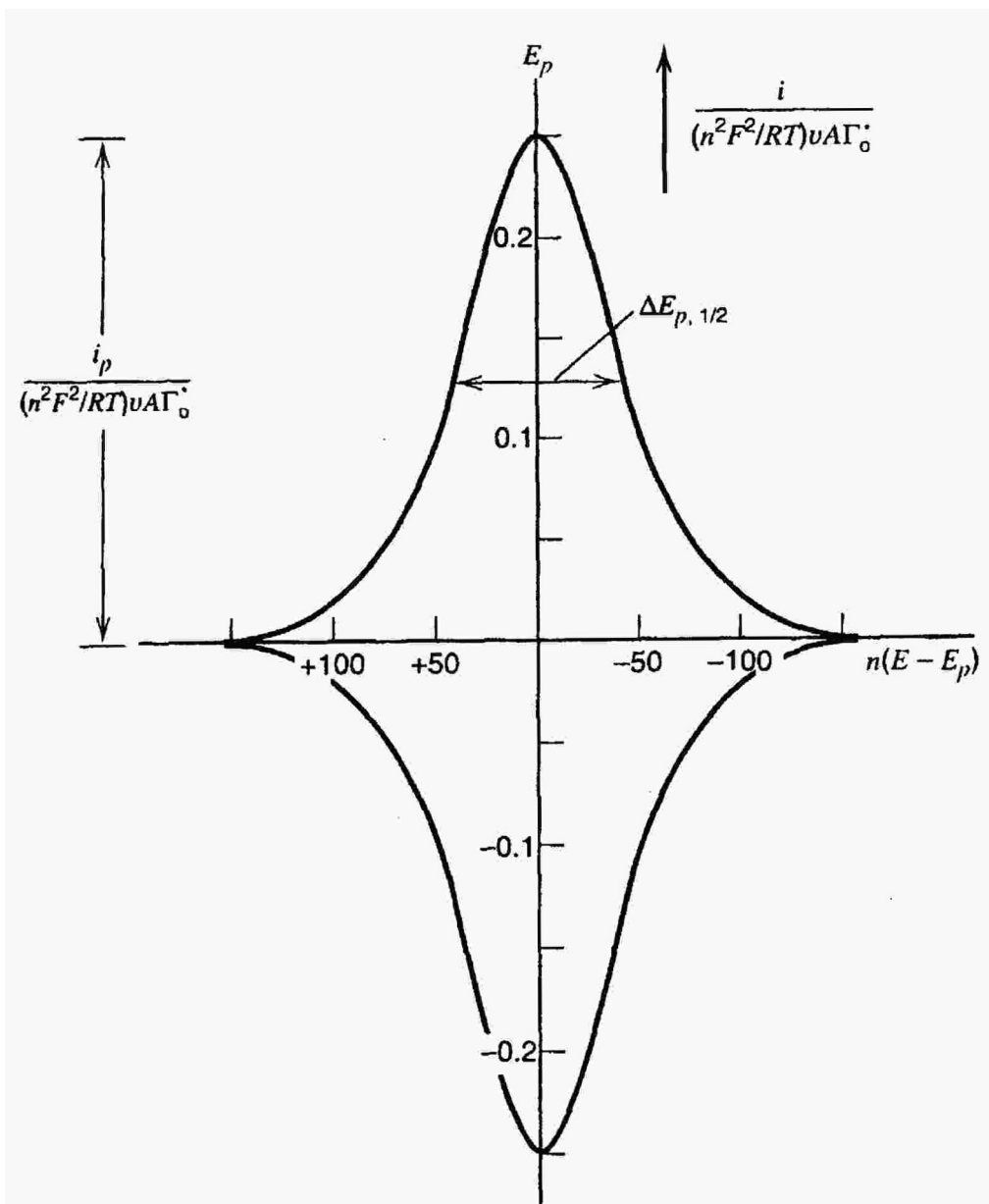


圖 1.8 Thin-layer behavior 的循環伏安圖^[122]

1.10 旋轉盤電極

旋轉盤電極(rotating disk electrode, RDE)是將導電物質，如：金屬、石墨、玻璃碳等，嵌入絕緣保護材質之空心圓柱體前端，藉由黃銅導電所製成之電極。將電極做為工作電極並裝於轉動軸承上，藉由一轉動馬達可調控與固定旋轉速度，在電極轉動的過程進行電化學實驗，此系統稱之為旋轉盤電極系統。

以 RDE 系統偵測物質的氧化還原行為，可藉由流體動力學與電化學得到更多物質在電極上反應之物理與化學資訊。此系統下，電極在溶液中以一定的轉速旋轉，由於電極表面與溶液間具摩擦力，使電極旋轉時所產生之離心力能將表面液體由中心沿半徑向外甩出，而電極表面中心部分由容器底部溶液朝垂直於電極表面方向不斷補充，液體流動過程示意圖顯示於圖 1.9^[122]。

利用 RDE 系統探討動力學具有以下幾項優點^[123]：

1. 可以藉由調整旋轉盤電極的轉動向量 ω (s^{-1})精確控制反應物的質量傳輸速率。
2. 在低掃描速率下(小於 0.1 V/s)，物質由溶液中傳輸到電極表面反應所產生的電流—施加電位關係(i - E_{app})，與電位掃描速率無關。
3. 儀器偶發的震動對於旋轉盤電極上的反應電流影響較小。

將旋轉盤電極固定在一轉速下，並以線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 由起始電位掃描至終止電位，當施加電位超過分析物氧化或還原的形式電位時，電流快速的增加並達到一穩定的電流值，此時電流稱之為極限電流 (limiting current)。

當旋轉盤電極轉速增加時，單位時間內分析物由溶液中藉由旋轉傳遞到電極表面的量增加。對於一個可逆系統，物質在電極表面產生氧化

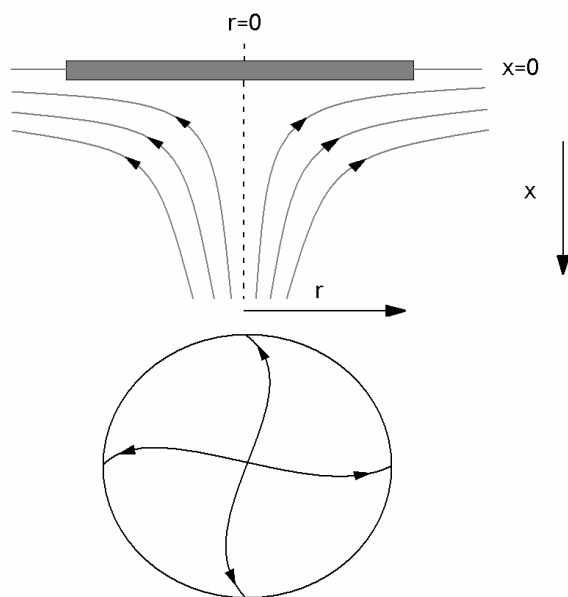
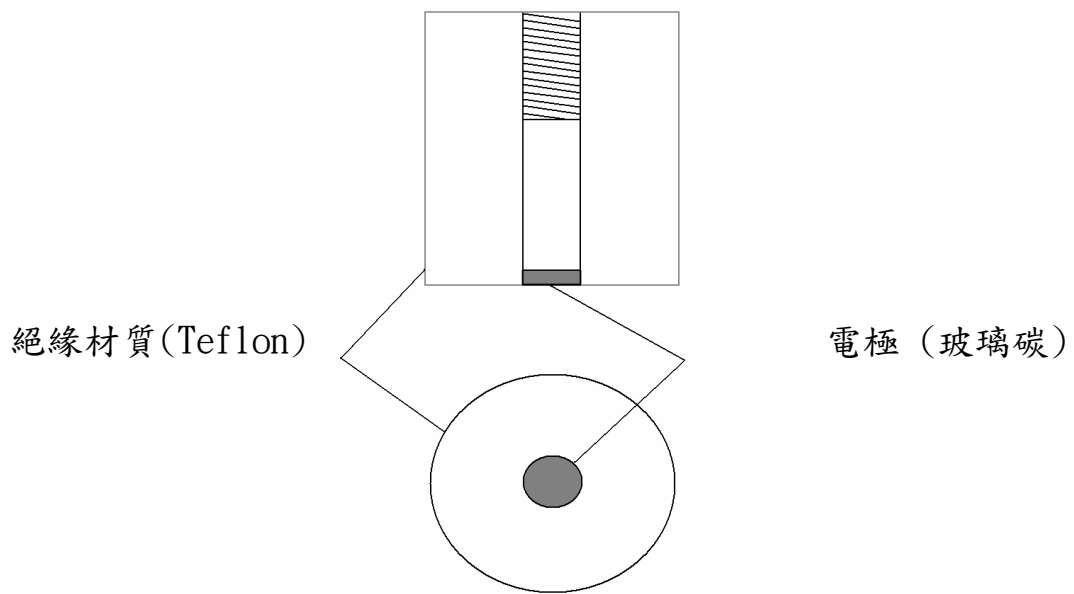


圖 1.9 旋轉盤電極結構圖與液體流動示意圖 [122]

還原反應速率極快，使分析物在電極表面反應時不會受到電子傳遞速率的影響，因此所偵測到的極限電流值隨著電極轉速增加而變大。此時得到的極限電流 ($i_{l,c}$) 與電極角速率(ω)的關係，可藉由 Levich 方程式表示為：

$$i_{l,c} = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (1)$$

式(1)中 $i_{l,c}$ 代表極限電流值， n 為轉移電子數目， F 為法拉第常數， A 為電極表面積， D 為分析物在電極表面的擴散係數， ω 為電極轉動的角速度 ($\omega=2\pi f$ ， f 為轉動頻率 (s^{-1}))， ν 代表溶液黏度 (η_s) 與密度 (d_s) 的比值 ($\nu=\eta_s/d_s$ ($cm^2 s^{-1}$)) 稱為動力學黏度， C 為分析物的濃度。由式(1)可得知，當電極在固定分析物濃度的條件下進行線性掃描伏安法，所得到分析物的極限電流值與電極旋轉角速度的二分之一一次方成正比關係。

對於一個半可逆(quasi-reversible)系統，在電極轉速逐漸增加的情況下，極限電流與旋轉角速度的二分之一一次方線性關係逐漸偏離，說明反應受到電子傳遞的動力學限制，此時極限電流(i_K)與角速度(ω)無關，以方程式表示：

$$i_K = nFACK_h \quad (2)$$

式(2)中的動力學參數 K_h 代表非均相電子轉移速率常數 (heterogeneous rate constant)。結合式(1)與(2)來描述分析物在電極表面被氧化或還原產生的極限電流，如方程式(3)所表示：

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{i_{l,c}} + \frac{1}{i_K} \quad (3)$$

將式(1)與(2)代入後整理可以得到 koutecky-Levich 方程式：

$$\frac{nFAC}{i_{lim}} = \frac{1.61\nu^{1/6}}{D^{2/3}\omega^{1/2}} + \frac{1}{K_h} \quad (4)$$

當電極表面包覆修飾薄膜時 K_h 可表示成 K'_{ME} ，代表電極表面塗覆薄膜內催化物質與溶液中物質之間反應之非均相電子轉移速率常數^[124]。將

實驗所得極限電流值帶入式(4)中並以 $nFAC/i_{lim}$ 對 $1/\omega^{1/2}$ 作圖可得到一直線。假設當角速率 ω 趨近於無窮大時 (即 $\omega^{1/2}$ 趨近於 0) 可得到一截距, 藉此截距的倒數可估算非均相電子轉移速率常數 K'_{ME} 的大小。

1.11 研究動機

奈米碳管具有電子傳導速率快、化學穩定性佳的優點, 因此近來常被用於電化學實驗中電極的修飾與感測器的開發, 並藉由奈米碳管的電催化效應, 提高電極上氧化還原反應的速率, 增加氧化還原訊號, 進而提高反應靈敏度及降低偵測極限。本實驗室先前曾探討 $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極在溶液中與草酸的電化學與 ECL 行為^[125]。Forster 與 Hogan^[90] 則利用 $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾玻璃碳電極在流動注射分析 (FIA) 系統下偵測草酸、抗壞血酸 (ascorbic acid) 與三丙基胺 (tripropylamine, TPrA) 等物質, 結果顯示修飾電極在流動分析中具良好的穩定性。

本研究將奈米碳管添加於 $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾 ITO 電極, 探討奈米碳管的電催化效應, 希望能提高 $Ru^{3+}/C_2O_4^{2-}$ 的 ECL 效率, 並嘗試將 MWCNT/ $[Ru(bpy)_2PVP_2]^{2+}$ 修飾電極搭配流動注射分析法, 希望發展一個穩定且靈敏的 ECL 感測器。