

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

第二名

050206

以修飾奈米金屬之氧化銅電極催化亞硝酸鹽之
定量檢測

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者： 高二 陳品霏	指導老師： 江慧玉
---------------	--------------

關鍵詞：奈米金屬、氧化銅電極、亞硝酸鹽

摘要

本研究利用奈米 CuBr 作為前驅物置換上修飾金屬，且以電氧化法使其成為摻雜奈米金屬之氧化銅電極，用於檢測亞硝酸鹽的氧化。研究發現：自製的奈米鈷金屬氧化銅電極(Co-CuBr/CuO NPs/GCE)，採循環伏安法檢測亞硝酸鹽可產生明顯氧化峰，催化且降低其氧化過電位約 0.2 V，電流亦顯著提升。此電極偵測 NO_2^- (aq) 濃度範圍為 50 ~ 25000 μM ，靈敏度達 $1.94 \times 10^4 \mu\text{A} / \text{mg} \cdot \text{mM}$ 。此外，在有干擾物存在時，Co-CuBr/CuO NPs/GCE 偵測 NO_2^- 的選擇性極佳，應用於人工尿液的偵測極限可達 10^{-6} M ，且計時電流法濃度極限達 74 μM ，靈敏度極佳($2.23 \times 10^4 \mu\text{A} / \text{mg} \cdot \text{mM}$)。本研究採用 CV 與 CA 方法確認自製修飾電極的偵測靈敏度相當且再現性佳，可有效檢測並催化亞硝酸鹽氧化，並可應用於尿液篩檢，達到簡潔永續效能。

壹、研究動機

在化學課程中，老師介紹有機化學中胺類化合物時，提醒我們不要太常食用香腸、臘肉等醃製品，並說明其中亞硝酸鹽與胺類反應產生致癌亞硝胺($\text{N}=\text{N}-\text{O}$)物質的反應。我從氧化還原的角度來思考：亞硝酸鹽為強還原劑，應該可以使用過錳酸鉀等氧化劑進行檢驗或定量；然而，人體內的亞硝酸鹽應該如何檢測或定量呢？我搜尋到一篇文獻資料(American Society for Microbiology)，得知人體尿道發生感染時，細菌會將尿液中的硝酸鹽(NO_3^-)還原成亞硝酸鹽(NO_2^-)，因此檢驗亞硝酸鹽亦被列入常規尿液的檢查項目中。如果純粹使用高中氧化還原反應的定量法，是否就可適用人體尿液檢測的標準呢？若欲更加精確且快速檢測亞硝酸鹽，且實際應用於尿液檢驗上，是否有其他更加快捷、精準的方法呢？因此本實驗研究同樣以電化學原理，自行製備適用且具效能的修飾電極，以進行樣品中亞硝酸鹽之檢測，並探討自製電極之選擇性及靈敏度，期能將此法應用於真實尿液之亞硝酸鹽篩檢。

貳、研究目的

- 一、以溴化亞銅為前驅物，探討奈米氧化銅修飾電極之製備，並確認其性質
- 二、採用循環伏安法，確認製備之奈米氧化銅修飾電極催化亞硝酸鹽之效果
- 三、探討不同奈米金屬修飾上氧化銅電極後，檢測亞硝酸鹽氧化之效能
- 四、以最適電極，探討催化亞硝酸鹽之濃度偵測極限及其靈敏度
- 五、探討含有干擾物之檢測樣品對於檢驗亞硝酸鹽之影響

參、研究設備及器材

一、研究藥品

抗壞血酸(Ascorbic acid)、聚乙二醇(PEG 8000/2000/300)、硫酸銅(CuSO_4)、醋酸鈷($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、過錳酸鉀(KMnO_4)、溴化鉀(KBr)、氫氧化鈉(NaOH)、氯化鈉(NaCl)、亞硫酸鈉(Na_2SO_3)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、尿酸($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$)、檸檬酸鈉($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、氯化鉀(KCl)、氯化鈣(CaCl_2)、氯化銨(NH_4Cl)、硫酸鎂(MgSO_4)

二、研究設備

電化學儀(CHI)、電化學測試系統(CHI760d)、筆記型電腦、電磁攪拌器、排氣式移液器、白金電極、微量電子秤、超音波震盪器、烘箱

肆、研究過程或方法

一、研究原理

奈米材料的製程分為兩種：由上至下(top-down)以及由下而上(bottom-up)。許多奈米顆粒的合成方法多採用 bottom-up 的方式，例如製備銅奈米顆粒是在 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 中加入還原劑，並添加保護劑以促進銅離子被還原時能夠分散、不聚集，進而得到銅奈米顆粒。本實驗利用抗壞血酸(Ascorbic acid)將硫酸銅溶液中的二價銅離子(Cu^{2+})還原為一價銅離子(Cu^+)，並與溴化鉀之溴離子(Br^-)結合、沉澱，且在 PEG 保護劑存在下形成奈米溴化亞銅。後續使用不同金屬離子與溴化亞銅混合，使用線性伏安法在玻碳電極上將摻雜金屬離子之溴化亞銅氧化成為氧化銅(CuO)，且金屬離子還原成奈米微粒修飾於電極上。

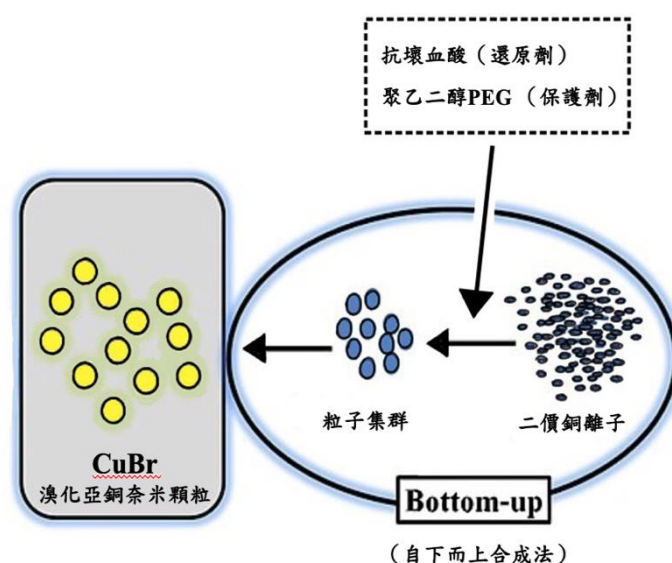


圖 4-1 製備溴化亞銅奈米粒子(CuBr nanoparticles)之示意圖

利用表面修飾不同奈米材料之電極進行亞硝酸鹽(NO_2^-)氧化之偵測，再將實驗測量之結果以電腦分析軟體繪製圖表，分析摻雜不同奈米金屬之修飾電極對於 NO_2^- 之催化效果。

(一) 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)

本實驗使用三極式電極系統，如下圖 4-2 示意；以玻璃碳(Glassy carbon, GC)為工作電極，白金絲(Pt)當作輔助電極，飽和甘汞電極(SCE)為參考電極。進行掃描前設定起始電位、折返電位、掃描速率、掃描圈數及掃描方向等參數，由起始電位開始進行掃描至折返電位後，再反向掃描回起始電位形成一個循環。

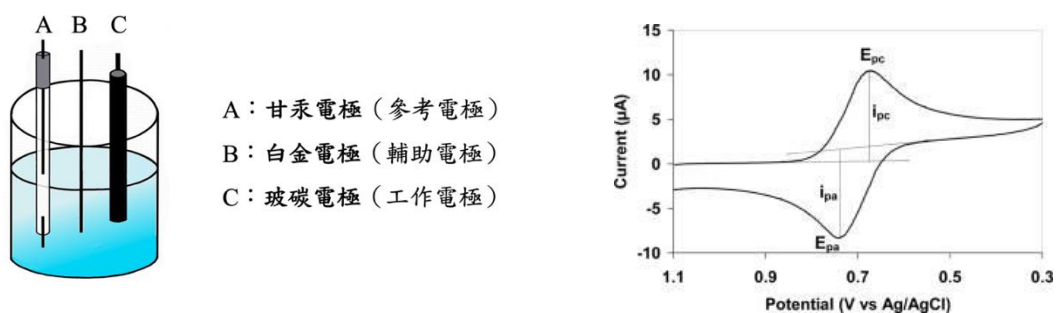
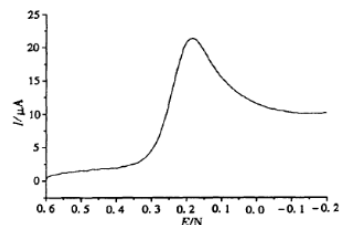


圖 4-2 三極式電極系統

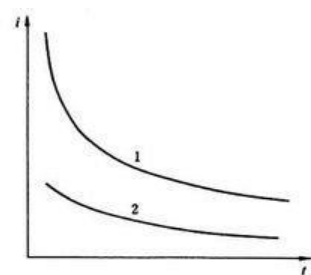
(二) 線性伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)

在線性伏安法中，電極電位會以固定速率變動，且單向掃描紀錄由此產生的電流，記錄掃描過程中電流與電位之間的關係曲線，需設定初始電位、終止電位、掃描速率等參數。



(三) 計時電流法(Chronoamperometry)

施以一非起始電位之固定電位於工作電極上，並記錄電流與時間之曲線。施予電位時，電極表面之活性物質會因而發生氧化或還原反應，產生響應電流值。



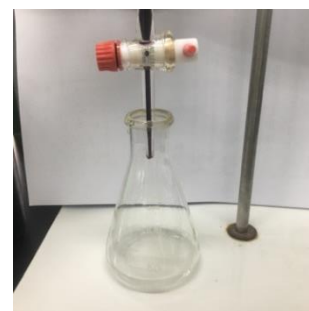
二、研究流程



三、研究方法

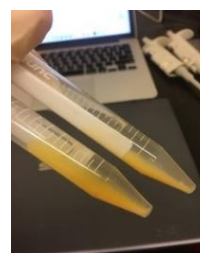
(一) 氧化還原滴定

1. 稱取 0.69 克亞硝酸鈉，使用 100 mL 容量瓶以蒸餾水配製成 0.1M $\text{NaNO}_2(\text{aq})$ ；再以安全吸球與吸量管逐步稀釋溶液，成為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M 及 10^{-5}M $\text{NaNO}_2(\text{aq})$ 。
2. 使用安全吸球與吸量管，吸取 15 mL、0.1 M $\text{NaNO}_2(\text{aq})$ 置入錐形瓶中，再加入 30 mL、2.0 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ；以相當對應濃度之 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 進行滴定，當達到紫紅色不褪去之滴定終點時，記錄所耗去的 KMnO_4 體積
3. 重複上述步驟，改以不同濃度之 $\text{NaNO}_2(\text{aq})$ 再次進行滴定實驗並記錄。

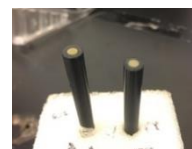


(二) 製備溴化亞銅/氧化銅電極(CuBr/CuO NPs /GCE)

1. 將 0.1M KBr 溶液、0.1M CuSO_4 、0.1M PEG(聚乙二醇)與 0.02M AA (抗壞血酸)，混合後劇烈攪拌，產生白色 CuBr 混濁溶液。
2. 將白色 CuBr 混濁溶液離心，取出上層澄清液後再加入去離子水震盪均勻，並再次離心；重複該步驟三次，以清洗掉多餘 KBr 、 CuSO_4 、AA 以及 PEG 溶液。



3. 將清洗後的 CuBr 烘乾秤重，再加水配製成 1.0 mg/mL 溶液。
4. 取上述 10 μ L CuBr 溶液滴至玻碳電極(GCE)上，置入烘箱內乾燥，使玻碳電極上附著 CuBr 奈米顆粒。
5. 再使用線性伏安法(LSV)，於 0.1M NaOH(aq)中將 GCE 電極表面之 CuBr 氧化成 CuO。
6. 重複上述步驟，僅改變保護劑 PEG 之種類。選擇三種不同式量之 PEG，分別為 8000、2000 以及 300，以確認何者可作為製備奈米材料過程中最適的保護劑。
7. 以不同保護劑所製備出的 CuBr/CuO NPs /GCE，採用計時電流法模式進行亞硝酸鈉溶液的定量滴定實驗，紀錄不同 NaNO₂ 濃度下的電流值，並繪製成圖表及檢量線。



(三) 製備不同奈米金屬之修飾電極

1. 將濃度皆為 0.1M 的 KBr(aq)、CuSO₄(aq)、PEG8000(aq)與 0.02M 抗壞血酸(aq)混合後劇烈攪拌，產生白色 CuBr 混濁溶液。
2. 將白色 CuBr 混濁溶液分別倒入同樣為 0.1M 的 Co(CH₃COO)₂、Ni(NO₃)₂、KMnO₄ 三杯溶液中，震盪後使之混合均勻，靜置 10 分鐘。
3. 將上述三杯溶液進行離心，取出上層澄清液後，再加入去離子水進行震盪，並再次離心。重複三次後，清洗除去多餘 KBr, CuSO₄, Ascorbic acid 以及 PEG 8000 溶液。將清洗後的物質烘乾秤重，再加水配製成 1.0 mg/mL 溶液。
4. 吸取上述步驟 3 的溶液 10 μ L，滴至玻碳電極(GCE)上，置入烘箱內乾燥，使 GCE 電極表面修飾上 Co、Ni、Mn 奈米金屬顆粒。再使用 LSV 在 0.1M NaOH 中將 GCE 表面之 CuBr 電氧化成 CuO/Co、CuO/Ni、CuO/Mn，製得修飾有奈米金屬粒子的奈米氧化銅電極。

(四) 探討不同修飾表面的奈米氧化銅電極催化亞硝酸鹽

1. 在 20 mL、0.1 M NaOH(aq)中加入 0.138 克 NaNO₂ 粉末，配製成 0.1 M NaNO₂(aq)。
2. 以未修飾奈米金屬之 CuBr/CuO NPs /GCE 電極作為對照組，另選擇實驗所製備出的奈米金屬修飾電極：Co-CuBr/CuO NPs/GCE、Ni-CuBr/CuO NPs /GCE 及 Mn-CuBr/CuO NPs /GCE 三種電極。實驗條件採用施加電位範圍 0~1.5 V、掃描速率 0.05 V/s 進行循環伏安法(CV)以偵測 NaNO₂(aq)之氧化訊號。
3. 將不同修飾電極之檢測實驗結果分別處理，將實驗所得之數據處理並進行疊圖比較。

(五) 探討亞硝酸鹽之偵測範圍及靈敏度

1. 使用 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極，並以背景溶液 0.1 M NaOH(aq)，採用 0.94 V 定電位進行計時電流法進行實驗。實驗過程中，每間隔 30 秒持續添加 10 μ L 的 10 mM NaNO₂(aq)，觀察並記錄電流持續發展的狀況。
3. 以計時電流法模式進行亞硝酸鈉溶液的定量滴定實驗，紀錄不同濃度下的電流值，繪製成圖表及檢量線，找出電極偵測亞硝酸鹽之最低濃度極限及修飾電極之靈敏度。

(六) 探討干擾物對於偵測亞硝酸鹽之影響

1. 使用 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極，並以背景溶液 0.1 M NaOH(aq)，採用 0.94 V 定電位進行計時電流法實驗。
2. 從實驗開始至電流趨於穩定後，加入 1.0 M、10 μ L NaNO₂(aq)。每間隔 30 秒後加入體積同樣是 10 μ L、濃度為 100 mM 的 NaCl(aq)、尿酸(aq)及抗壞血酸(aq)至溶液中。
3. 觀察加入干擾物後，偵測物質之電流響應變化，並作圖分析。
4. 查閱生化資料後，進一步採用 Na₂SO₄、NaCl、KCl、NaCl、CaCl₂、NH₄Cl、MgSO₄、尿酸、尿素、檸檬酸鈉及抗壞血酸來配製成人工尿液樣品。
5. 採用循環伏安法，實驗條件為電位 0~1.5V、掃描速度 0.05 V/s 進行亞硝酸鹽之偵測，觀察此修飾電極應用於實際多樣添加物之仿尿液是否仍適用。
6. 將實驗所得之數據處理作圖，並進行分析。

伍、研究結果

一、高中化學的氧化還原滴定

在高中課程中，由於亞硝酸鹽為強還原劑，因此多以氧化還原滴定操作加以定量；其反應式為： $2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

達到當量點時： $[MnO_4^-] \times V_{MnO_4^-} \times 5 = [NO_2^-] \times V_{NO_2^-} \times 2$

實驗組使用不同濃度之 $NO_2^-(aq)$ ，搭配對等濃度 $MnO_4^-(aq)$ ，每個實驗重複兩次進行滴定操作。結果如表（一）：

表（一）氧化還原滴定實驗數據

實驗組	$[NO_2^-]$ (M)	MnO_4^- 體積 (mL)				平均體積 (mL)
1	1.0×10^{-1}	第一次	5.90	第二次	6.05	5.98
2	1.0×10^{-2}	第一次	6.10	第二次	5.95	6.03
3	1.0×10^{-3}	第一次	5.80	第二次	5.85	5.83
4	1.0×10^{-4}	第一次	5.75	第二次	5.60	5.68
5	1.0×10^{-5}	*		*		

註：* 表示無法測出

實驗操作至 $NO_2^-(aq)$ 濃度達 $10^{-4} M$ 時，其滴定終點的顏色就不容易判斷，實驗數據再現性較差；當濃度低至 $10^{-5} M$ ，其顏色變化難以觀察，無法獲知反應之結果。



圖 5-1 氧化還原滴定實驗顏色變化示意圖(由左至右： $10^{-3} \sim 10^{-5} M NO_2^-(aq)$)

二、以 Cu(I) 鹵化物為前驅物，探討奈米氧化銅修飾電極之製備

本實驗方法以溴化亞銅(CuBr)作為前驅物，先使其沉積在玻碳電極上，再將其反應成為奈米氧化銅。

(一) 製備 CuBr 奈米顆粒之保護劑

本實驗選用三種不同式量，分別為 8000、2000 及 300 之聚乙二醇(PEG)作為保護劑，在製備 CuBr 奈米顆粒時分別加入 CuSO₄(aq)中，以計時滴定法探討電極的靈敏度。

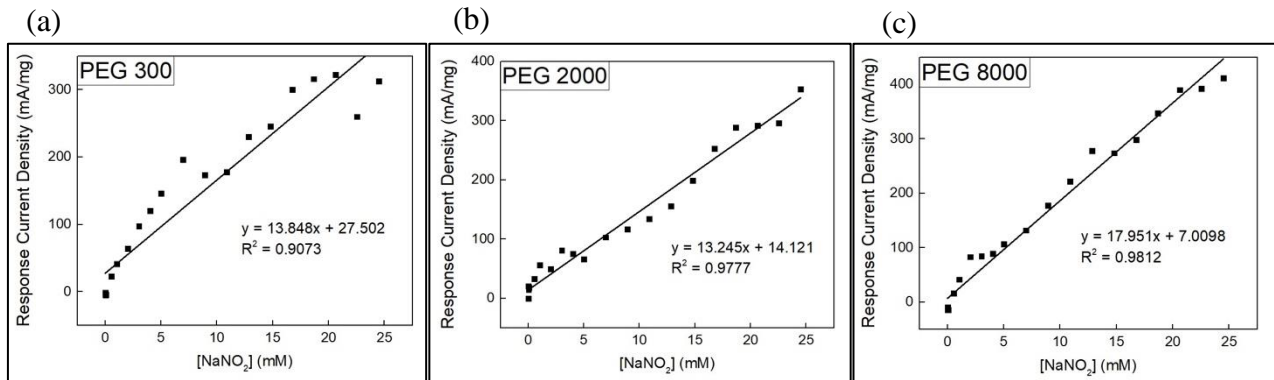


圖 5-2 探討 PEG 保護劑之效能

由圖 5-2(c)顯示：以 PEG 8000 作為保護劑所製備之 CuBr 奈米顆粒，且已修飾於玻碳電極上，在計時滴定法的檢測上具有較優異的偵測極限，因此選擇以 PEG 8000 作為製備 CuBr 奈米顆粒之最佳保護劑。

(二) X 射線衍射圖 (XRD)

使用 XRD 確認本實驗方法確實製備出 CuBr 顆粒，其圖譜(紅線)繞射峰來自 CuBr(111) 晶面，確認電極已沉積附著 CuBr。黑色為 Si 基板之繞射峰。

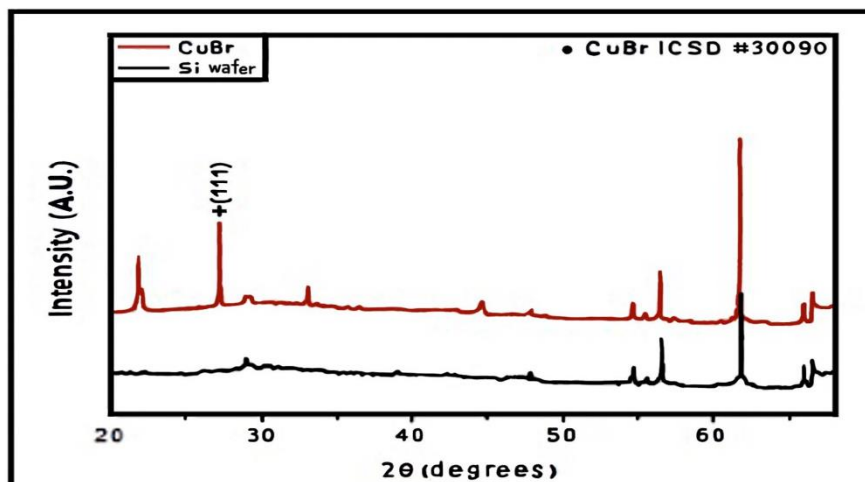


圖 5-3 電極上之 CuBr 的 XRD 圖

(三) 高分辨率掃描式電子顯微鏡 (SEM)

確認電極上已沉積 CuBr 後，進一步將其氧化。將製備所得之電極表面進行 SEM 掃描，其表面形貌與文獻圖樣進行比對，確認與文獻對照吻合，可知此方法的有效地在電極表面批覆上奈米 CuO 顆粒。

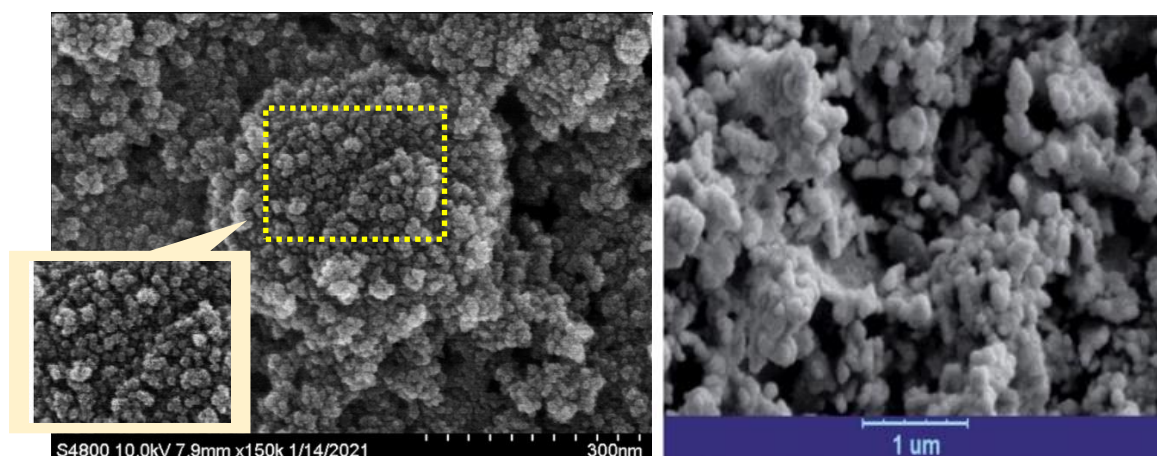


圖 5-4 電極上之 CuO 的 SEM 比對圖（平均粒徑 50 nm）；
（左）實驗組、（左下）實驗組局部放大、（右）文獻對照

三、奈米材料修飾電極之效能比較

（一）選擇空白 GCE 與 CuBr/CuO NPs /GCE，分別進行溶液中亞硝酸鹽之偵測，以確認經 CuBr/CuO 奈米粒子修飾過之電極是否具有較佳之偵測效果，如圖 5-5。

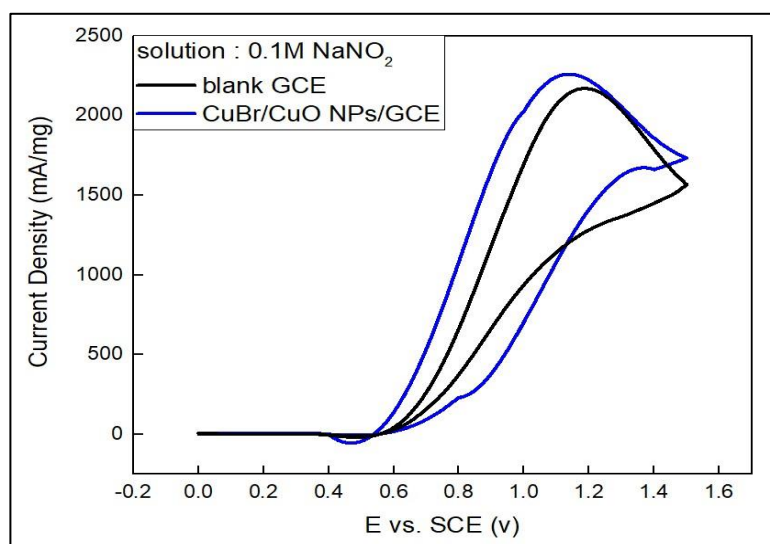


圖 5-5 空白 GCE 與 CuBr/CuO NPs /GCE 在 0.1M NaOH 偵測 NO_2^- (aq) 之 CV 圖

修飾有 CuO NPs 之 GCE 電極相較於空白 GCE 電極而言，其檢測 NO_2^- 之氧化峰電流值較高，且使氧化峰電位提前，顯示在電極表面修飾上奈米 CuO 對於亞硝酸鹽氧化檢測效能提升且具有催化效果。

(二) 實驗進一步使用 CuBr/CuO NPs /GCE 在背景溶液 0.1M NaOH 中，檢測不同濃度之 $\text{NaNO}_2(\text{aq})$ ，以瞭解此電極是否具有可定量特性，如圖 5-6。

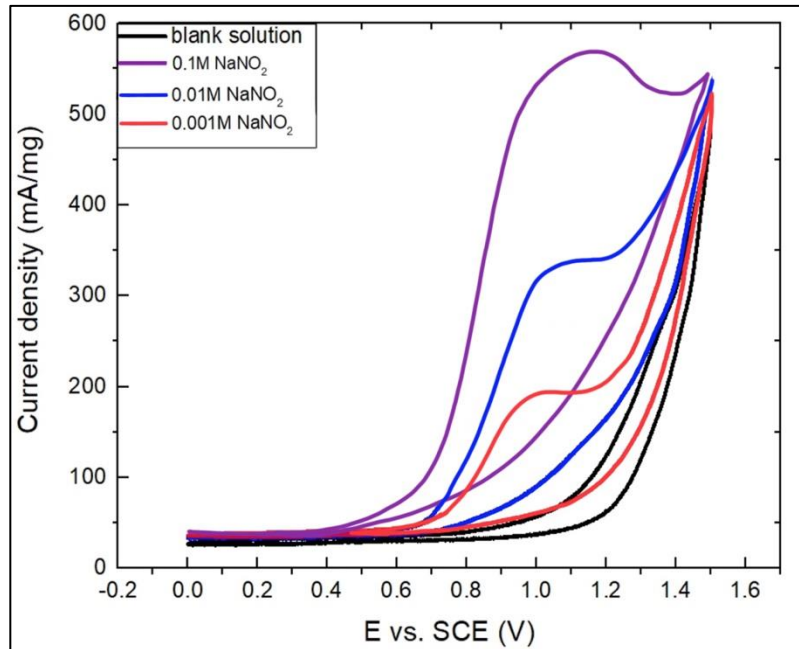
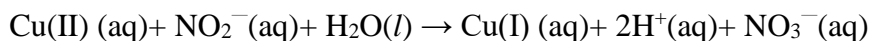


圖 5-6 CuBr/CuO NPs/GCE 在 0.1M NaOH 中偵測 $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ 之 CV 圖

1. 在本實驗條件下，亞硝酸根(NO_2^-)在已修飾之 CuBr/CuO NPs/GCE 工作電極上進行氧化反應，其反應機制為：



2. 與空白背景溶液比較，此電極檢測 NO_2^- 會在約 0.94~1.15 V 處出現氧化峰，且電流值隨著濃度上升而增加；與未修飾有 CuBr/CuO NPs 的電極(blank GCE)相比，此修飾上奈米氧化銅之電極確實具有電催化 NO_2^- 氧化之性能。

(三) 修飾奈米金屬之電極： M -CuBr/CuO NPs/GCE (其中 M 為 Co、Ni、Mn)

使用製備完成的 Co-CuBr/CuO NPs/GCE、Ni-CuBr/CuO NPs/GCE 與 Mn-CuBr/CuO NPs/GCE，與未修飾金屬之 CuBr/CuO NPs/GCE，在相同條件下，使用 CV 檢測亞硝酸鈉的氧化，如圖 5-7 及表(二)。

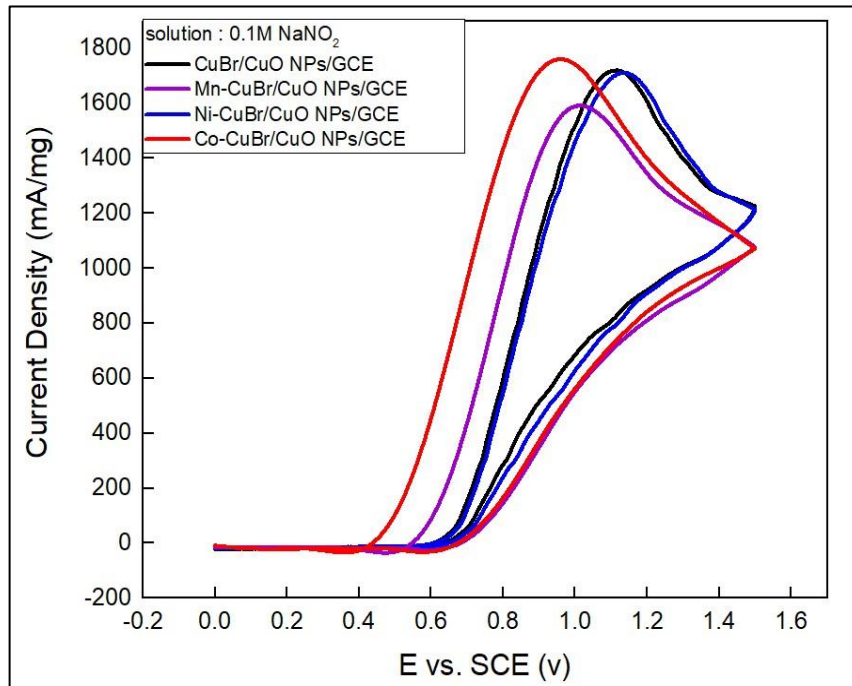


圖 5-7 在 0.1M NaOH 中，不同修飾電極檢測 0.1 M NaNO₂(aq)之 CV 圖

表 (二) 不同電極檢測 NO₂⁻(aq)氧化之結果

修飾電極	氧化峰	
	電位 (V)	電流值 (mA/mg)
CuBr/CuO NPs/GCE	1.10	1705.3
Co-CuBr/CuO NPs/GCE	0.94	1796.2
Ni-CuBr/CuO NPs/GCE	1.13	1711.0
Mn-CuBr/CuO NPs/GCE	0.98	1592.2

由實驗結果發現：與 CuBr/CuO NPs/GCE 比較，修飾有奈米 Co 金屬之 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 偵測亞硝酸鹽之氧化峰，其電位提前約 0.2 V 且電流值增加 90 mA/mg，具有顯著催化效果；另兩種金屬 Ni 與 Mn，其修飾電極的檢測結果在電位或電流值處較為差強人意。後續將以 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 進行實驗，確認此電極及實驗模組的適用性與最佳檢測條件。

四、修飾奈米鈷金屬之氧化銅電極(Co-CuBr/CuO NPs/GCE)的特性

(一) 確認 Co-CuBr/CuO NPs 之電極表徵

使用 SEM 以檢測 Co-CuBr/CuO NPs 電極表面形貌；如圖 5-8，可觀察到我所自製的奈米 Co 金屬修飾電極(實驗組)表面有多孔結構，與對照組形貌吻合，表示奈米金屬確實已修飾於電極材料之上。

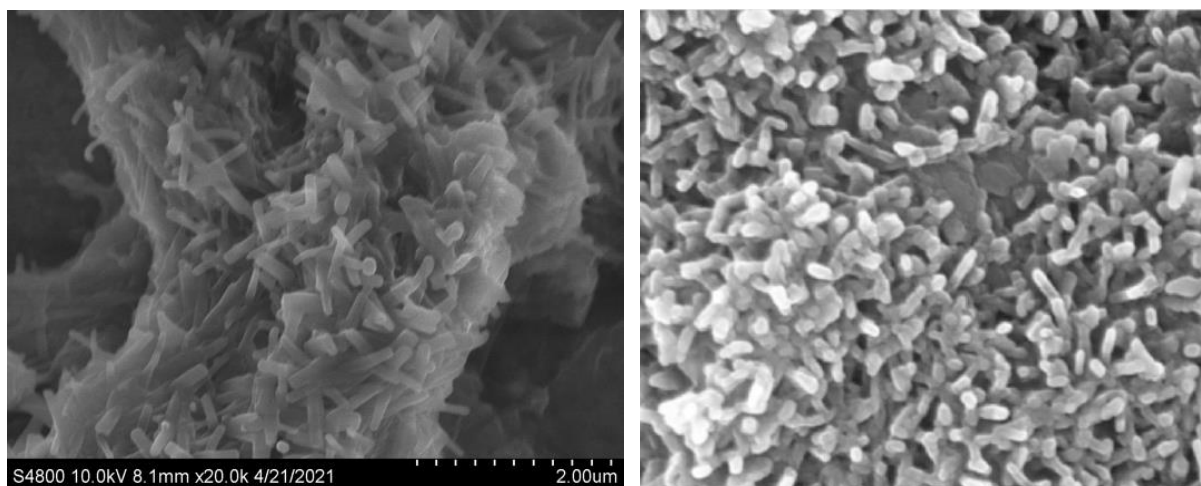


圖 5-8 Co-CuBr/CuO NPs 之 SEM 比對圖；
(左)實驗組、(右)文獻對照組

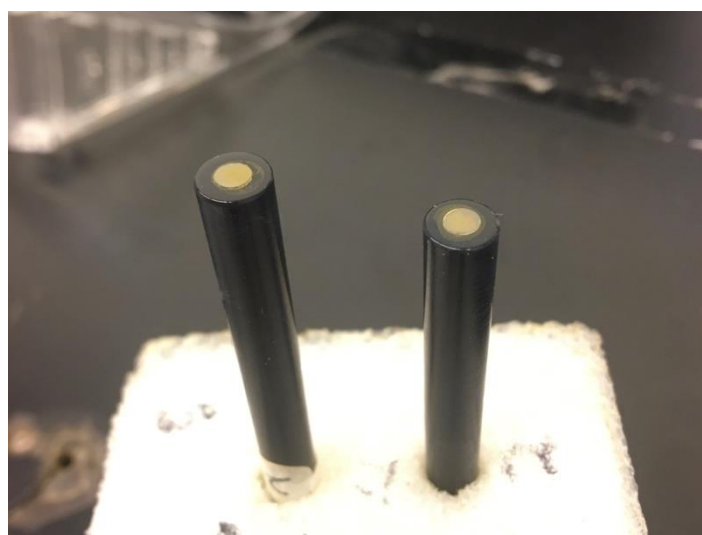


圖 5-9 修飾電極 Co-CuBr/CuO NPs 之實物照片

(二) 修飾電極 Co-CuBr/CuO NPs 檢測 NO_2^- 之氧化

使用 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 進行不同濃度 NO_2^- 之檢測，確定其濃度檢量關係。由下方圖 5-10，可觀察到隨著 NO_2^- 濃度漸減，氧化峰電流遞減，且電位逐漸提前，顯示其具有電催化效能，即 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 可有效催化並檢測 NO_2^- 。

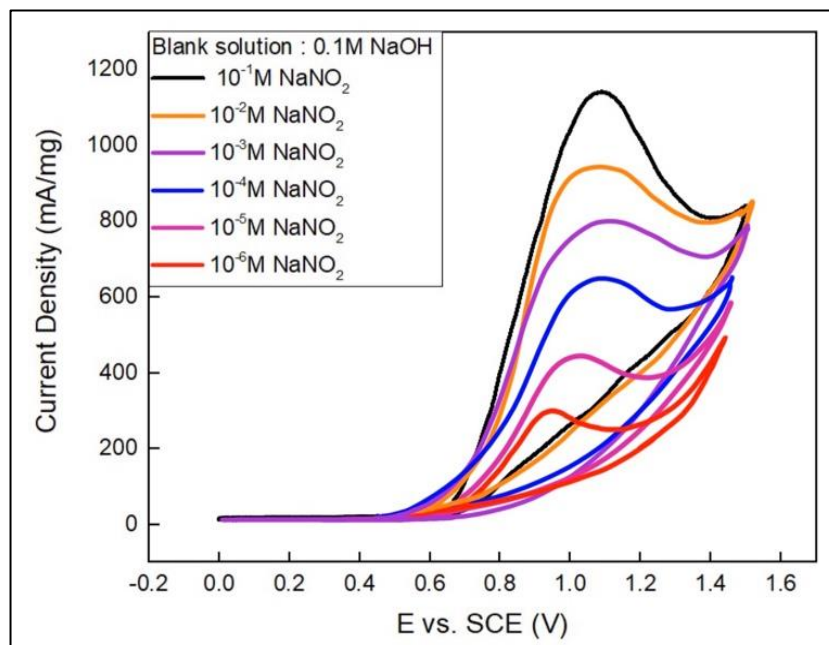


圖 5-10 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測不同濃度 NO_2^- 之 CV 圖

(三) 修飾電極 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 之靈敏度

以 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 在 0.1 M NaOH 溶液中，施作電壓 0.94 V 進行計時電流法，在溶液中持續添加 $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ 。為確認電極適用性，同樣進行對照組 CuBr/CuO NPs/GCE 實驗。

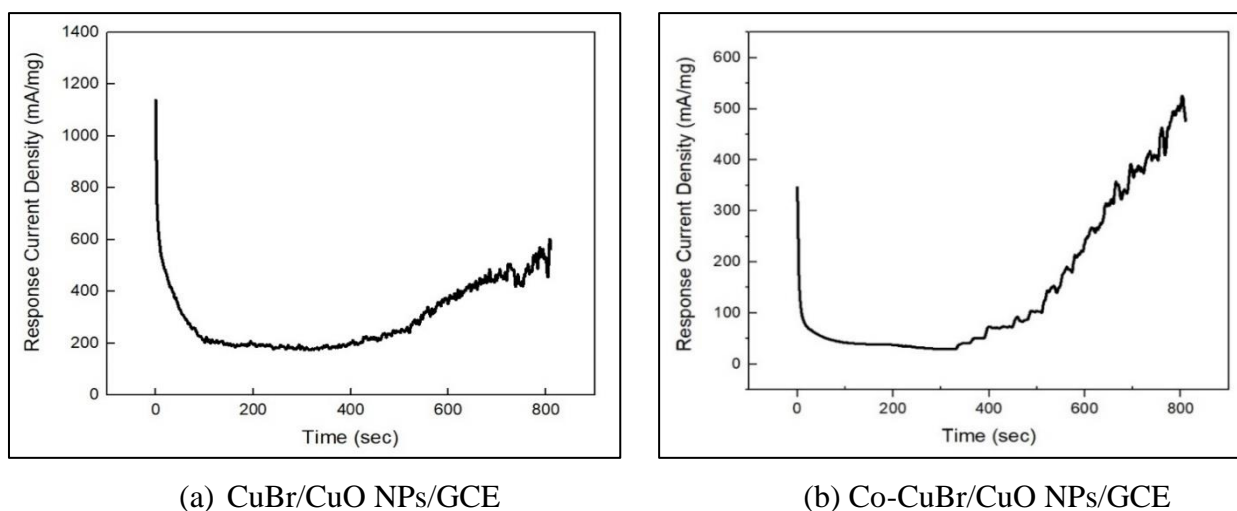


圖 5-11 以計時電流法測定電極催化 NO_2^- 之電流-時間圖

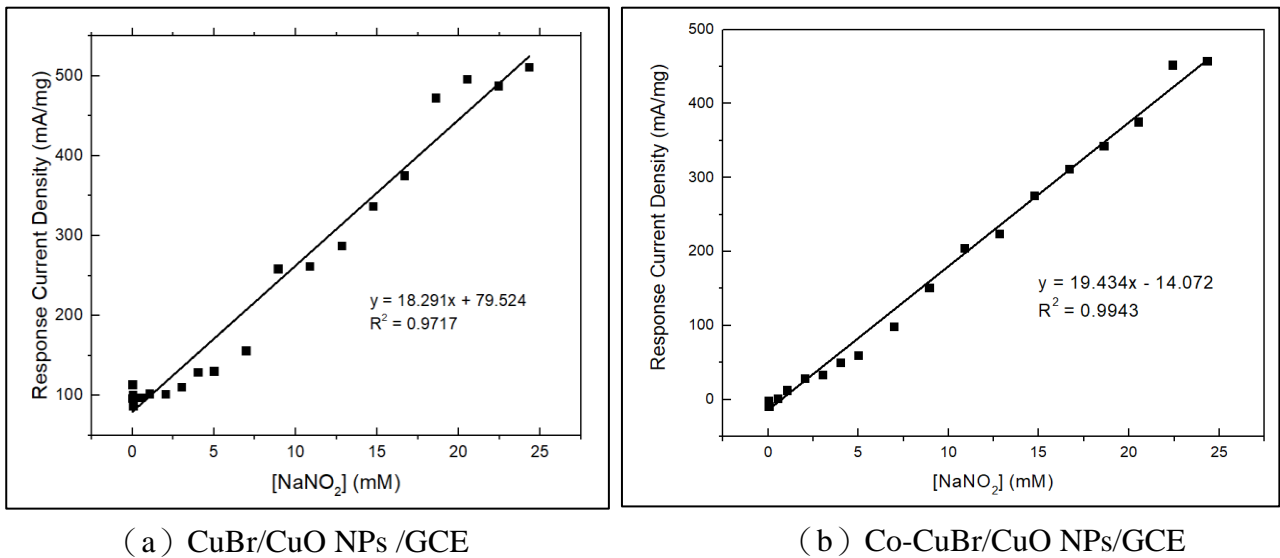


圖 5-12 不同修飾電極檢測 NO_2^- 之檢量線

由圖 5-12 可知：修飾有奈米 Co 金屬之電極對於 NO_2^- 氧化的檢測較具線性，且偵測濃度之線性範圍為 $50 \sim 25000 \mu\text{M}$ ，線性迴歸方程式為： $y=19.434x+14.072$ ， $R^2=0.994$ ，偵測靈敏度達 $1.94 \times 10^4 \text{ uA} / \text{mg} \cdot \text{mM}$ 。

我們將此研究之檢測法與文獻進行比較，確認本研究法更具寬廣的偵測範圍，並具有更優異之靈敏度，如下表（三）。

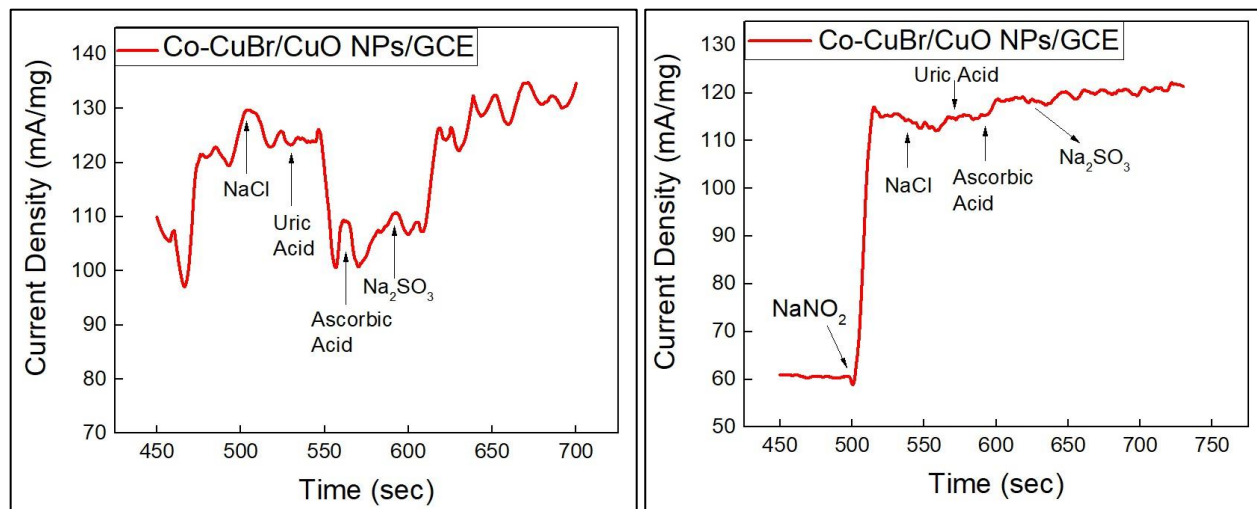
表（三）不同電化學電極對於 NO_2^- 偵測性能與比較

電極	線性範圍(μM)	靈敏度($\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	參考文獻
CuS-MWCNTs/GC	1-8100	131.2	4
CuO/NiO	1-5000	282.72	5
Cu-Tl composite film-GCE	1000-10000	250	6
CuO-NS / GCE	100-1400	6.17	7
CuO-GCE	1-91.5	25.53	8
Co-CuBr/CuO NPs/GCE	50-25000	19434	本文

五、樣品中干擾物對於檢測亞硝酸鹽之影響

(一) 溶液中具有干擾物

我們選用 NaCl、Na₂SO₃、尿酸及抗壞血酸作為干擾物，確認在干擾物存在之環境下，自製 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 之電極是否依舊保有偵測 NO₂⁻之選擇性。



(a) 無添加 NO₂⁻

(b) 在 500 秒處添加 NO₂⁻

圖 5-13 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測干擾物與 NO₂⁻之 CA 電流圖

由圖 5-13(b)可知：當加入 NO₂⁻時，電極檢測到的電流訊號會瞬間增加，其他干擾物則沒有此現象，顯示本實驗所製備之 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極能靈敏偵測到亞硝酸鹽，具有極佳之選擇性。

(二) 偵測人工尿液中之亞硝酸鹽

1. 相較於少數干擾物，更進一步自行配製人工尿液，確認電極是否具有應用價值。

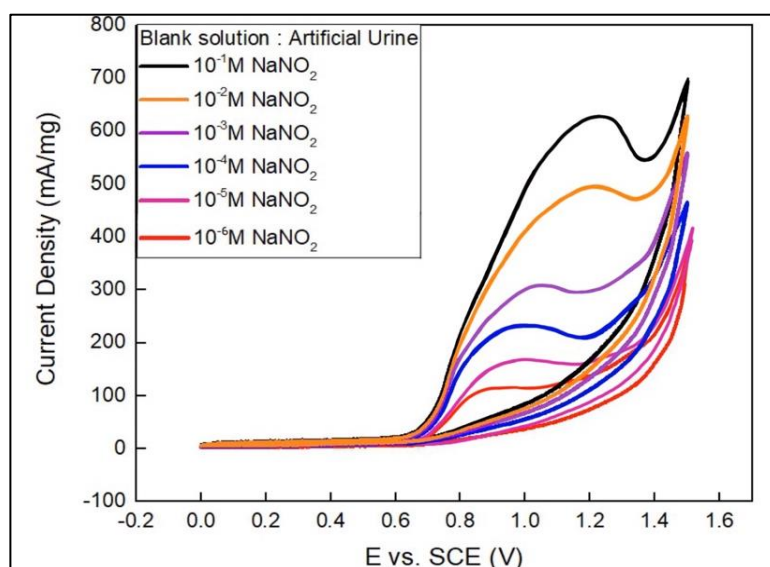


圖 5-14 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測人工尿液中 NO₂⁻之 CV 圖

由圖 5-14 可觀察到：亞硝酸鹽氧化峰位置隨濃度降低而有提前出現的趨勢，且濃度越高、氧化峰電流值越高。亞硝酸鹽濃度依序降低，此電極 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 在 NO_2^- 濃度為 10^{-6} M 時仍能有效檢測到訊號，顯示其靈敏度極佳。

- 由於計時滴定法能夠依照電流開始響應時的 NaNO_2 濃度，準確找出電極對其最低偵測極限，故本研究使用計時滴定法來進行實驗，並與循環伏安法作為對照，瞭解 CV 方法對於亞硝酸鹽偵測極限之效果。

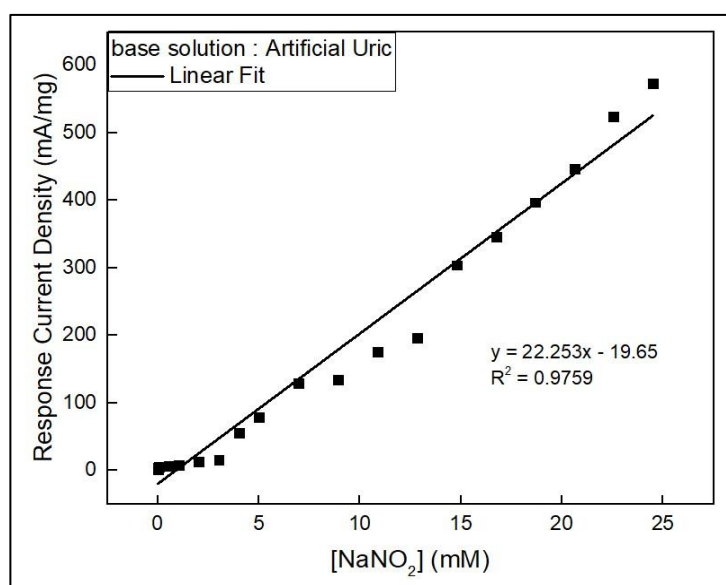


圖 5-15 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測人工尿液中 NO_2^- 之檢量線

表（四）Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測人工尿液中 NO_2^- 之檢量線數值

NO_2^- 濃度 (mM)	響應電流 (mA/mg)	備註
0.0540	2.06	電流有些微變動，尚未穩定
0.0639	1.98	
0.0743	8.44	電流自 8.44 mA/mg 開始穩定增加，以此時做為偵測 NO_2^- 之響應電流的起始
0.0841	12.28	
0.0938	30.54	
0.1043	55.83	
0.1129	79.77	

從計時滴定法可以觀察得知，當添加的 NO_2^- 濃度達 $74 \mu\text{M}$ 之後，即開始產生穩定的偵測電流響應，且此實驗結果得知：線性偵測極限範圍可達約 $74\sim 25000 \mu\text{M}$ 、靈敏度達 $2.23 \times 10^4 \text{ uA} / \text{mg} \cdot \text{mM}$ 。

由實驗結果可看出：使用自製 $\text{Co-CuBr/CuO NPs/GCE}$ 電極同樣可檢測仿尿液中的亞硝酸鹽，而圖 5-14 之 CV 法除了可明顯觀察到氧化峰，濃度偵測極限甚至可達 $1 \mu\text{M}$ ，其偵測 NO_2^- 的濃度極限較計時電流法來得更低。

陸、討論

一、高中化學氧化還原滴定實驗

使用 10^{-1} M~ 10^{-5} M 的 NaNO_2 與相對等濃度之 KMnO_4 進行滴定實驗，經計算得知消耗 KMnO_4 之體積理論值約為 6.00 mL，而經多次實驗後求出實際值落在 5.68 ~ 6.03 mL 區間。當濃度低至 10^{-5} M 時，即無法觀察到明顯顏色變化，以肉眼方式進行檢測亞硝酸鹽之滴定終點較不具明確性，因此這樣的檢測實驗方法精準程度稍嫌不足。

二、電極表徵確認

(一) 製備 CuBr 奈米粒子時，使用 PEG 作為保護劑；在 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中，PEG 的 -OH 基團上 O 的孤對電子與 Cu^{2+} 相互吸引，包覆著 Cu^{2+} 後形成 $[\text{Cu}(\text{PEG})]^{2+}$ ，當經過抗壞血酸還原後，隨即在溶液中形成 CuBr。當 PEG 結構中 n 值越大，其疏水性越明顯，使得奈米 CuBr 顆粒在 PEG 8000 保護下能夠較有效地在水中均勻分散。本實驗法使用 XRD 確認的確製備出 CuBr 顆粒，其圖譜中有明顯來自 CuBr (111) 晶面的繞射峰。

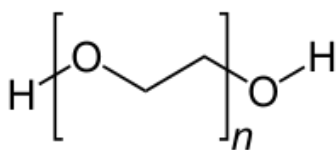


圖 6-1 PEG 之結構圖

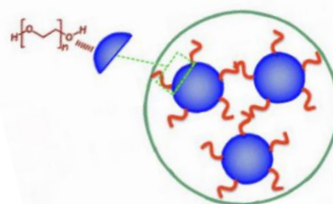


圖 6-2 PEG 包覆奈米 CuBr 之示意

(二) 使用 LSV 將電極上的 CuBr 氧化成 CuO 顆粒。實驗當中以肉眼觀察，電極表面由白色轉變為黑色，可證明其為黑色 CuO 之生成。進一步與文獻之 SEM 圖進行比對，確認實驗成功在電極上製備出 CuO。

(三) 從文獻得知，原本披覆奈米 CuBr 的表面是較為光滑的，經過 LSV 後，表面形貌變成團簇分布的珊瑚礁狀，且看的出其內部較為疏鬆。這樣的變化是由於形成了 CuO 多晶奈米顆粒 (CuBr/CuO NPs)，不平整的表面使物質較易進出或被吸附。

(四) CuBr/CuO NPs 修飾電極偵測亞硝酸鹽

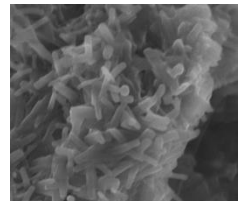
電極將亞硝酸根 NO_2^- 氧化成為硝酸根 NO_3^- ，同時電極上的 CuO NPs 還原成 Cu(I)，反應式如右所示：
$$\text{Cu(II)} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu(I)} + 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$$

由於實驗背景溶液是在 0.1 M NaOH(aq)環境下，依據勒沙特列原理，此反應環境相當有利實驗向右進行。隨著溶液中待偵測物 NO_2^- 濃度越高，實驗方法檢測的電流值越強，顯示此方法具有定量分析的效能。

三、奈米金屬修飾電極

(一) 氧化銅 CuO 屬於 p 型半導體，奈米級的 CuO 具有較高的表面積，同時也有較佳的催化活性。在 CuO 中摻入同樣是 3d 的 Co、Ni 和 Mn 奈米金屬，這些金屬離子的半徑與 Cu^{2+} 差不多，摻雜進入 CuO 晶體中不會改變其結構，且能填充晶格缺陷、提升電荷轉移效率，增強了電極的催化活性。

(二) 本研究將 Co^{2+} 離子與 CuBr NPs 混合時，溶液中的 Co^{2+} 會以類似陽離子交換的方式進入 CuBr 中，後續將 CuBr 氧化成 CuO 時，奈米 Co 金屬粒子落入 CuO 晶格中，同時也使得電極表面呈現多孔空隙的結構 (見右圖)。奈米 Co 金屬粒子的摻雜顯著改變了電極表面形態、增加粗糙度，使奈米材料的表面積更為增加，更易吸附欲氧化或檢測的物質。



(三) 摻雜 Co、Ni 或 Mn 奈米金屬後，Ni-CuBr/CuO NPs/GCE 與原 CuBr/CuO NPs/GCE 電極相差不多；Co-CuBr/CuO NPs/GCE 明顯使得 NO_2^- 之氧化過電位有效減少約 0.2V，且氧化電流明顯提升更多(約 100 mA/mg)；Mn-CuBr/CuO NPs/GCE 在電流表現上雖較差，但仍可使氧化電位減少約 0.1V，如圖 6-3。

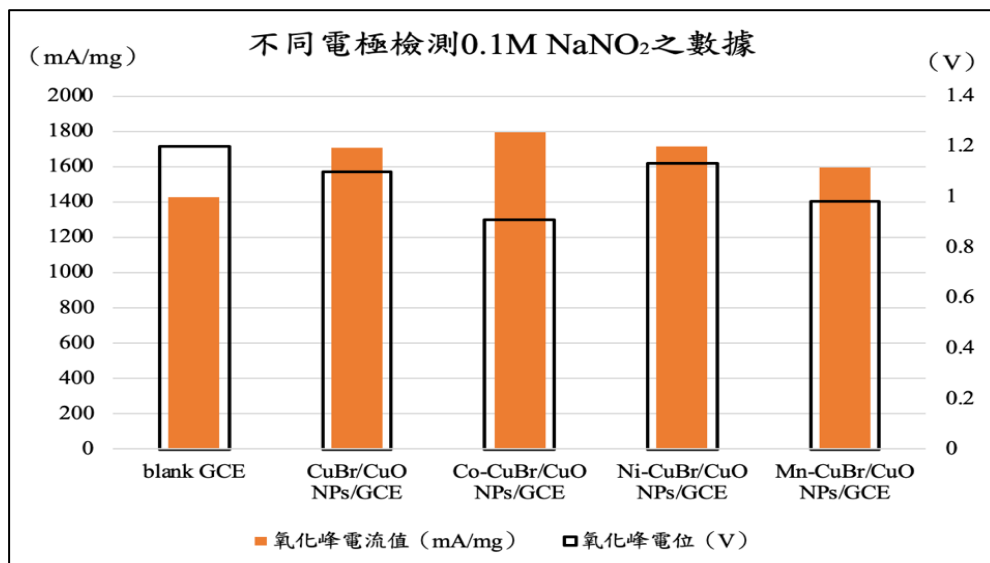


圖 6-3 不同電極檢測 0.1M NaNO₂(aq)之數據比較圖

(四) 由於氧化過電位的減少，於動力學上顯示 NO_2^- 更容易在摻雜 Co 奈米金屬的電極表面上反應。從文獻³及實驗結果可以了解：由於奈米金屬粒子使電極表面粗糙化，使 NO_2^- 更易吸附於表面，催化其氧化作用使電位降低，因反應趨勢較大，故產生更高的催化電流。

四、檢測溶液中干擾物存在之選擇性

(一) 在計時電流法的定電位下，等待 500 秒後使電流值達到穩定，再逐步加入低濃度 NaNO_2 及各項干擾物： NaCl 、 Na_2SO_3 、尿酸、抗壞血酸，過程中若是檢測到的電流有明顯變化，顯示此電極偵測到該物質的氧化還原反應，可確認此電極的反應性與選擇性。

(二) 在添加的干擾物中， Na_2SO_3 、抗壞血酸皆與 NaNO_2 一樣可作為還原劑，可用以測試此電極的選擇性。由圖 5-13(b)可觀察到：此修飾電極僅對 NaNO_2 產生顯著的響應效果，對於 Na_2SO_3 與抗壞血酸並未有明顯反應，顯示本實驗自製 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 修飾電極對於亞硝酸鹽的選擇性極佳。

五、應用於仿人工尿液之檢測

(一) 仿照真實尿液的組成，我自行製備了人工尿液樣品，且添加亞硝酸鹽以進行實驗檢測。由 CV 實驗明顯觀察到 NO_2^- 之氧化峰值，且隨著 $[\text{NO}_2^-]$ 降低，氧化電流值漸減、氧化電位提前，如下圖 6-4。實驗結果顯示在組成成分更為複雜的尿液環境中，Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極依舊能夠在短時間內有效檢測到亞硝酸鹽。

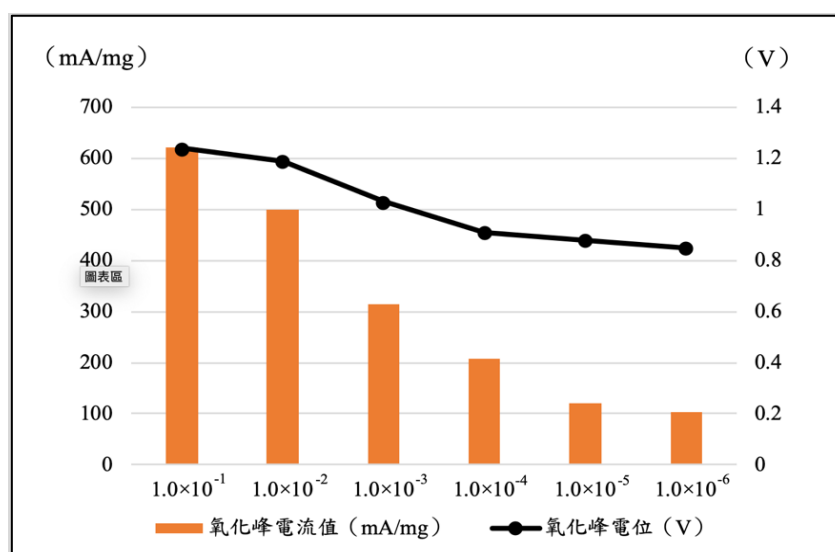


圖 6-4 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測不同 $[\text{NaNO}_2]$ 之電位電流

(二) 實驗結果發現，隨著 NO_2^- 濃度降低，其氧化峰位置有提前出現的趨勢，且濃度越高、氧化峰電流值越高。從電化學能斯特方程式來思考：

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT}{nF}\right) \log \frac{[\text{Cu(I)}]^2 [\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu(II)}] [\text{NO}_2^-]}$$

當還原劑 NO_2^- 濃度降低，式中的 \log 項目比值會變大，卻使得 E 值隨著降低。

針對此實驗中，亞硝酸根的氧化半反應： $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2e^- + 2\text{H}^+$ ：

當還原劑 (NO_2^-) 濃度降低時，其 E 值 (半電池電位) 降低，故由圖 5-14 可明顯觀察到濃度漸減的趨勢下，電極檢測亞硝酸鹽所產生之氧化峰電位也逐漸提前。

(三) 採用 CV 方法可有效偵測 NO_2^- 濃度極限至 10^{-6} M，使用計時滴定法的偵測極限可達 74 μM ，且電極之靈敏度達 2.23×10^4 uA / mg·mM。本實驗自製的 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極可檢測尿液中微量之亞硝酸鹽，且再現性佳，具有應用價值。

六、在本實驗研究中，製備奈米氧化銅前驅物的步驟相較於常見的水熱法等方法更為快速、更具效率，符合綠色化學物盡、防廢之原則；且實驗條件採用常溫常壓下進行電化學之氧化還原反應，檢測過程僅約 10~15 分鐘，顯示此檢測亞硝酸鹽氧化之方法不但具催化性，且可監測性、省時，效率極高。本研究研發創新的亞硝酸鹽偵測法，不但採用催化機制以減少藥品使用，且操作方式簡便、檢驗效率極佳。此項實驗法若能應用於生活亞硝酸鹽之檢測，將是具有永續效益之監測分析。

柒、結論

本研究主旨為分別製備摻雜 Co、Ni、Mn 三種金屬之溴化亞銅/氧化銅奈米顆粒修飾電極，以偵測水樣中亞硝酸鹽之氧化。透過 XRD 及 SEM 圖可確認奈米溴化亞銅的製備法，且作為產生奈米 CuO 之前驅物確實可行、符合效益。實驗結果發現：修飾上奈米鈷金屬之 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極，明顯能夠降低亞硝酸鹽發生氧化的過電位，並具有提升氧化電流之效果，且 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 對於亞硝酸鹽之偵測濃度線性範圍為 50-25000 μM ，靈敏度為 $1.94 \times 10^4 \text{ uA / mg} \cdot \text{mM}$ 。此外，在干擾物存在下，此 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極仍然可以準確偵測到亞硝酸鹽，具有極佳的選擇性。應用在人工尿液中，採用 CV 法檢測亞硝酸鹽之效率高且十分顯著，有效偵測 NO_2^- 濃度極限至 10^{-6} M ；以計時電流法檢測的偵測線性範圍為 74~25000 μM ，且靈敏度達 $2.23 \times 10^4 \text{ uA / mg} \cdot \text{mM}$ 。本實驗自製之電極可檢測尿液中微量之亞硝酸鹽，且再現性佳，未來將可應用於真實尿液樣品之檢測。

檢測亞硝酸鹽除了在尿液篩檢是重要標的外，市售醃漬物的肉品(香腸、臘肉等)多添加亞硝酸鹽以保色、防腐；因此後續我想要繼續以 Co-CuBr/CuO NPs/GCE 自製電極檢測肉品中的亞硝酸鹽，以確立此方法在檢測食品添加劑的應用。另外，我所製備的修飾電極除了能夠準確檢測到亞硝酸鹽，那麼稍加改變實驗條件，這個自製電極是否也可運用於其他還原劑的檢測？是否也具有優異的偵測能力呢？這些都是我會持續進行實驗、尋求解答的目標。

本研究從製備奈米 CuBr 前驅物到摻入奈米金屬以修飾電極，各步驟環節皆具有極佳的使用效率，符合節能、保安等環境友善條件，這樣的電極偵測法能應用於生活之中，成為環境檢測之永續監測工具。

捌、參考文獻資料

1. Thi My Dung Dang, T. T. T. L., Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang, Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 2, 1.
2. Xia, C.; Xiaolan, C.; Ning, W.; Lin, G., Hierarchical CuO nanochains: synthesis and their electrocatalytic determination of nitrite. *Anal Chim Acta* **2011**, 691 (1-2), 43-7.

3. Wu, C.-W.; Unnikrishnan, B.; Periasamy, A. P.; Chen, I. W. P.; Tseng, Y.-T.; Yang, Y.-Y.; Lin, W.-J.; Huang, C.-C.; Chang, H.-T., Importance of Cobalt-Doping for the Preparation of Hollow CuBr/Co@CuO Nanocorals on Copper Foils with Enhanced Electrocatalytic Activity and Stability for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (26), 9794-9802.
4. Zhang, S.; Li, B.; Sheng, Q.; Zheng, J., Electrochemical sensor for sensitive determination of nitrite based on the CuS–MWCNT nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *769*, 118-123.
5. Saravanan, J.; Ramasamy, R.; Annal Therese, H.; Amala, G.; Gnana kumar, G., Electrospun CuO/NiO composite nanofibers for sensitive and selective non-enzymatic nitrite sensors. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (23), 14766-14771.
6. Casella, I. G.; Gatta, M., Electrochemical reduction of NO₃⁻ and NO₂⁻ on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *568*, 183-188.
7. Sudha, V.; Krishnamoorthy, K.; Senthil Kumar, S. M.; Thangamuthu, R., Copper oxide nanosheet modified electrodes for simultaneous determination of environmentally hazardous anions. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *764*, 959-968.
8. Zhang, L.; Gowardman, J.; Rickard, C. M., Impact of microbial attachment on intravascular catheter-related infections. *Int J Antimicrob Agents* **2011**, *38* (1), 9-15.
9. Kamyar, S.; Mansor, B.-A.; Seyed, D.-J.; Sajjad, S.; Parvaneh, S.; Hossein, J.; Mahnaz, M.; Yadollah, A., Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *International Journal of Molecular Sciences* **2012**, *13*, 6639-6650.

【評語】 050206

本實驗研究同樣以電化學原理，自行製備適用且具效能的修飾電極，以進行樣品中亞硝酸鹽之檢測，並探討自製電極之選擇性及靈敏度，期能將此法應用於真實尿液之亞硝酸鹽篩檢。

優點

1. 亞硝酸鹽之檢測有其重要性
2. 用滴定法，實驗操作至 $\text{NO}_2^{\text{(aq)}}$ 濃度達 10^{-4}M 時，其滴定終點的顏色就不容易判斷，實驗數據再現性較差；當濃度低至 10^{-5}M ，其顏色變化難以觀察，無法獲知反應之結果。將此研究之檢測法與文獻進行比較，確認本研究法更具寬廣的偵測範圍，並具有更優異之靈敏度，使用自製 $\text{Co-CuBr/CuO NPs/GCE}$ 電極同樣可檢測仿尿液中的亞硝酸鹽，而圖 5-14 之 CV 法除了可明顯觀察到氧化峰，濃度偵測極限甚至可達 $1\mu\text{M}$ ，其偵測 $\text{NO}_2^{\text{(aq)}}$ 的濃度極限較計時電流法來得更低至 10^{-6}M 。
3. 實驗完整清楚 作品完成度高 作者一人獨力

缺點

1. 雖靈敏度高，但費工且成本高
2. 學生參與程度與是否有延續性作品說明書，應依規定於報名時提供以免產生程序疑慮。

問題

1. 在 CuO 中摻入同樣是 3d 的 Co、Ni 和 Mn 奈米金屬，這些金屬離子的半徑與 Cu^{2+} 差不多，摻雜進入 CuO 晶體中不會改變其結構，且能填充晶格缺陷、提升電荷轉移效率，增強了電極的催化活性。Co、Ni、Mn 可使 NO_2^- 之氧化過電位減少不一的原因為何？
2. PEG 大分子對分析物選擇性的影響是否考慮？

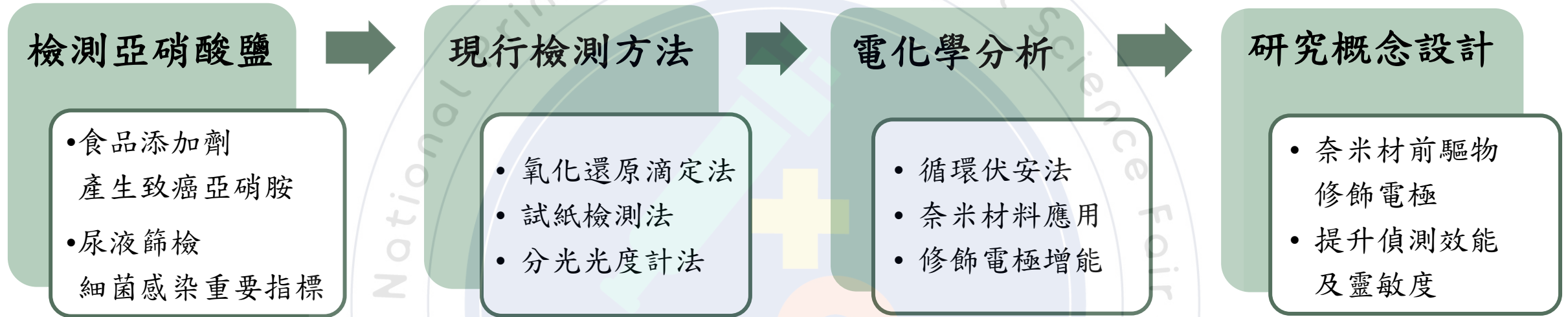
作品簡報

以修飾奈米金屬之氧化銅電極 催化亞硝酸鹽之定量檢測

組別：高級中等學校組

科別：化學科

前言



■ 研究目的

- 一. 以CuBr為前驅物，探討奈米氧化銅修飾電極之製備，並確認其性質
- 二. 採用循環伏安法，確認製備之奈米氧化銅修飾電極催化 NO_2^- 之效果
- 三. 探討不同奈米金屬修飾電極，其檢測 NO_2^- 氧化之偵測極限及靈敏度
- 四. 探討含有干擾物之檢測樣品，如人工尿液，其檢測 NO_2^- 之效能

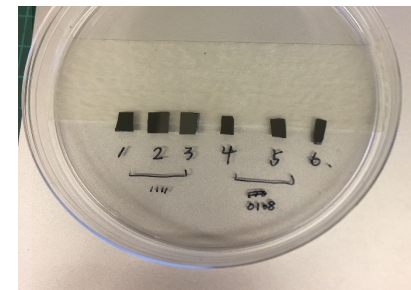
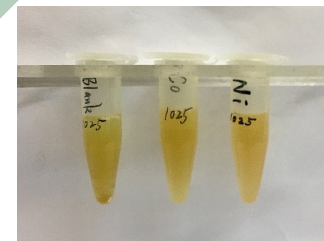
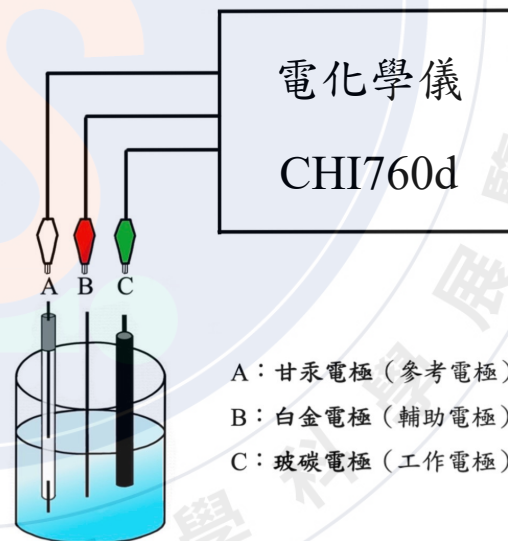
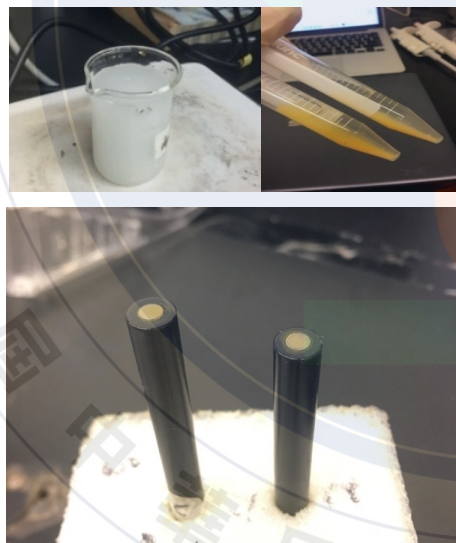
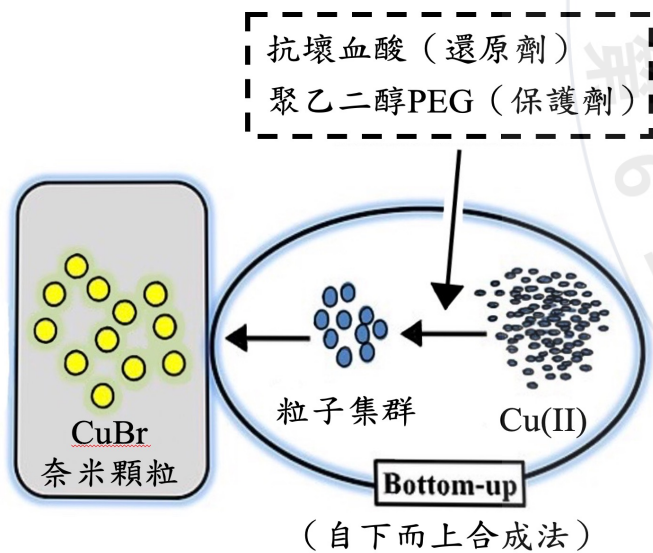
研究方法

製備奈米CuBr作為前驅物，再電氧化成CuO電極

使用不同金屬鹽類修飾在奈米CuO電極表面

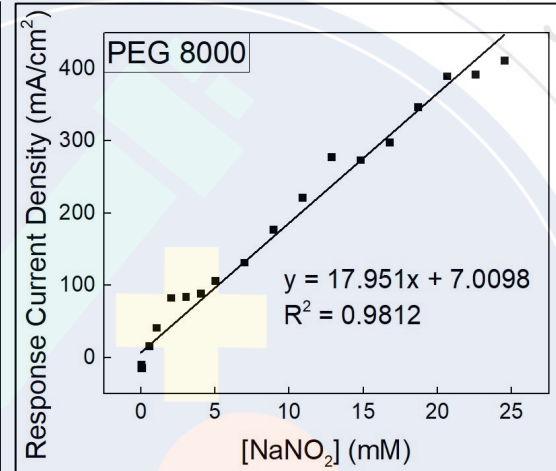
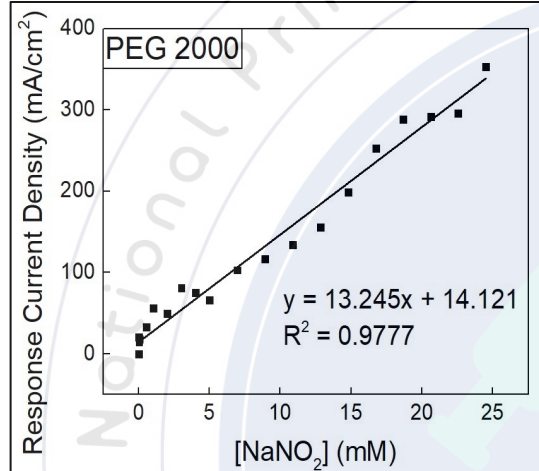
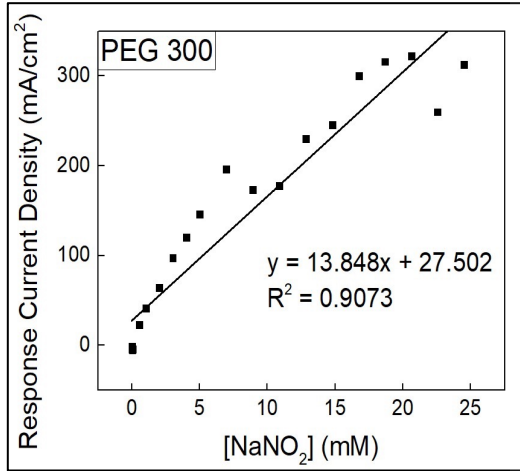
確認電極表徵；使用循環伏安法偵測 NO_2^-

進行干擾物試驗；確定電極選擇性；應用於人工尿液

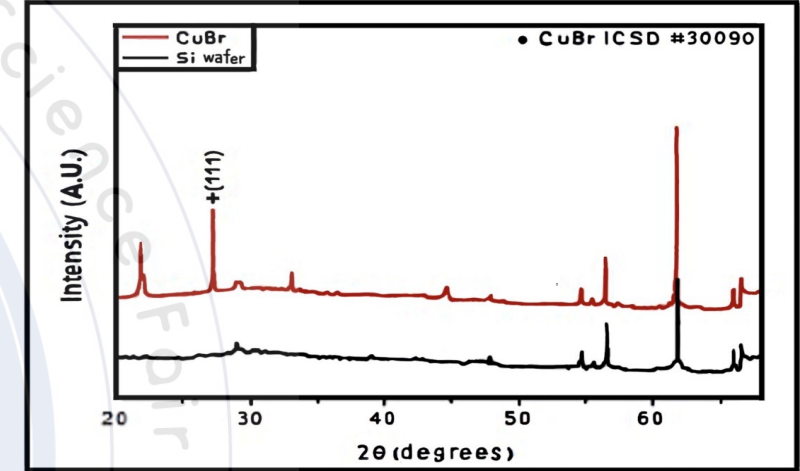


研究結果與討論

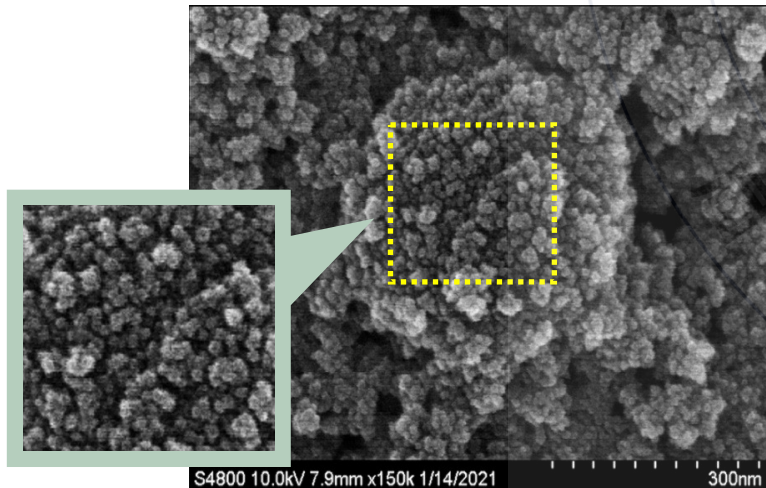
■ 製備奈米CuBr之保護劑(PEG)



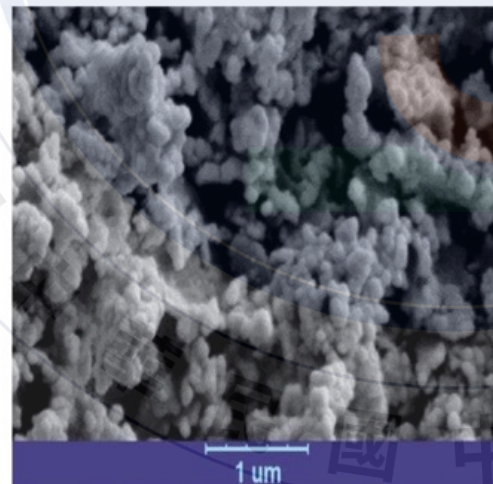
■ CuBr之XRD圖



■ 奈米CuO電極表面之SEM圖



(a) 實驗組 (平均粒徑50nm)

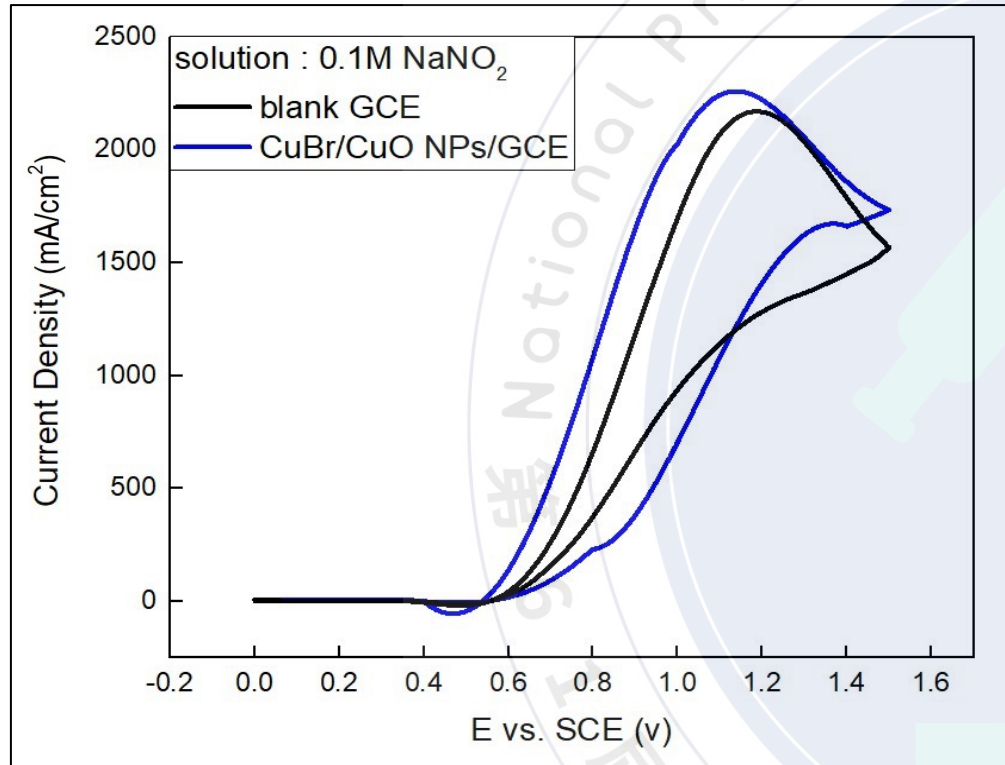


(b) 對照組

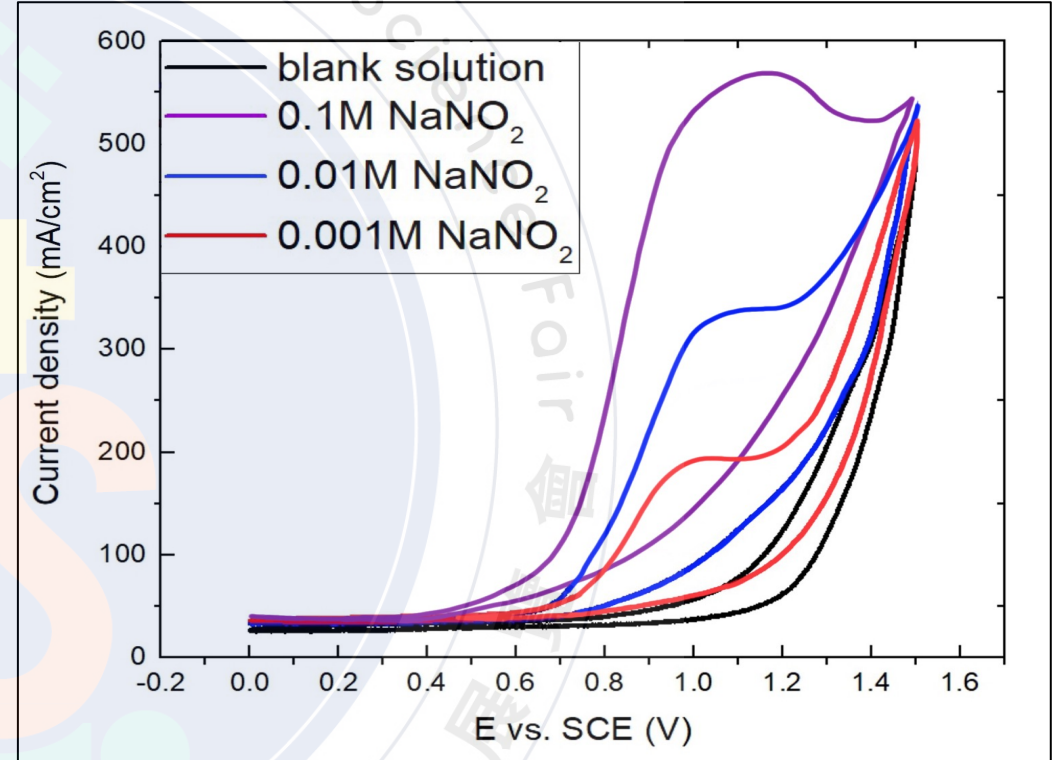
- 比較響應電流，選擇PEG 8000為製備奈米CuBr粒子的最佳保護劑
- XRD圖確認電極已沉積附著CuBr
- 電極表徵比對；確認使用CuBr前驅物製備CuO NPs電極方法適用可行

研究結果與討論

■ 修飾電極【CuBr/CuO NPs/GCE】之效能：檢測 NO_2^- (aq) / 背景溶液0.1M NaOH



▲ 空白GCE與CuBr/CuO NPs /GCE偵測 NO_2^- 之CV圖



▲ CuBr/CuO NPs/GCE偵測不同 $[\text{NO}_2^-]$ 之CV圖

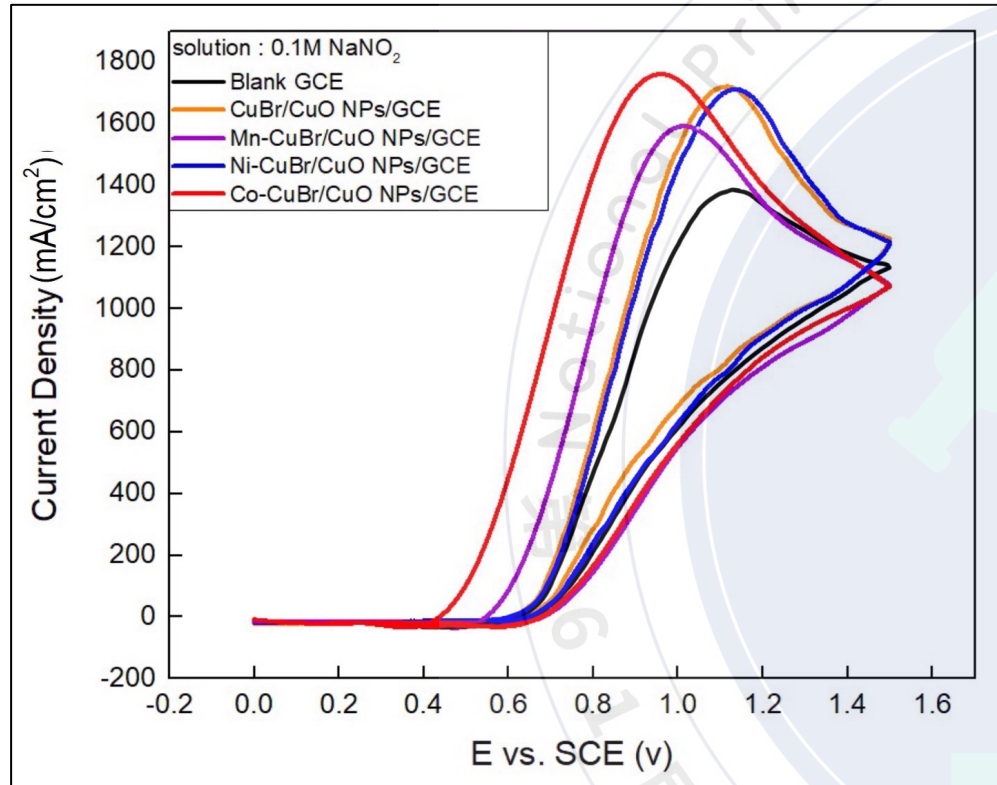
➤ CuBr/CuO NPs/GCE 檢測 NO_2^- 之反應



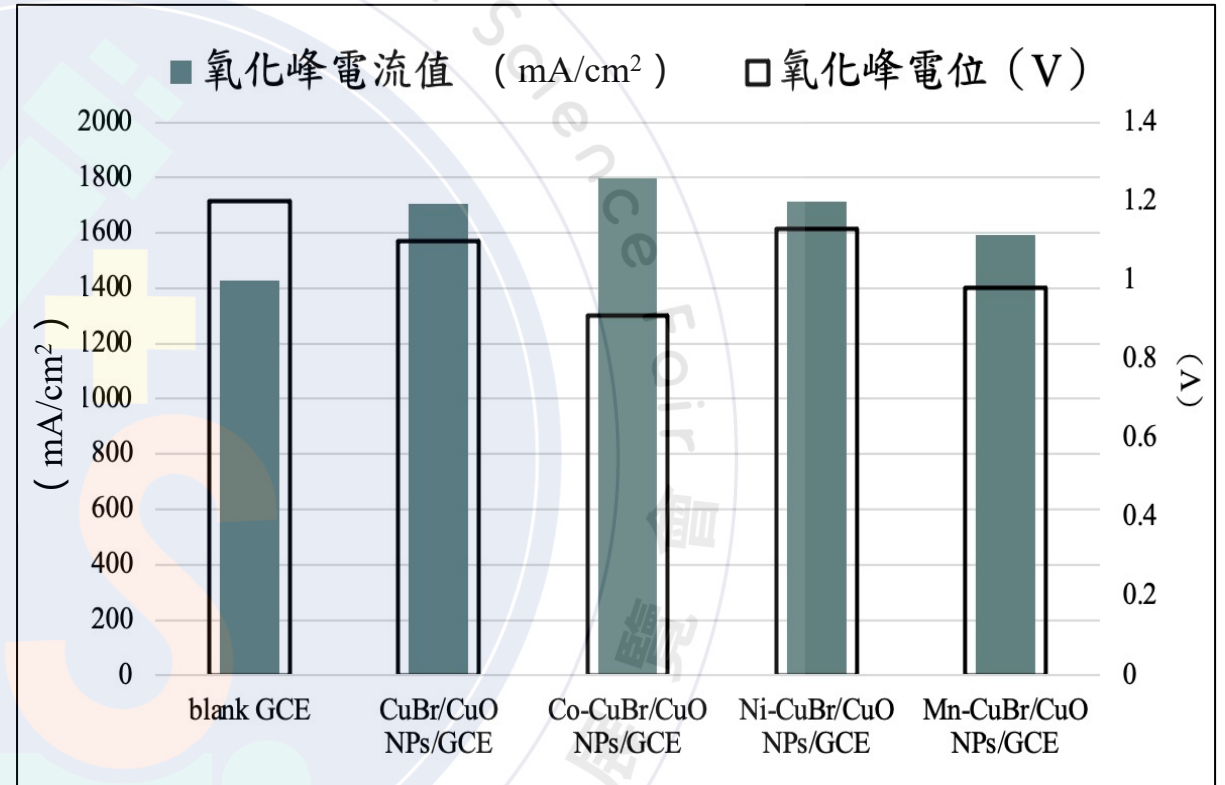
➤ CuBr/CuO NPs/GCE 具有電催化 NO_2^- 之性能，且 $[\text{NO}_2^-]$ 越大，電流值越大

研究結果與討論

■ 修飾奈米金屬【Co、Ni、Mn】電極之效能：檢測 NO_2^- (aq) / 背景溶液0.1M NaOH



▲ 不同修飾電極檢測0.1 M NaNO_2 之CV圖



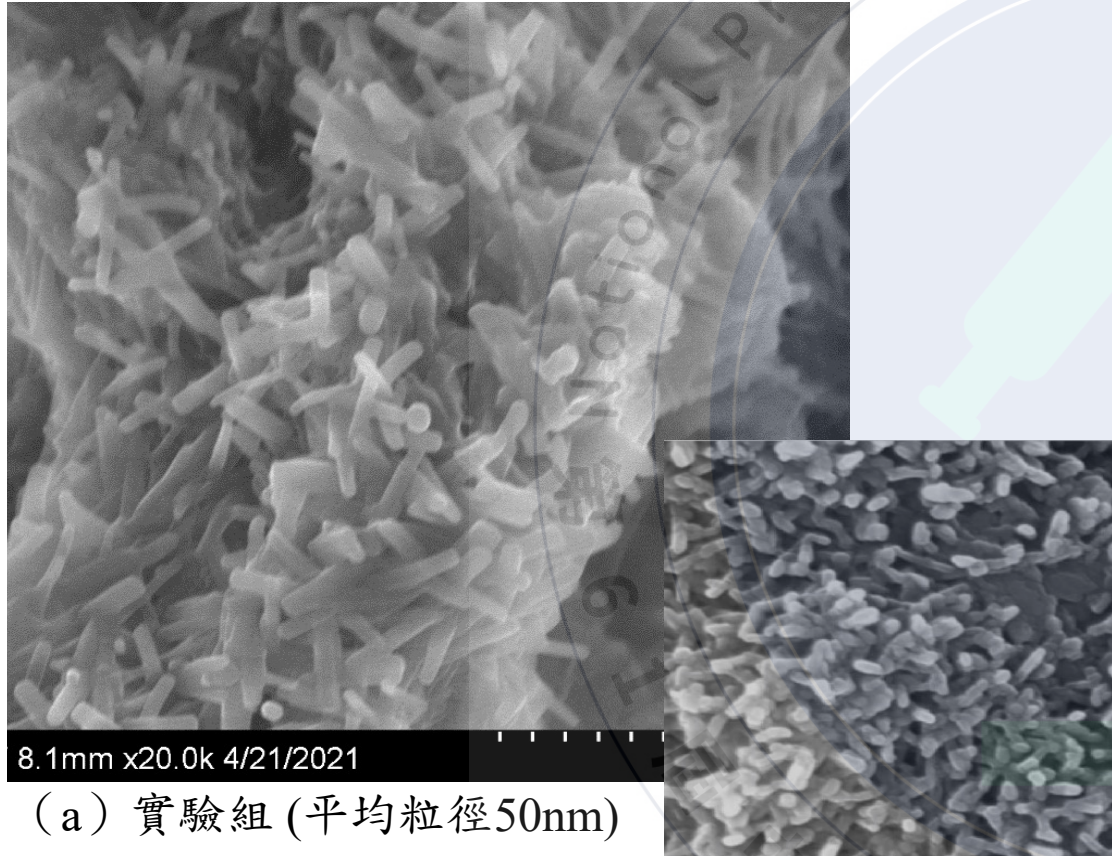
▲ 不同電極檢測 NaNO_2 之數據比較圖

- 氧化峰電位：Co-CuBr < Mn-CuBr < CuBr < Ni-CuBr < Blank GCE
- 響應電流值：Co-CuBr > Ni-CuBr > CuBr > Mn-CuBr > Blank GCE

實驗得知 **Co-CuBr/CuO NPs/GCE** 為最佳電極，具有顯著檢測、催化效果

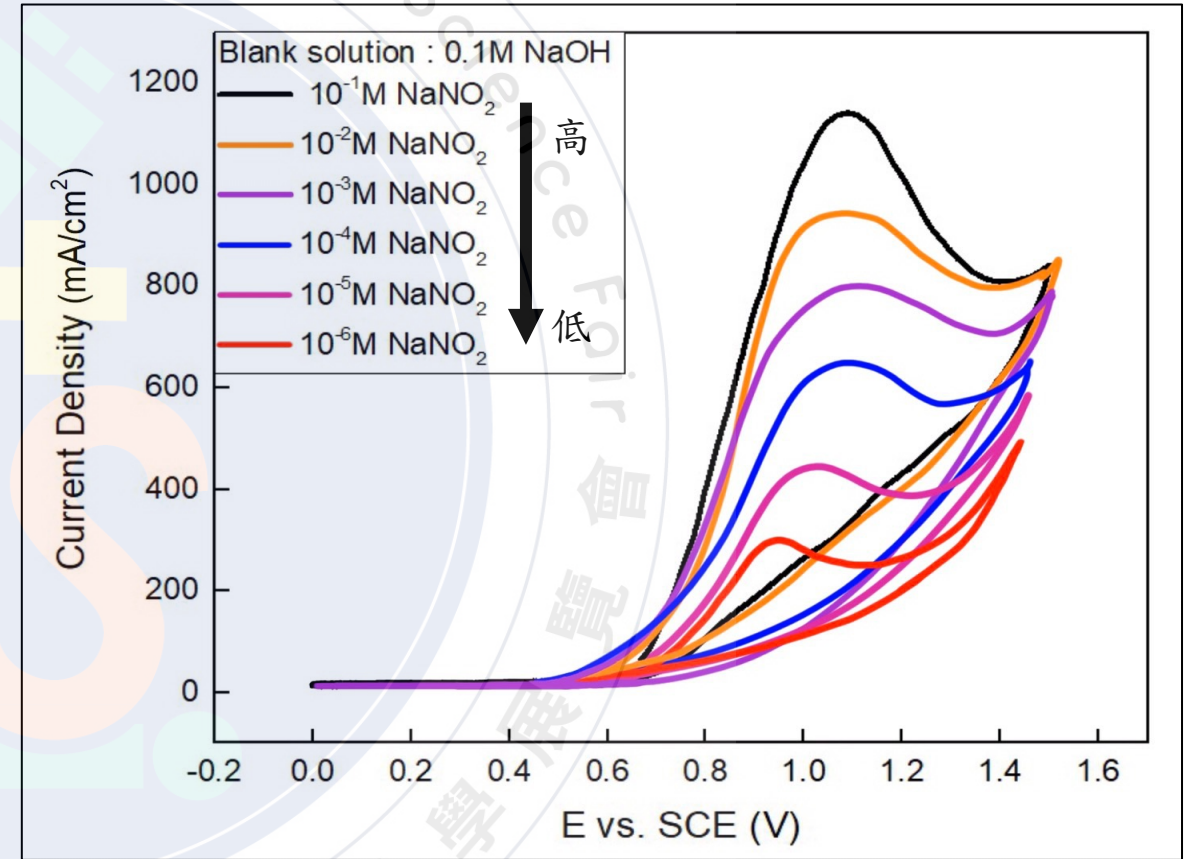
研究結果與討論

■ Co-CuBr/CuO NPs/GCE 修飾電極之表徵確認及檢測效能



(a) 實驗組 (平均粒徑50nm)

(b) 對照組



▲ Co-CuBr/CuO NPs/GCE 檢測不同濃度 NO_2^- 之CV圖

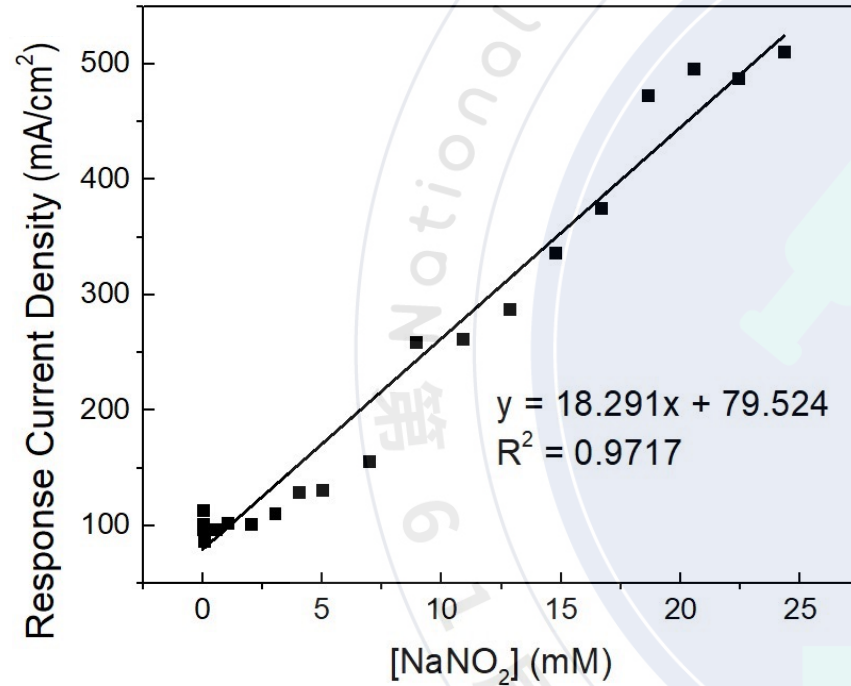
➤ 確認奈米Co金屬於電極表面的修飾

➤ 電極可有效偵測 NO_2^- 之氧化，且濃度與電流值具檢量關係，偵測極限可至 μM

研究結果與討論

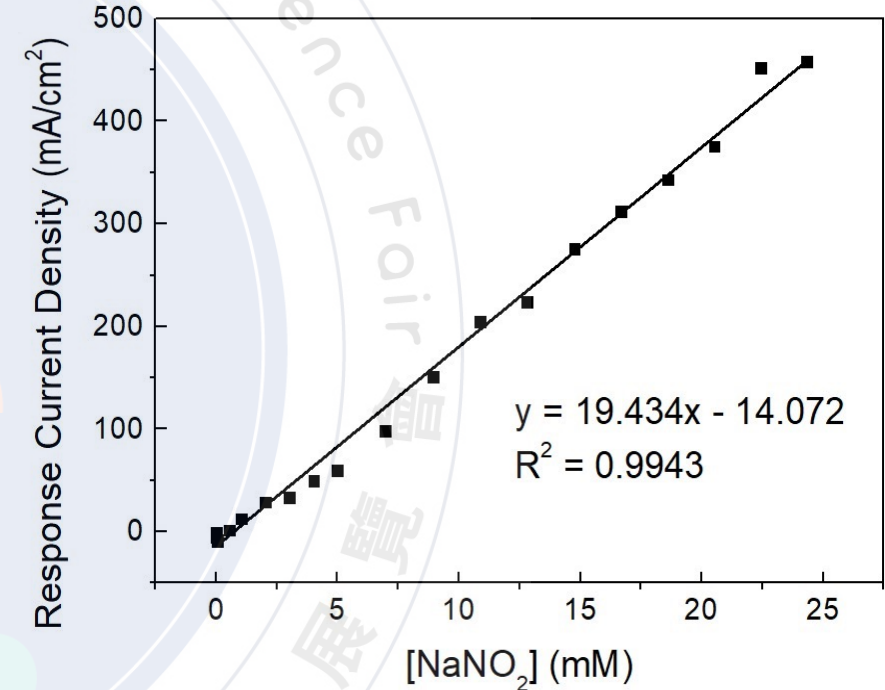
■ 以計時電流法比較電極的偵測範圍與靈敏度

(a) CuBr/CuO NPs /GCE



偵測範圍	100-25000 μ M
靈敏度	18.3 mA / mM·cm ²

(b) Co-CuBr/CuO NPs /GCE

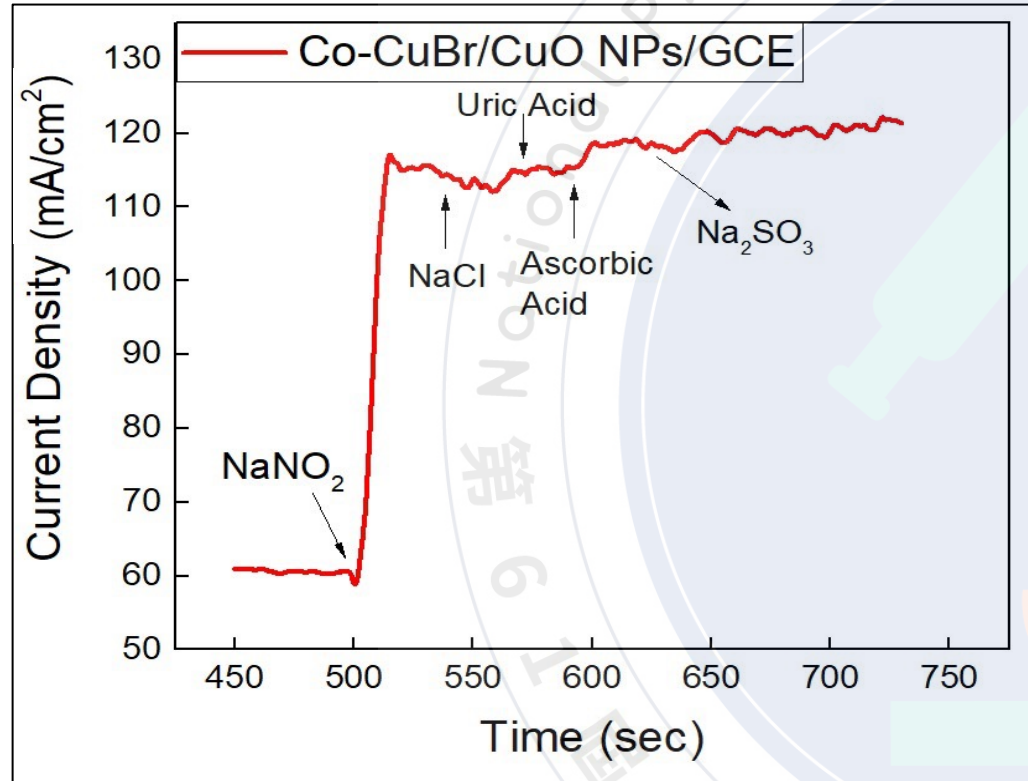


偵測範圍	50-25000 μ M
靈敏度	19.4 mA/ mM·cm ²

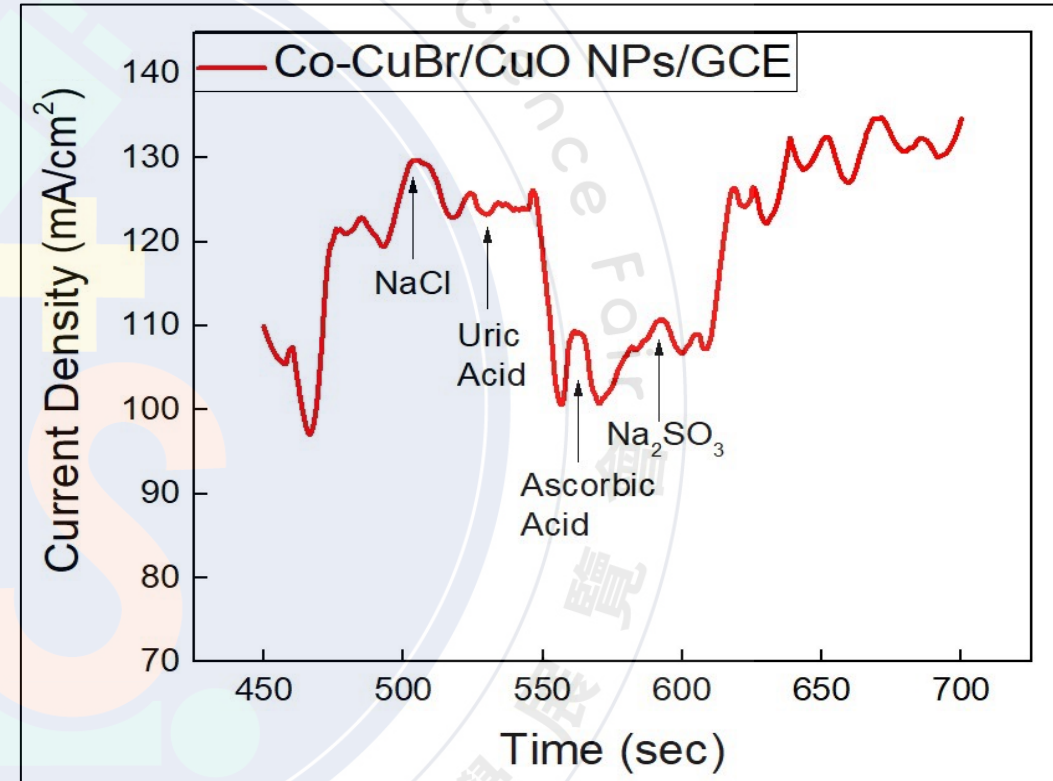
➤ 修飾電極Co-CuBr/CuO NPs/GCE 擁有更低之偵測極限及更佳的靈敏度

研究結果與討論

■ Co-CuBr/CuO NPs/GCE 修飾電極之選擇性：檢測 NO_2^- 溶液中添加干擾物



▲ (a) 實驗組(添加的干擾物與 NaNO_2 等量)

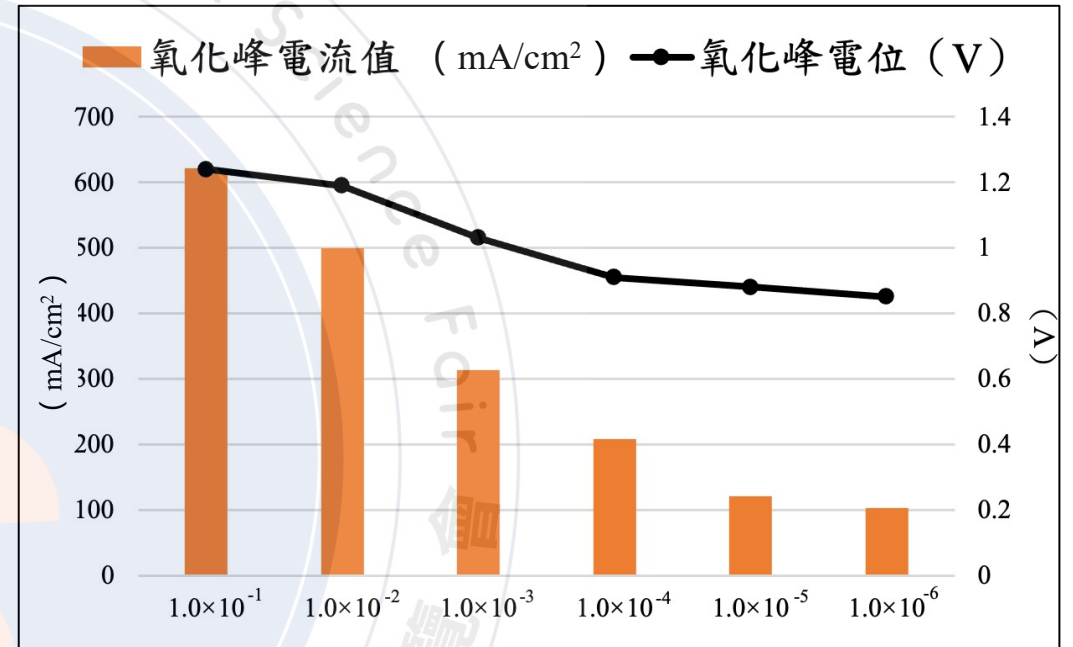
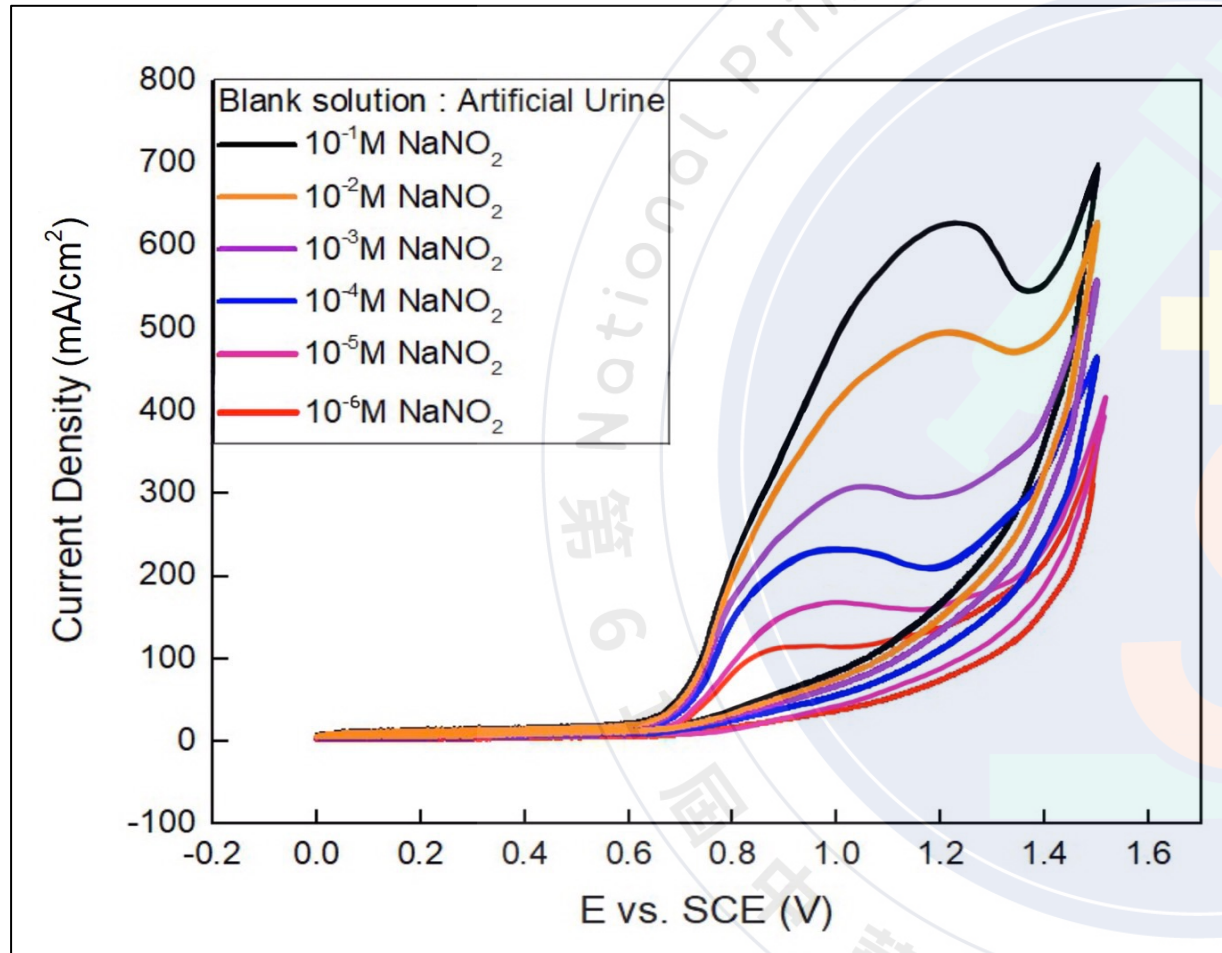


▲ (b) 對照組

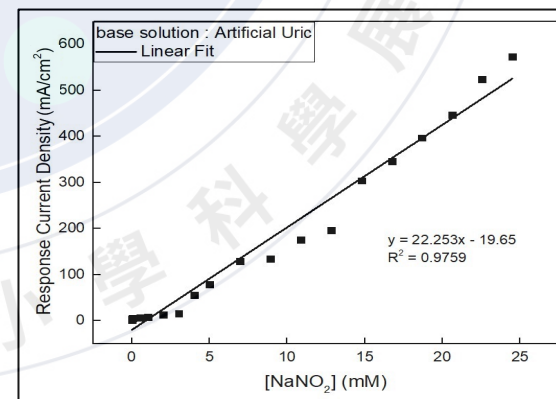
- 當加入 NaNO_2 時，檢測電流訊號會瞬間大幅增加(如圖(a))，其他干擾物無此現象，顯示Co-CuBr/CuO NPs/GCE電極對於 NaNO_2 具極佳的選擇性

研究結果與討論

■ Co-CuBr/CuO NPs/GCE 修飾電極應用於仿尿液檢測



▲ Co-CuBr/CuO NPs/GCE 電極檢測仿尿液中的NaNO₂



偵測範圍

74 – 25000 μ M

靈敏度

22.3 mA/mM·cm²

- 使用Co-CuBr/CuO NPs/GCE，以CV法檢測仿尿液中的NO₂⁻，偵測極限可達 μ M

結論

- 一. 使用CuBr前驅物製備奈米氧化銅電極，此方法不但可行、效率佳，且可有效催化 NO_2^- 氧化，使電位提前、提升氧化峰電流。
- 二. 修飾電極Co-CuBr/CuO NPs/GCE效能最佳，其偵測極限可達 $50 \mu\text{M}$ ，靈敏度極高，且應用於檢測仿尿液中的 NO_2^- ，同樣可偵測至 μM ，具有優異效能。
- 三. 本實驗最佳電極Co-CuBr/CuO NPs/GCE對 NO_2^- 之偵測效能與其他文獻進行比較：

電極	線性範圍(μM)	靈敏度($\text{mA}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$)
CuO-GCE [1]	1-91.5	0.02553
CuO-NS/GCE [2]	100-1400	0.00617
Cu-Tl composite film-GCE [3]	1000-10000	0.088
Co-CuBr/CuO NPs/GCE	50-25000	19.40

- 四. 採用循環伏安法及計時電流法比較檢測亞硝酸鹽之濃度，兩者之偵測極限皆可達 μM ，應用於仿尿液效果同樣顯著。

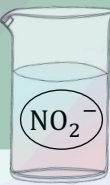
未來展望

- 本實驗自製電極Co-CuBr/CuO NPs/GCE除了可應用於尿液檢測，同樣可用於檢測食品、肉品中的 NO_2^- ，後續將採以下列構思進行食品添加劑亞硝酸鹽的檢測。

定量肉品，
使用攪拌機
將其充分絞碎

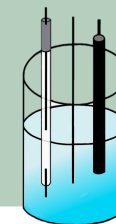


定量溶劑(水)，
肉品中 NO_2^-
溶入水中



過濾後，加入
定量NaOH，
調整pH值

使用自製電
極進行電化
學檢測



- 改變電化學施作條件，同樣運用自製電極Co-CuBr/CuO NPs/GCE檢測其他氧化、還原試劑，探討自製電極的適用廣度以及檢測之使用效能。

參考文獻

- 一. Zhang, L.; Yuan, F.; Zhang, X.; Yang, L., Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. *Chemistry Central Journal* **2011**, 5:75.
- 二. Sudha, V.; Krishnamoorthy, K.; Senthil Kumar, S. M.; Thangamuthu, R., Copper oxide nanosheet modified electrodes for simultaneous determination of environmentally hazardous anions. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 764, 959-968.
- 三. Casella, I. G.; Gatta, M., Electrochemical reduction of NO_3^- and NO_2^- on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 568, 183-188