

中華民國第四十四屆中小學科學展覽會

作者說明書

高中組化學科

040212

國立羅東高級中學

指導老師姓名

江慧玉

李建勳

作者姓名

李雅文

黃婉真

盧韻如

張舒涵

# 中華民國第四十四屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

科 別：化學科

組 別：高中組

作品名稱：耀眼四射-螢光棒的發光亮度探討

關 鍵 詞：過渡金屬離子、反應速率、螢光放射

編 號：



# 耀眼四射—螢光棒的發光亮度探討

## 壹. 摘要

市售螢光棒琳瑯滿目，其棒身主體分有內、外兩管：內管裝填強氧化劑，外管則有螢光發光物種及染料，而螢光棒的色彩多是由染料顏色所決定。利用氧化劑將螢光物種激發而放出能量，此能量以光的形式放出即是螢光棒的發光原理。為求螢光發光效益增加，添加不同金屬離子於螢光溶液中，發現 A 族金屬離子、鹽類溶液中的陰離子對於螢光放射沒有直接的影響，而 B 族過渡金屬離子在具有成對電子、反磁性質的條件時，能增強螢光強度；此外，純粹添加氨水亦可得到一強烈的螢光效果，此應與螢光物種結構剛硬化使強度增強有關。

## 貳. 研究動機

週休二日的假期，休閒娛樂成爲人們生活中重要的一部分，例如演唱會活動就是其中之一。在這個超 high 的場面中，每個人手上拿著五顏六色的螢光棒，隨著身體的律動，點綴成一片繽紛亮麗的光海，好不壯觀啊!這引起了我們對螢光棒的好奇心，想要了解螢光棒是如何發光的；此外在化學課時老師曾經提到：有些過渡金屬離子因爲 d 軌域沒有填滿而會有顏色，於是我們決定探討第一列過渡金屬離子對螢光棒的發光強度是否有影響。

## 參. 研究目的

- 一、如何使螢光棒的效能提高，以及探討金屬離子能否提高螢光棒的效能。
- 二、探討 I A、II A 及 III A 族金屬離子對螢光棒發光效率的影響。
- 三、探討第一列過渡金屬離子對螢光棒發光效率的影響。
- 四、部分金屬離子可增強化學發光，探討其反應速率常數的關係。
- 五、探討螢光棒發光效率之化學動力學情況。
- 六、了解金屬離子在不同配位基的環境中，對螢光棒發光效率的差異。

## 肆. 研究設備及器材

### 一、實驗藥品：

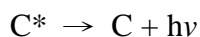
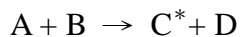
實驗藥品		
$\text{KNO}_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$
$\text{NaNO}_3$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}$	
$\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

## 二、研究器材：

器 材	規 格	數 量
燒 杯	250mL	10 個
滴 管		7 支
試管組(試管+試管架)		12 組
螢光棒	200×15 mm (黃色)	50 隻
pipette	100~1000 <i>ul</i>	1 支
parafilm	4 IN×125 FT.ROLL	1 盒
高靈敏度光感測器	Si PIN 光電二極體	1 個
500 Interface	Data Logging-50KB 儲存緩衝空間	1 台

## 伍. 研究過程或方法

一、化學發光原理：化學反應產生一個激發態物種，此物種會放出光而回到基態，產生化學發光。



二、利用過氧化氫當強氧化劑，使它與亮光素反應，在化學反應中產生的能量，轉化而使分子內的電子由基態躍升到激發態，而非全以熱能形式釋放。處於激發態的分子極不穩定，可能有兩種不同的反應途徑：

(一) 激發態自己本身釋放能量而發光。

(二) 激發態把能量傳遞給螢光色素，促使螢光色素激發，而放出光。

三、部分螢光物質，會和金屬離子錯合，而產生剛體結構，其形狀類似皇冠，使能量由不穩定的狀態轉化成穩定的形式，藉由光的形式釋放。

### 四、實驗方法：

(一) 分別取  $2 \times 10^{-4}$  mole 的金屬鹽類加入 50mL 的水中溶解後，再加入 150mL 的酒精，配製成標準母液，標示為濃度一。

(二) 將標準母液濃度稀釋 10 倍，標示為濃度二。

(三) 承(二)，將濃度二稀釋 10 倍，標示為濃度三。同上述方法依序稀釋得到濃度四、濃度五、濃度六以及濃度七。

(四) 取各種不同濃度之鹽類溶液兩滴，分別加入七支裝有相同螢光溶液的試管中，再與原螢光溶液一起比較。

(五) 利用試管貼觸光感測器，將螢光強度訊號經由介面轉換器，連接至電腦轉換成數位訊號，利用數據擷取軟體 Data Studio，以電壓大小紀錄各試管之螢光衰減情形，再逐一討論圖形之趨勢。

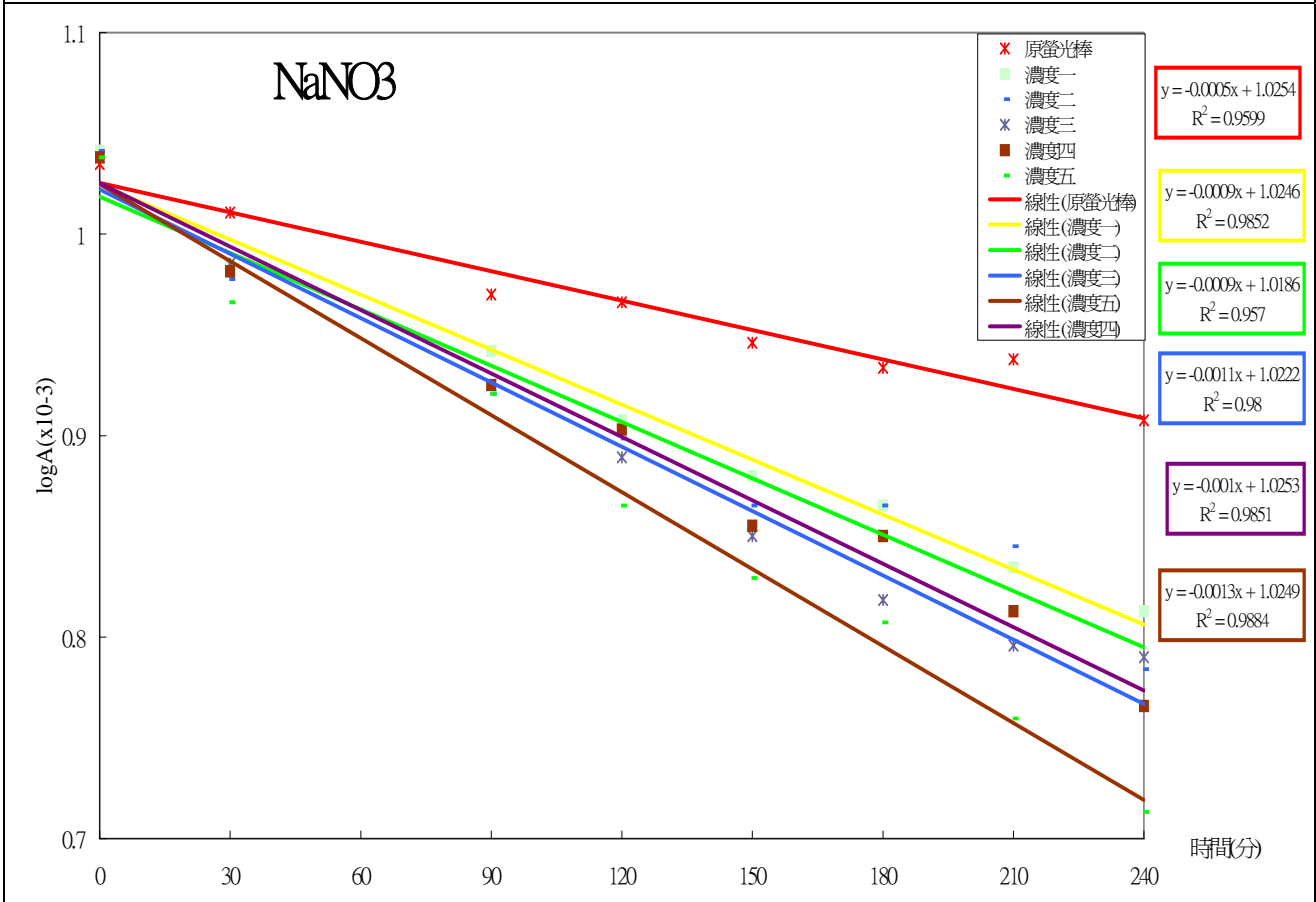
## 陸. 研究結果

一、將每一種金屬鹽類溶液均配製成  $10^{-3}$  M，此為標準母液濃度一，將標準母液依序稀釋 10 倍，得到濃度二、濃度三、濃度四、濃度五、濃度六、濃度七，其溶液濃度如下表所示：

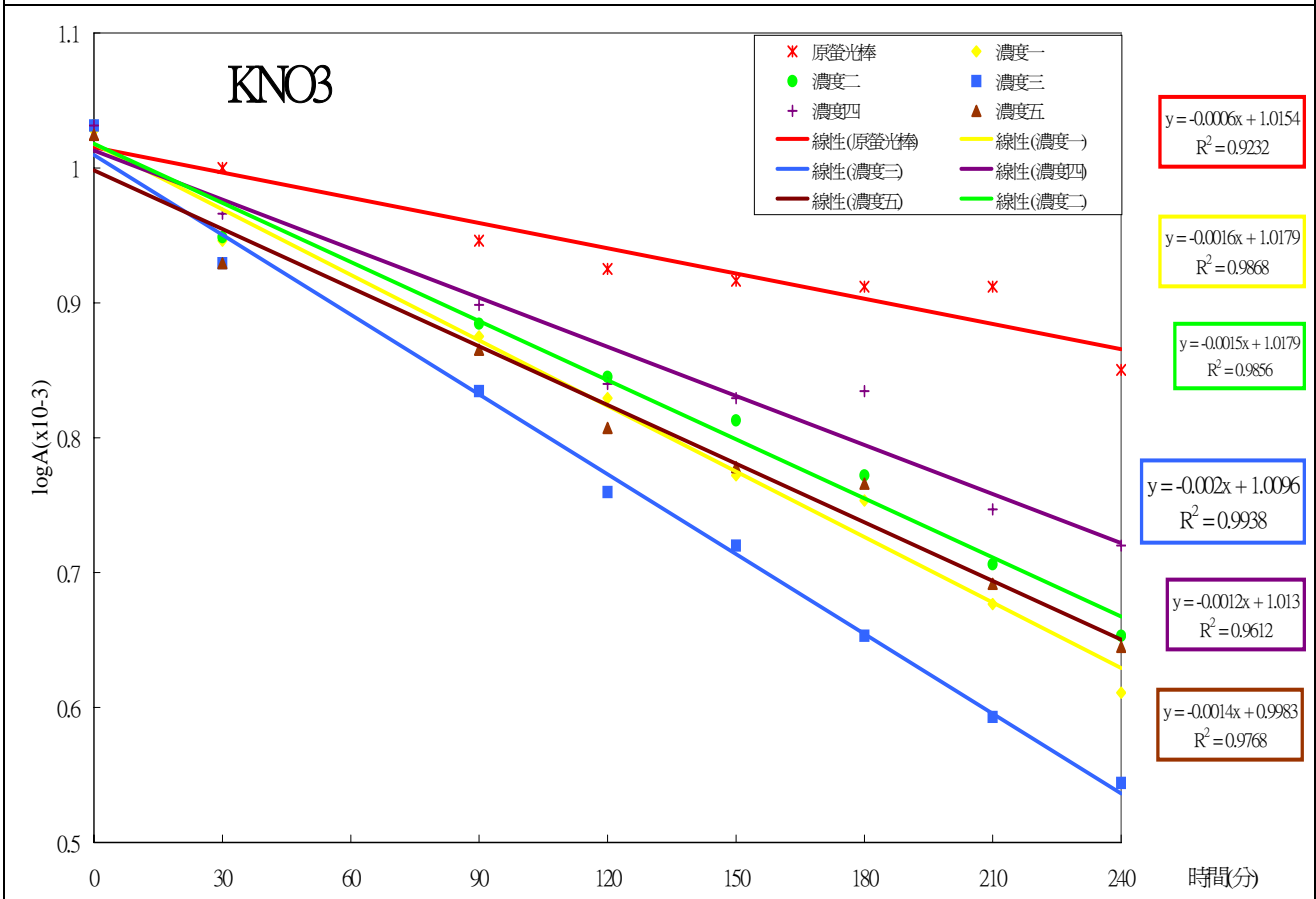
	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
鹽類濃度 (M)	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-9}$

二、實驗結果及圖表呈現：

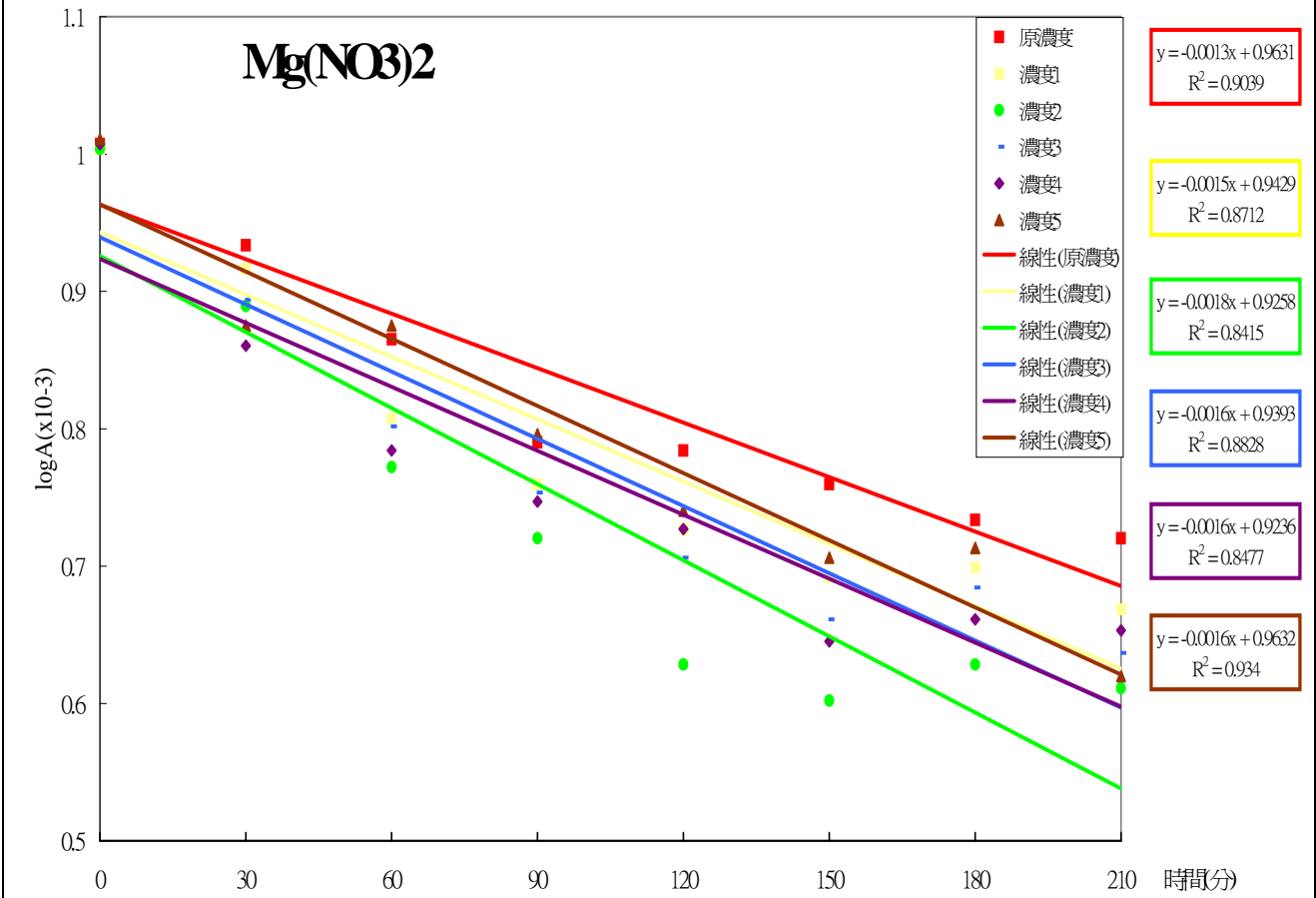
圖一(1-1)



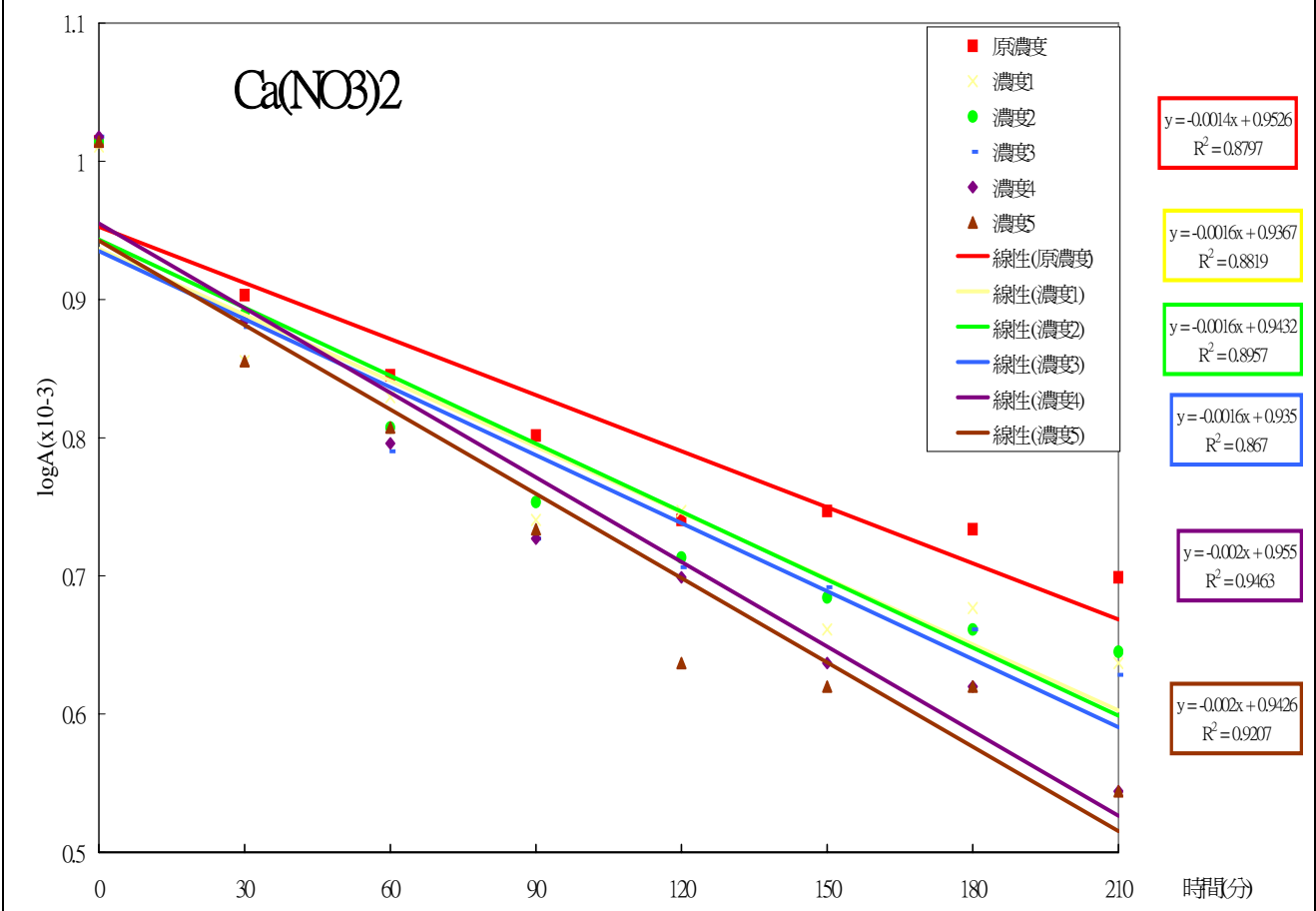
圖一(1-2)



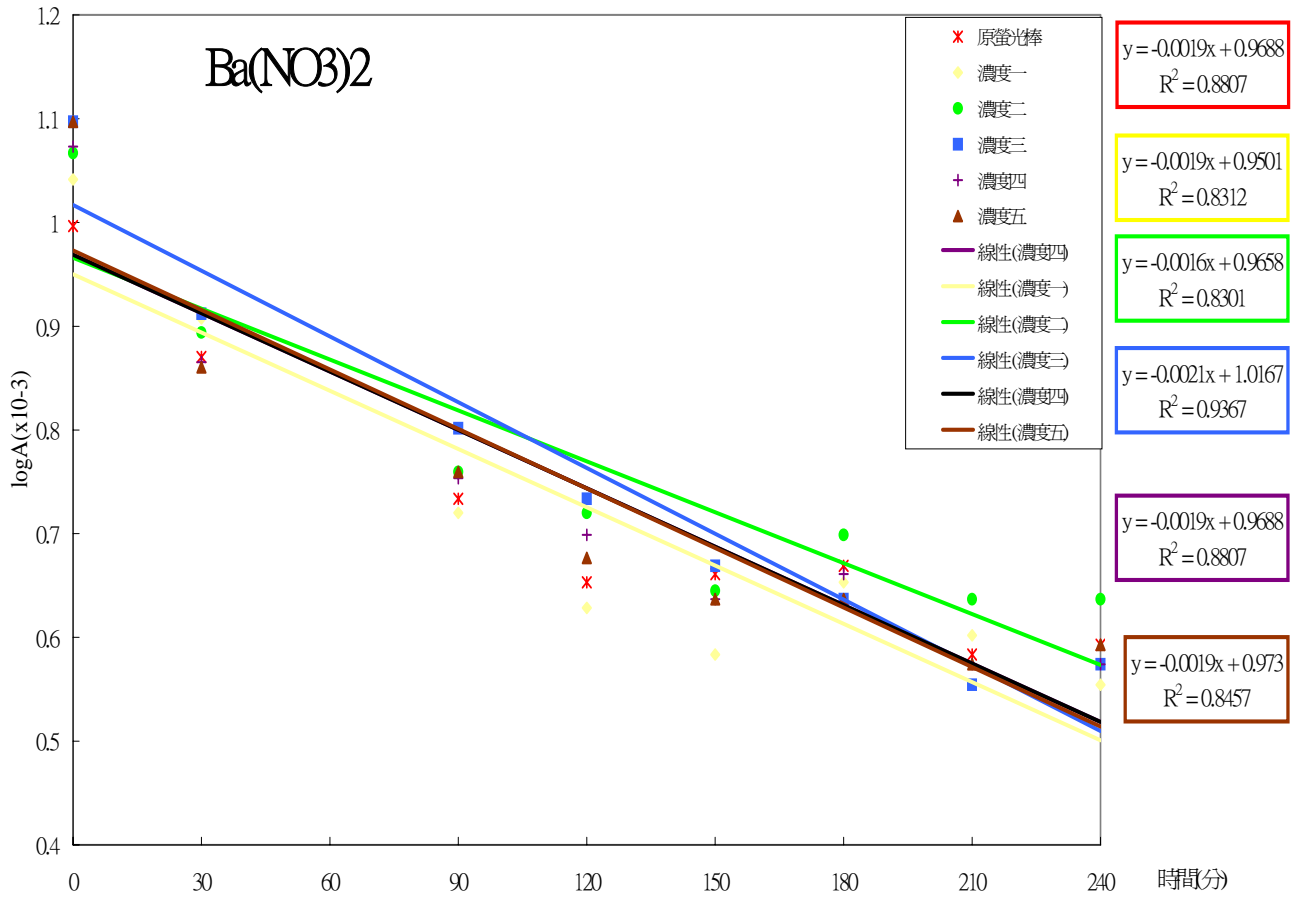
圖二(2-1)



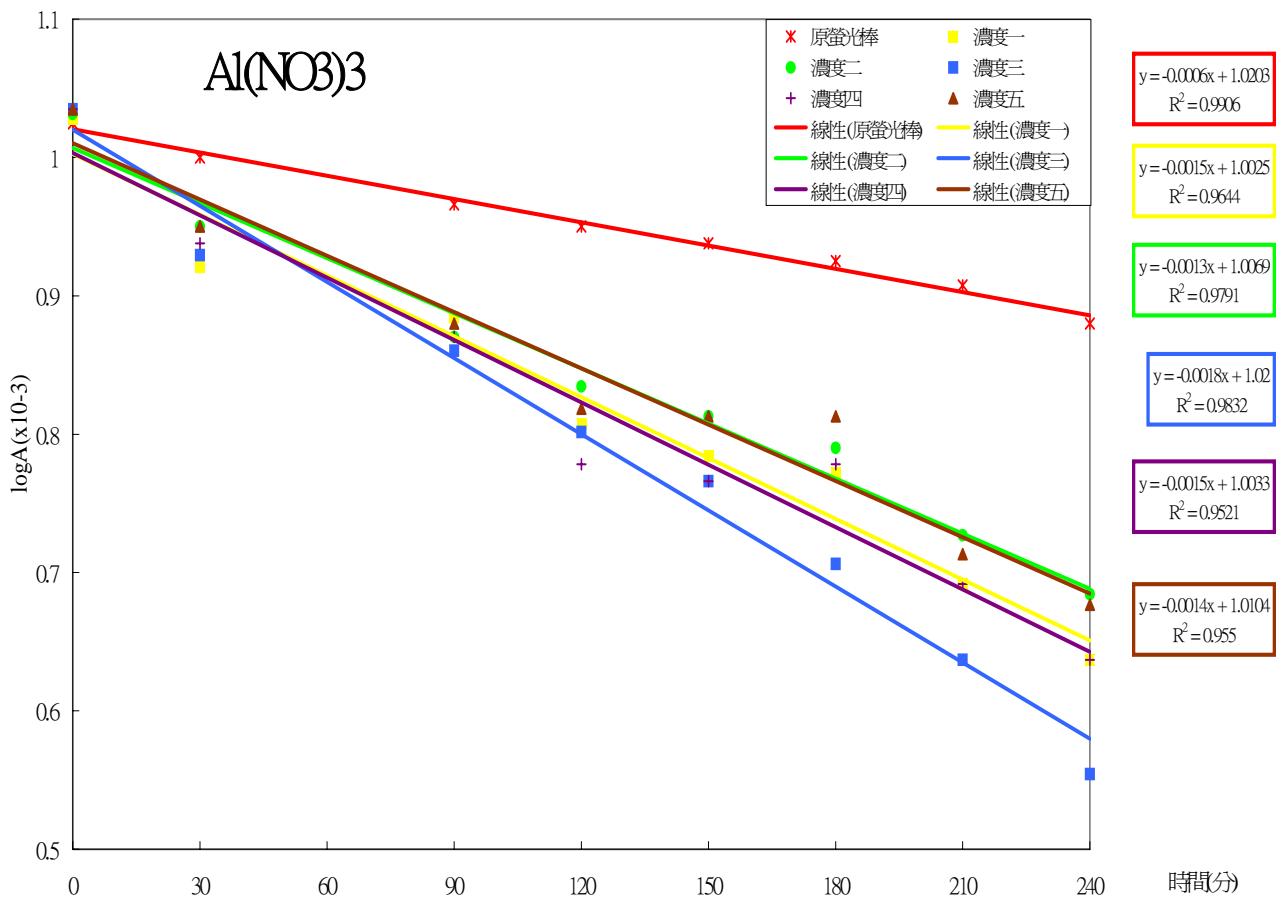
圖二(2-2)



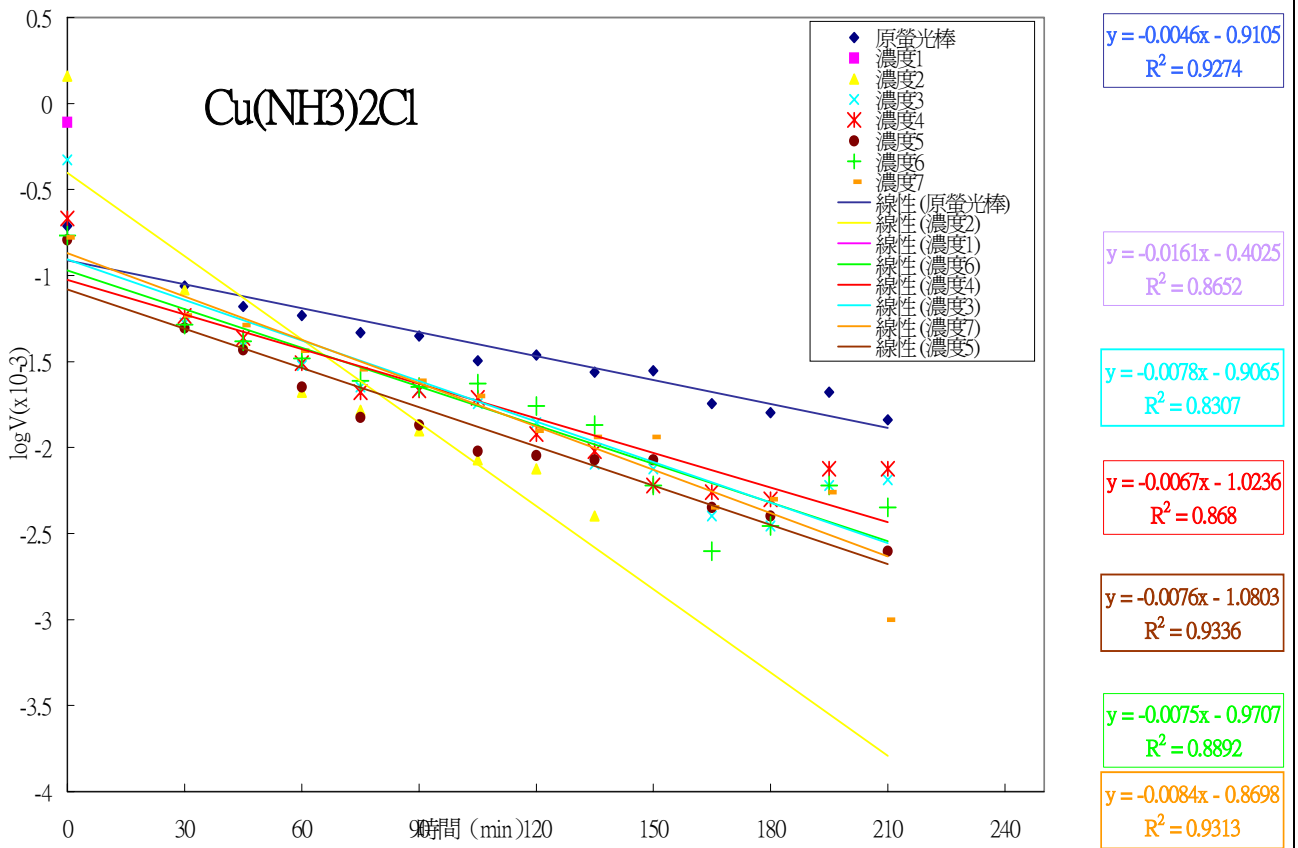
圖二(2-3)



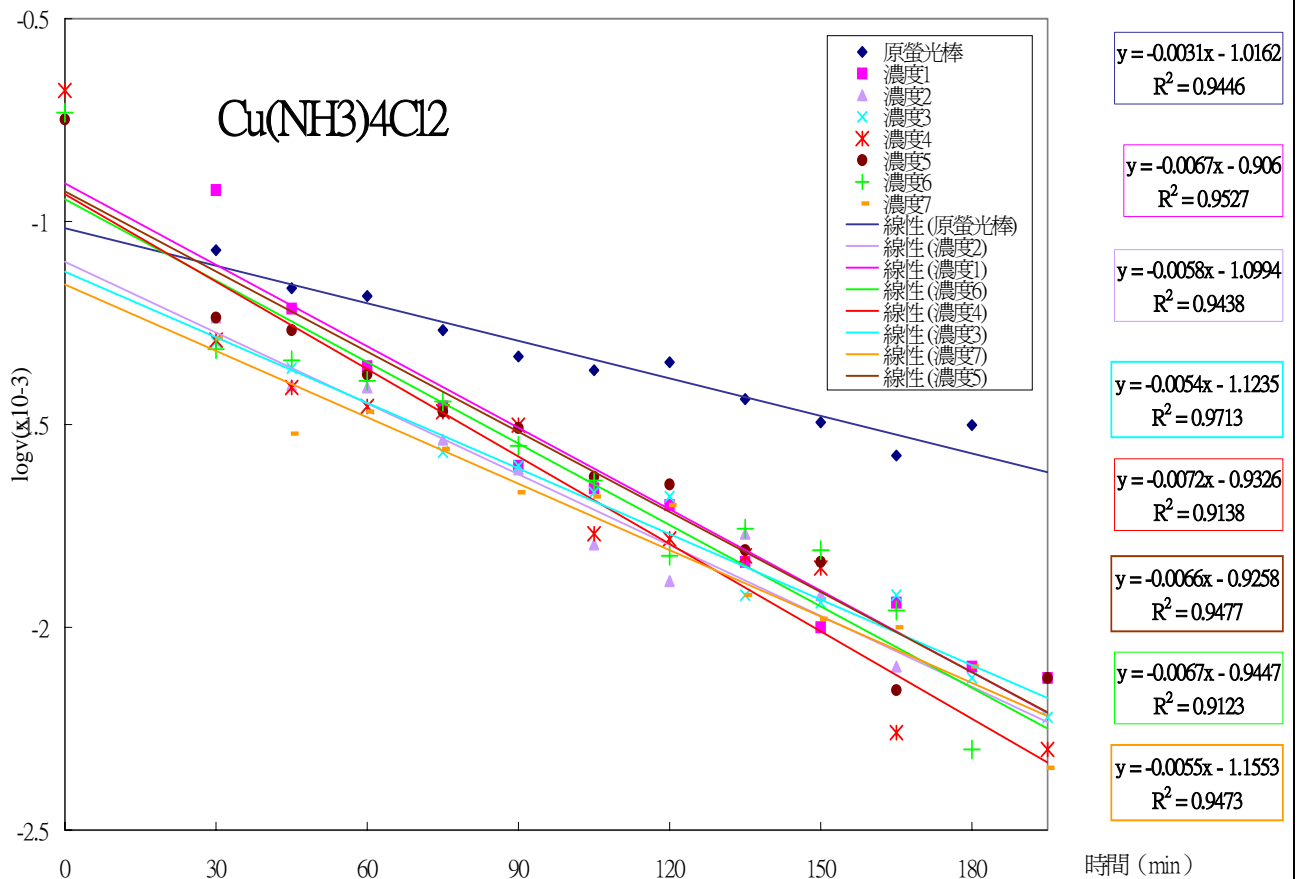
圖三



圖四

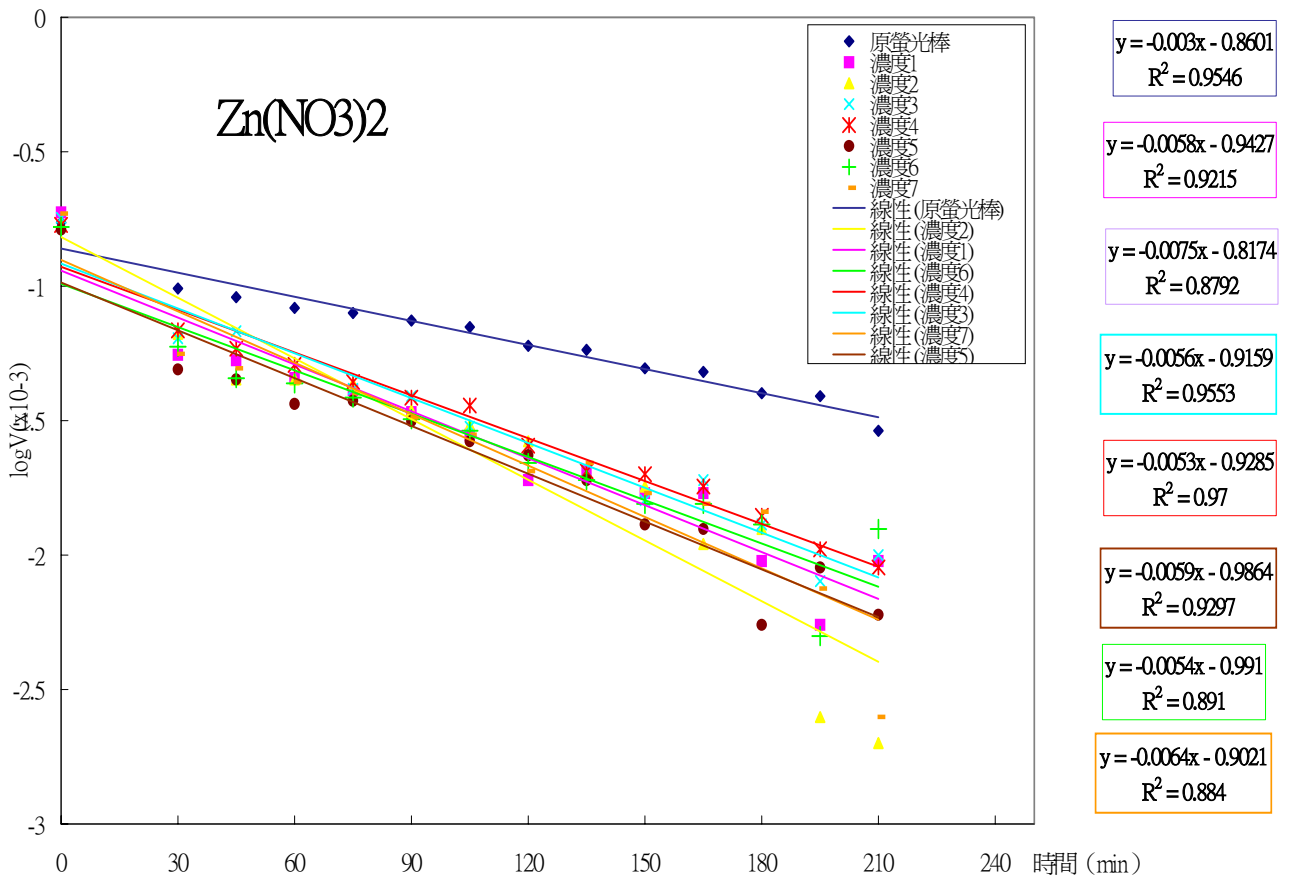


圖五

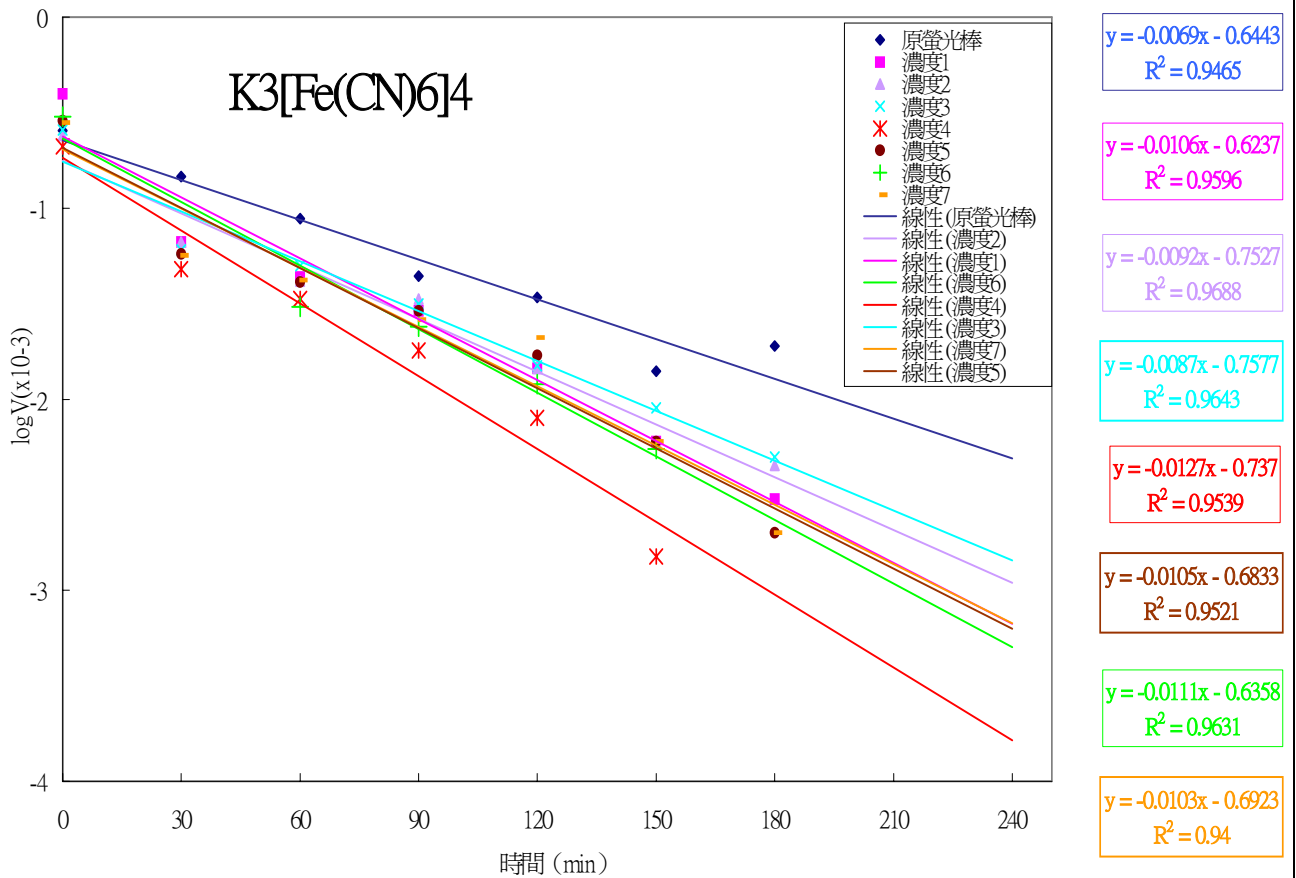




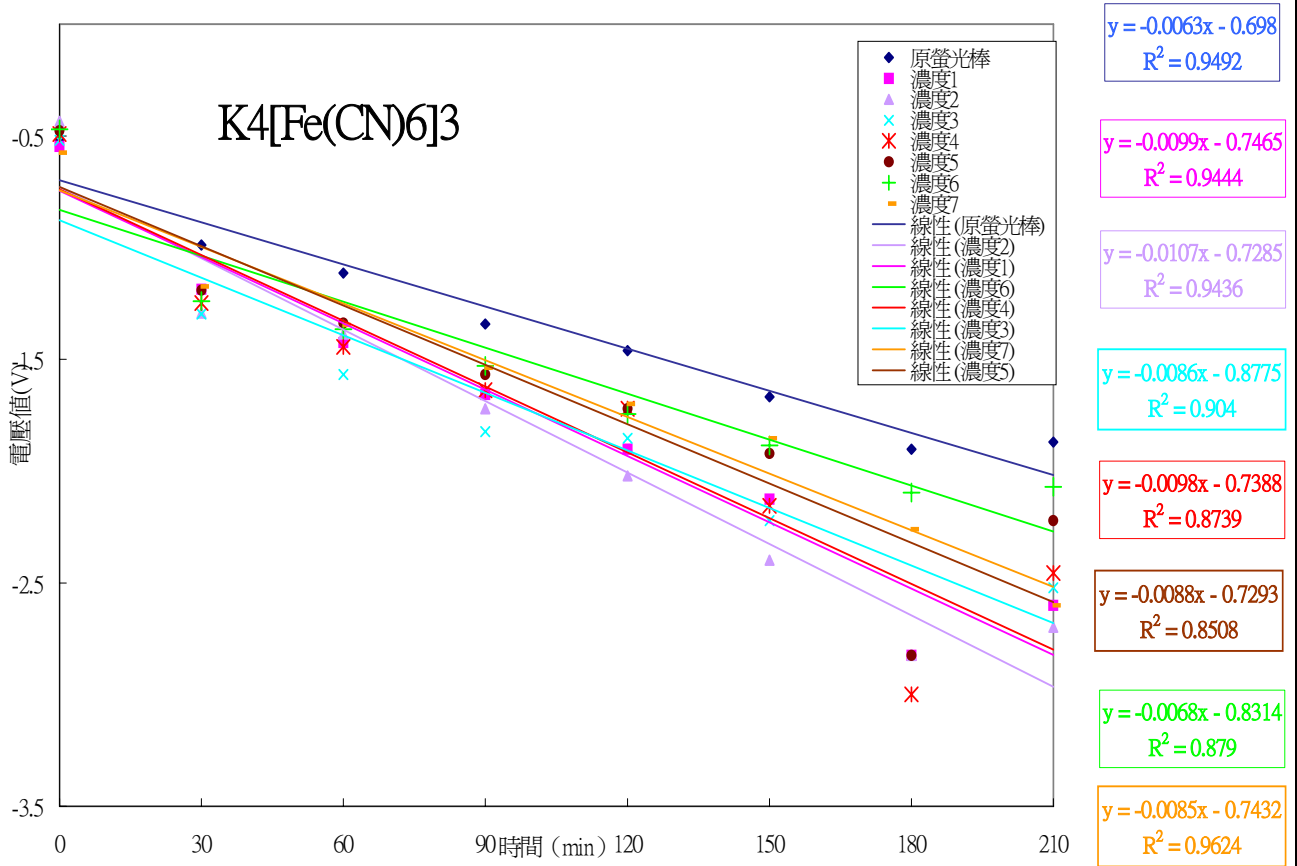
圖六



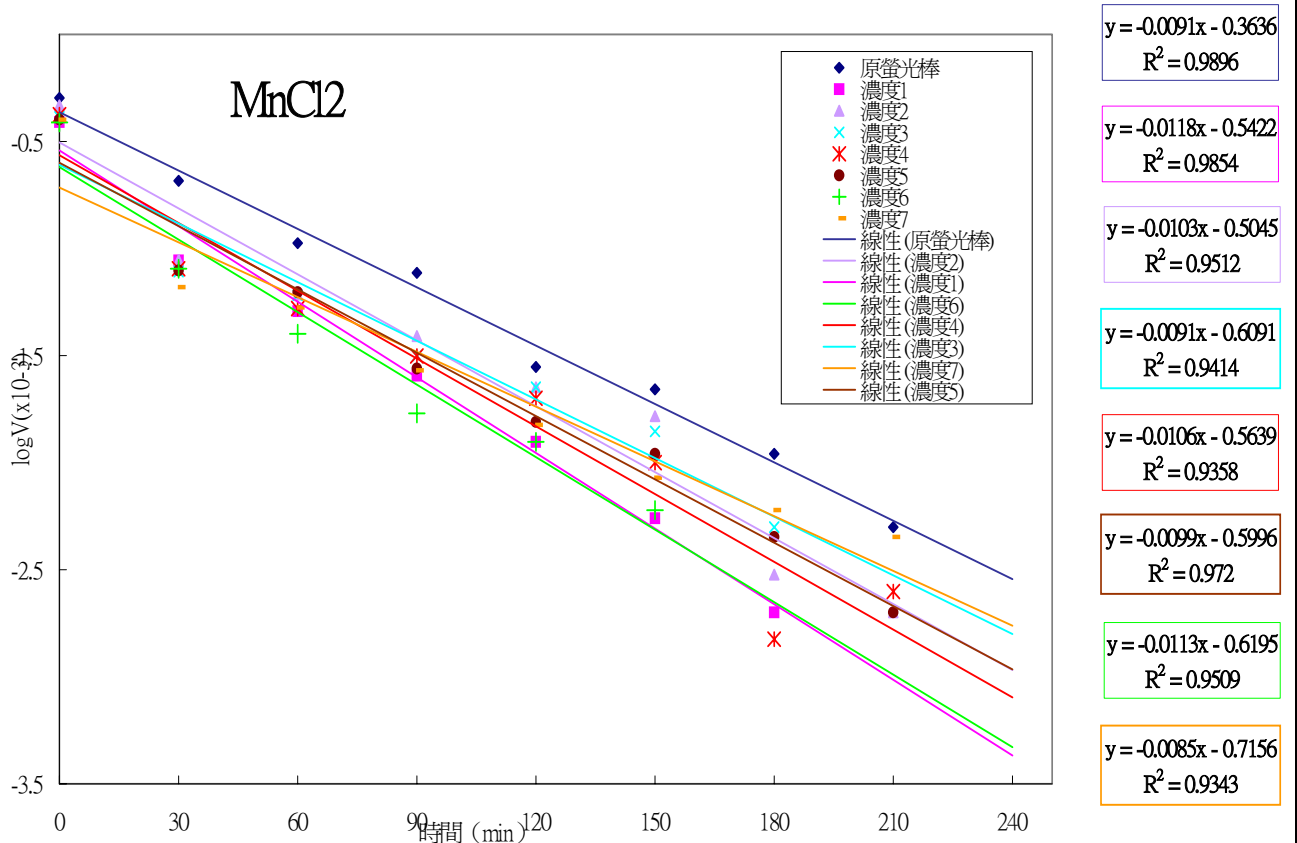
圖七



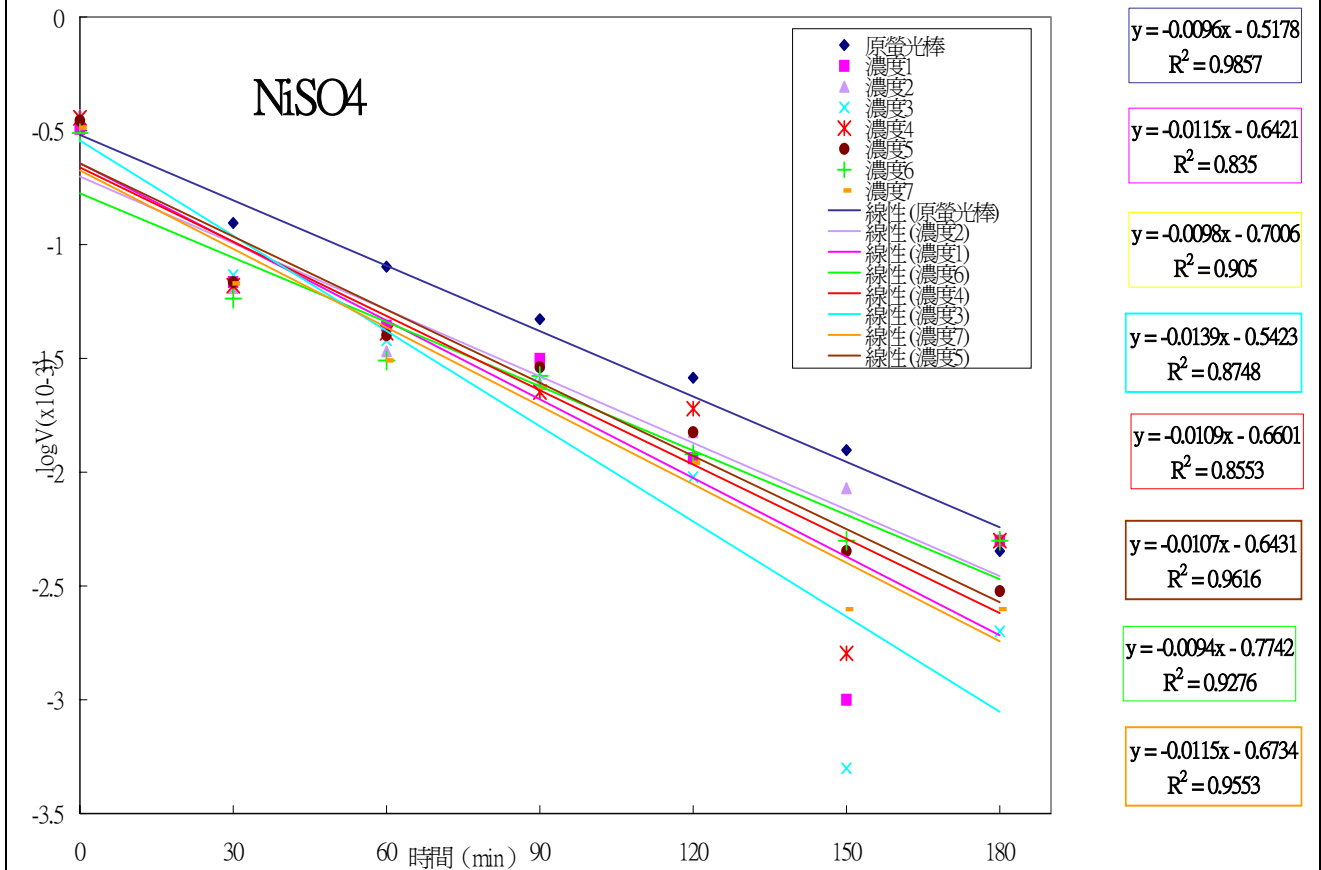
圖八



圖九

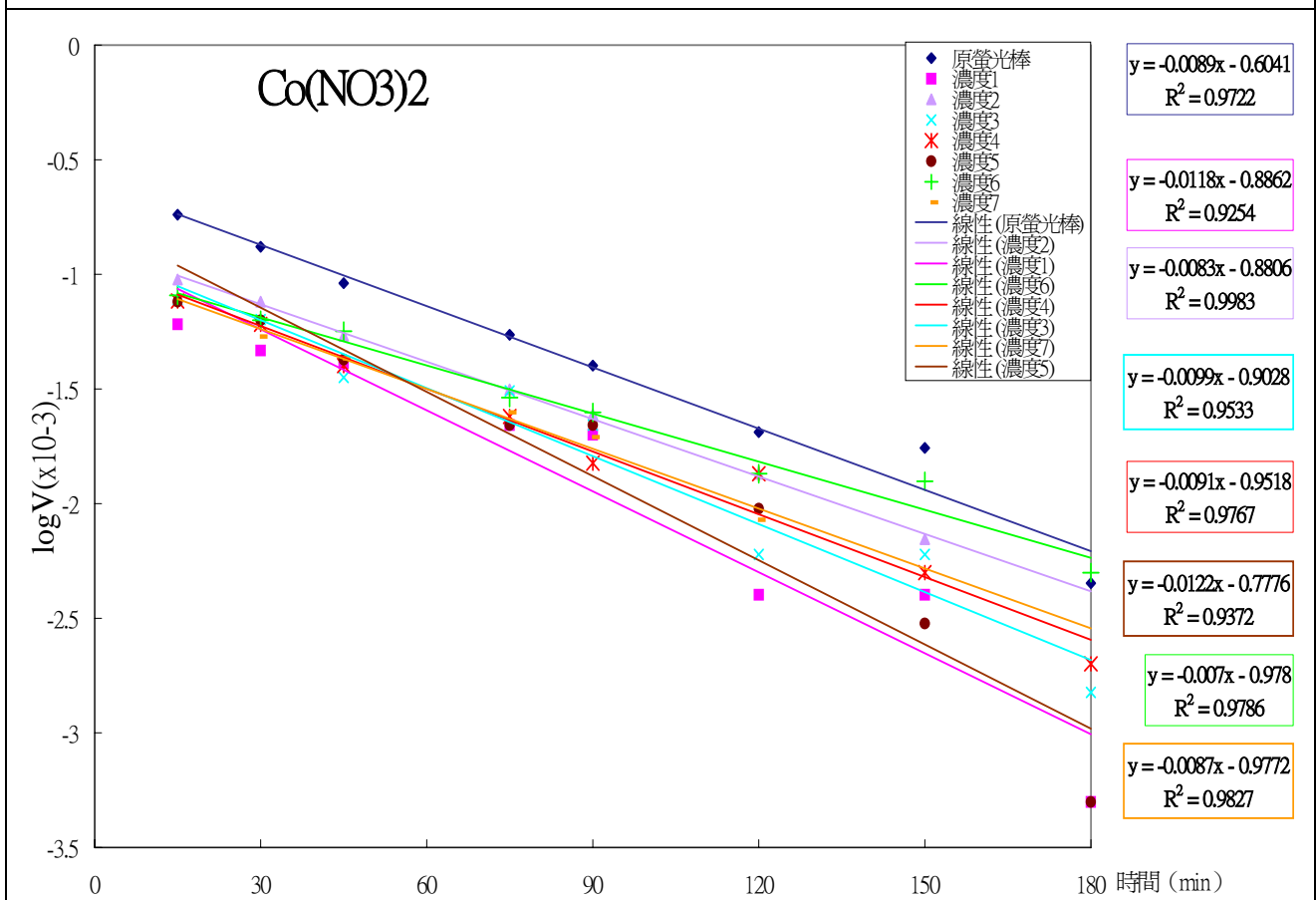
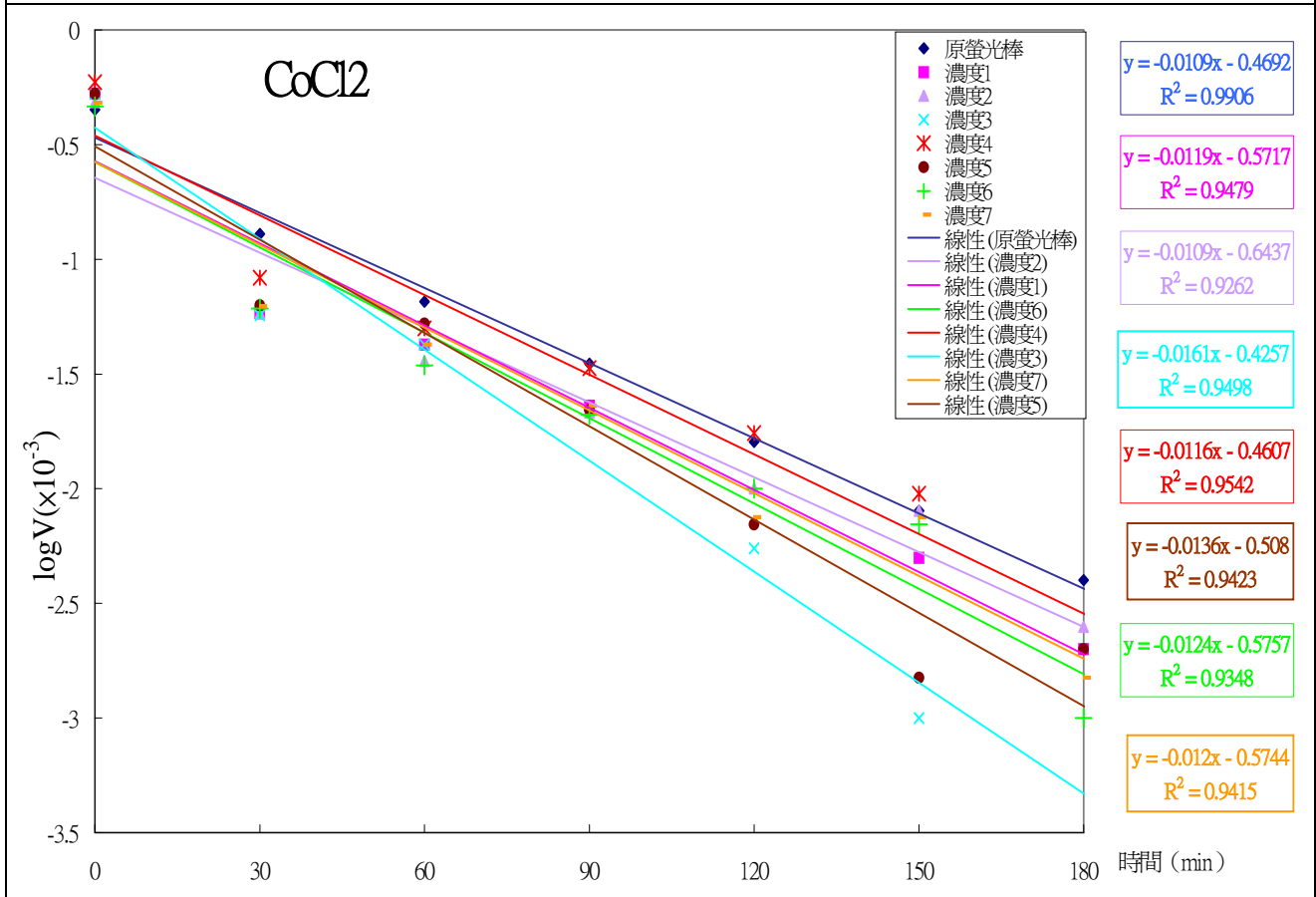


圖十

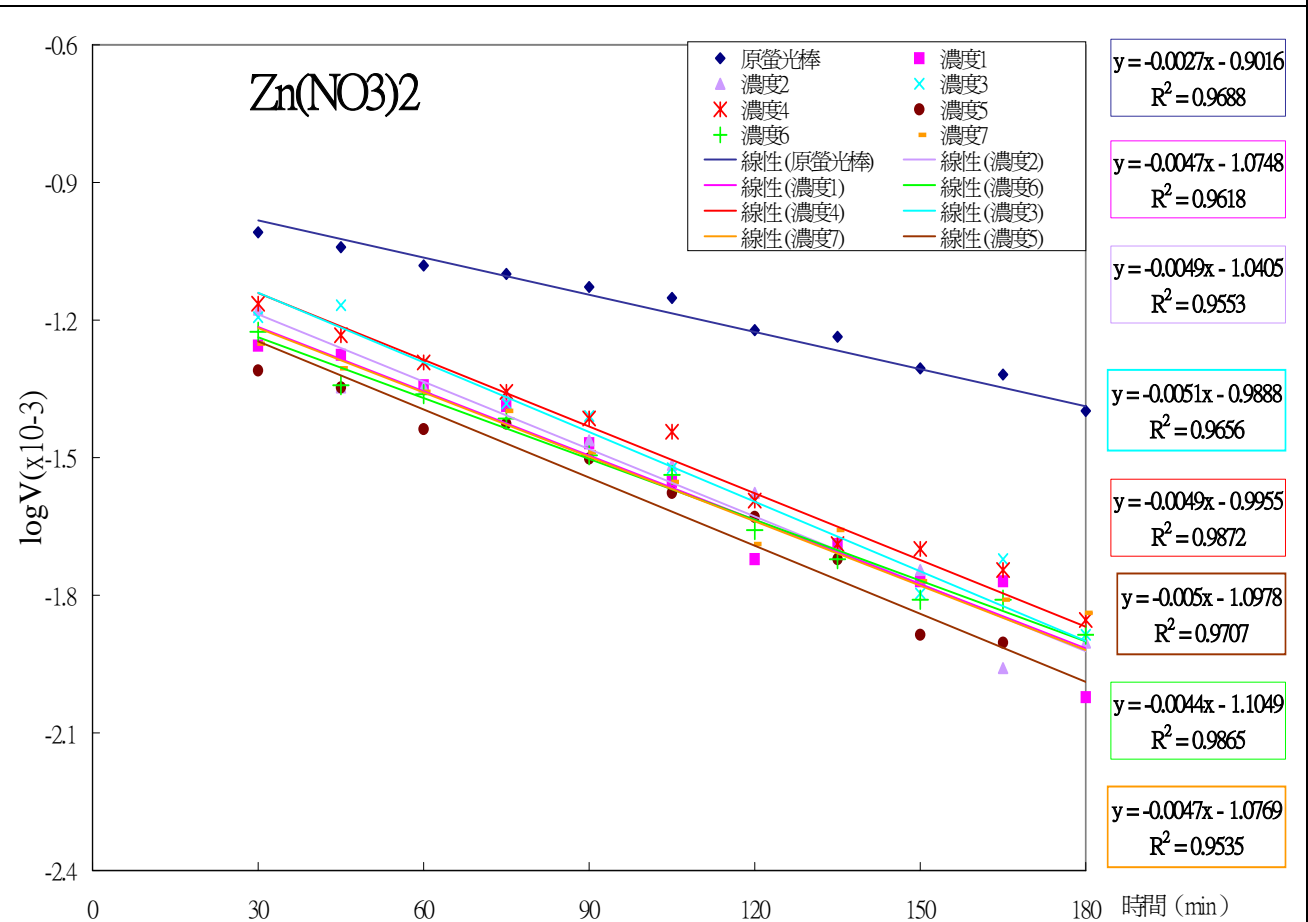
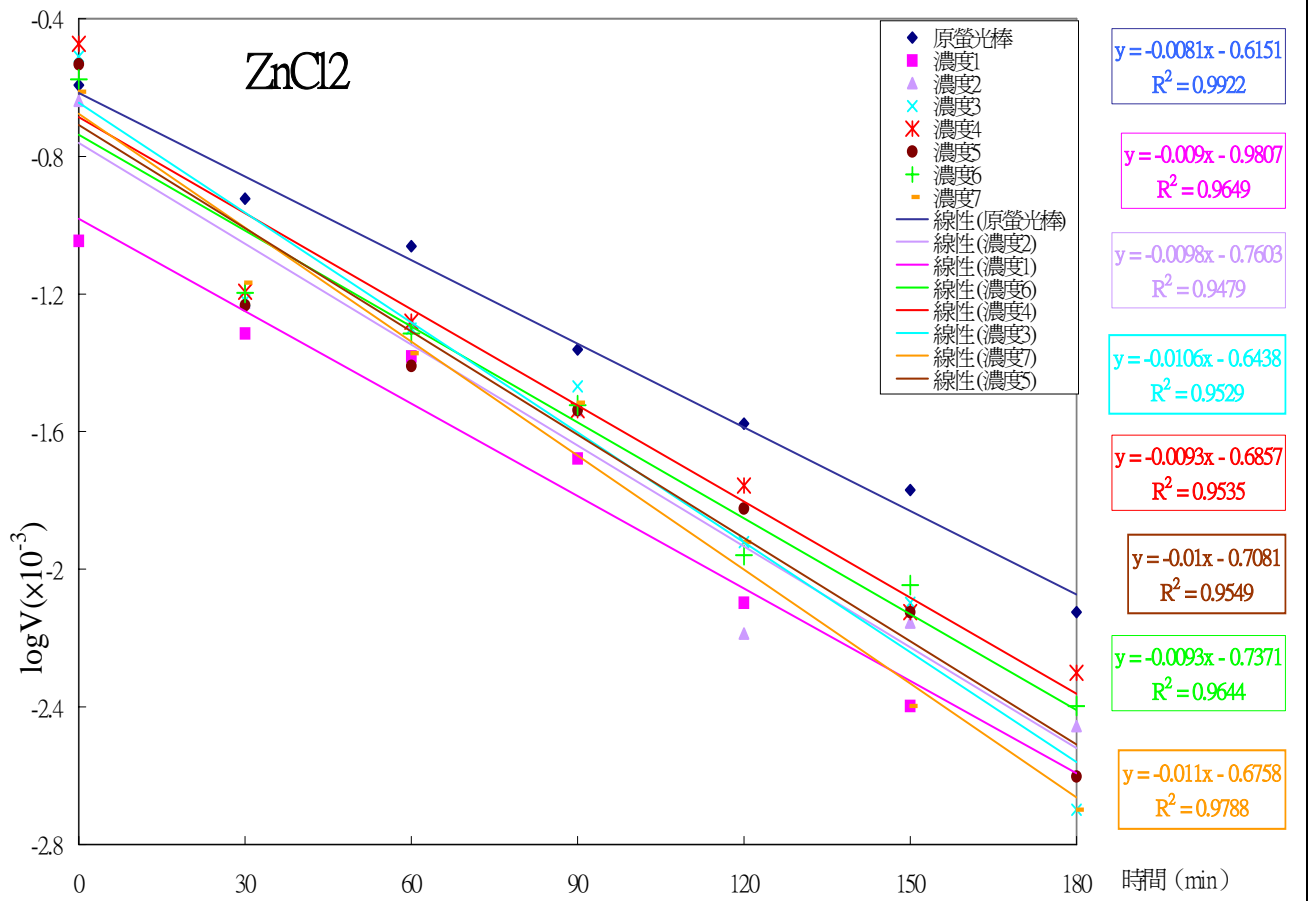


(一)陰離子種類不同

比較圖 A-1

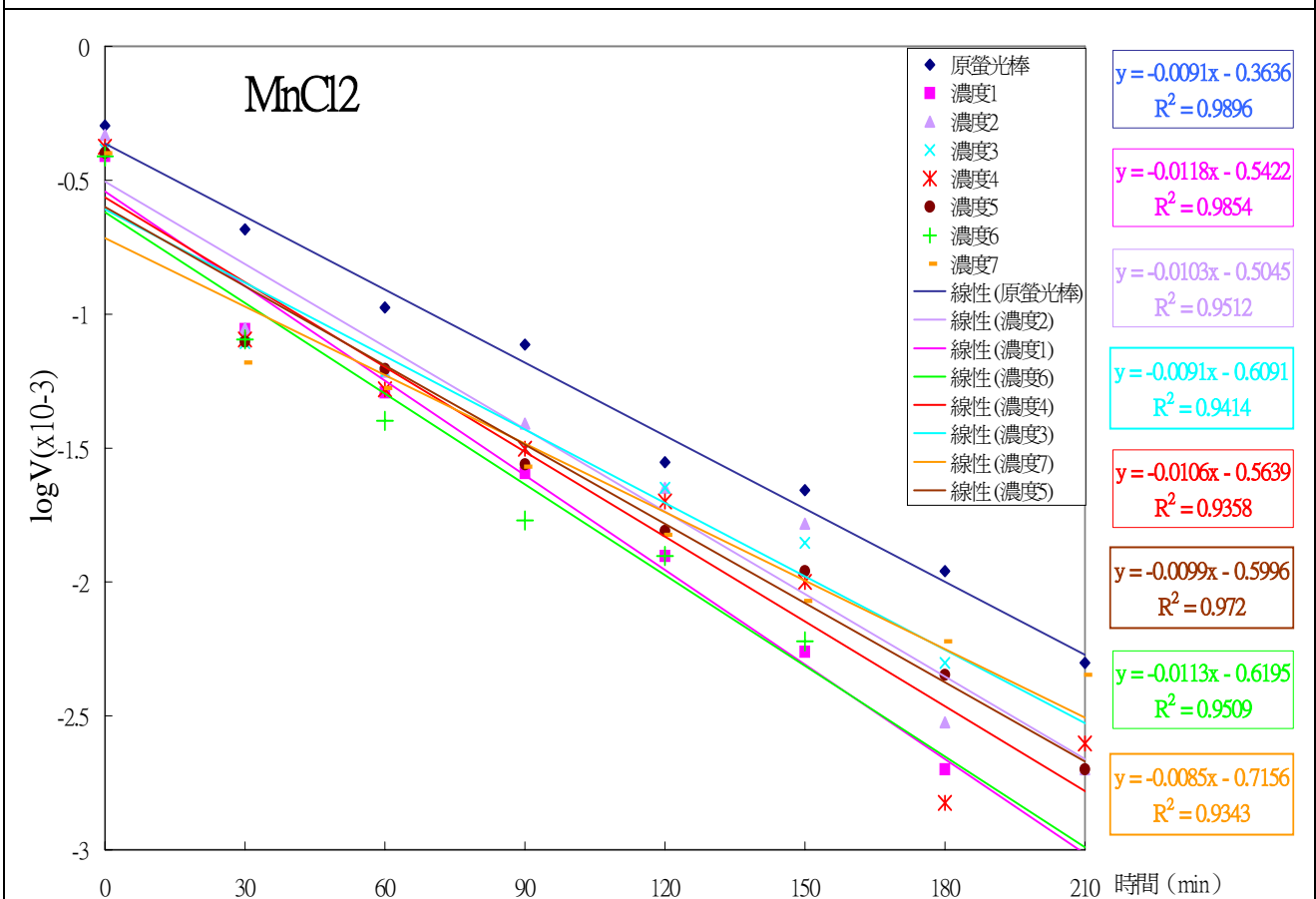
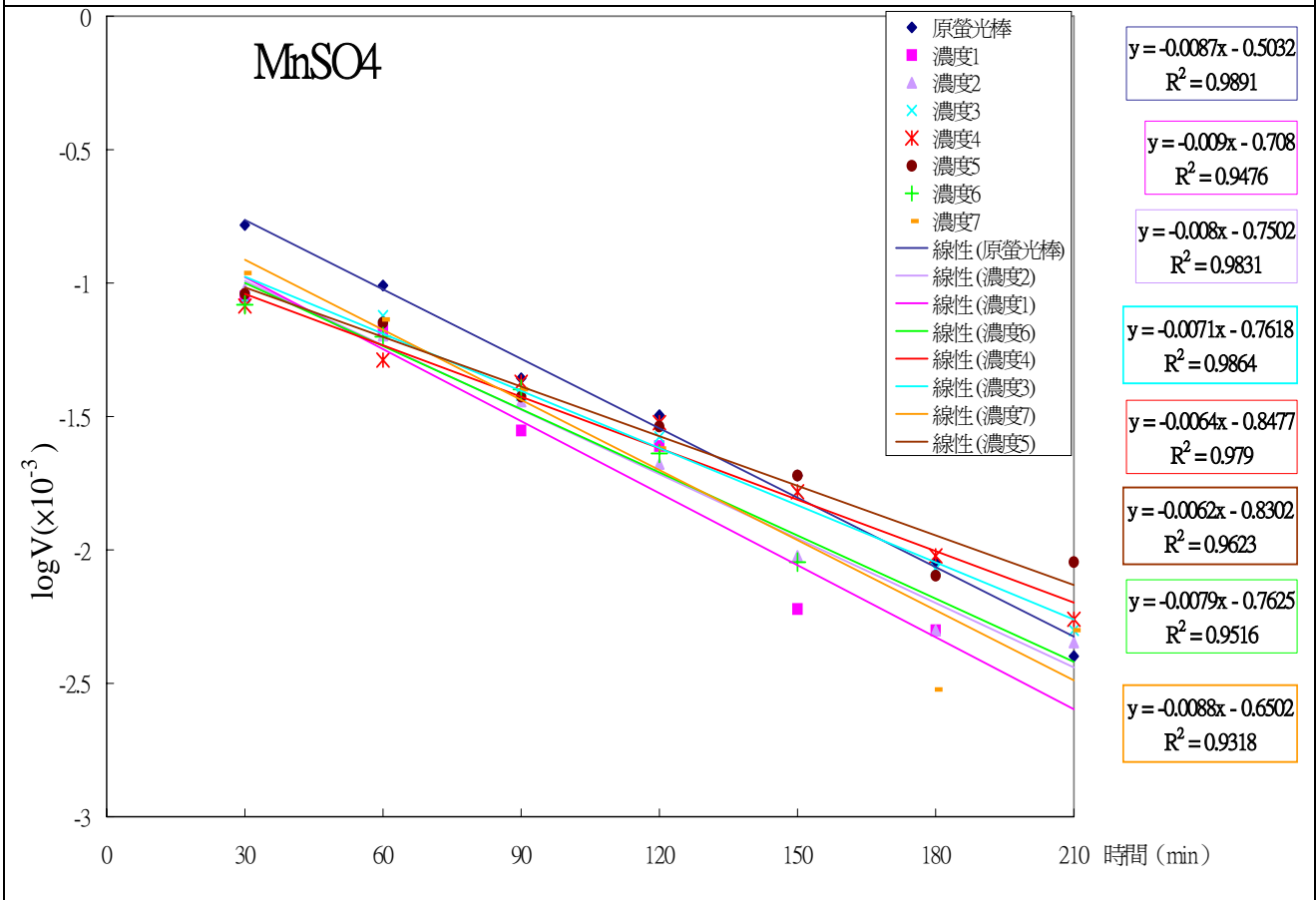


比較圖 A-2

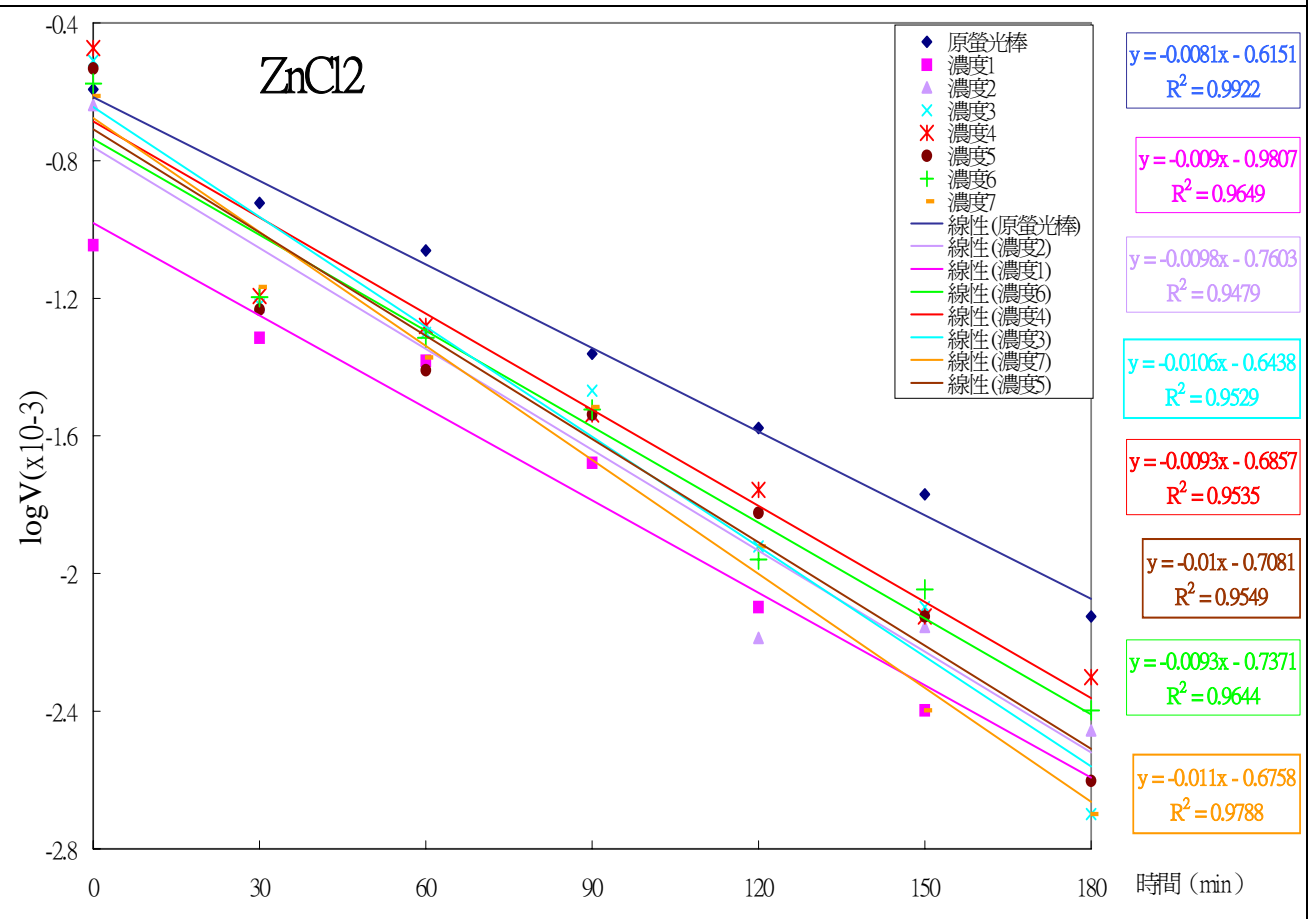
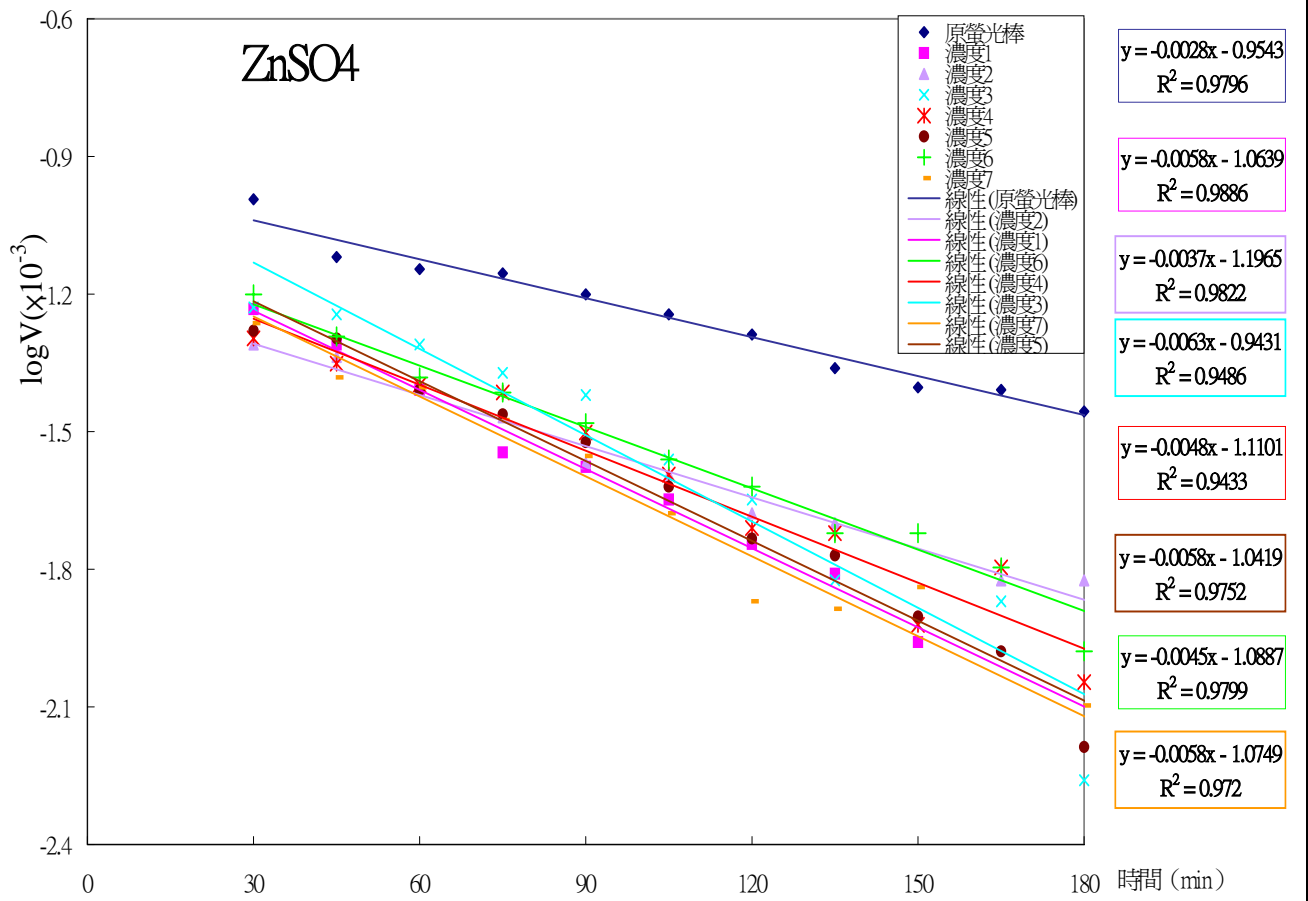


(二) 陰離子數目不同:

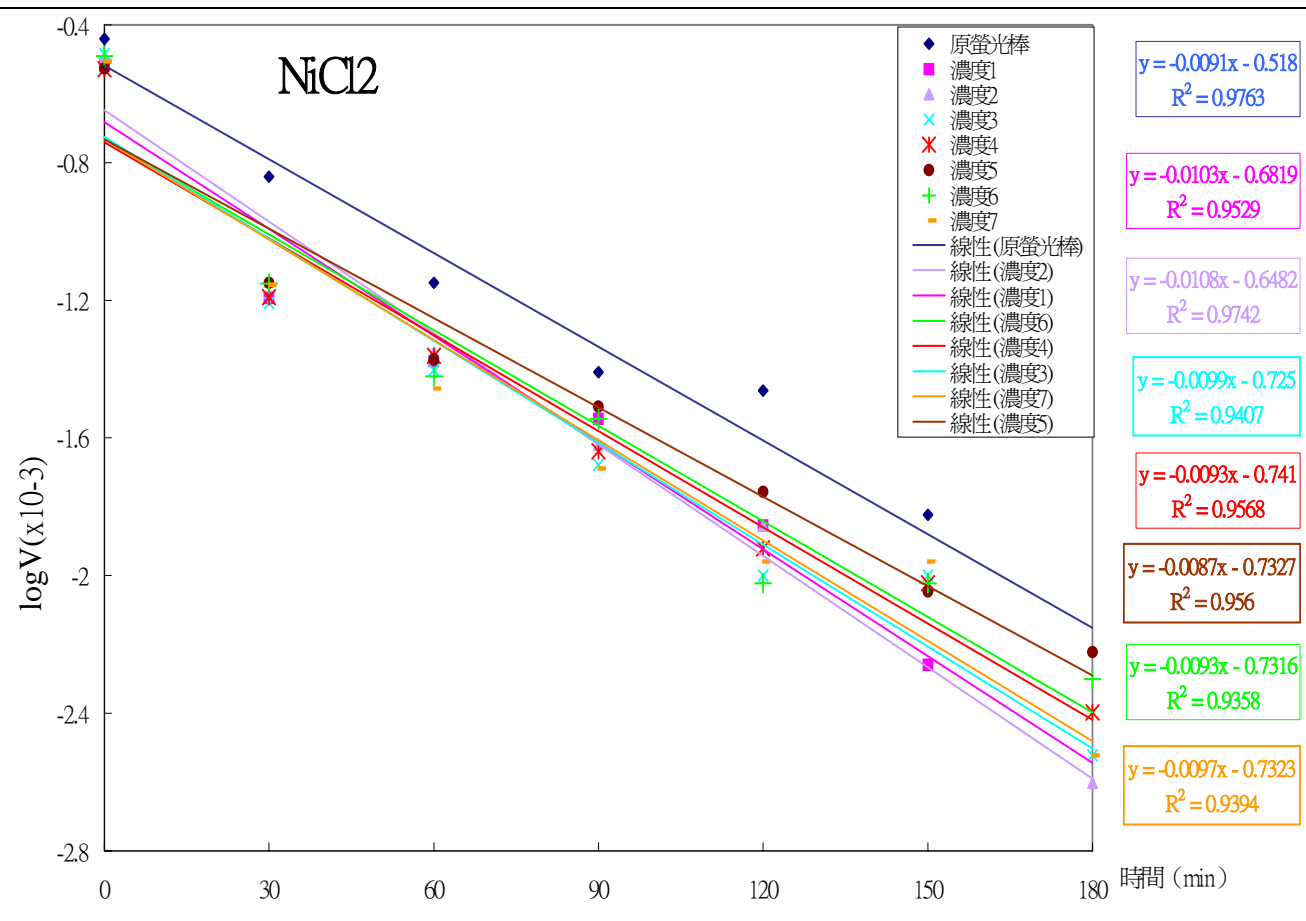
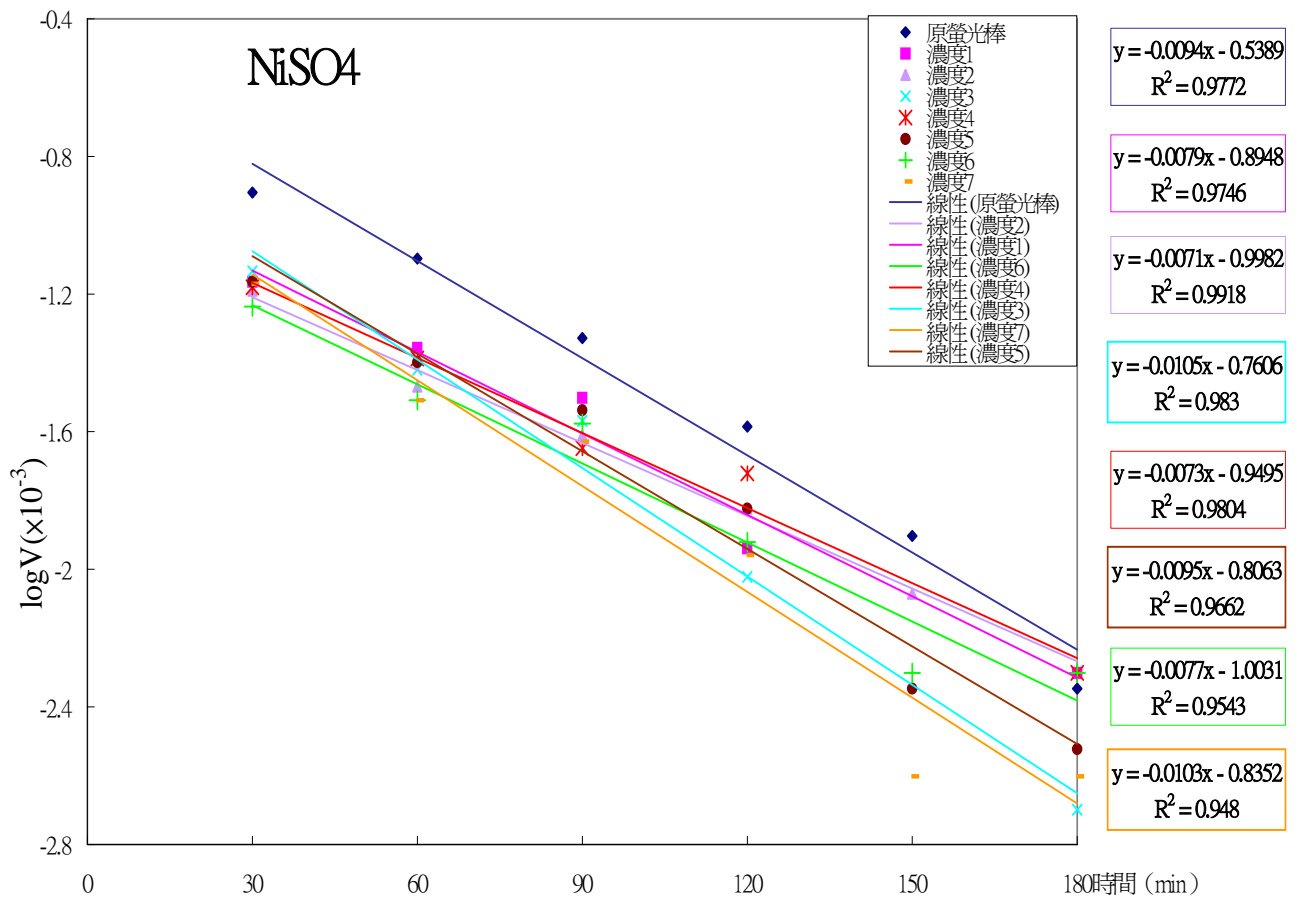
比較圖 B-1



比較圖 B-2



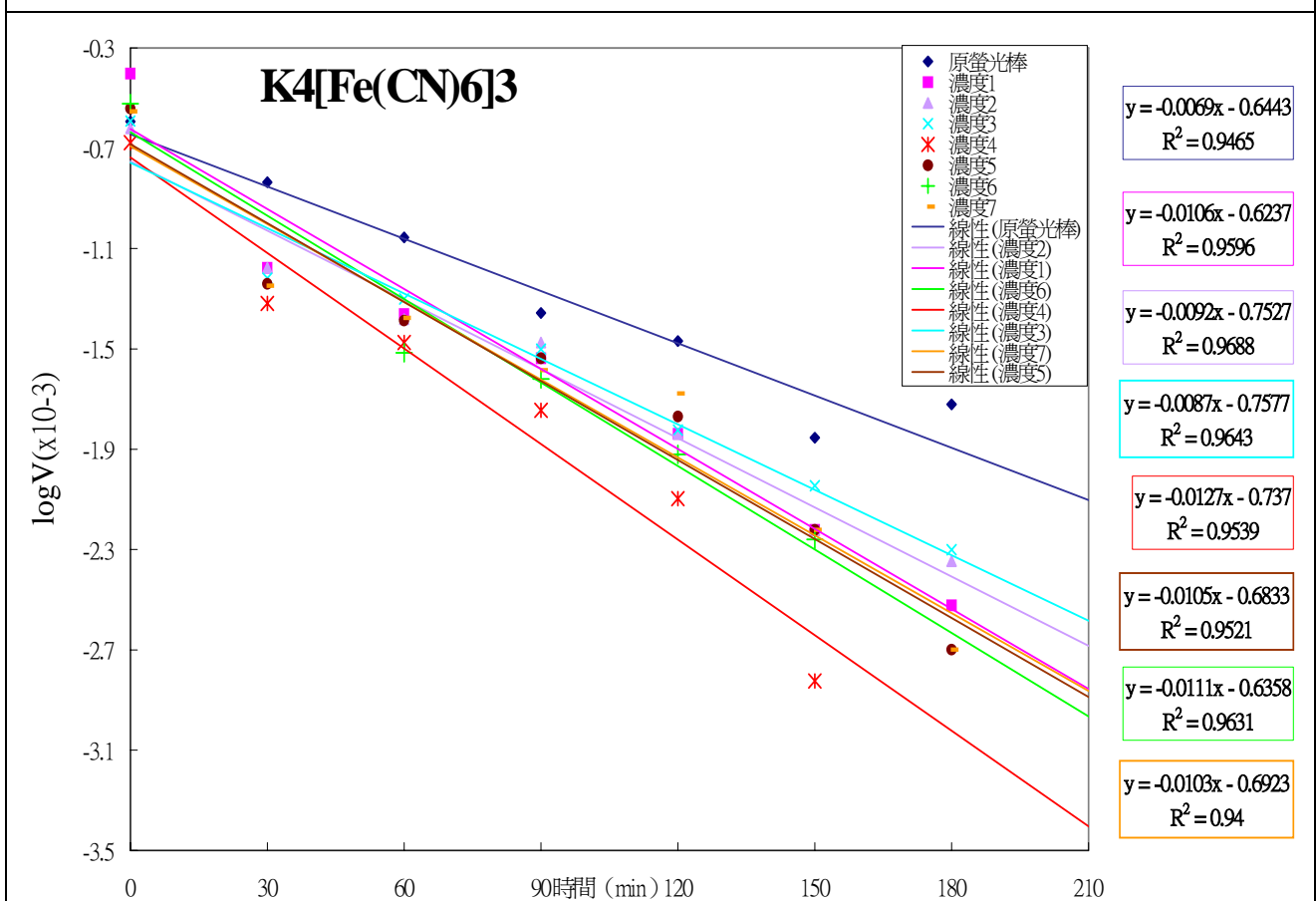
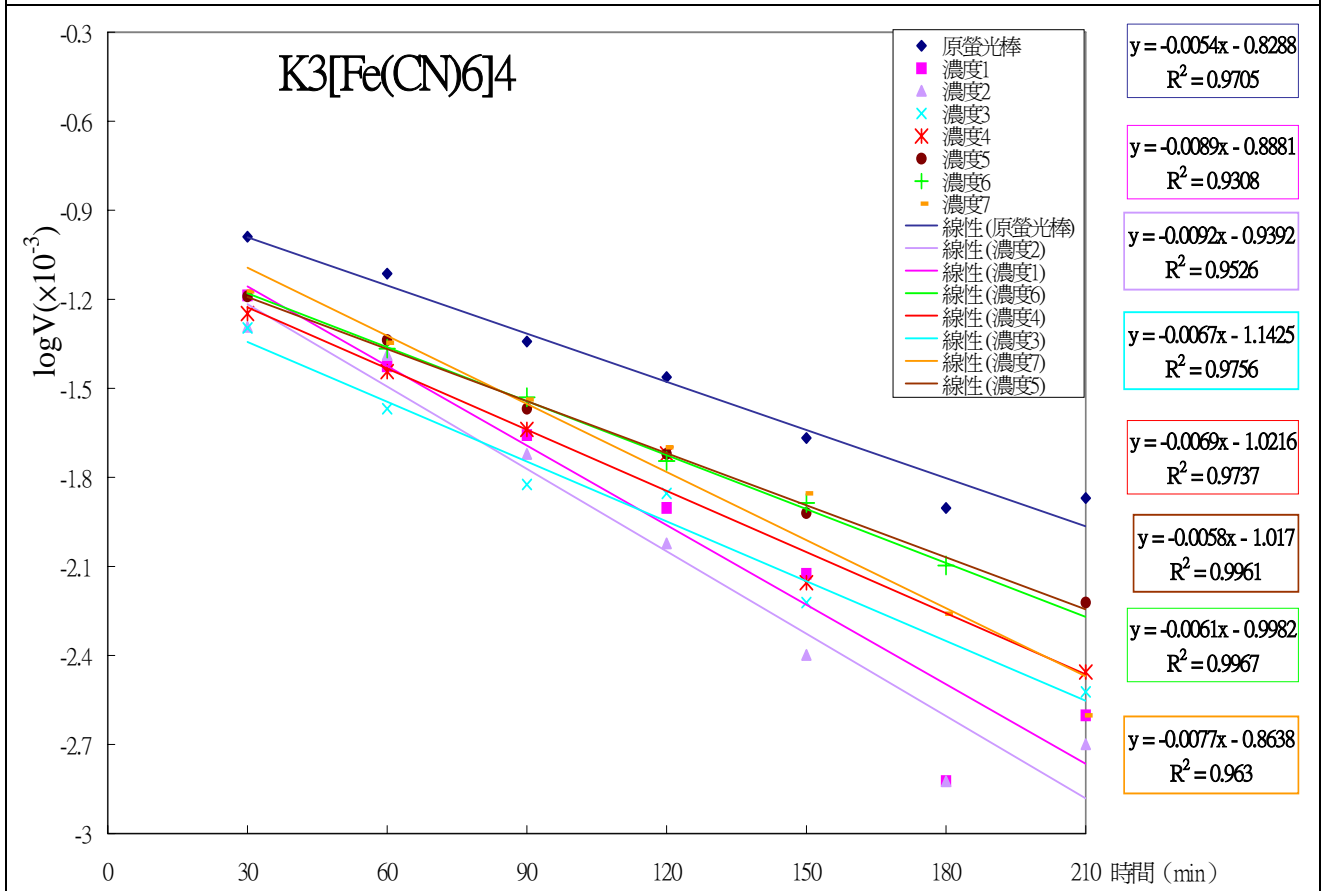
比較圖 B-3



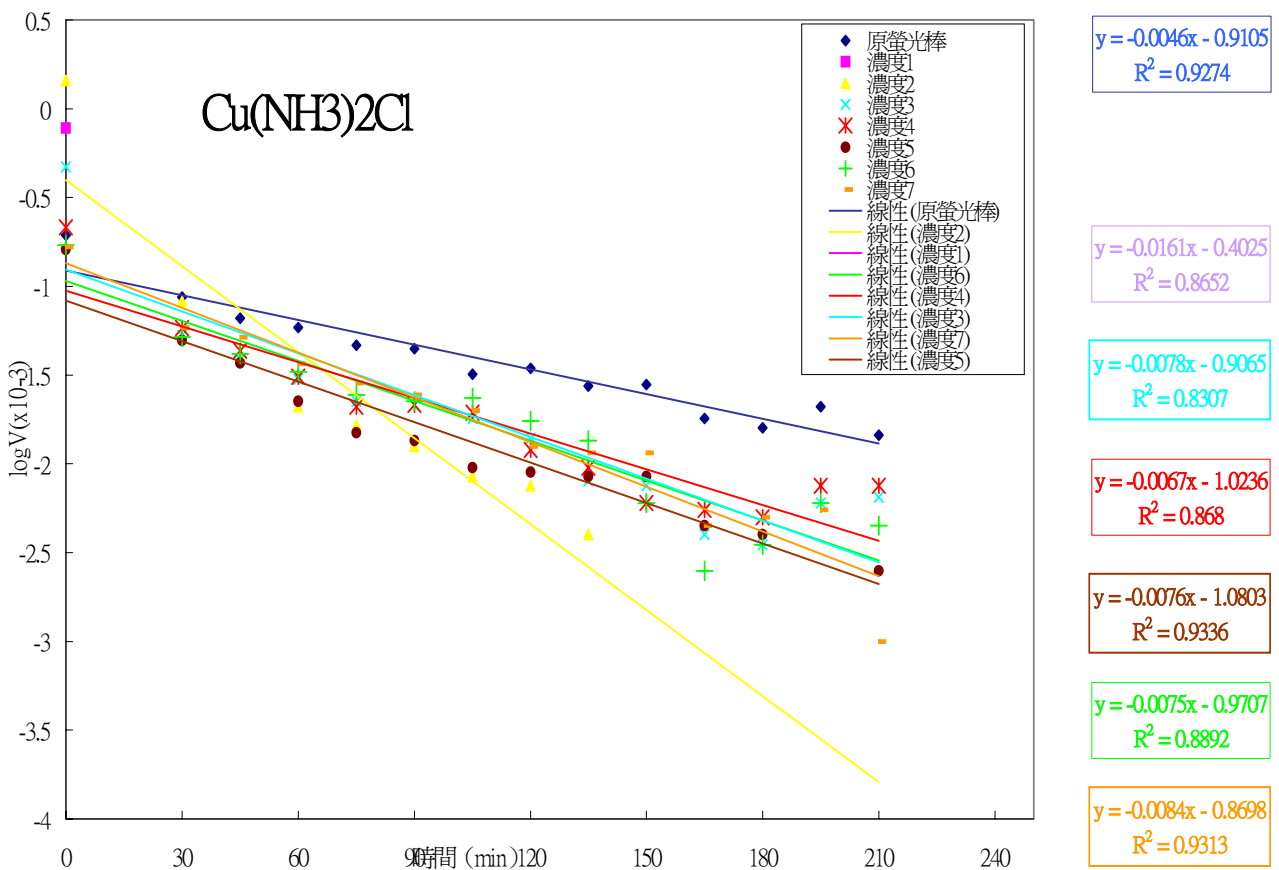
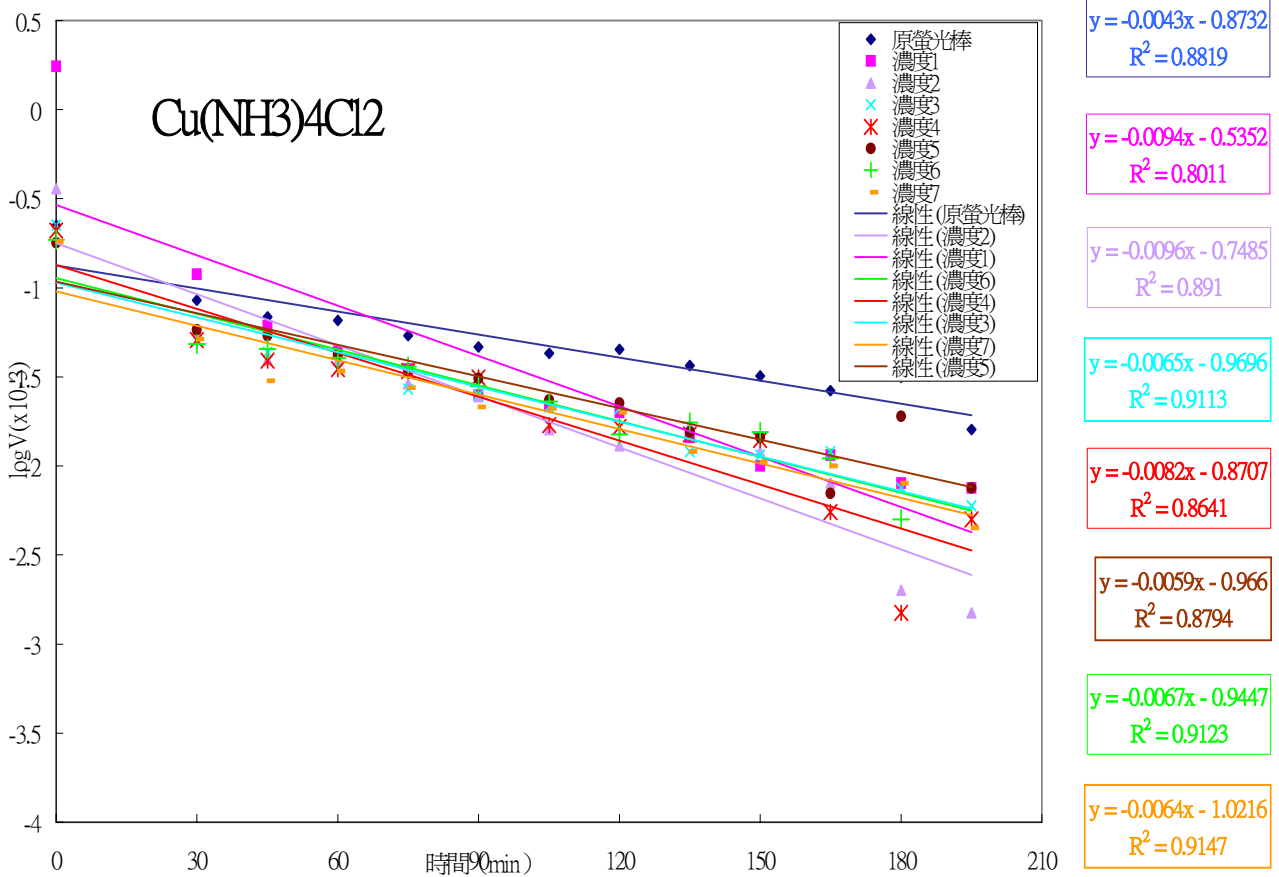


(三) 陽離子價數不同

比較圖 C-1

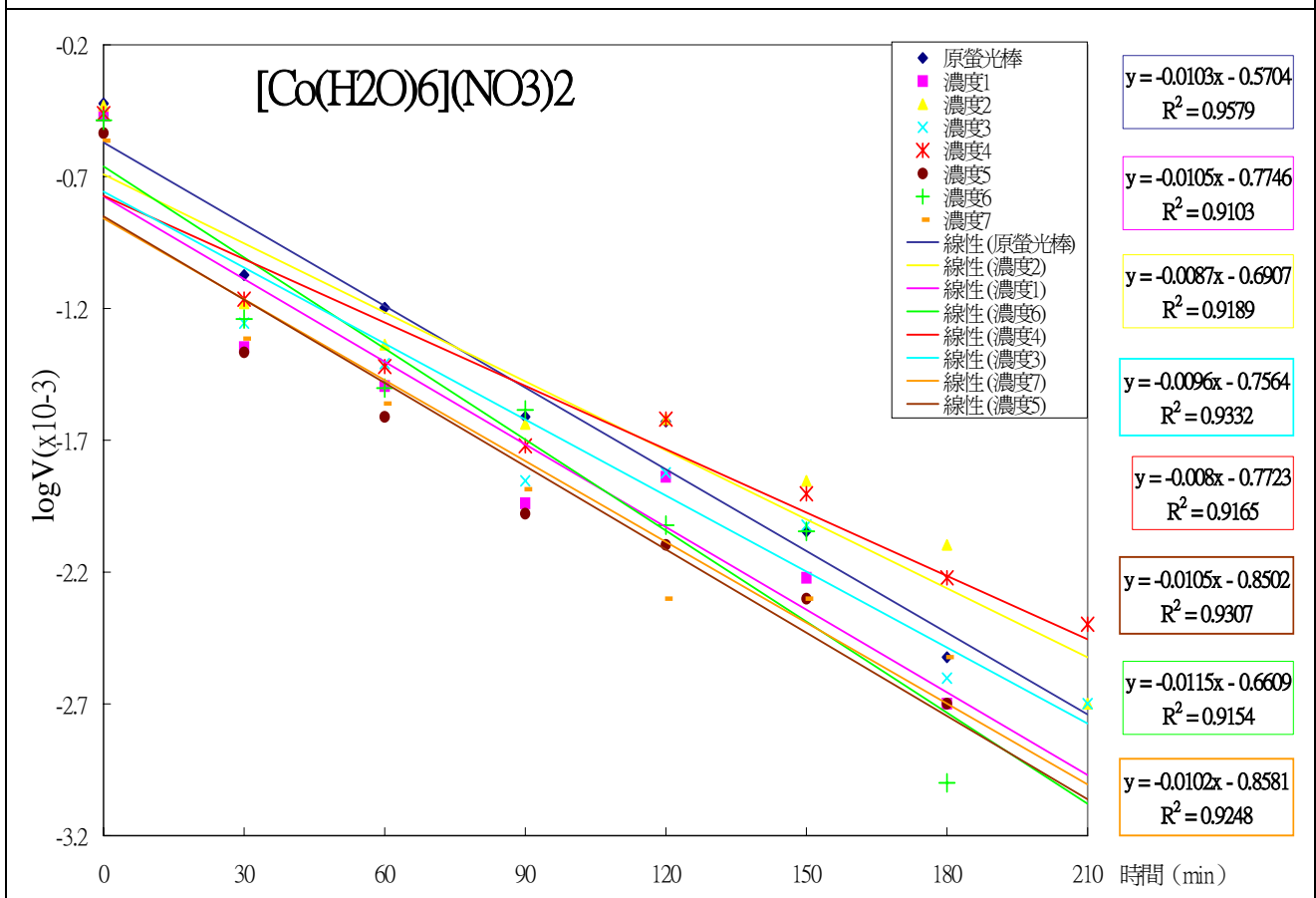
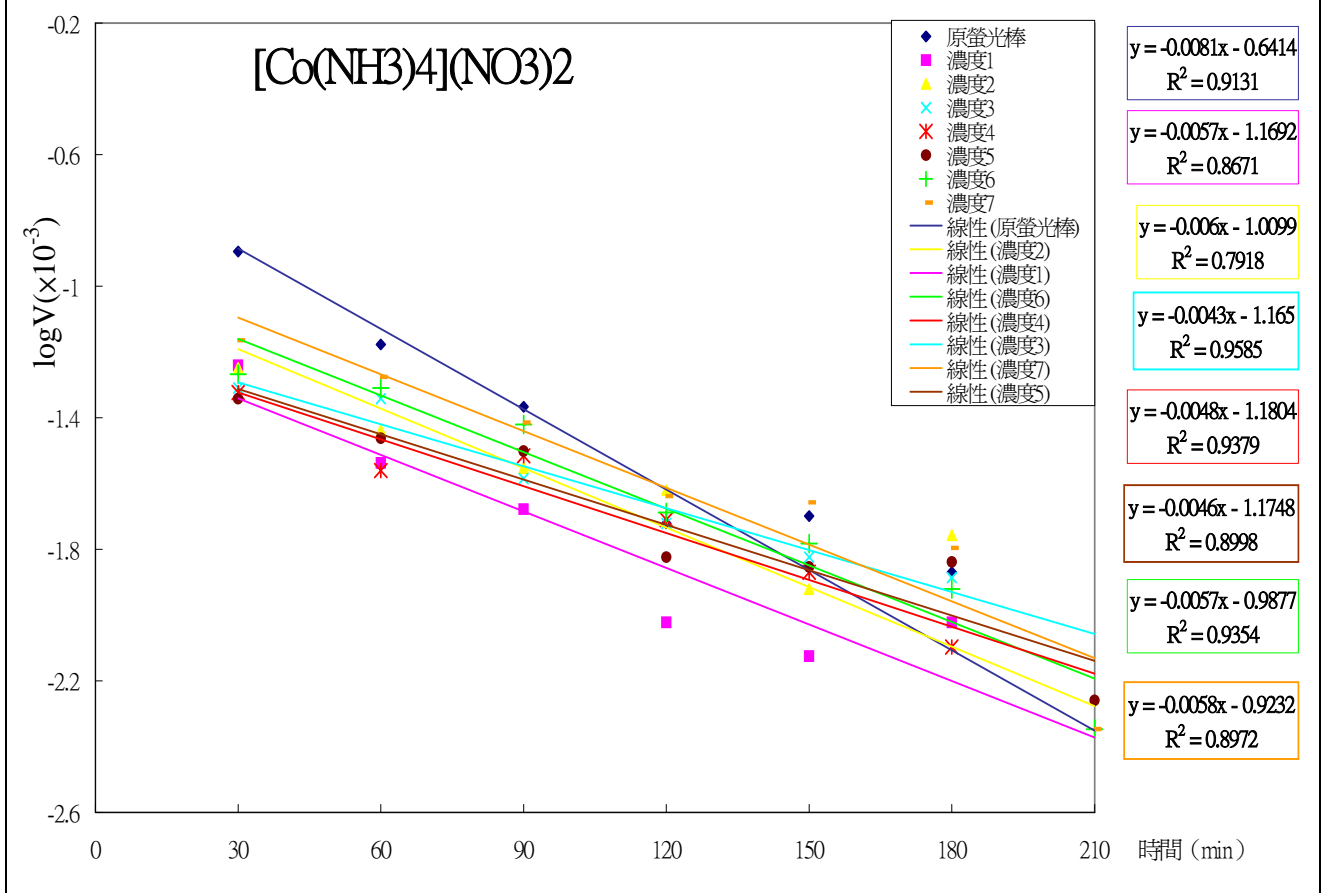


比較圖 C-2



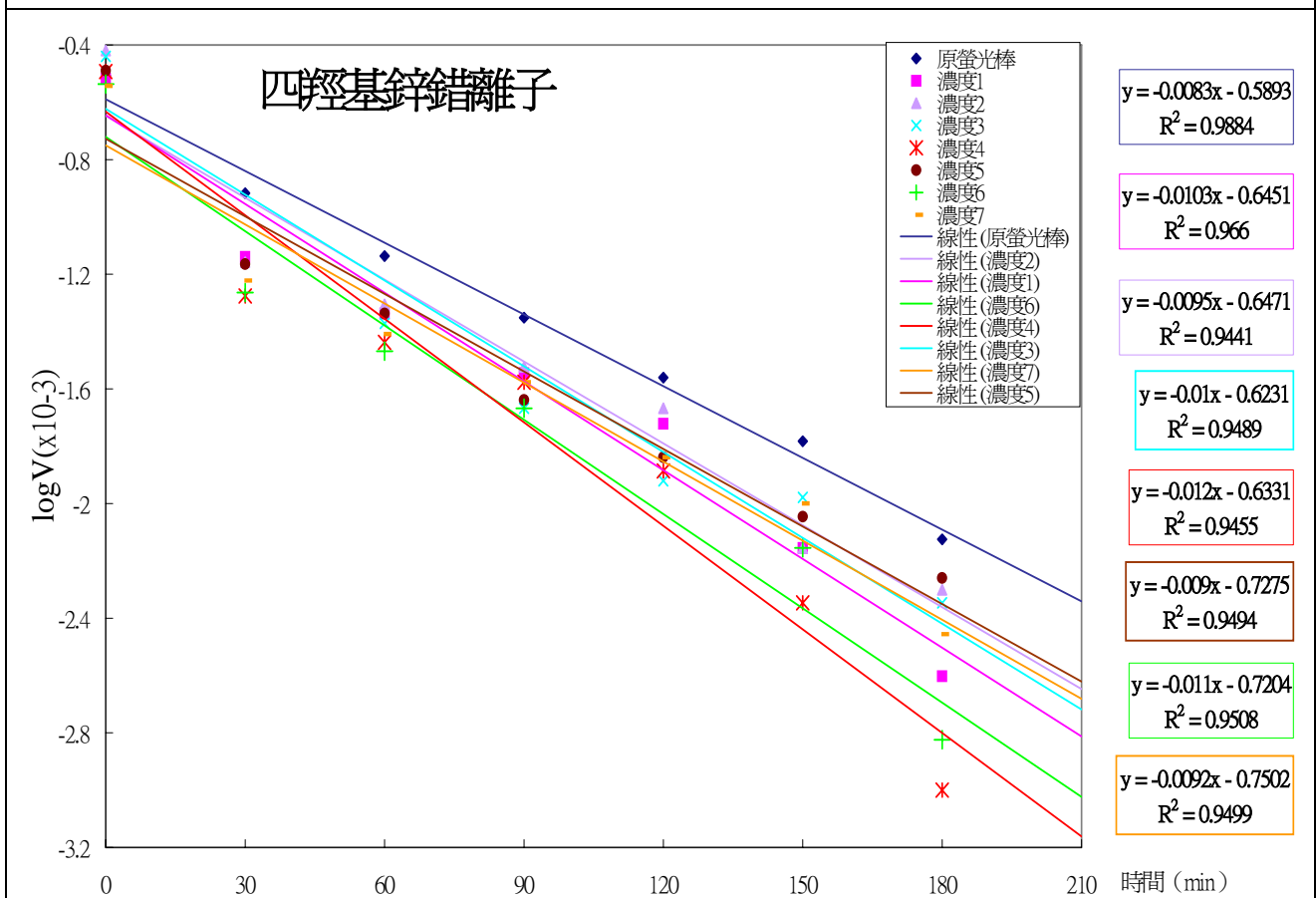
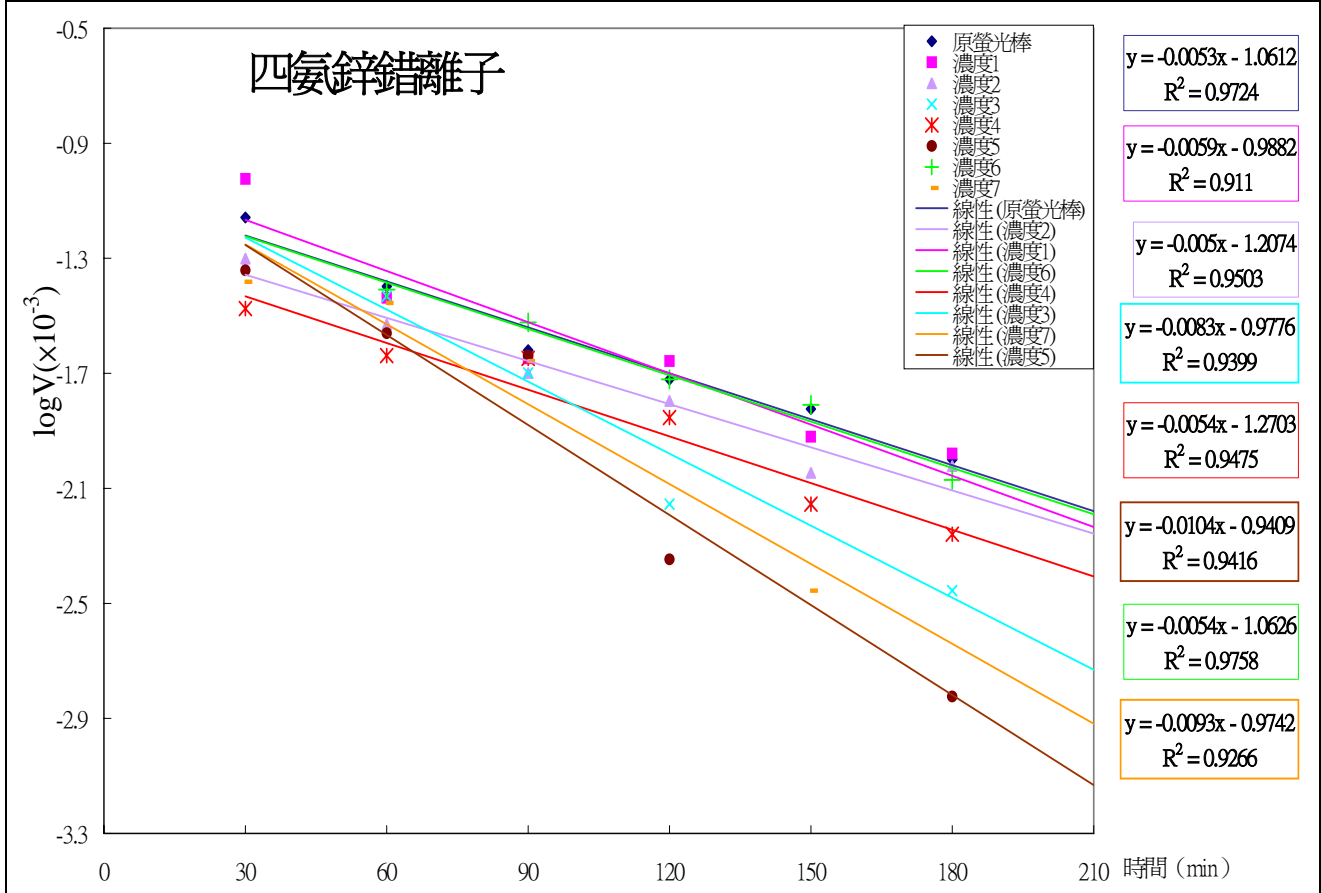
(四) 配位基不同

比較圖 D-1

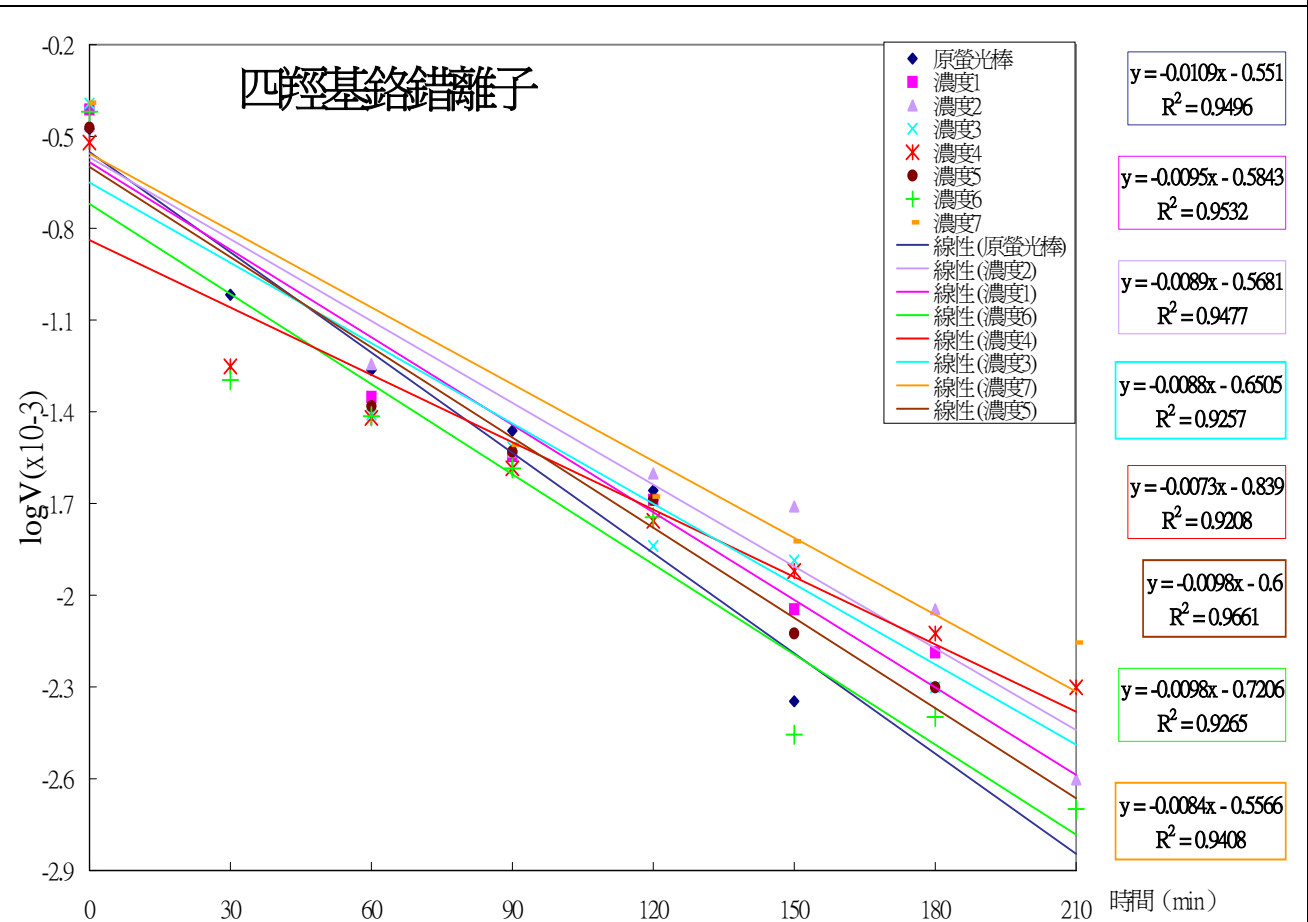
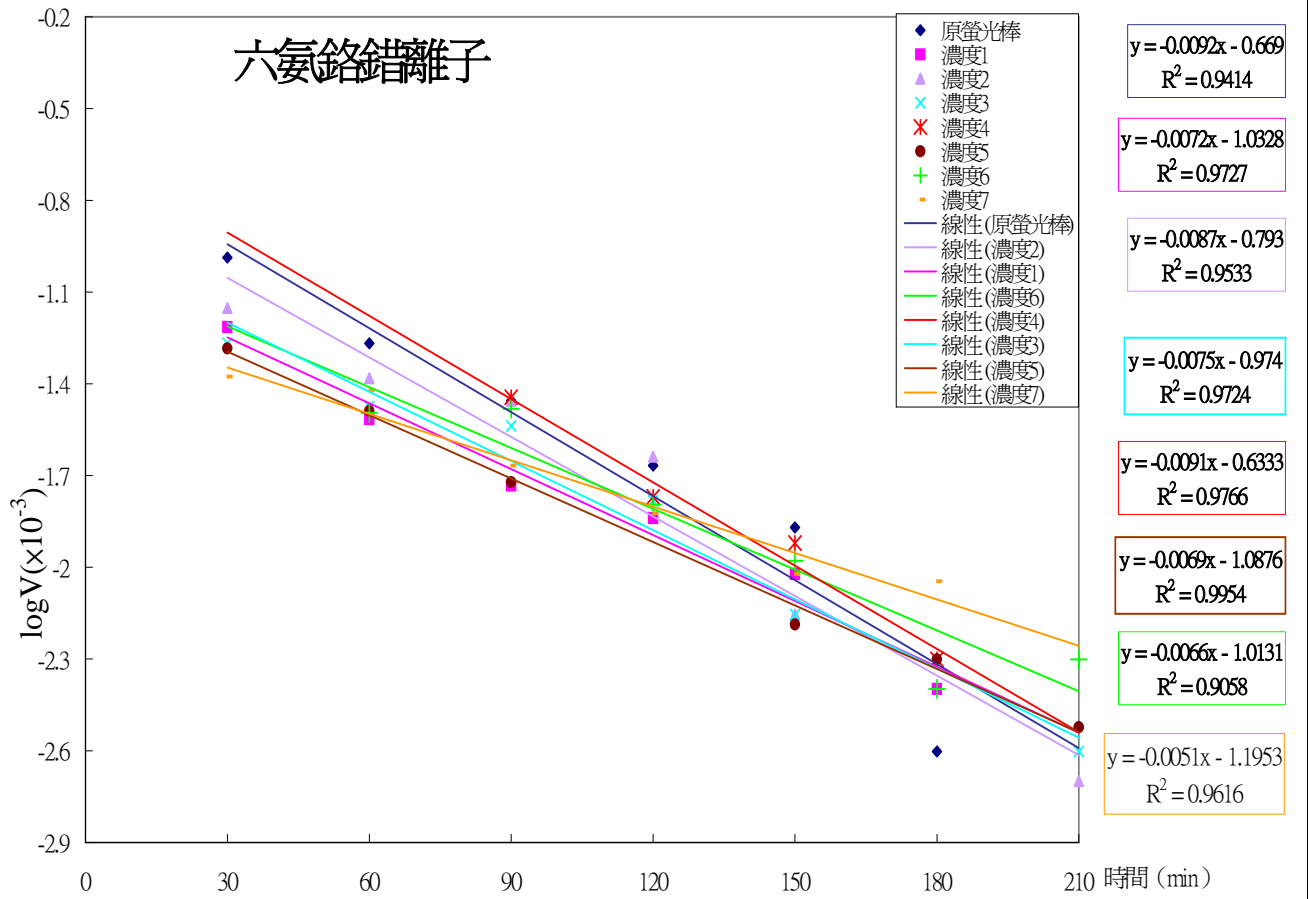


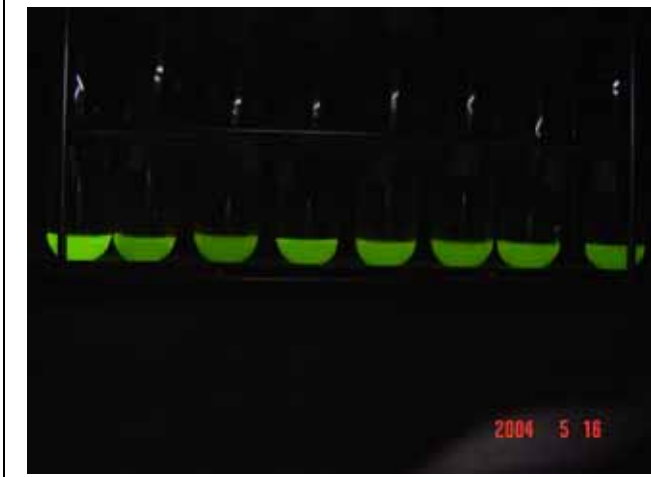
(五) 配位後帶電狀況不同

比較圖 E-1

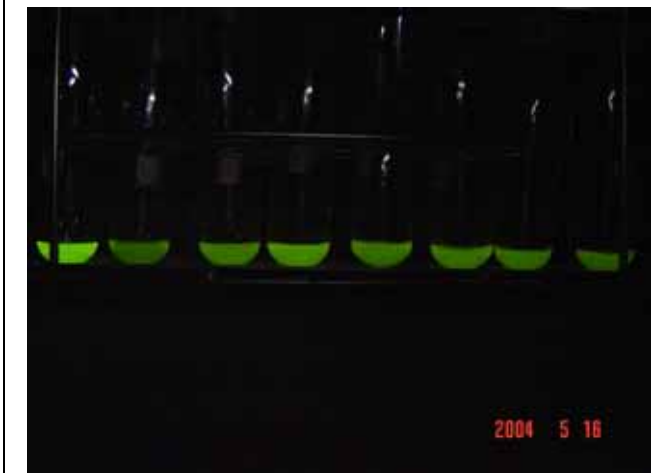
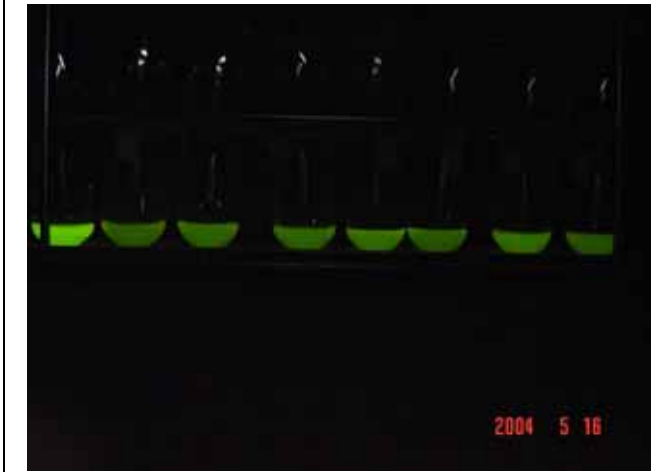


比較圖 E-2









## 柒. 討論

一、 金屬鹽類溶液與螢光液混合，此時化學發光產生的訊號最大，然後訊號會以指數形式衰減。我們將螢光強度訊號改以電壓方式紀錄，並分析電壓衰減情況如下：

(一) 我們發現：將實驗的電壓數值取對數後與時間作圖，可得一條R-squared值接近1的線性直線，依照高二化學所學到的反應速率定律式，螢光電壓的對數值與時間呈現線性關係屬於一級反應，其螢光衰減之半生期應為 $0.693/k_f$  (其中 $k_f$ 為反應速率常數)

(二) 線性關係圖之直線方程式，其斜率即為反應速率常數 $\langle k_f \rangle$ 。由此數值可以探討不同金屬離子對螢光放射強度之影響，以及螢光衰減速率之快慢。

二、 進行各種不同金屬離子的實驗，我們盡可能將其他條件控制在相同的情況下，例如：同一色系的螢光棒溶液、同時間測量、攪動次數一致、固定反應物的體積...等等，並在觀察圖表後會進行再一次的比對實驗操作。

三、 A族元素之實驗歸納：

(一) I A族：鈉離子( $\text{Na}^+$ )及鉀離子( $\text{K}^+$ )

1.  $\text{Na}^+$ 濃度、 $\text{K}^+$ 濃度的改變,對螢光的衰減幾乎沒有影響，見圖1。
2. 值得注意的是： $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 離子的快速移動，可使電子躍遷下來的數目因此改變，故螢光衰減速率較快。
3. 由實驗結果之 $k_f$ 來看：

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五
$\text{Na}^+$	$5.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
$\text{K}^+$	$6.0 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$

(二) II A族：鎂離子 $\text{Mg}^{2+}$ 、鈣離子 $\text{Ca}^{2+}$ 及鋇離子 $\text{Ba}^{2+}$

1. 加入不同濃度的 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 離子，對螢光的衰減沒影響，見圖二。
2. 值得注意的是：加入 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 離子於螢光溶液中幾乎沒有任何影響，其衰減速率常數幾乎相同； $\text{Ca}^{2+}$ 離子卻有使螢光衰減增快的現象，這與 $\text{Ca}^{2+}$ 離子之電子佔有3d軌域，影響螢光物種的放射強度。
3. 由實驗結果之 $k_f$ 來看：

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五
$\text{Mg}^{2+}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$
$\text{Ca}^{2+}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
$\text{Ba}^{2+}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$

(三) III A族：鋁離子 $\text{Al}^{3+}$

1. 加入 $\text{Al}^{3+}$ 離子，其衰減速率雖比原螢光棒快，但是不同濃度下其 $k_f$ 幾乎一致，見圖三。
2. 由於 $\text{Al}^{3+}$ 離子的正電荷密度極大，在螢光物質中容易搶奪躍遷下來的電子，故使螢光強度快速減弱。
3. 由實驗結果之 $k_f$ 來看：

$k_f$	原濃度	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五
$\text{Al}^{3+}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$



總結：在螢光溶液中加入 A 族金屬離子，由於庫侖引力搶奪螢光物質躍遷下的電子，故使螢光強度減弱、衰變速率變快；而且可由螢光強度衰減看出，金屬離子濃度對螢光強度並無直接明顯的影響！

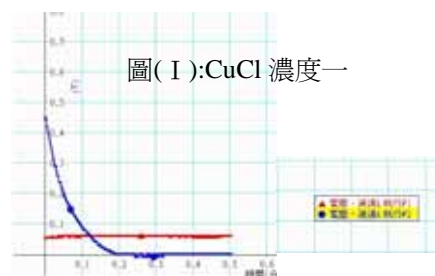
#### 四、由實驗圖表討論第一列過渡金屬離子對螢光放射之衰變情況：

##### (一) 亞銅離子 ( $\text{Cu}^+$ )、銅離子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 與鋅離子 ( $\text{Zn}^{2+}$ )

1. 由實驗圖表我們發現：亞銅離子 ( $\text{Cu}^+$ ) 在濃度高的情況下（濃度一），其螢光電壓衰減較無規律，如圖四。在同時間、同狀況下，我們進行亞銅離子 ( $\text{Cu}^+$ ) 與銅離子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 的比對，發現這兩種金屬離子對螢光電壓衰減的關係幾乎一致；由於螢光棒中強氧化劑的存在，再加上亞銅離子 ( $\text{Cu}^+$ ) 容易氧化成正銅離子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )，才會得到相同的衰減關係，如圖五。

2. 從電子組態來看：亞銅離子 ( $\text{Cu}^+$ ) 與鋅離子 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 具有  $[\text{Ar}]3d^{10}$  相同的組態，因此我們在同狀況下重複實驗、比對這兩種離子的情況，見圖六。兩者的衰減線性極為相似，在濃度一的條件下皆使螢光增強的效率最大，也因此其衰退速度較快，所以我們將測量時間縮短，分別紀錄加入濃度一前 30 分鐘的衰變情形，如右圖 (I)。

3. 由於亞銅離子與鋅離子具有  $3d^{10}$  全填滿組態，在螢光激發物種的電子躍遷時不會產生搶奪電子的情況，而金屬離子與螢光物種的鉗合作用，可使整體結構更為剛硬化，使螢光放射強度增加。



$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$\text{Cu}^+$	$4.9 \times 10^{-3}$	*	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$7.6 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-3}$
$\text{Zn}^{2+}$	$8.1 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$

##### (二) 亞鐵離子 $\text{Fe}^{2+}$ 與 $\text{Fe}^{3+}$

1. 我們採用亞鐵氰根錯離子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  及鐵氰根錯離子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  來進行實驗。將兩者線性關係一比較：滴加金屬離子後其螢光衰減速率變快，而且幾乎不受濃度影響，如圖七、圖八。

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$\text{Fe}^{2+}$	$6.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$\text{Fe}^{3+}$	$6.3 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-3}$

2. 從圖表觀察，這兩種離子對螢光衰變情形幾乎是一致。雖然螢光強度都比原螢光棒弱，但不論是  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  其影響結果是相同的。由於  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  的穩定性大於  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，因此推知在螢光溶液中的氧化既可將  $\text{Fe}^{2+}$  迅速氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ，所以其效果一致。

##### (三) 亞錳離子 $\text{Mn}^{2+}$ 與正鐵離子 $\text{Fe}^{3+}$

由於  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  均具有相同的  $3d^5$  半填滿組態，因此在相同狀況下我們比對這兩種金屬離子，見圖八、九。兩者的圖表趨勢幾乎一致，對螢光強度沒有增強作用，其順磁性的電子不成對且 d 軌域緊密相連的能階會影響電子躍遷的數量，使螢光強度減弱。

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$Mn^{2+}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$8.5 \times 10^{-3}$
$Fe^{3+}$	$6.3 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-3}$

(四) 鎳離子 $Ni^{2+}$

從週期表中得知，Fe、Co、Ni同為VIII族元素，其性質相近，稱為鐵族元素。

因此推測此三種金屬離子之實驗結果應該相似，圖表可從實驗結果比較得知。此外， $Ni^{2+}$ 同為電子不成對之組態，故使螢光強度減弱，見圖十。

五、除了金屬陽離子之外，我們考慮鹽類溶液中所存在的陰離子恐會對螢光放射造成影響；此外，過渡金屬離子由於擁有一個數多、半滿或未填電子的d軌域，所以我們擬討論不同環境的配位情況下對螢光放射會造成何種影響。

(一) 相同形式化合下，陽離子相同、陰離子種類不同時：本實驗以A-1： $CoCl_2$ 與 $Co(NO_3)_2$ 及A-2： $ZnCl_2$ 與 $Zn(NO_3)_2$ 進行比對、研究

1. A-1：氯化亞鈷 $CoCl_2$ 與硝酸亞鈷 $Co(NO_3)_2$

加入鹽類溶液之際，螢光強度瞬間增強且氯化物較硝酸鹽類增強為多，如比較圖(A-1)。在 $t=0 \sim 30$ 分鐘內，添加 $CoCl_2$ 的螢光衰減速率極快，30分鐘後幾乎與添加 $Co(NO_3)_2$ 的螢光強度一致。由於 $Cl^-$ 離子體積小、游離速率快，金屬離子在加入瞬間濃度較高，除了與螢光物質鉗合外，其餘陽離子吸引電子躍遷下來而使螢光衰變速率遽增。隨著螢光溶液擱置時間越久， $Co^{2+}$ 離子與水分子進行錯合而造成螢光放射之不穩定性。

2. A-2：氯化鋅 $ZnCl_2$ 與硝酸鋅 $Zn(NO_3)_2$

由比較圖(A-2)可得知，兩種鹽類溶液均會使螢光強度先增強而後減弱，但以硝酸鹽類溶液的衰減速率較快。由於 $NO_3^-$ 陰離子體積較大，干擾金屬陽離子與螢光物種鉗合之穩定性，因此螢光強度減弱、衰減速率變快。不同鹽類濃度其衰減速度多為一致，見下表 $k_f$ 比較。

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$ZnCl_2$	$8.1 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$
$Zn(NO_3)_2$	$2.7 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$

總結：添加陽離子相同、陰離子種類不同之鹽類於螢光溶液時，陰離子對螢光強度並無太大的影響，但其本身體積、電荷等因素會造成衰減速率增快，而顯得重要。

(二) 陽離子相同、陰離子個數不同時：本實驗以B-1： $MnCl_2$ 與 $MnSO_4$ 、B-2： $ZnCl_2$ 與 $ZnSO_4$ 及B-3： $NiCl_2$ 與 $NiSO_4$ 進行比對、研究

1. B-1：氯化亞錳 $MnCl_2$ 與硫酸亞錳 $MnSO_4$

從圖形趨勢來看，硫酸鹽的變化較為明顯：添加硫酸鹽類時瞬間螢光強度大幅降落，隨後趨緩而且比原螢光棒為亮，如比較圖(B-1)。當鹽類離子濃度高時， $Mn^{2+}$ 離子與螢光物質爭奪電子，因此螢光放射減弱；隨著鹽類濃度降低， $Mn^{2+}$ 與 $SO_4^{2-}$ 間庫倫吸引力較大，自由游離的錳離子較少，因此與情形較為緩和。

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$MnCl_2$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$8.5 \times 10^{-3}$
$MnSO_4$	$8.7 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-2}$	$8.0 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-3}$

2. **B-2**：氯化鋅 $ZnCl_2$ 與硫酸鋅 $ZnSO_4$

同樣地我們也對 $Zn^{2+}$ 進行陰離子效應比較，見比較圖（B-2）。 $Zn^{2+}$ 與 $SO_4^{2-}$ 間庫倫引力與 $Zn^{2+}$ 與 $Cl^-$ 間庫倫引力的差異是造成螢光強度有差別的主因。我們發現：氯化物鹽類溶液的添加並不會影響衰減速率的快慢，與原螢光棒相去不遠，而荷電量大、庫倫引力強的硫酸鹽溶液在螢光物種的電子躍遷上會造成明顯的作用，當金屬離子與螢光物種結合後，溶液中 $SO_4^{2-}$ 離子的存在使得電子躍遷的速度變慢，因此衰變現象較為緩和，有時也會因此而增強螢光。

3. **B-3**：氯化鎳 $NiCl_2$ 與硫酸鎳 $NiSO_4$

從比較圖（B-3），我們也得到相同的情況，其kf值比較如下：

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$NiCl_2$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.9 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$	$9.7 \times 10^{-2}$
$NiSO_4$	$9.4 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-3}$	$7.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$

總結：陰離子的個數並非影響螢光強度的主因，而是陰離子之荷電性會干擾電子躍遷的速度，螢光放射速率因此減緩，甚至增強了螢光強度。

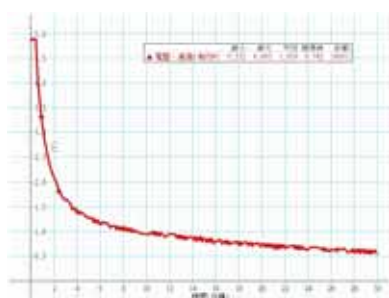
(三) 相同陽離子，其氧化數不同時：本實驗以 **C-1**： $K_4[Fe(CN)_6]_3$ 與 $K_3[Fe(CN)_6]_4$ 及 **C-2**： $Cu(NH_3)_4Cl_2$ 與 $Cu(NH_3)_2Cl$ 進行比對、研究

1. **C-1**： $K_4[Fe(CN)_6]_3$ 與 $K_3[Fe(CN)_6]_4$

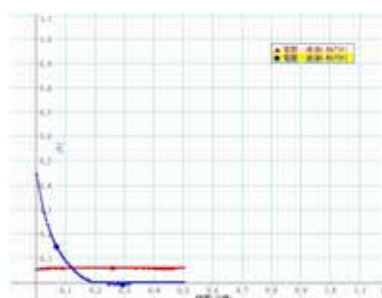
亞鐵氰根錯離子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 及鐵氰根錯離子 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 都是八面體型的錯合物，其結構對稱、環境相同，將兩者線性關係一比較：滴加金屬離子後其螢光衰減速率變快，而且兩者的衰變曲線幾乎一致，見比較圖（C-1）。

2. **C-2**： $Cu(NH_3)_4Cl_2$ 與 $Cu(NH_3)_2Cl$

四氨銅錯離子 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 與二氨亞銅離子 $Cu(NH_3)_2^+$ 都是在濃氨水環境下所形成的氨錯離子。我們發現在添加鹽類離子之際，螢光強度瞬間增強許多，而且鹽類濃度越大，其強度增強越多，尤其是高濃度的 $Cu(NH_3)_2^+$ 溶液在加入瞬間螢光極亮，隨即螢光減弱而消失，見比較圖（C-2）。這表示螢光物種的激發電子瞬間全部躍下，在極短時間內增強了螢光，由於二配位的 $Cu(NH_3)_2^+$ 為直線形，與螢光物種的鉗合上有一立障，且因庫倫異性電吸引作用，使得激發物種的電子躍下、釋出能量。同樣地，平面四邊形的 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 也有相同情形，兩者對螢光放射的影響極為相似。



圖（二） $CuCl_2$ 濃度一



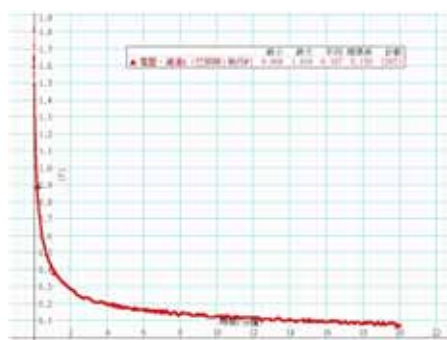
圖（三） $CuCl$ 濃度一

$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$\text{Cu}^+$	$4.3 \times 10^{-3}$	*	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^{-3}$
$\text{Cu}^{2+}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$

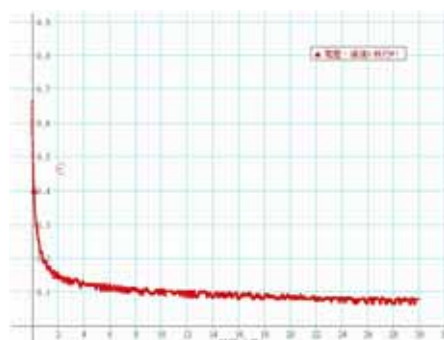
總結：對同一元素而言，其陽離子會以較穩定的氧化態存在。在強氧化劑的存在下， $\text{Fe}^{2+}$ 易氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 易氧化成 $\text{Cu}^{2+}$ ，因此兩者對螢光衰變的影響幾乎一致；此外，錯合離子的立體結構也是必須考量的因素，與螢光物種錯合度越好，其螢光效益會越大。

(四) 相同陽離子與不同配基錯合時：本實驗以 D-1： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 與 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ 進行比對、研究

- 由於多數的亞鈷化合物均為水合物，故我們使用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 來進行實驗，並且選擇Co在水合狀態及過量氨分子的錯合情況下進行不同配位基錯合的實驗比較。見比較圖(D-1)。
- 先討論 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的圖形：利用氨水調成過量氨分子存在時產生錯合的狀態。我們發現濃度一、濃度二的線性圖，在前30分鐘時是呈現螢光強度劇烈下降的情況。因此我們將測量時間間距縮短，紀錄濃度一、濃度二的螢光溶液前30分鐘之螢光衰變情形，如下圖(四)、(五)。我們可以看出濃度一在前40秒時極快速衰減，而後趨於平緩，是由於此時游離的 $\text{Co}^{2+}$ 較多易搶奪躍遷的電子，當游離的 $\text{Co}^{2+}$ 離子逐漸減少而以水合 $\text{Co}^{2+}$ 離子存在溶液中時，其螢光強度即不再快速減弱而逐漸平緩。而低濃度下錯合較好的四氨鈷錯離子穩定性高，其螢光衰減速率呈現較為一致的線性關係。



圖(四) 濃度一



圖(五) 濃度二

- 從 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ 圖表得知：在濃度一也有相同的情形，只是情況較為緩和，推之應與上述理由相同。

(五) 金屬離子在不同環境下錯合形成離子時，其帶電性不同時：本實驗以 E-1： $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 與 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 及E-2： $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 與 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 進行比對、研究

- E-1：四氨鋅錯離子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 與四羥基鋅錯離子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

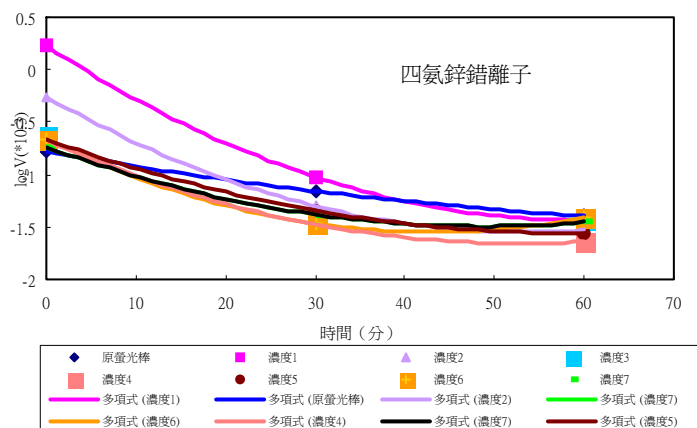
我們利用濃氨水配製四氨鋅錯離子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，此時錯離子帶正電；此外，利用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 強鹼溶液配製成四羥基鋅錯離子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ，使其荷負電，進行實驗比較，見比較圖(E-1)。

- (1) 先討論 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的圖形：從圖中可發現其不影響螢光強度的變化，各個濃度的螢光衰減速率呈現頗為一致的線性關係，可從 $k_f$ 得知：



$k_f$	原螢光棒	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六	濃度七
$Zn(OH)_4^{2-}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$9.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-3}$

(2) 從 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 圖表得知：在濃度高時，添加的瞬間會很明顯的增強螢光強度，如右圖，但在 30 分鐘內會快速衰減，尤其濃度高時更為明顯。此正電性的錯離子吸引激發電子大量躍下，減少內轉換的機會，在短時間內增強了螢光強度，卻也減緩了之後的衰變速率。



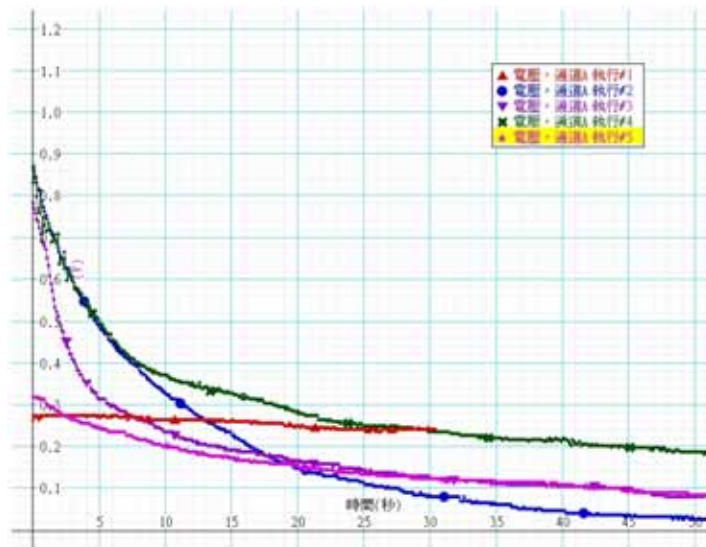
## 2. E-2：六氨鉻錯離子 $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 與四羥基鉻離子 $Cr(OH)_4^-$

除了探討 $Zn^{2+}$ 離子帶電性的不同之外，我們也採取了 $Cr^{3+}$ 離子做相同的實驗比較，見比較圖 (E-2)。

(1) 從實驗圖中，我們發現 $Cr(OH)_4^-$ 錯離子的負電性減緩了反應速率，在 60 分鐘後螢光強度已大過原螢光棒，此可作為減緩螢光放射且延長放射時間之可行方法。

(2) 同理地， $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 與 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 具有相同情形，正電性、體積大的錯離子吸引大量電子躍下、瞬間使螢光增強，增快了螢光衰減速率。

六、我們發現只要是在氨水環境下所配製的鹽類溶液，均有使螢光瞬間增強的效果。因此我們擬以不添加金屬鹽類之純氨水溶液來進行對照實驗。將氨水逐一稀釋，氨水加入螢光溶液中，記錄螢光放射電壓之曲線如右。結果顯示：氨水濃度越大，其增強螢光的效果越顯著，同時也增快了衰減速率。我們推測氨分子對於螢光溶液中的物質來說是一很好的鉗合物，或者具有一孤對電子的氨分子為強配位基，兩者之間的錯合使結構穩定化，減少內轉換的機會，促使螢光高效放出。



## 捌、結論

- 一、 非過渡金屬陽離子不易進行去活化的過程，是因為沒有像 d 軌域緊密的能階，因此本實驗中 A 族元素對螢光發射沒有明顯的影響。
- 二、 週期表第一列過渡元素擁有 d 軌域能階，其緊密相連的結果使能量相差極微，故可能產生內轉換現象。除此之外，我們發現具有反磁性之金屬離子由於電子成對，不會形成電子躍遷時之競爭者而使螢光強度有增強的效果；反之，電子不成對之金屬離子均會使螢光強度減弱。
- 三、 由實驗可知：螢光棒中的強氧化劑會與我們加入的易氧化、不穩定之金屬離子反應，而產生相同的螢光衰減效果，例如亞銅離子、亞鐵離子。
- 四、 金屬鹽類之陰離子存在螢光溶液中有其特殊性，其數量、陰電性大小在鹽類濃度高時會造成程度上的影響，但是影響螢光放射因素仍以金屬離子為主。
- 五、 許多金屬離子對化學發光強度會有影響，大部分情況下，此效應是催化作用，可觀測到增強的訊號。當反應試劑與分析物的混合時，化學發光產生的訊號以時間為函數會很快升至最大值，然後訊號會以指數形式衰減。訊號和濃度間的線性關係可在數個數大小的濃度範圍內觀測到。
- 六、 金屬離子在不同環境中形成不同的錯合形式，我們發現：形成正電性的錯離子且結構完整穩定者，能夠增強螢光強度、增快衰減速率；若為陰電性的錯離子，則阻礙電子躍遷而緩和螢光衰減速率。
- 七、 我們發現氨分子也可使螢光強度瞬間增強。由於實驗後發現試管底部有沈澱物形成，故推知氨分子與螢光物種鉗合形成穩定的物質，在激發電子釋出後而沈積。
- 八、 過渡金屬離子形成螢光鉗合物的數目會受到二個因素的限制：
  - (一)許多過渡金屬離子為順磁性，會增加系統間跨越至三重態的速率，因此可能觀測到磷光。
  - (二)過渡金屬錯合物具有許多緊密空間的能階，增強了內轉換去活化的可能性。
- 九、 能產生化學發光的化學反應數目很少，但能產生化學發光的化合物，一般均為環境的重要組成物，對這些化合物而言，此方法具有高選擇性、簡單性及高靈敏度等優點。
- 十、 化學發光方法一般為高靈敏度的，因為在無雜訊下低量的光就容易監測到，且偵測限度是由試劑的純度來決定的。典型的偵測極限在 ppb~ppm 範圍，本次實驗的金屬鹽類離子濃度可達  $10^{-9}$  M，已達 ppb 等級，可應用於微量物種之螢光分析上，將來仍可朝更低極限的濃度進行探討。

## 捌、 參考資料及其他

- 一、 楊寶旺主編 高中化學第一冊第四章－「原子結構與元素週期表」 龍騰文化事業公司
- 二、 楊寶旺主編 高中化學第二冊第六章－「化學反應速率」 龍騰文化事業公司
- 三、 楊寶旺主編 高中化學第二冊第八章－「氧化還原反應」 龍騰文化事業公司
- 四、 台北市立第一女中高級中學主編 化學第二輯第八章－「錯合物的形成」 教育部中等教育出版
- 五、 Skoog/Leary 著 林敬二、林宗義譯 儀器分析第四版(上冊) 美亞青版股份有限公司
- 六、 Rober G.Mortimer 著 物理化學(英文版) 偉明圖書有限公司代理

## 評語

040212 高中組化學科 佳作

耀眼四射—螢光棒的發光亮度探討

圖形、數據尚待充實。