

中華民國第四十八屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

第三名

040206

螢光乍現的真相探索

學校名稱：國立嘉義高級中學

作者： 高二 龔俊豪 高二 張茗傑	指導老師： 鄭榮泉 呂佳佳
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞： CD 片、光敏靈、赤血鹽

摘要

本實驗利用 CD 片、光感測器與數位相機自製一個簡易的螢光測定裝置，針對光敏靈系統及各種螢光棒進行發光探討，除了進行各反應物濃度變因的研究外，更深一層地測量螢光波長及強度變化、拍攝螢光繞射條紋，並探討添加染料(螢光黃、薔薇紅)、非水溶劑(醇類、胺類、丙酮及 DMSO)、雙氧水催化劑(鉛、銅、錳氧化物及鐵離子)及以其他 Fe 鹽錯合物(黃血鹽、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaFe}(\text{EDTA})$)等代替赤血鹽對光敏靈發光現象的影響，最後我們透過各種離子溶液的呈色檢測發現赤血鹽離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在發光系統中會轉變成二價的黃血鹽離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，既作氧化劑也作催化劑，更是光敏靈發出螢光反應的關鍵物質。

壹、研究動機

CD 片目前到處隨手可得，其可作為透光式光柵，當光經 CD 的槽距可產生繞射現象，依據繞射的特性可用來測得光譜波長，在光譜分析上具有極高的應用價值。而光敏靈發光的系統是相當有趣、震撼的螢光實驗，其發光機制引起我們極大的研究興趣。本研究即以此出發，利用 CD 片與光感測器自製一個簡易的螢光測定裝置，探討化學發光的性質並深入研究各變因的影響。

貳、研究目的

- 一、利用 CD 片自製的螢光測定裝置測量螢光波長及強度變化，並拍攝螢光繞射條紋。
- 二、探討濃度因素改變對光敏靈發光現象的影響。
- 三、探討添加其他染料對光敏靈發光現象的影響。
- 四、探討添加非水溶劑對光敏靈發光現象的影響。
- 五、探討添加雙氧水催化劑對光敏靈發光現象的影響。
- 六、探討赤血鹽在光敏靈發光系統中轉變的形式及扮演的角色。
- 七、探討其他 Fe 鹽錯合物代替赤血鹽對光敏靈發光現象的影響。

參、研究設備及器材

I. 實驗設備與器材

自製暗箱
高靈敏度光感應器
筆記型電腦
數位相機
市售螢光棒(紅、黃、綠、藍)
CD 片
長尺
電子天秤
燒杯
量筒
玻棒
試管
試管架

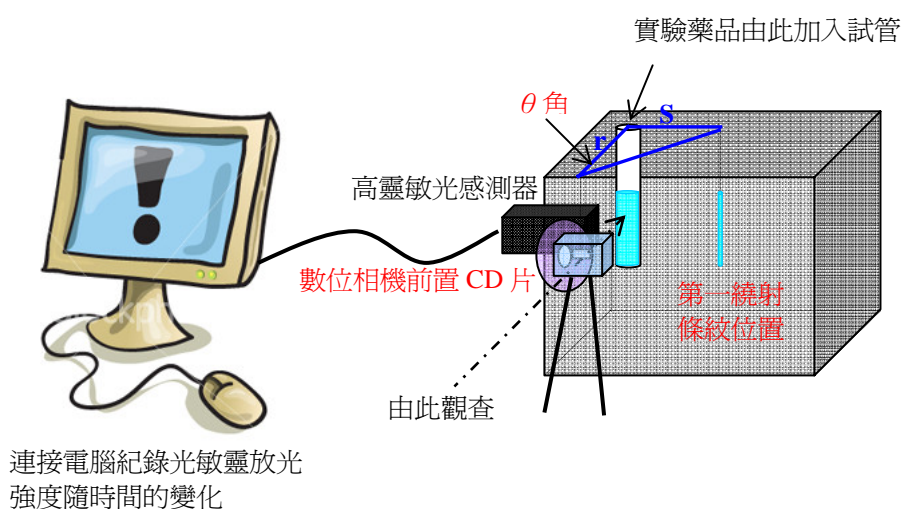
II. 實驗藥品

Luminol	光敏靈
NaOH	氫氧化鈉
H ₂ O ₂	過氧化氫
K ₃ [Fe(CN) ₆]	赤血鹽
K ₄ [Fe(CN) ₆]	黃血鹽
PbO	一氧化鉛
PbO ₂	二氧化鉛
CuO	氧化銅
MnO ₂	二氧化錳
FeSO ₄	硫酸亞鐵
FeCl ₃	氯化鐵
EDTA-Na	乙二胺四醋酸鈉
Na ₂ C ₂ O ₄	草酸鈉
C ₂ H ₅ OH	乙醇
CH ₂ OHCH ₂ OH	乙二醇
CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ (OH)	丙三醇
C ₂ H ₅ NH ₂	乙胺
CH ₂ NH ₂ CH ₂ NH ₂	乙二胺
(C ₂ H ₅) ₂ NH	二乙胺
(C ₂ H ₅) ₃ N	三乙胺
CH ₃ COCH ₃	丙酮
DMSO	二甲基亞砜
C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	薔薇紅 (Rhodamine B)
C ₂₀ H ₁₄ O ₅	螢光黃 (Fluorescin)

肆、研究原理

一、利用 CD 片單狹縫繞射特性自製螢光測定裝置

1. 自製裝置：



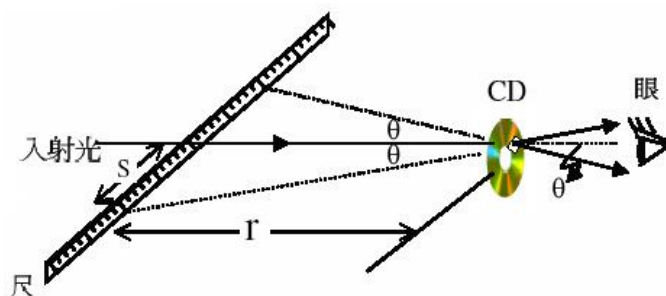
- (1) 將 CD 片、光感測器、試管固定於暗箱上，再將光感測器調整到測量試管發光位置。
- (2) 將光感測器連接至筆記型電腦，利用 DataStudio 處理數據。
- (3) 固定 CD 片與試管的距離 $r=31.0\text{ cm}$ ，螢光經 CD 片繞射後在暗箱中成像，測量繞射條紋與試管的距離(S)，求出 $\tan\theta$ ，然後利用 $d\sin\theta=m\lambda$ (80 min 的 CD 片 $d=1.50\text{ }\mu\text{m}$) 求得波長 λ 。

改良法

- (4) 由於光敏靈發光速率很快，為了能更容易、準確地量測到繞射條紋與試管的距離，我們直接將 CD 片固定在數位相機的鏡頭，螢光經 CD 片繞射後的條紋便可直接由數位相機的螢幕觀察並拍攝、量測之。

2. 原理：

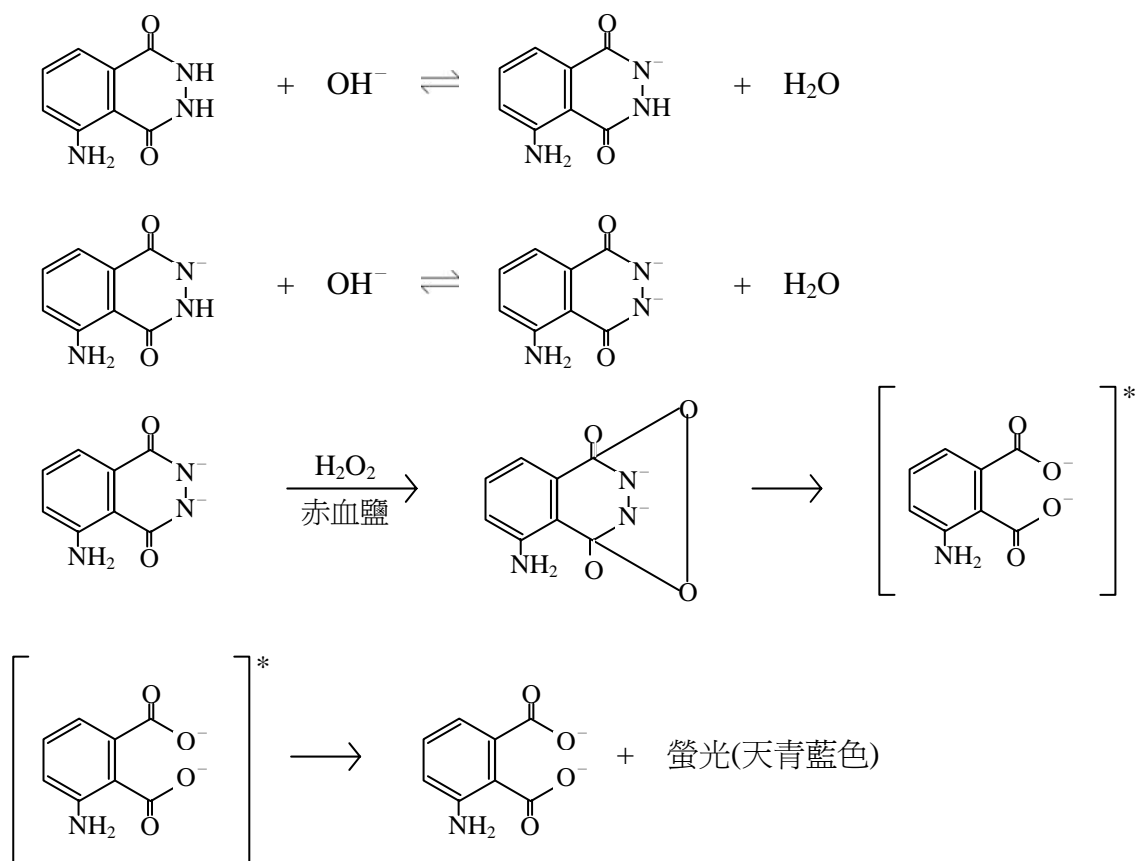
- (1) 螢光經單狹縫後，照射到距離 r 處的 CD，經 CD 的槽距產生繞射，眼睛貼著 CD，因槽距 d 甚小， θ 很大，眼睛只看到 $m=0$ 的經狹縫直接照射眼睛的光，以及 $m=1$ 的繞射亮紋。
- (2) 由光的可逆性，眼睛看到各色光在尺上距縫 s 處，量 s 、及 r ，由 $\tan\theta=\frac{s}{r}$ 可求得 $\sin\theta$ ，再利用繞射原理 $d\sin\theta=m\lambda$ 可量出螢光波長 λ 。



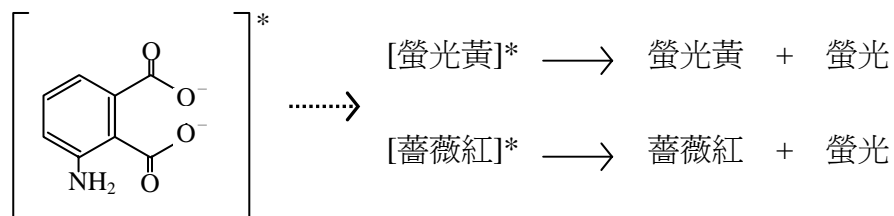
二、光敏靈發光機制：

一般認為如下：

1. 光敏靈要發光必先生成雙陰離子，移去結構中之 H；太高濃度之 NaOH 造成和 H_2O_2 生成 NaHO_2 之針狀結晶，抑制 H_2O_2 生成 O_2 之量；而太低則雙陰離子生成率少，光量子少效果不佳。
2. 過氧化氫提供之 O_2 使光敏靈生成 $[\text{Luminol}^{2-}-\text{O}_2]$ 之複合體，再轉成激態之陰離子而放出螢光。



【本研究進行探討】



伍、研究過程及方法

一、利用自製 CD 片螢光測定裝置測量螢光波長及強度變化

1. 調配光敏靈發光系統的溶液：

(1) 溶液配製：A₀ 溶液：1M NaOH_(aq) + 光敏靈 0.15 g 共 100 mL

B₀ 溶液：0.125M 赤血鹽 + 7% H₂O₂ 共 100 mL

(2) 反應時將 A₀、B₀ 溶液各取 10 mL 混合

2. 利用自製裝置分別測量紅、黃、綠、藍螢光棒及光敏靈發光的波長

二、探討各物濃度改變對光敏靈發光現象的影響

1. 將 A₀、B₀ 液各物濃度依序分別改變成每 10 mL 中為如下濃度（每次僅操作一項變因）

光敏靈(g)	NaOH _(aq) (M)	赤血鹽(M)	H ₂ O _{2(aq)} (%)
9.375×10^{-4}	0.001	0.0125	0.875
1.875×10^{-3}	0.010	0.03125	1.75
3.75×10^{-3}	0.100	0.0625	3.5
7.5×10^{-3}	1.00	0.125	7.0
1.5×10^{-2}	2.00	1.25	14.0

2. 將 A₂、B₀ 溶液各取 10 mL 混合反應，並利用自製裝置測量發光的強度，以數位相機錄影。

三、探討添加染料對光敏靈發光現象的影響

1. 在 10mL A₀ 液中分別添加螢光黃及薔薇紅等染料

光敏靈(g)	螢光黃(g)	光敏靈(g)	薔薇紅(g)
3.75×10^{-3}	0.015	3.75×10^{-3}	0.015
	0.0225		0.0225
	0.03		0.03
	0.045		0.045
	0.06		0.06
7.5×10^{-3}	0.015	7.5×10^{-3}	0.015
	0.03		0.03
	0.06		0.06

2. 將 C₁、B₀ 溶液各取 10 mL 混合反應，並利用自製裝置測量發光強度，以相機錄影。

3. 對照組：在 A₀ 液中僅分別添加螢光黃及薔薇紅等染料，無光敏靈。反應時將 A₀、B₀ 溶液各取 10 mL 混合，並利用自製裝置測量發光的強度，以數位相機錄影。

四、探討添加非水溶劑對光敏靈發光現象的影響

1. 在 A₀ 液中添加非水溶劑，如：乙醇、乙二醇、丙三醇、乙胺、乙二胺、二乙胺、三乙胺、丙酮、DMSO，調配成 5 mL 水 + 5 mL 非水溶劑的系統。

2. 反應時將 A₀、B₀ 溶液各取 10 mL 混合，並利用自製裝置測量發光的強度。

五、探討添加雙氧水催化劑對光敏靈發光現象的影響

1. 各取 10 mL 的 A₀ 液分別添加雙氧水催化劑(如：PbO、PbO₂、CuO、MnO₂、FeSO₄、

FeCl_3)0.01 mole。

2.反應時與 B_0 溶液 10 mL 混合，並利用自製裝置測量發光的強度。

六、探討赤血鹽在光敏靈發光系統中轉變的形式

1.將光敏靈發光完後的溶液各取 2 mL 放至 5 支試管中，分別加入 1 M 2 mL 的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、KSCN 溶液，檢測並觀察之。

2.將光敏靈發光完後的溶液取 10 mL，再加入光敏靈 0.0075 g 及 7% $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ 10 mL，利用自製裝置測量發光的強度。

雲嘉科展競賽後：探討赤血鹽在光敏靈系統中究竟是扮演催化劑或氧化劑的角色

3.溶液配製：A 溶液：1 M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ + 光敏靈 0.15 g 共 200 mL

D_0 溶液：0.125 M 赤血鹽 $_{(\text{aq})}$ 100 mL

E_0 溶液：7 % $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ 100 mL

實驗 A 部份：	實驗 B 部份：
(1)反應時將 A、 D_0 溶液各取 10 mL 混合，並以數位相機錄影。	(1)反應時將 A、 E_0 溶液各取 10 mL 混合，並以數位相機錄影。
(2)承(1)反應完後再+ E_0 溶液 10 mL，並以數位相機錄影。	(2)承(1)反應完後再+ D_0 溶液 10 mL，並以數位相機錄影。
(3)承(2)後再+ D_0 溶液 10 mL，並錄影。	(3)承(2)後再+ E_0 溶液 10 mL，並錄影。
(4)承(3)後再+A 溶液 10 mL，並機錄影。	(4)承(3)後再+ D_0 溶液 10 mL，並錄影。
(5)反應時將 D_0 、 E_0 溶液各取 10 mL 混合後再+ A 溶液 10ml，並以數位相機錄影。	(5)承(4)後再+ D_0 溶液 10 mL，並錄影。
	(6)重複(1)(2)反應後再+ D_0 溶液 10 mL，並以數位相機錄影。
	(7)承(6)後再+ D_0 溶液 10mL，並錄影。

七、探討其他 Fe 鹽錯合物代替赤血鹽對光敏靈發光現象的影響

1.分別調配 0.125 M 黃血鹽、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaFe}(\text{EDTA})$ ，並與 7 % $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ 混合成 B_0 液 10 mL，反應時 A_0 、 B_0 溶液各取 10 mL 混合，利用自製裝置測量發光的強度。

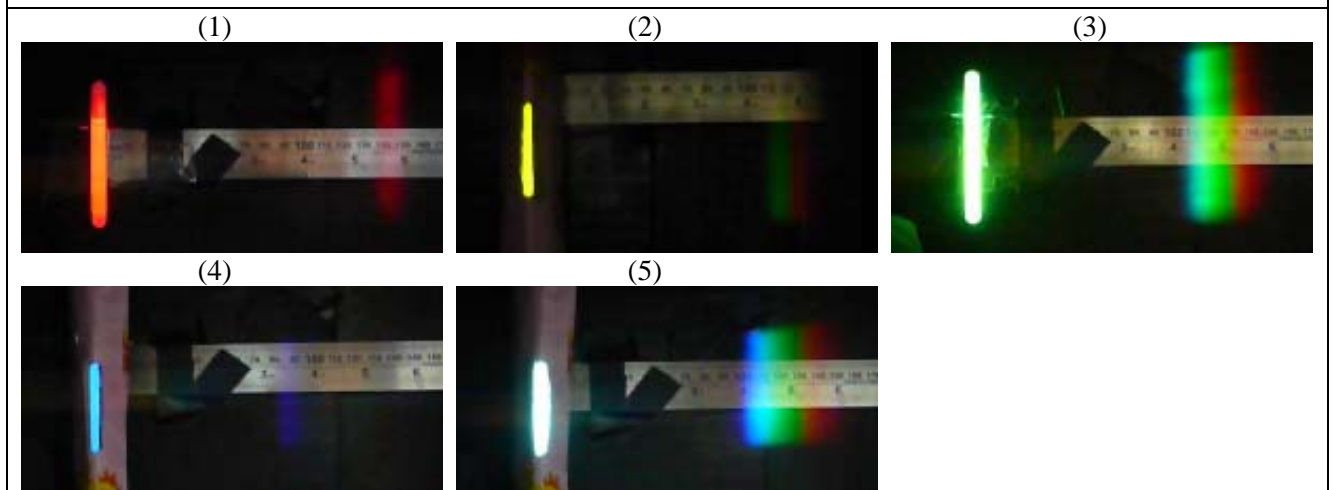
陸、研究結果與討論

一、利用自製的螢光測定裝置測量螢光波長及強度變化，並拍攝螢光繞射條紋

結果：

市售螢光棒及光敏靈發光顏色		(1)紅色	(2)黃色	(3)綠色	(4)藍色	(5)光敏靈
平均 S(cm)		14.30	12.00 13.80	10.60 11.70 13.70	9.00	10.00 11.50 13.40
λ (nm)	實驗值	627	540 608	484 528 605	417	459 520 594
	文獻值	622~750	577~597	492~577	455~492	430

◎◎數位相機記錄繞射條紋◎◎



討論：

- 1.本實驗自製的 CD 片螢光測定裝置操作方便、費用便宜，對於發光速率極快的光敏靈系統都可以很清楚地看到螢光條紋，並計算出光譜波長 λ 。
- 2.透過 CD 片繞射分光的特性與數位相機的拍攝，我們可清楚的解析市售的黃色、綠色螢光棒及光敏靈系統發出的螢光條紋，且發現原來螢光物質的呈色並非單一色光，很多是由多元色系混合而成。實驗上我們透過此簡易的分光技術成功地釐清了肉眼辨色可能造成的盲點，相信此項開發出來的研究方法未來在光譜分析上將具有極高的應用價值。
- 3.以紅色螢光棒為例，其波長測定推導過程如下：

$$\text{由 } \tan\theta = \frac{s}{r} = \frac{14.3}{31.0} = 0.461 \rightarrow \text{可求得 } \sin\theta = 0.419$$

再利用繞射公式 $d\sin\theta = m\lambda$ (80 min 的 CD 片槽距 $d = 1.50 \mu\text{m}$) 可求出紅色螢光棒的發光波長 $1.50 \times 10^{-6} \times 0.419 = 1 \times \lambda \quad \therefore \lambda = 627 \text{ nm}$

與文獻參考值 622~750 nm 吻合。

4. 光敏靈系統螢光呈現天青藍色，利用 CD 片繞射量測結果可發現其乃由紅色、綠色與藍色三種色系波長混合而成，測得波長分別為 459、520、593 nm，此結果除了與文獻資料($\lambda = 430$ nm)相近外，放光系統實際上還存在另二條不同色系的條紋，這在以往的文獻資料中並未提及，此意外發現顯示我們確實可透過此簡易測量方法，快速且準確地取得螢光發光的波長並加以解析，對於高中化學課程的教學確實是一大福音。

二、探討濃度改變對光敏靈發光現象的影響

結果：

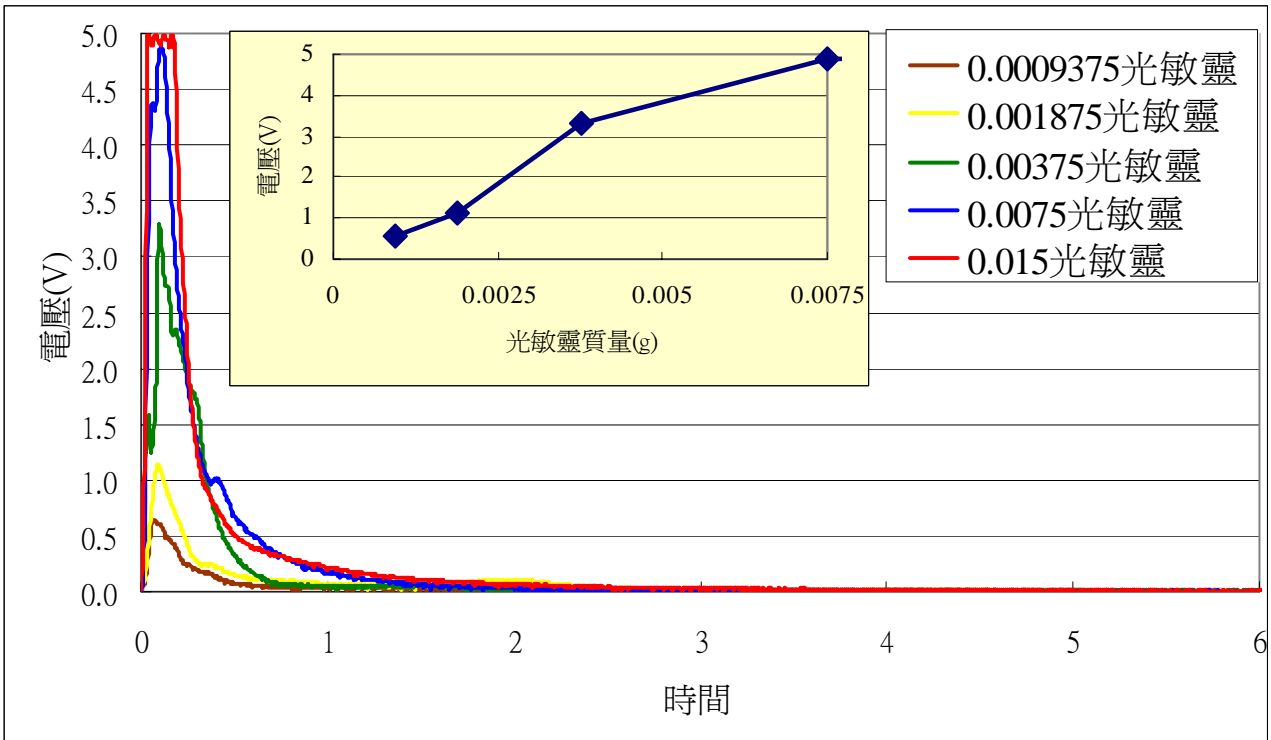


圖 2-1 不同光敏靈質量下螢光發光強度隨時間變化的關係圖

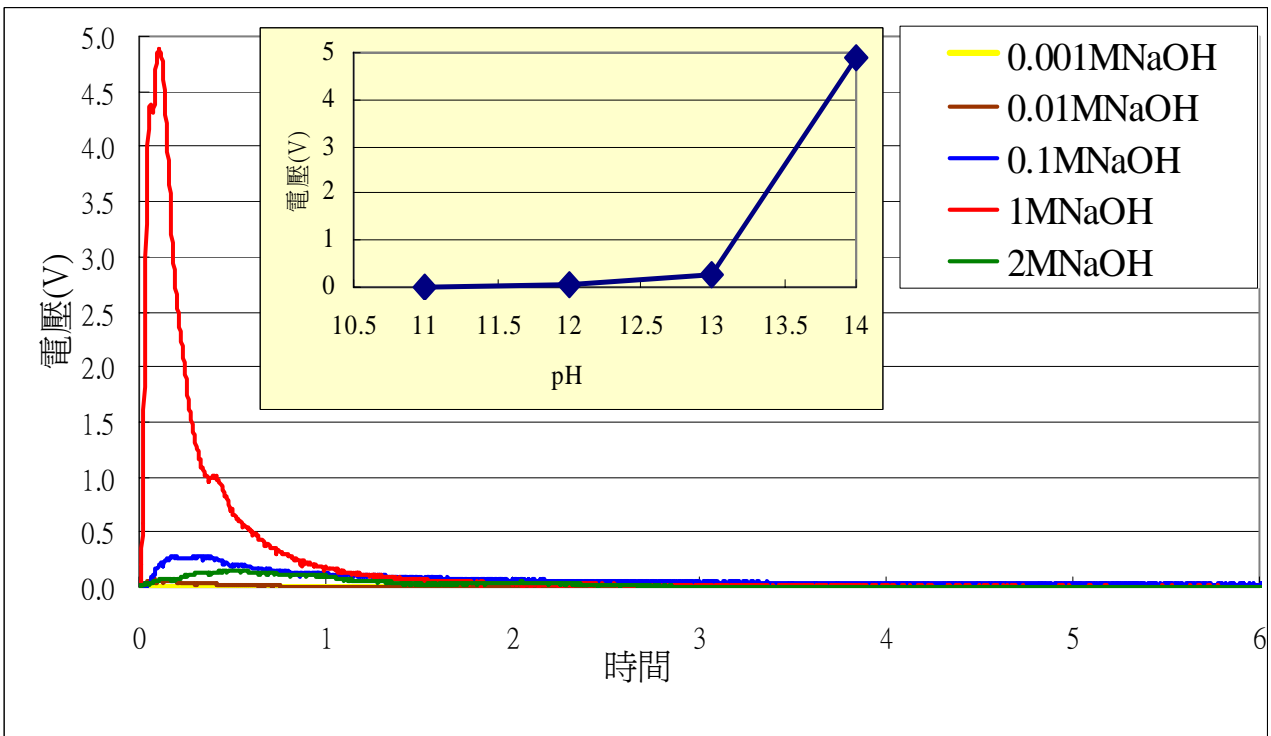


圖 2-2 不同氫氧化鈉濃度下螢光發光強度隨時間變化的關係圖

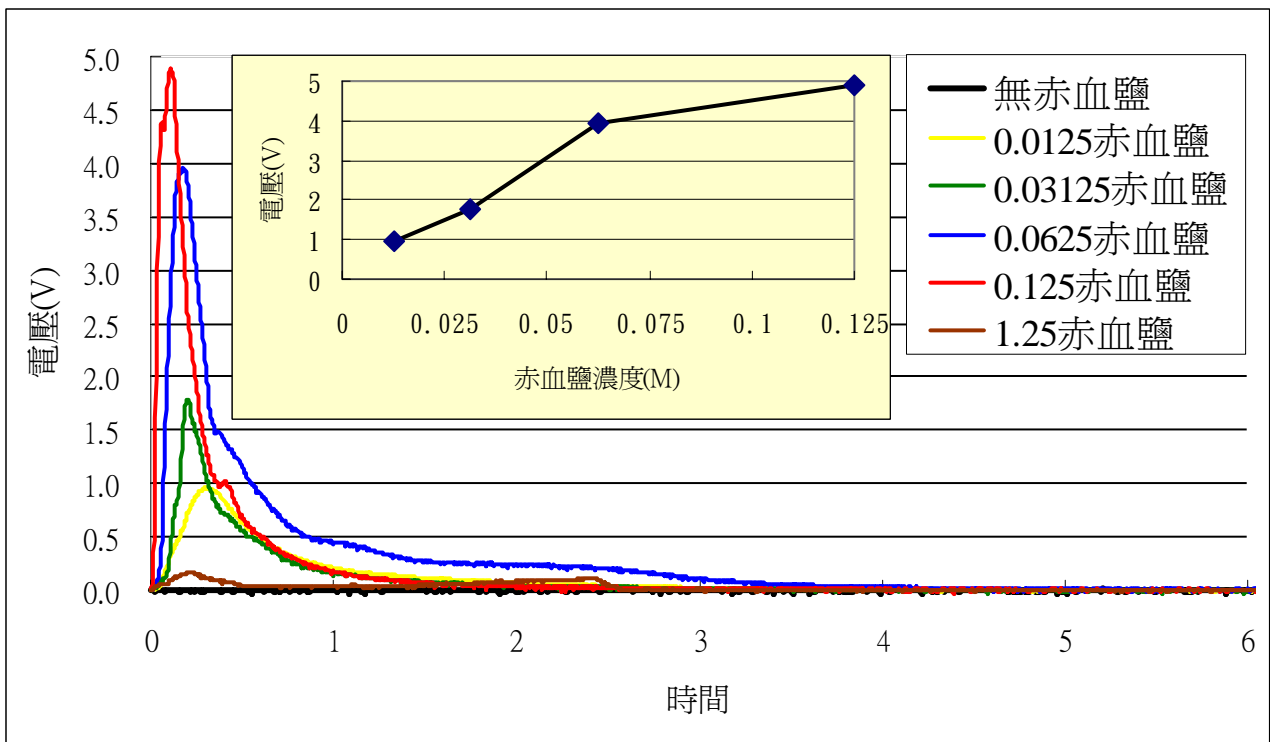


圖 2-3 不同赤血鹽濃度下螢光發光強度隨時間變化的關係圖

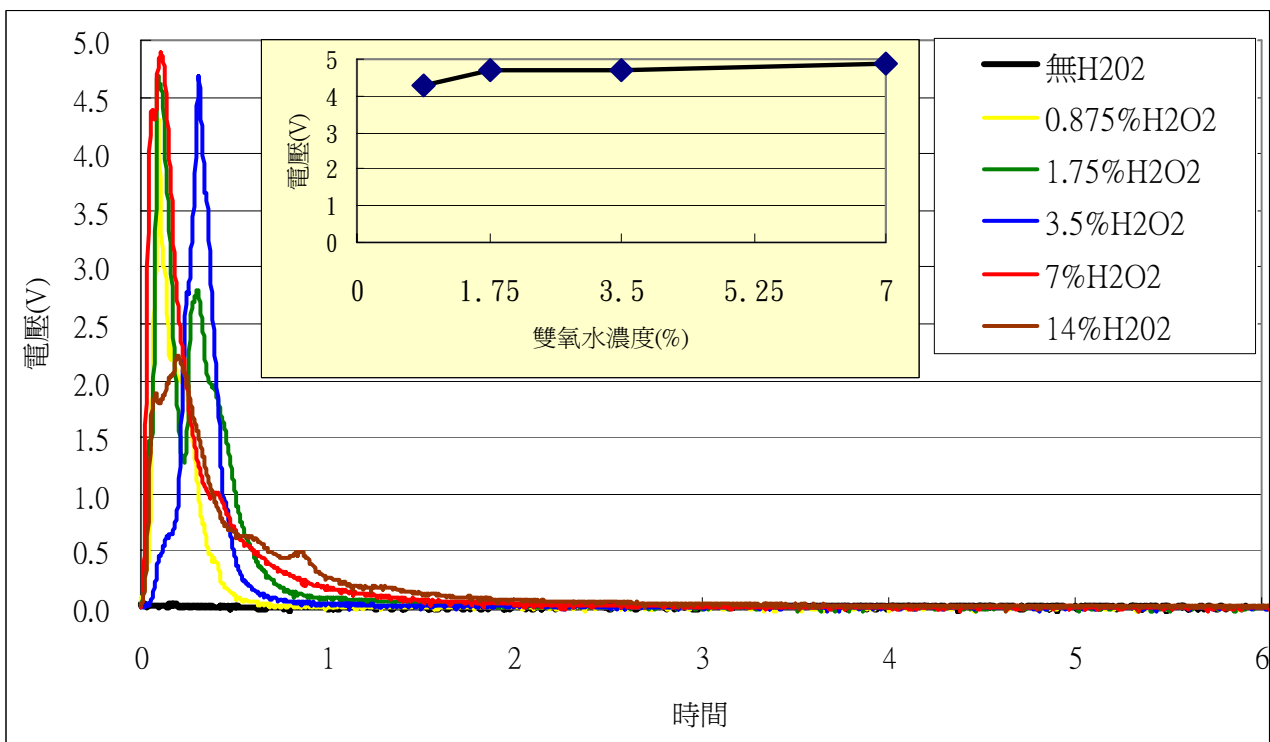





圖 2-4 不同雙氧水濃度下螢光發光強度隨時間變化的關係圖

※※光敏靈發光後溶液顏色紀錄※※







0.015g 光敏靈系統 發光後的溶液呈無色	NaOH _(aq) 為 0.1M 之光敏靈系統 發光後的溶液呈黃綠色	赤血鹽的濃度過高(>1.25 M)時 發光後的溶液顏色呈黃綠色
		

討論：

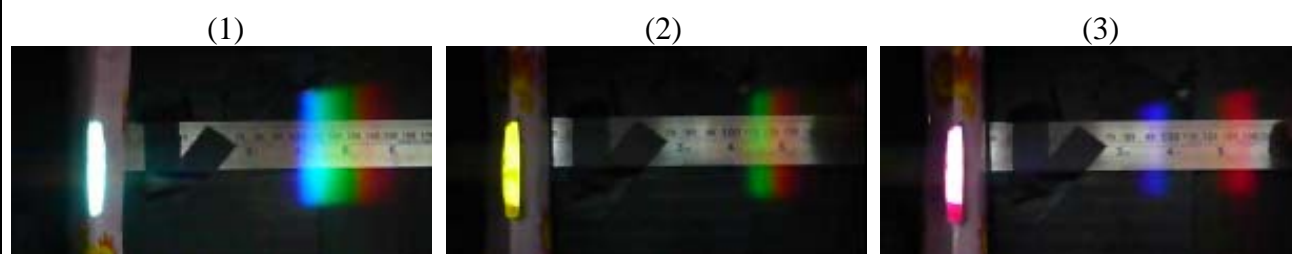
1. 實驗結果顯示光敏靈的反應濃度增加，受激發的分子也會增多，導致發光強度有增強之趨勢，因此光敏靈的含量為 0.015 g 與 0.0075 g 時都有很好的發光亮度。但因光敏靈的含量大於 0.015 g 時發光的強度已超過本實驗使用之光感測器偵測極限(5V)，故不作更高濃度變因的探討。
2. 光敏靈為一種弱酸性物質， $K_{a1} \sim 10^{-6}$ ， $K_{a2} \sim 10^{-13}$ ，可溶於鹼性溶液中，故 NaOH 在反應過程中扮演去質子的角色，pH 值愈高將使[Luminol²⁻_(aq)]愈多，反應向右的傾向愈大、發光強度也愈強，因此，當溶液 pH=14 時，發光強度可達最高。但當[NaOH]濃度低於 0.1 M 時，發光強度則不甚理想，且發光後的溶液呈黃綠色，與[NaOH]=1M 發光後的溶液(呈透明無色)狀況明顯不同，這是因為光敏靈在低鹼濃度的環境中並未完全去質子，因而造成赤血鹽的剩餘，由於受激發的分子較少，發光強度便減弱，此點可由溶液殘留赤血鹽的黃綠色得到印證。另外，我們也觀察到[NaOH]濃度太高(2 M)時，發光強度有驟降的情形，此現象應與文獻資料中推論的原因有關，即過高濃度 NaOH 的存在，使其與 H₂O₂ 生成 NaHO₂，反而抑制 H₂O₂ 生成 O₂ 之量。
3. 赤血鹽的濃度愈大，大致上可催化更多的光敏靈分子激發，發光強度也會隨之增加。實驗上，當[赤血鹽]=0.125 M 時發光強度最高。不過，我們也發現赤血鹽的濃度過高(1.25 M)時，發光強度反而降低，推測若赤血鹽與光敏靈分子的碰撞頻率太高，將會導致系統間穿越增多，發光強度因而大量下降。另外，赤血鹽嚴重過多時，溶液呈現的黃綠色亦可能對光敏靈發光造成阻礙。
4. H₂O₂ 濃度改變的現象，大致上與上述的各情形相似，只是對光敏靈發光強度的影響程度並未如其他因素顯著，結果顯示當[H₂O₂]為 0.875 %~3.5 % 皆有不錯的發光強度，7 % 者可達最高。不過，我們同樣發現雙氧水的濃度過高(14 %)時，因為其與光敏靈分子的碰撞過於頻繁，故亦將導致系統間穿越增多，發光強度明顯下降。
5. 就改變各物濃度對光敏靈發光強度造成的影響效應而言，我們歸納其大小關係為：[NaOH] > [赤血鹽] ≈ [光敏靈] > [H₂O₂]。








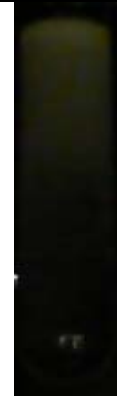
























三、探討添加染料對光敏靈發光現象的影響









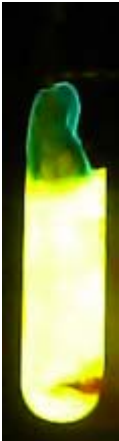






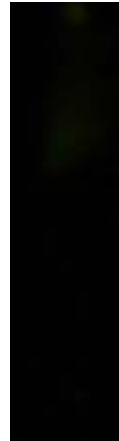








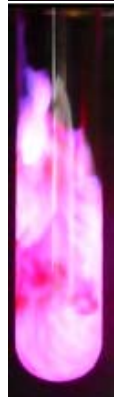







結果：













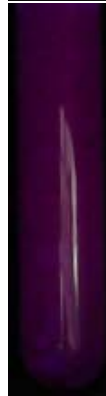














	(1) $3.75 \times 10^{-3} \text{g}$ 光敏靈	(2) $3.75 \times 10^{-3} \text{g}$ 光敏靈 + 螢光黃	(3) $3.75 \times 10^{-3} \text{g}$ 光敏靈 + 薔薇紅
平均 S(cm)	10.00 11.50 13.40	11.70 13.50	9.50 13.60
發光波長 $\lambda(\text{nm})$	459 520 594	528 597	438 601
發光顏色			
反應後 溶液顏色	 透明無色	 深橘色	 暗紅色
由錄影影像 剖析螢光維 持的總秒數	10 秒	①0.015 : 10 秒 ②0.0225 : 10 秒 ③0.030 : 7 秒 ④0.045 : 7 秒 ⑤0.060 : 7 秒	①0.015 : 6 秒 ②0.0225 : 6 秒 ③0.030 : 4 秒 ④0.045 : 4 秒 ⑤0.060 : 3 秒
亮度較高的 螢光出現的 時間區間	0~2 秒	0~2 秒	0~1 秒

◎◎數位相機記錄繞射條紋◎◎



		影像紀錄發光過程(所經時間)							
光敏靈 (g)		0 秒	1 秒	2 秒	3 秒	4 秒	5 秒	6 秒	12 秒
3.75×10^{-3}									
光敏靈 (g)	螢光黃 (g)	0 秒	1 秒	2 秒	3 秒	4 秒	5 秒	6 秒	12 秒
3.75×10^{-3}	0.015								
	0.0225								
	0.03								

	0.045								
	0.06								
光敏靈 (g)	薔薇紅 (g)	0 秒	1 秒	2 秒	3 秒	4 秒	5 秒	6 秒	12 秒
3.75×10^{-3}	0.015								
	0.0225								

	0.03									
	0.045									
	0.06									

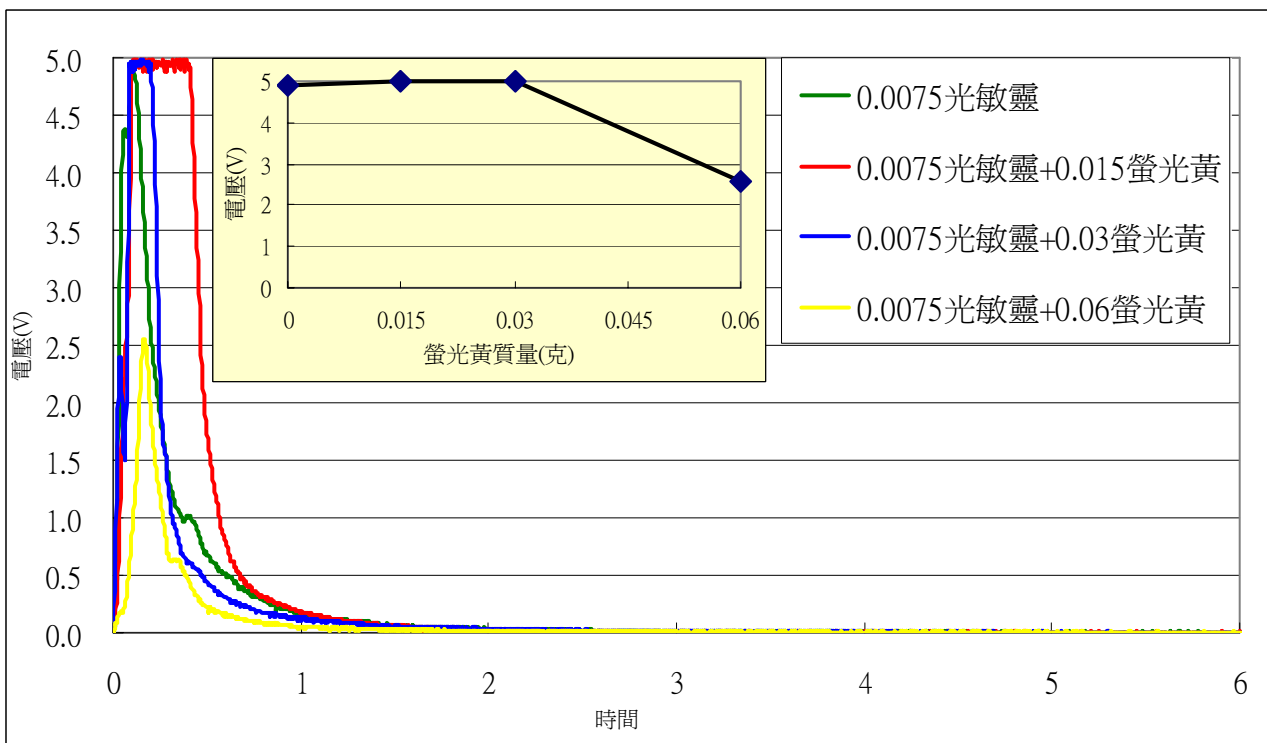
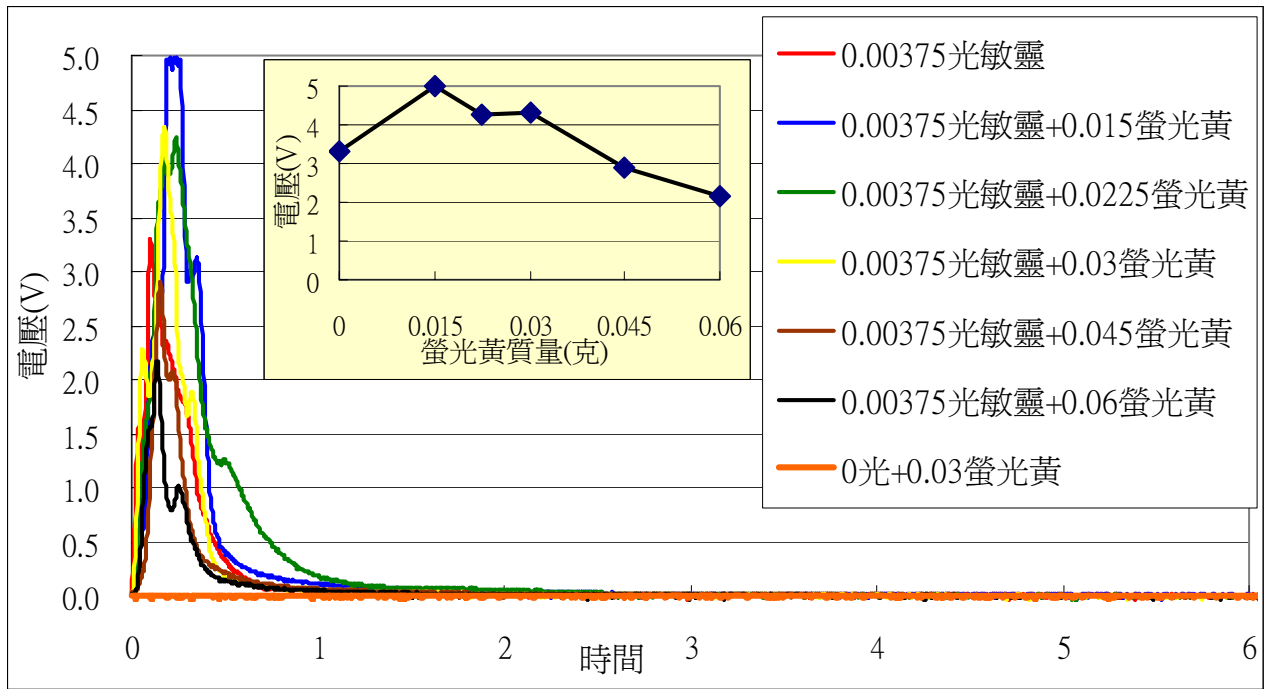


圖 3-1 [光敏靈+螢光黃]螢光發光強度隨時間變化的關係圖

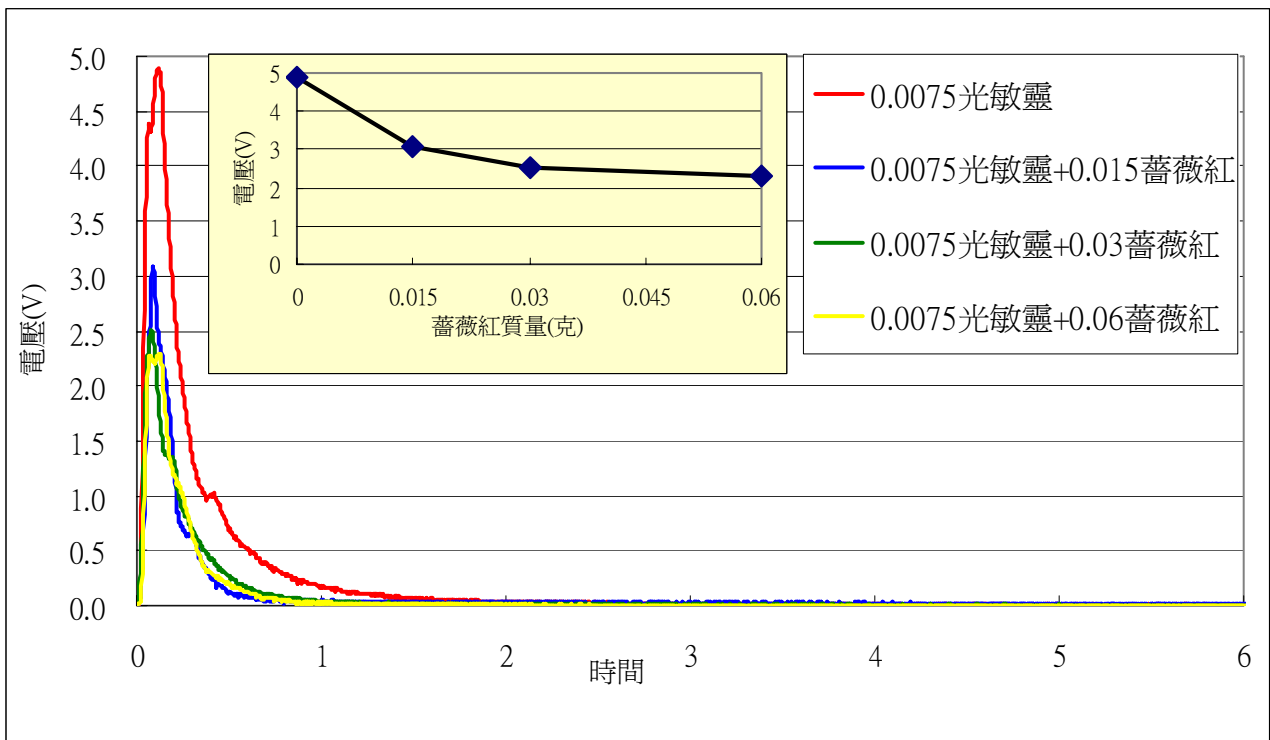
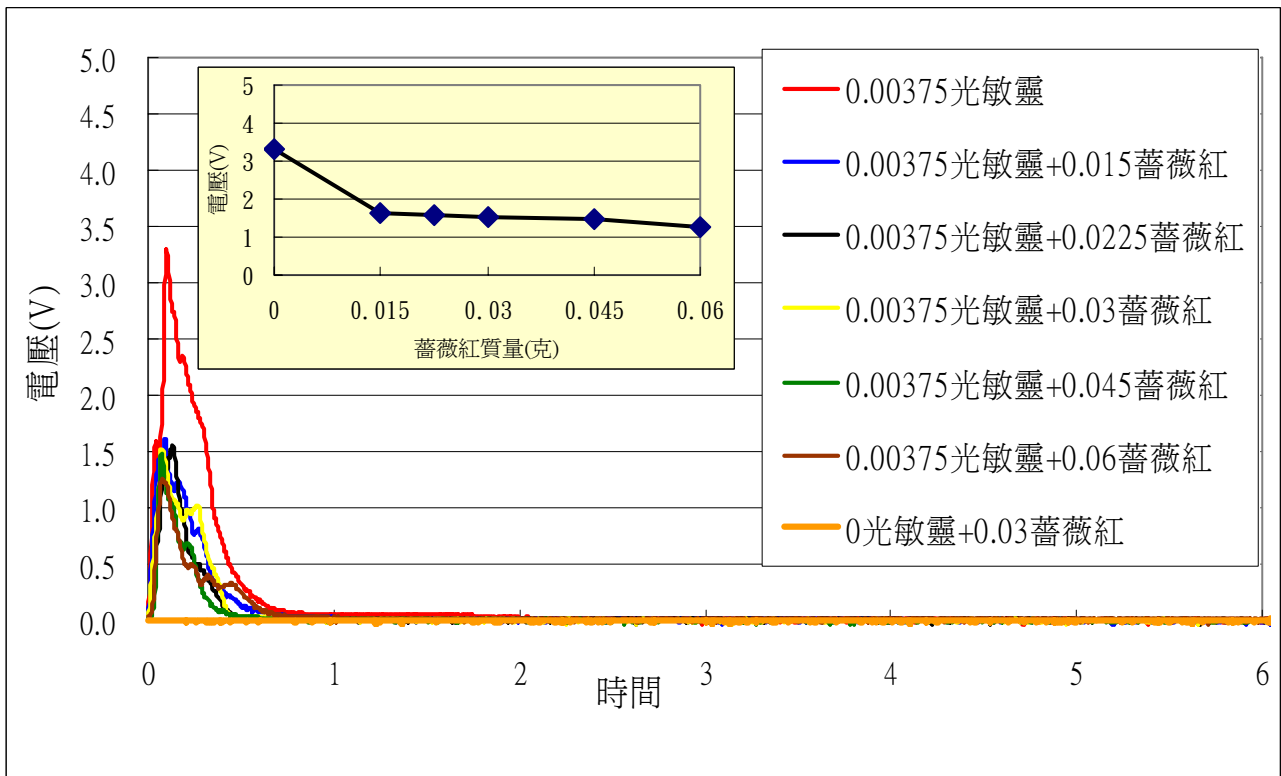


圖 3-2 [光敏靈+薔薇紅]螢光發光強度隨時間變化的關係圖

討論：

- 1.由實驗結果發現在無光敏靈存在下，僅添加螢光黃、薔薇紅等染料根本無螢光發出，但若有光敏靈存在便能發出染料的螢光色澤，顯示光敏靈在系統中扮演相當重要的角色。推測添有染料的光敏靈系統發光機制，乃由光敏靈啟動，其需先被激發成激發態分子，再將部分能量傳遞給染料，最後使染料受激發而分別呈現黃色、紅色的螢光(已非原先的天青藍色)。
- 2.透過 CD 片繞射分光的特性與數位相機的拍攝，我們可清楚的解析光敏靈系統添加染料後螢

光特徵條紋及波長變化情形，並發現其發出的螢光條紋也是由多元色系組合而成，與一般的認知結果截然不同。

3.根據實驗結果添加染料的含量愈多，有發光時間縮短、螢光強度逐漸降低的趨勢，其中添加不同的染料造成的發光強度變化特徵不盡相同。在光敏靈系統中添加薔薇紅，其螢光強度發生明顯減弱，會低於未添加染料的光敏靈系統，且添加量愈多螢光強度會愈低。但是，添加螢光黃的螢光強度變化卻會隨添加量多寡而有差異，當螢光黃含量低於 0.03 g 時，螢光強度反而增強，高出原光敏靈系統，甚至超過本實驗使用之光感測器偵測極限，而螢光黃用量大於 0.03 g 時，螢光強度變化就如同薔薇紅發生減弱的趨勢。

4.根據參考資料我們推論造成上述現象可能與下列原因有關：

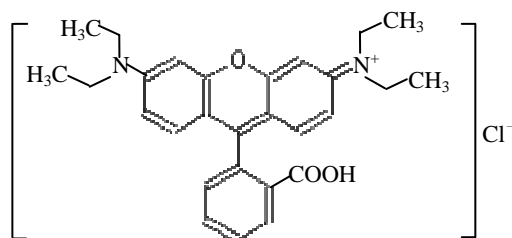
(1)應與自滅(self-quenching)現象有關—

當加入的染料的濃度相對變高，激發態分子間彼此碰撞加劇，造成能量迅速消耗，螢光因而減弱。

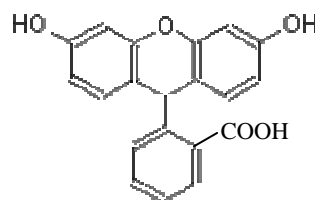
(2)應與染料具有的官能基有關—

通常具推電子效應的取代基(即可使 π 電子發生非定域化的取代基)有助於增強螢光特性；而具拉電子效應的取代基則會降低、甚至完全抑制螢光的產生。

分析本實驗中兩染料分子結構，其中薔薇紅具有減弱螢光的羧基(-COOH)存在，又為鹵化銨鹽類物質，具重原子效應，容易促進系統穿越(intersystem crossing)，造成螢光減弱；而螢光黃結構中因存在推電子羥基(-OH)，故螢光性較強。實驗中添加少量時，螢光強度確實增強，但當添加量夠多時，可能因拉電子(-COOH)效應或自滅(self-quenching)現象顯著，造成激發態分子間彼此碰撞加劇，促進系統穿越，因而降低螢光強度。



Rhodamine B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃)



Fluorescein(C₂₀H₁₄O₅)

5.但當光敏靈的濃度提升為 7.5×10^{-3} g 時，由於被激發的光敏靈較多，雖然染料的存在會減少部分高能量的光敏靈分子，但螢光效益仍較光敏靈量少(3.75×10^{-3} g)時為強。

四、探討添加非水溶劑對光敏靈發光現象的影響

結果：

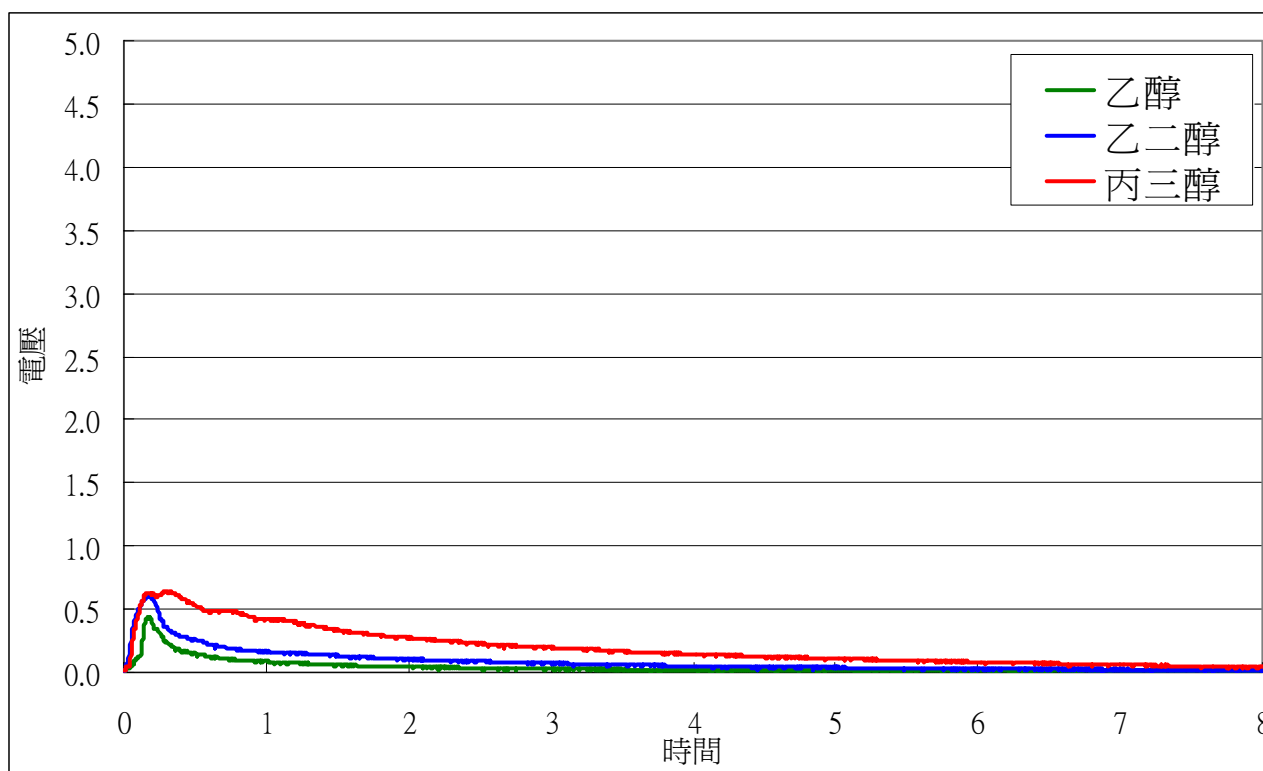


圖 4-1 添加醇類溶劑對光敏靈螢光發光強度影響的關係圖

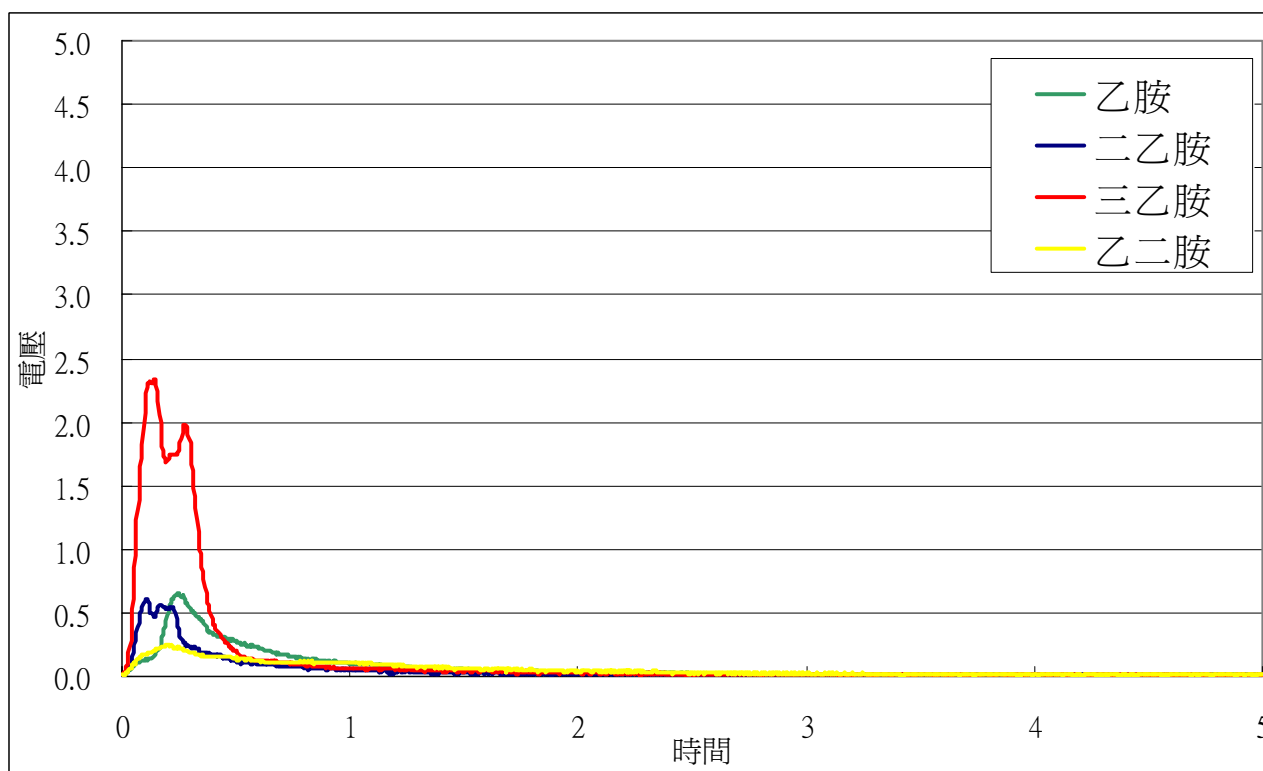


圖 4-2 添加胺類溶劑對光敏靈螢光發光強度影響的關係圖

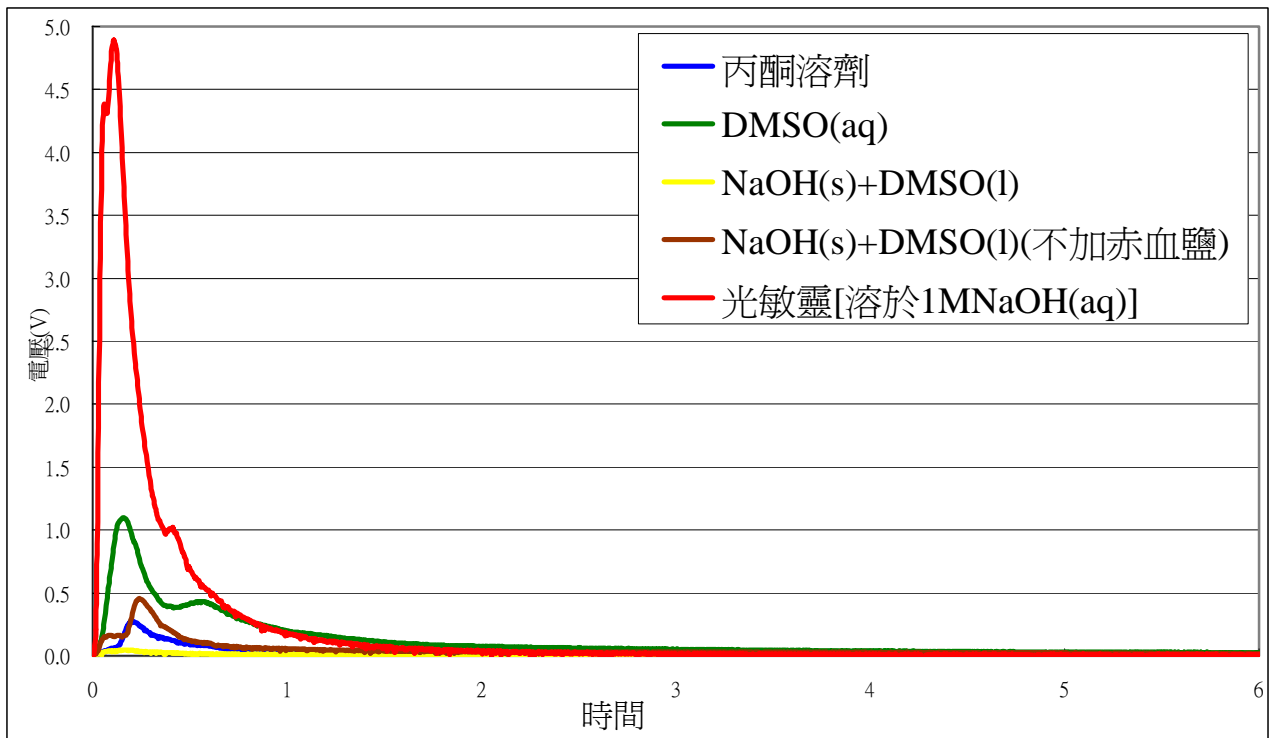


圖 4-3 添加丙酮及 DMSO 等溶劑對光敏靈螢光發光強度影響的關係圖

討論：

1. 在系統中添加非水溶劑對光敏靈發光強度大致上會有導致下降趨勢，推論加入的有機溶劑可能會使系統間穿越變得更容易，因而造成發光強度降低很多。
2. 由各系列的現象可發現醇類中以丙三醇最強，且發光時間可維持最久，乙醇最差；胺類中以三乙胺最強，乙二胺最差；DMSO 較丙酮佳。我們由實驗過程觀察發現丙三醇、三乙胺添加至 A 液中互溶性並不佳，會有分層現象，推論造成上述的現象應與溶解度因素有關，基於此理由，這兩系統的[NaOH]濃度相對被提升的結果將使發光強度提高。
3. 在系統中添加 DMSO 的實驗讓我們發現一個相當意外有趣的結果：完全以 DMSO 代替水為溶劑，在沒有添加赤血鹽催化劑的情況下竟能產生不錯的發光強度，且甚至比需添加赤血鹽催化劑的發光狀況更好，此結果是否意謂著光敏靈系統是可以不需添加赤血鹽催化就能產生螢光，值得我們後續作進一步的研究與改良。因為赤血鹽是氰系列毒化物，如果可以在不用赤血鹽的情況下得到不錯的螢光發光度，相信對環境的污染也可以相對減少。

五、探討添加雙氧水催化劑對光敏靈發光現象的影響

結果：

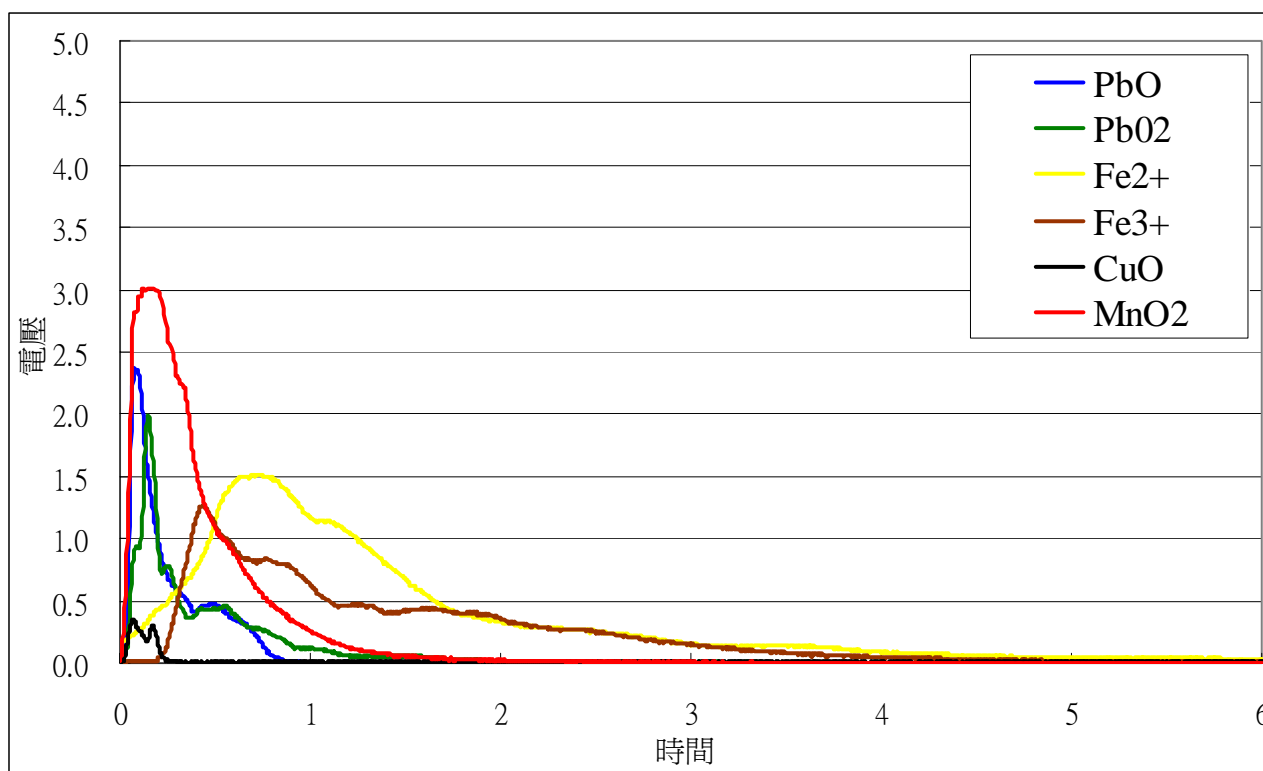


圖 5-1 添加雙氧水催化劑對光敏靈螢光發光強度影響的關係圖

	PbO	PbO ₂	MnO ₂	FeCl ₃	FeSO ₄	CuO
發光顏色						
反應後顏色						
狀況描述	反應劇烈 快速產生 O ₂ 往上衝 出試管	反應劇烈 快速產生 O ₂ 往上衝 出試管	反應劇烈 快速產生 O ₂ 往上衝 出試管	反應溫和，並 沒有使氣泡往 上衝出試管， 但 Fe ³⁺ 會與溶 液中 OH ⁻ 生成 Fe(OH) ₃ 沉澱	反應溫和，並沒 有使氣泡往上 衝出試管。但 Fe ²⁺ 催化 H ₂ O ₂ 分解 轉變成 Fe ³⁺ ，再 與溶液中 OH ⁻ 生 成 Fe(OH) ₃ 沉澱	反應溫和 並沒有使 氣泡往上 衝出試管



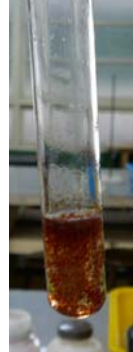

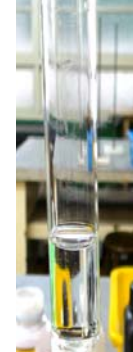

由錄影影像 剖析螢光維 持的總秒數	2 秒	4 秒	5 秒	8 秒	9 秒	17 秒
亮度較高的 螢光出現的 時間區間	0~1 秒	0~2 秒	0~2 秒	0~4 秒	0~4 秒	0~1 秒

討論：

1. 實驗結果發現加入雙氧水催化劑會造成 O_2 生成速率增加，且反應相當劇烈，發光程度除了 MnO_2 和原系統狀況相似外，其他均較未添加時弱，而螢光可維持的時間除了 CuO 增長外，其餘皆縮短。此結果與實驗二中雙氧水濃度過高的現象相似，推論增加 O_2 生成量與生成速率確實會造成 $[Luminol^{2-}-O_2]$ 濃度增加，但也因碰撞頻率過高且 O_2 為順磁性分子導致系統間穿越顯著，因而在極短時間即釋出能量，發光強度降低。
2. 由文獻資料得知，催化雙氧水分解的能力大致上為 $PbO_2 \cdot PbO \cdot MnO_2 > FeSO_4 \cdot FeCl_3 > CuO$ ，而實驗發現 $PbO_2 \cdot PbO \cdot MnO_2$ 三者發光亮度較強，高亮度螢光出現的時間區間極短，約 1 秒鐘發亮後即急速消失，這結果正與我們的推論相互呼應。至於 $FeCl_3 \cdot FeSO_4$ 催化雙氧水的實驗結果應與 $Fe(OH)_3$ 沉澱有關，因過程中會消耗掉溶液中 $[NaOH]$ 濃度。而 CuO 催化雙氧水的實驗，發光強度雖然不怎麼強，但螢光在溶液打滾的時間極長(有 17 秒)，是相當有趣的特殊現象。

六、探討赤血鹽在光敏靈發光系統中轉變的形式及扮演的角色

結果：

0.0075 g Luminol [溶於 1 M NaOH] + 7% H ₂ O ₂ (aq) [含 Fe(CN) ₆ ³⁻ (aq)] 反應後	系統反應後再添加下列五種檢驗試液				
	Fe ³⁺ 鐵離子	Fe ²⁺ 亞鐵離子	Fe(CN) ₆ ³⁻ 赤血鹽離子	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ 黃血鹽離子	KSCN 硫氰化鉀
					
狀況描述	初為深藍色 →後轉為褐色	分層、褐色	冒泡、無色	幾乎無反應 無色	無色
現象解釋	先生成普魯士藍沉澱，再催化 H ₂ O ₂ 分解，並與溶液中 OH ⁻ 生成 Fe(OH) ₃ 沉澱	Fe ²⁺ 催化 H ₂ O ₂ 分解轉變成 Fe ³⁺ ，再與溶液中 OH ⁻ 生成 Fe(OH) ₃ 沉澱	加入的赤血鹽離子繼續催化反應進行，但無螢光發出	黃血鹽離子 [Fe(CN) ₆ ⁴⁻] 幾乎沒有催化能力	溶液中不存在 Fe ³⁺ 離子，所以溶液維持無色

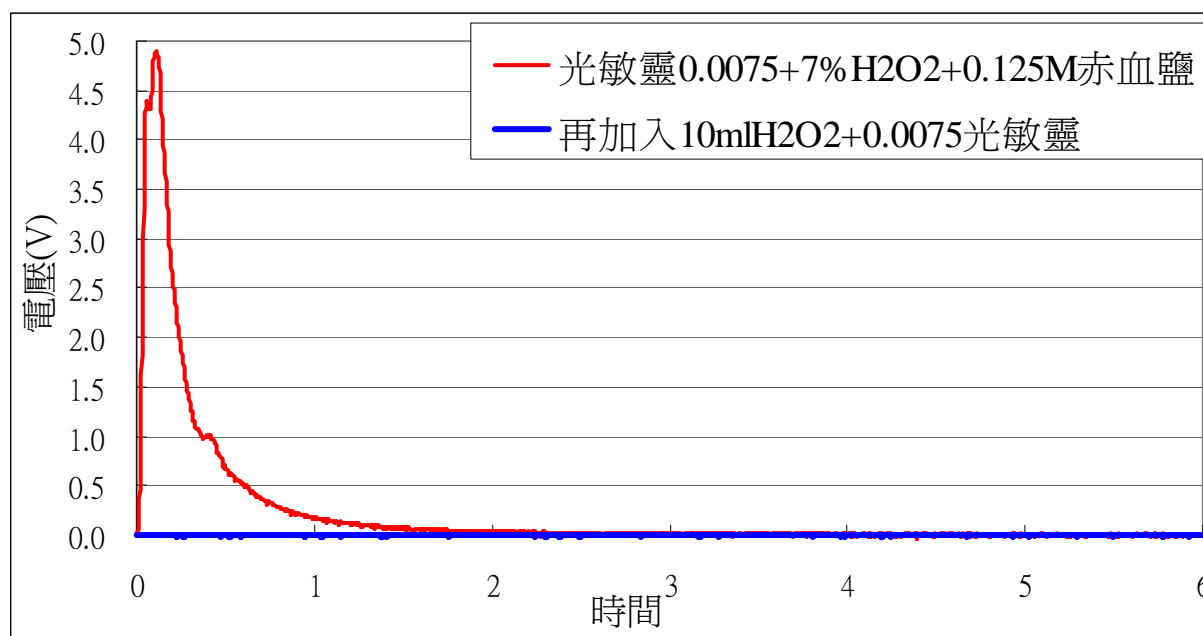
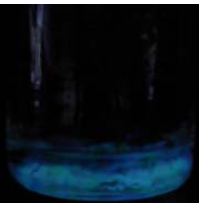



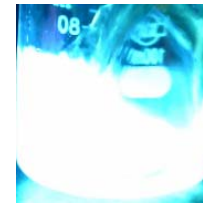






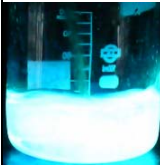

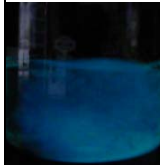












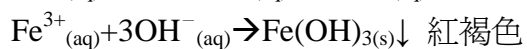
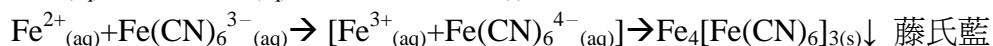
圖 6-1 實驗後再添加等量的實驗試液(0.0075 g 光敏靈+7% H₂O₂(aq))的螢光強度與原系統之比較圖

實驗 A : 0.0075 g Luminol[溶於 1 M NaOH]					
	(1) 先加赤血鹽 _(aq)	(2) 承(1)後，再 加入 H ₂ O ₂	(3) 承(2)後，再 加入赤血鹽 _(aq)	(4) 承(3)後，再 加入光敏靈 _(aq)	同時加入 H ₂ O ₂ 與赤血鹽 _(aq)
螢光	 微弱，維持 1 秒	 無，維持 0 秒	 無，維持 0 秒	 微弱，維持 1 秒	 強，維持 12 秒
最後溶 液顏色 與 氣泡					
現象 解釋	光敏靈受到赤血鹽氧化作用而發光，並消耗殆盡	因已無光敏靈存在，添加 H ₂ O ₂ 無螢光發出	因已無光敏靈存在，添加赤血鹽亦無螢光發出	加入的光敏靈可受到赤血鹽氧化作用而發光	光敏靈受到赤血鹽氧化作用，H ₂ O ₂ 提供適量 O ₂ ，發光時間增長

實驗 B : 0.0075 g Luminol[溶於 1 M NaOH]							
	(1) 先加入 H ₂ O _{2(aq)}	(2) 承(1)後， 再加入赤 血鹽 _(aq)	(3) 承(2)後， 再加入 H ₂ O _{2(aq)}	(4) 承(3)後， 再加入赤 血鹽 _(aq)	(5) 承(4)後， 再加入赤 血鹽 _(aq)	(6) 承(2)後， 再加入赤 血鹽 _(aq)	(7) 承(6)後， 再加入赤 血鹽 _(aq)
螢光	 無，維持 0 秒	 強，維持 17 秒	 無，維持 0 秒	 弱，維持 9 秒	 弱，維持 5 秒	 中強，維持 11 秒	 弱，維持 8 秒
最後溶 液顏色 與 氣泡							
現象 解釋	光敏靈無赤血鹽氧化作用，無螢光	光敏靈受到赤血鹽作用發光，赤血鹽消耗殆盡	赤血鹽消耗殆盡，光敏靈無螢光發出	光敏靈可再受到赤血鹽作用發光，光敏靈濃度降低	光敏靈可再受到赤血鹽作用發光，光敏靈濃度再降低	光敏靈可再受到赤血鹽作用發光，光敏靈濃度降低	光敏靈可再受到赤血鹽作用發光，光敏靈濃度再降低

討論：

1. 根據下列反應的原理與實驗現象

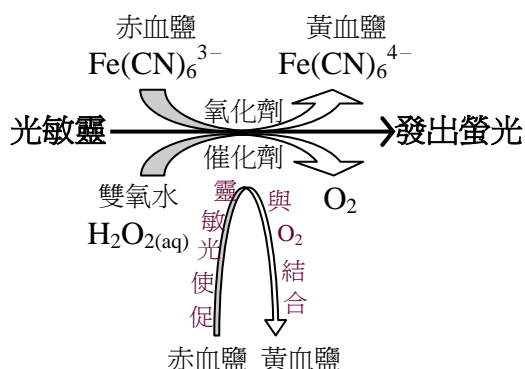


我們發現 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 確實參與系統中的氧化還原，由原先三價 Fe 反應完後變成二價的黃血鹽離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。因此，剛滴加 Fe^{3+} 檢測的瞬間產生 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{s})$ 藍色沉澱，而後過量的 Fe^{3+} 與溶液中 OH^{-} 作用最後生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 紅褐色沉澱。當滴加 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 SCN^{-} 於溶液中則均無反應，更可佐證最後形成的離子是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ，而非 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。

2. 光敏靈發光系統放光後，再加入等量的實驗試液(0.0075 g Luminol+7% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$)，經測定發現完全無螢光特性，此顯示原赤血鹽離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 已不存在，確實已轉變成黃血鹽離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的形式，而黃血鹽離子幾乎不具光敏靈放光的催化效果，故系統在無 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的存在下便無法催化光敏靈發光。

3. 由實驗 A、B 結果可發現在光敏靈存在下，若僅加入赤血鹽便能進行氧化還原反應而發出微弱的螢光；若僅加入 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (未添加赤血鹽)無法讓光敏靈發出螢光，但若後續再加入赤血鹽，則系統便能發出螢光。由此可知，赤血鹽是光敏靈能否發出螢光的關鍵物質，其發光機制乃由赤血鹽啟動，而存在的 H_2O_2 是提供 O_2 的來源，使螢光強度增強並增長發光時間。

4. 綜合以上實驗結果，我們可以證實赤血鹽在光敏靈系統中同時扮演兩種角色：既是氧化劑，也是催化劑，其發光機制如下所示：















依據此機制我們可清楚解釋反應現象，在光敏靈溶液中

(1) 若無 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ，僅添加赤血鹽，光敏靈只受到赤血鹽氧化劑的作用很快消耗殆盡，致使赤血鹽未完全用盡，溶液顏色最後呈現黃綠色，此時溶液因已無光敏靈存在，後續不論我們添加 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 或赤血鹽均無螢光發出，但若在系統中再次補充光敏靈，則又能發出螢光。

(2) 當 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 存在時，赤血鹽因同時擔任氧化劑及催化劑的角色，在反應過程中赤血鹽大量消耗殆盡而轉變為黃血鹽離子，致使光敏靈並未完全用盡，最後溶液顏色幾近為無色。而此時溶液也因赤血鹽殘留濃度極低，後續我們再次加入 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 仍無螢光發出。但是，若在此系統中陸續補充赤血鹽，螢光便能繼續發出，唯發出的螢光強度會因光敏靈濃度降低而逐漸減弱，直至光敏靈用盡為止。

七、探討其他 Fe 鹽錯合物代替赤血鹽對光敏靈發光現象的影響

結果：

配製方式	赤血鹽	黃血鹽	$\text{FeCl}_3+3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{FeCl}_3+(\text{EDTA})\text{Na}_4$
錯離子	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$\text{Fe}(\text{EDTA})^-$
實驗前				
實驗後期 (初期)				
	透明無色	透明無色	深咖啡色	紫黑色
實驗後期 (後期)				
	透明無色	透明無色	分層 產生紅褐色沉澱	紅褐色
發螢光情形	產生 藍青色螢光	不產生螢光	不產生螢光	不產生螢光

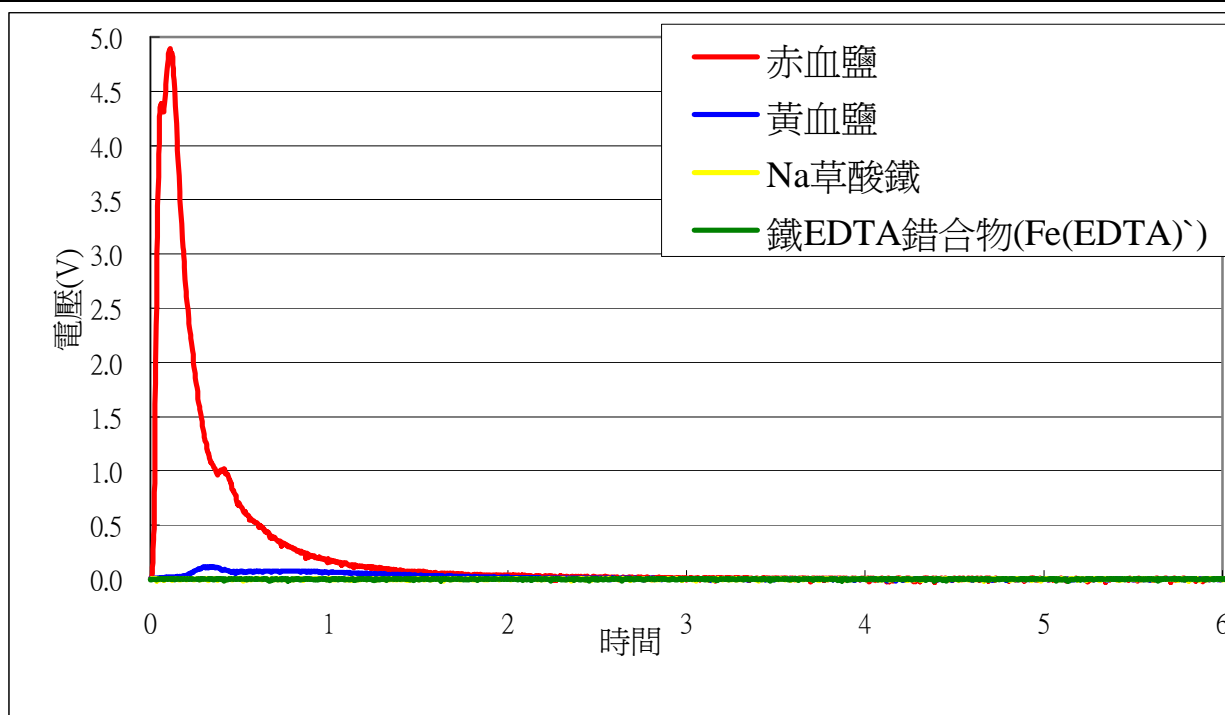
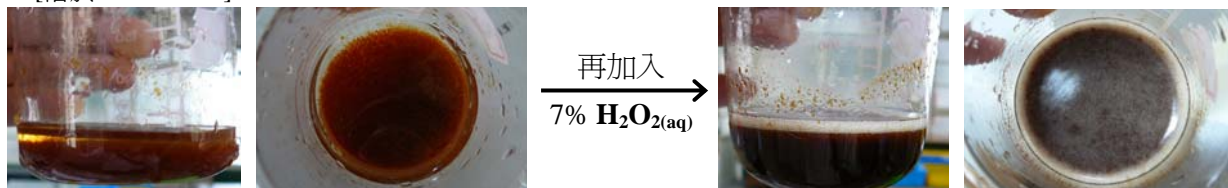


圖 6-2 不同錯離子形式對光敏靈螢光強度的影響

討論：

- 1.由黃血鹽、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 的實驗可發現三者對光敏靈的發光幾乎沒有催化作用。
- 2.根據前述的驗證實驗，我們可推測黃血鹽中的 Fe 離子乃是二價的關係在此系統中是不具或僅具微小的催化能力，因此螢光極弱。
- 3.但 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 中的 Fe 為三價離子且具多牙基的螯合作用相當穩定，理論上應具有良好的催化作用，可使光敏靈發光強度增強，發光時間延長，但事實卻不然，我們逐一檢視實驗過程：

Luminol(還原態) + $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}(\text{aq})$
[溶於 1 M NaOH]




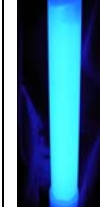





意外發現 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 及 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 溶液一旦加入 **Luminol**[溶於 1 M NaOH] 溶液中便馬上產生紅褐色沉澱，即 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \downarrow$ ，顯示此二錯離子的配基會被 NaOH 切斷而沉澱消耗，因此雙氧水加入根本無法產生催化作用。此結果也讓我們得知若要以其他 Fe 鹽錯合物代替赤血鹽，首要條件需要改變鹼性來源，或許前述胺類為溶劑的實驗結果可提供我們一個不錯的方案。

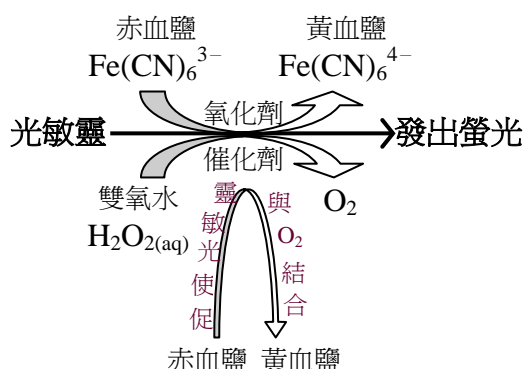
- 4.上述實驗也顯示出一重要事實，即赤血鹽離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中的 CN^- 因具有極強的配基能力，不被 OH^- 取代而能維持極佳的催化功能，又赤血鹽在雙氧水中催化分解的速率慢，不易造成雙氧水分解出太多的 O_2 。因此，在光敏靈發光系統中扮演極重要的角色。

柒、結論

1.自製的 CD 片螢光測定裝置操作上方便、費用便宜，對於發光速率極快的光敏靈系統都可以清楚地拍攝到螢光條紋，並據以測出螢光波長 λ 。本研究即以此解析由多元色系混合成的螢光棒及光敏靈系統的螢光條紋。

	紅色 螢光棒	黃色 螢光棒	綠色 螢光棒	藍色 螢光棒	光敏靈	光敏靈 + 螢光黃	光敏靈 + 薔薇紅
發光波長 λ (nm)	627	540 608	484 528 605	417	459 520 594	528 597	438 601
發光顏色							

- 光敏靈、NaOH、赤血鹽與雙氧水的濃度增加，受激發的分子也會增多，發光強度有增強趨勢。各物濃度對光敏靈發光強度造成的影響程度為： $[\text{NaOH}] > [\text{赤血鹽}] \approx [\text{光敏靈}] > [\text{H}_2\text{O}_2]$
- 添有染料的光敏靈系統發光機制是光敏靈先被激發成激態分子，然後再將部分能量傳遞給染料，使染料受激發而發光。
- 添加染料的含量愈多會使發光時間縮短、螢光強度逐漸降低。添加薔薇紅，其螢光強度明顯減弱，會低於原光敏靈系統。但添加螢光黃的螢光強度變化卻隨添加量多寡而有差異，當含量低於 0.03 g 時，螢光強度高於原光敏靈系統。
- 添加有機溶劑於光敏靈系統中可能會致使分子碰撞頻率加快，系統間穿越增多，導致發光強度下降。
- 加入雙氧水催化劑於光敏靈系統中會造成 O_2 生成量與生成速率增加，使得 $[\text{Luminol}^{2-} - \text{O}_2]$ 迅速產生且濃度增加，但因碰撞頻率過高且 O_2 為順磁性分子，系統穿越多，故在極短時間即釋出能量，發光強度降低，螢光維持的時間縮短。
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 確實參與系統中的氧化還原，反應完後會轉變成黃血鹽離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ，黃血鹽離子幾乎不具光敏靈放光的催化效果，故無 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的存在時便無法繼續催化光敏靈發光。
- 赤血鹽為光敏靈能否發出螢光反應的關鍵物質，既是氧化劑亦為催化劑。光敏靈系統的發光機制乃由赤血鹽啟動， H_2O_2 擔任 O_2 的提供者。其相關作用機制如下：



9.加入其他 Fe 錯鹽對光敏靈發光無法產生催化作用。原因乃是 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 及 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 溶液一旦加入 NaOH 溶液中錯離子的配基便會被 NaOH 切斷產生 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 紅褐色沉澱而消耗。這結果也反映出赤血鹽離子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中的 CN^- 因具有極強的配基能力，不被 OH^- 取代，在光敏靈發光系統中扮演極重要的角色。

捌、參考資料

- 一、中華民國第三十七屆高中化學組科展作品
- 二、中華民國第四十二屆高中化學組科展作品
- 三、中華民國第四十四屆高中物理組科展作品
- 四、方金祥。科學教育月刊，第 140 期。
- 五、賀孝雍。儀器分析。曉園出版。
- 六、李偉、陳惠玉：光學實驗 CD-ROM 的繞射現象。科學教育與發展季刊，26，2002-1-8。

【評語】 040206

本件作品從日常生活中的材料，CD 光碟片，尋找研究題材，並探討添加化學藥品的種類了解對螢光的影響。因而本作品對於科學方法的使用純熟。