

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

佳作

040205

螢光秘辛

學校名稱：國立羅東高級中學

作者： 高二 吳靜惠 高二 林羽珊 高二 康心柔 高二 謝舫柔	指導老師： 李建勳 林兆駿
---	-----------------------------

關鍵詞：螢光棒、催化劑、酯類

螢光秘辛

一、摘要

為求在一般實驗室中能以簡單的方式建立並探討螢光發光的原理，添加不同金屬離子當催化劑，發現部分 B 族過渡金屬離子能啟動整個機制而發光。在我們的實驗過程中發現過渡金屬離子與雙氧水其條件缺一不可。過渡金屬離子能協助反應物中的“鄰苯二甲酸甲酯”與 H_2O_2 產生的 O_2 反應形成一種高能量的過渡狀態，而這種高能量的過渡狀態再將能量轉給染料發光。

另外我們也以鄰苯二甲酸甲酯為主體，改變碳鏈以及與醯胺類的化合物作為比較，發現醯胺類的化合物並不會發光，而酯類的碳鏈愈長其發光亮度的最高值則會降低。另外討論了官能基在苯環上不同的位置，進而提供了在反應機制上一個較合理的解釋。

二、研究動機

凡大型的活動表演的四周圍，你一定會看見路邊的攤販正在賣著一大把一大把的螢光棒，輕輕一折便能看見強烈的螢光效果，這引起了我們對螢光棒的好奇心。此外，有些過渡金屬離子能當催化劑，並增強螢光強度，於是我們希望能尋找適當的催化劑及螢光棒可以發光的物質作為研究的主題，建立並探討螢光發光的原理。

三、研究目的

- (一) 探討鄰苯二甲酸甲酯以及相似的化合物作為螢光材料的可行性。
- (二) 以酯類分解的觀念，討論螢光物質發光的效率。
- (三) 探討 I A、II A 及 III A 族金屬離子對螢光棒發光效率可能的影響。
- (四) 探討第一列過渡金屬離子對螢光棒發光效率的影響，及在“過渡元素金屬離子”的環境中，其對螢光發光效率的差異及其可能產生的反應機制。

(五) 改變鄰苯二甲酸甲酯的濃度，探討對發光時間的影響。

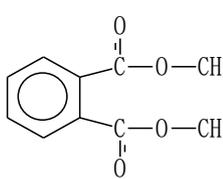
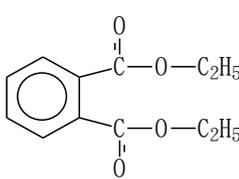
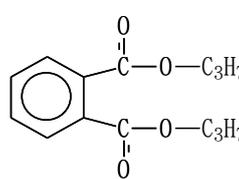
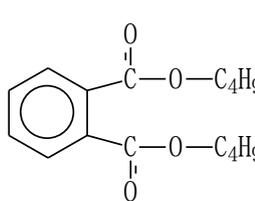
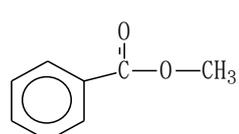
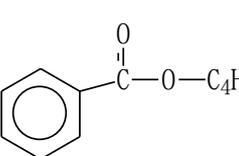
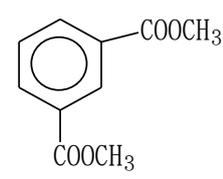
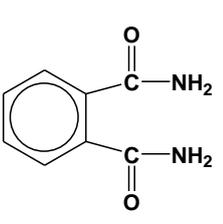
(六) 探討鄰苯二甲酸甲酯為主，改變官能基的性質並探討其對發光的影響。

四、研究設備及器材

1. 實驗藥品 (I) :

鹽 類 部 份		
KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	FeCl_2
NaNO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CaCl_2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2. 實驗藥品 (II) :

鄰苯二甲酸甲酯 	鄰苯二甲酸乙酯 	鄰苯二甲酸丙酯 
鄰苯二甲酸丁酯 	苯甲酸甲酯 	苯甲酸丁酯 
間苯二甲酸甲酯 	鄰苯二甲醯胺 	
2-丁醇	第三丁醇	正丁醇
乙醇	甲醇	硫酸

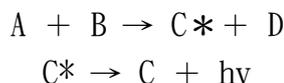
薔薇紅(Rhodamine B)	螢光黃(Fluorescin)	雙氧水
------------------	-----------------	-----

3. 研究器材：

器 材	規 格	數 量
燒 杯	250mL、500mL	10 個
錐形瓶	250mL	多個
滴 管		多支
試管組(試管+試管架)		12 組
pipette	100~1000 <i>ul</i>	3 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
自製暗箱		1 盒
DV 攝影機		1 台

五、研究過程或方法

1. 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。



2. 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：

- (1) 激發態自己本身釋放能量而發光。
- (2) 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。

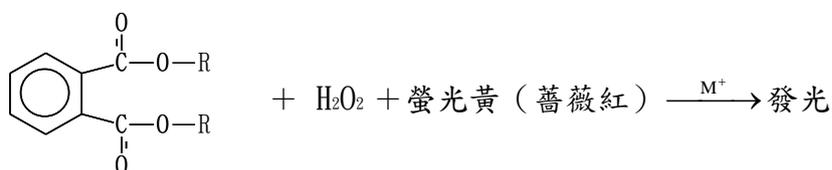
3. 本科展研究的主題分成兩個部份，作為研究及討論的對象：

第一部分：尋找可發光的條件，適當的催化劑——I A、II A 及 III A 族金屬離子的可能性及第一列過渡金屬離子 (Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}) 不同濃度下的催化效果。

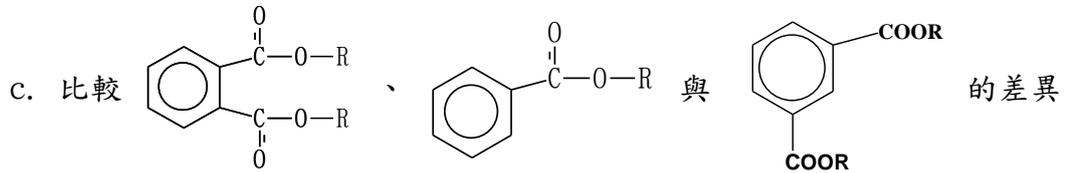
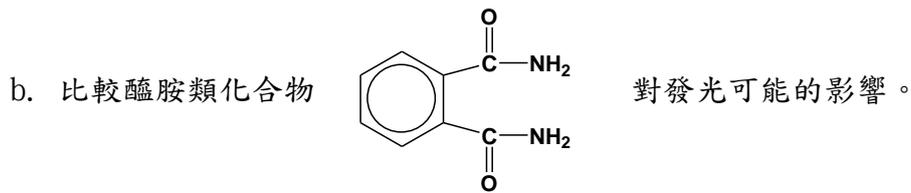
第二部份：以鄰苯二甲酸甲酯以及相似的結構物作為研究的主要對象

- (1) 以“酯”類的固定架構為對象，本實驗中這些化合物均有共同的結構：含有苯及相鄰位置有 2 個酯類的官能基，及不同碳數的烷基，分以下三個部分作為討論：

- a. 比較 R 值（不同碳數；推電子基）對發光的影響：



註： M^+ 表不同的金屬離子

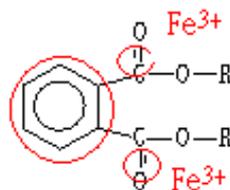


性，並作為反應機制上的探討。

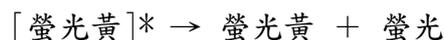
(2) 探討其可能的發光方式或途徑：

a. “雙氧水”在過渡元素金屬離子 (Fe^{3+}) 的催化之下先丟出電子而氧化，瞬間生成的氧、與酯類及 Fe^{3+} 相結合，成為一種中間過渡體，形成了一種高能量狀態。

b. 其上的“ $\text{C}=\text{O}$ ”雙鍵電子豐富，相鄰的苯又是拉電子基，所加入的過渡元素金屬離子有空軌域，會拉電子，提供了一個可以產生不穩定過渡狀態的條件。



c. 高能量再傳給染料 (薔薇紅(Rhodamine B)或螢光黃(Fluorescin))，電子激發態的染料不穩定，因此藉放光而回到基態。



六、實驗方法

第一部份：不同金屬離子的催化。

1. 分別取不同的金屬鹽類加入 50mL 的水中溶解後，再加入 150mL 的第三丁醇，配製成標準母液，標示為濃度一。並將標準母液濃度稀釋 10 倍，標示為濃度二，再將濃度二稀釋 10 倍，標示為濃度三。

	濃度一	濃度二	濃度三
鹽類濃度 (M)	0.1	0.01	0.001

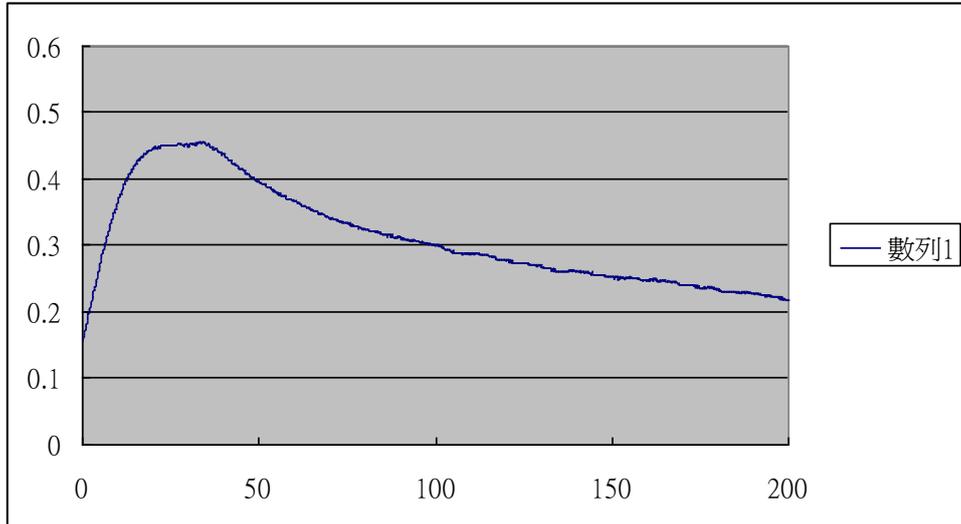
2. 分別取各種不同濃度之鹽類溶液 0.1M、0.01 M、0.001M，分別加入裝有鄰苯二甲酸甲酯、染料及 H₂O₂ 的混合溶液的試管中，觀察並紀錄發光的情形。
3. 利用試管貼觸光感測器，將螢光強度訊號經由介面轉換器，連接至電腦轉換成數位訊號，利用數據擷取軟體 Data Studio，以電壓大小紀錄各試管之螢光衰減情形，再逐一討論圖形之趨勢。
4. 反應結束後，萃取其水層以過錳酸鉀滴定，觀察其變色情形。以 uv 測量其不同產物的吸收峰並與對照組作比對，推其可能的反應機制。

第二部份：不同酯類化合物及醯胺類化合物的反應。

1. 以不同的醇類當溶劑觀察其互溶情形，並紀錄之。
2. 固定以 0.01M 的 Fe³⁺ 為催化劑，並改變不同的酯類，觀察並紀錄發光的情形。
3. 比較酯類上不同的烷基對發光情形的影響，觀察並紀錄。
4. 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。

七、研究結果

我們以市售某牌的螢光棒作為發光強度當對照組（取前 200 秒），其結果如下圖（參考附錄 1）：



說明：

- (1) 分別取出原螢光棒的內管及外管各 0.05mL，置入自製的暗箱偵測其發光強度，其平均值為 0.46V 左右（平均值），其後發光速率較平緩，呈一曲線而下降。
- (2) 所偵測的時間以前 200 秒或偵測值下降至 0.22V 左右，其偵測值作為主要的分析依據，亦以我們研究的各種螢光實驗的發光結果與之相互比較。

第一部份：不同金屬離子的催化，研究結果如下。

1. A 族金屬離子之實驗歸納：

取鄰苯二甲酸甲酯 0.04mL、A 族金屬離子 0.01M 0.02 mL、 H_2O_2 0.01 mL、螢光黃，以第三丁醇作為溶劑。

A 族 鹽 類	發 光 情 形
KNO_3	×
$NaNO_3$	×
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	×
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	×
$CaCl_2$	×
$Ba(NO_3)_2$	×
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	×

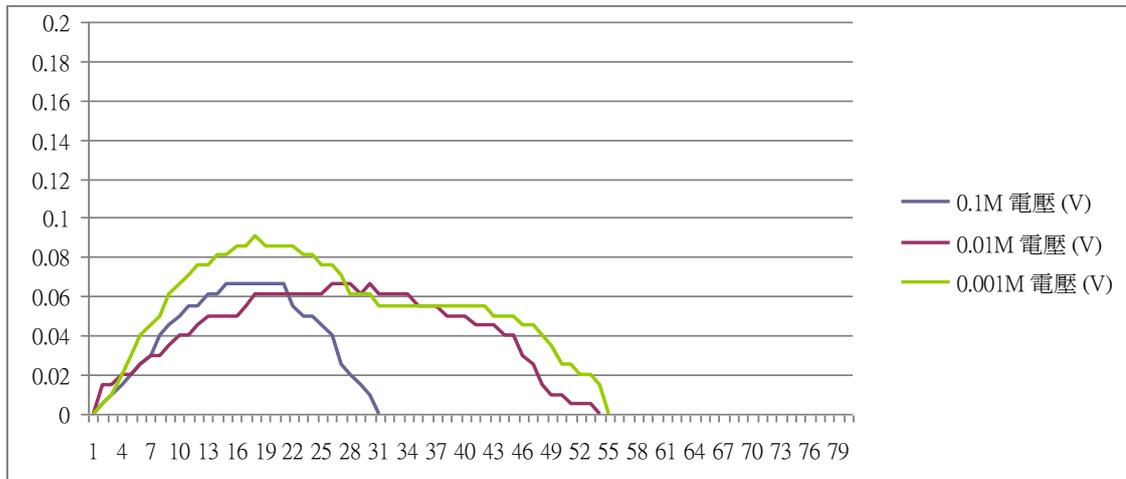
2. B 族金屬離子之實驗歸納：

取鄰苯二甲酸甲酯 0.04mL、B 族金屬離子 0.01M 0.02 mL、 H_2O_2 0.01 mL (H_2O_2 稀釋 20 倍)、螢光黃，以第三丁醇作為溶劑：

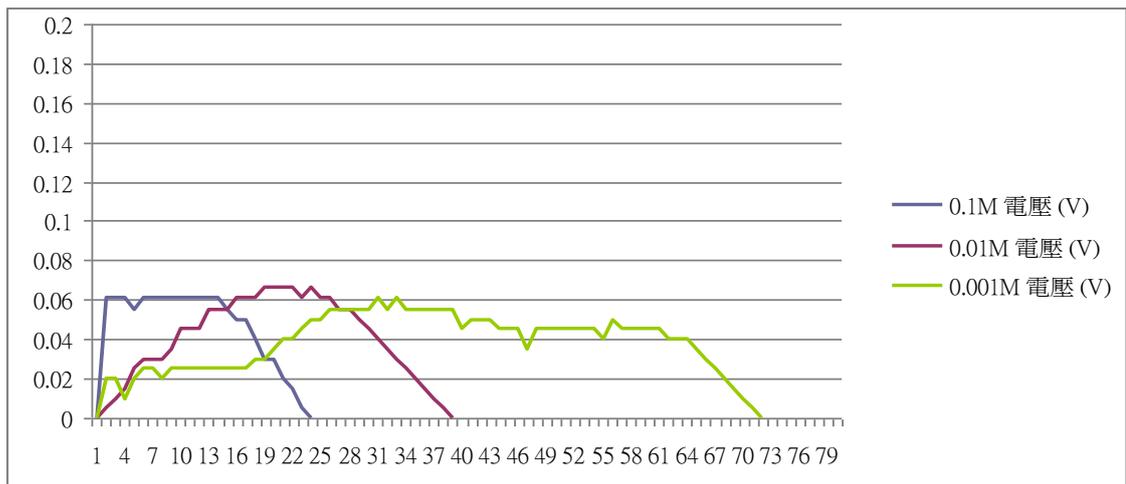
實 驗 藥 品	發 光 情 形	最 高 偵 測 值 (V)
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	✓	0.086
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	✓	0.061
$Fe_2(SO_4)_3$	✓	0.066
$FeCl_2$	✓	0.091
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	✓	0.066
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	✓	0.066
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	×	×
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	×	×

3. 結果如下：

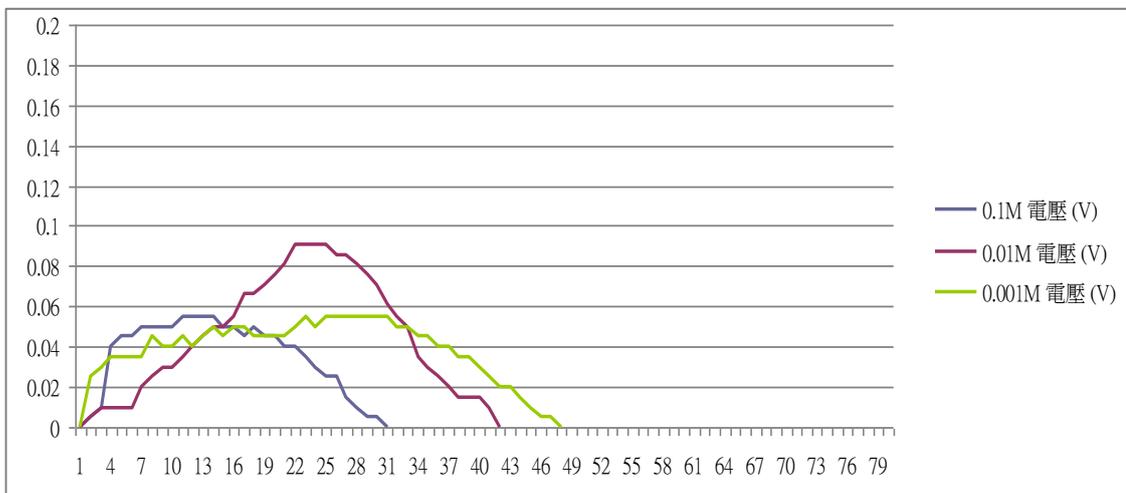
(1) Cr^{3+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



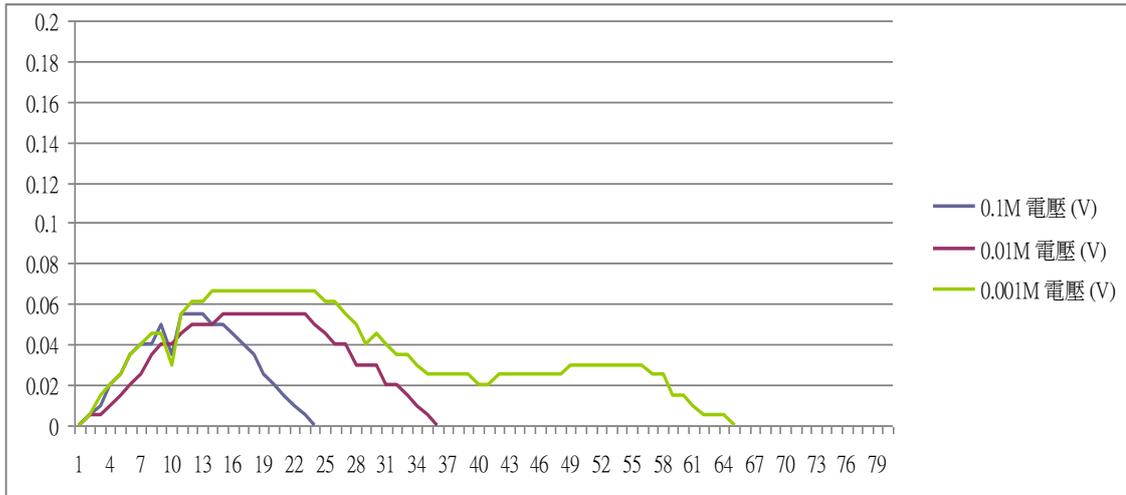
(2) Mn^{2+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



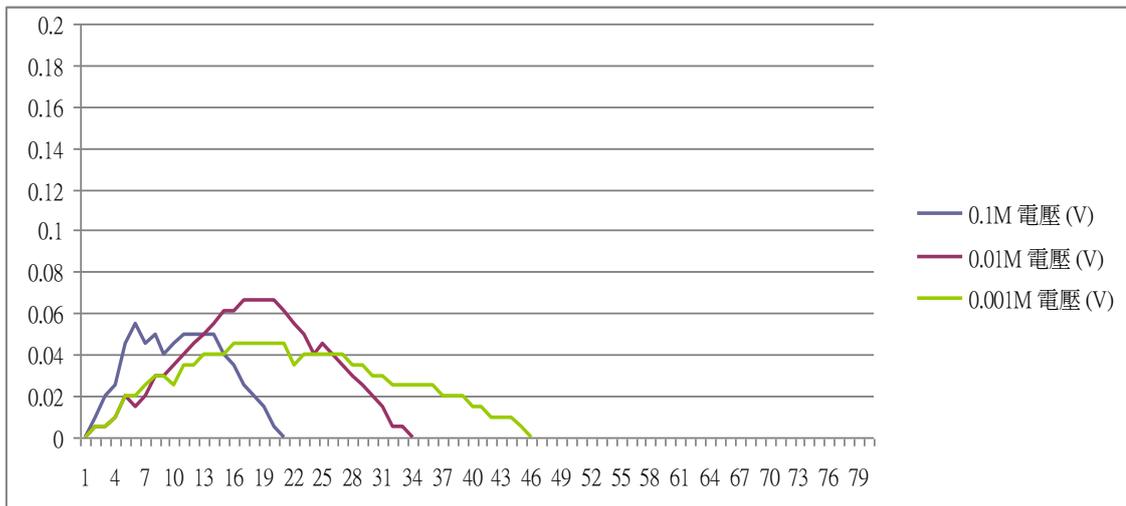
(3) Fe^{2+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



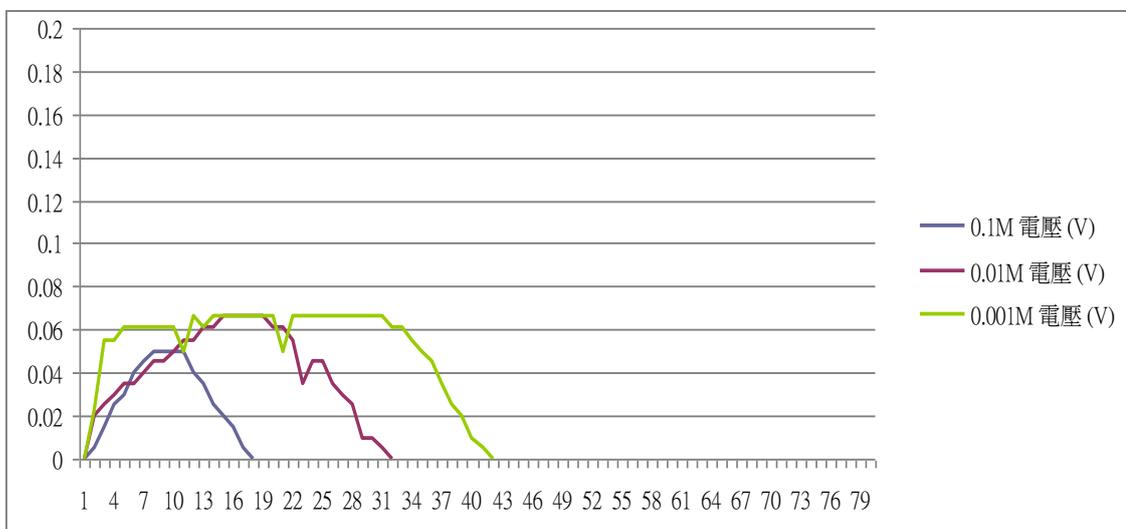
(4) Fe^{3+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



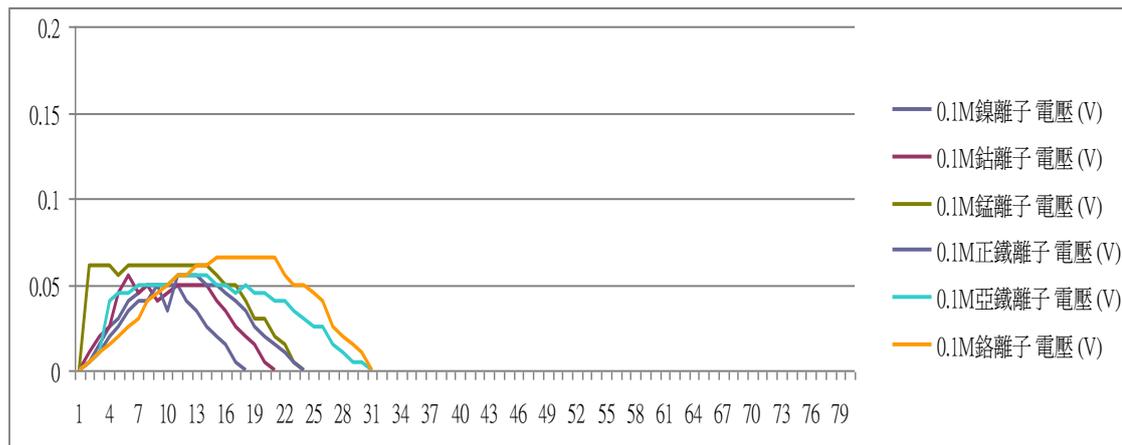
(5) Co^{2+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



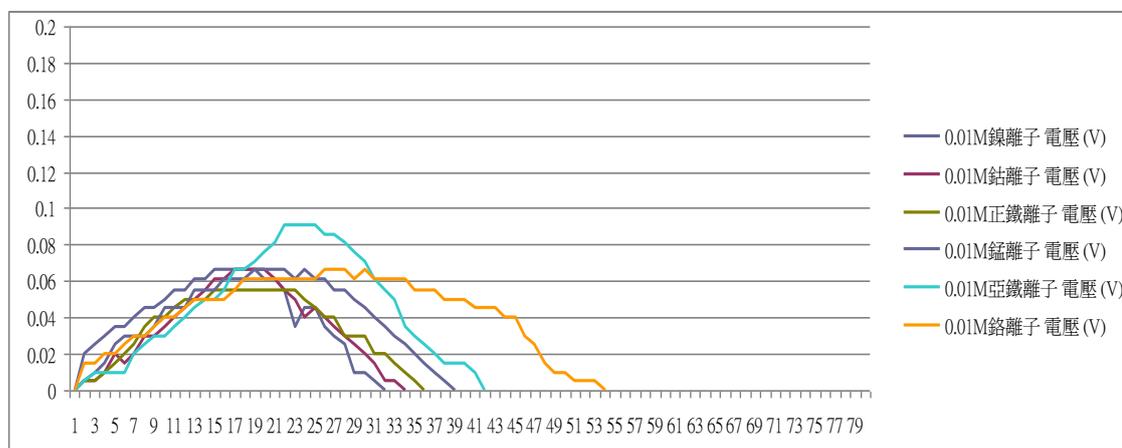
(6) Ni^{2+} 分別在 0.1M、0.01 M、0.001M 下發光的情形：



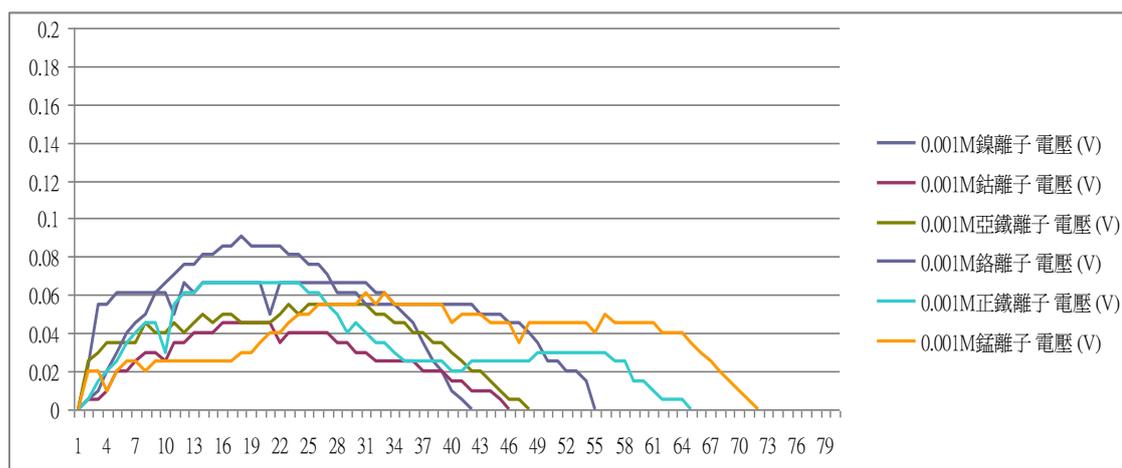
(7) 0.1M 不同過渡元素金屬離子的比較關係如下：



(8) 0.01M 不同過渡元素金屬離子的比較關係如下：

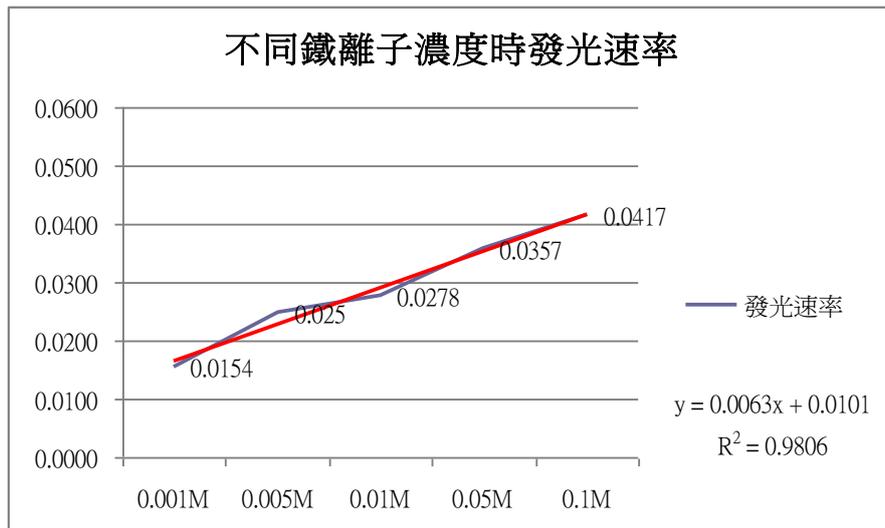


(9) 0.001M 不同過渡元素金屬離子的比較關係圖：

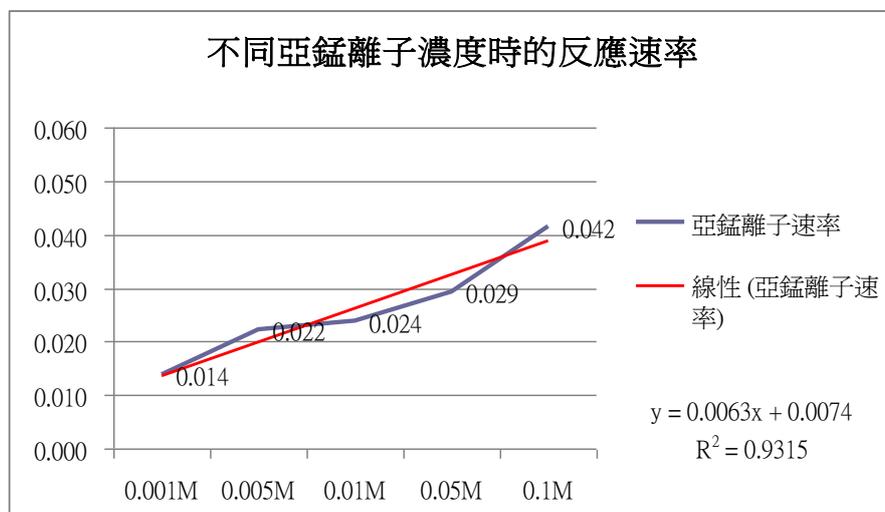


4. 改變 Fe^{3+} 及 Mn^{2+} 濃度測其發光速率，其結果如下：

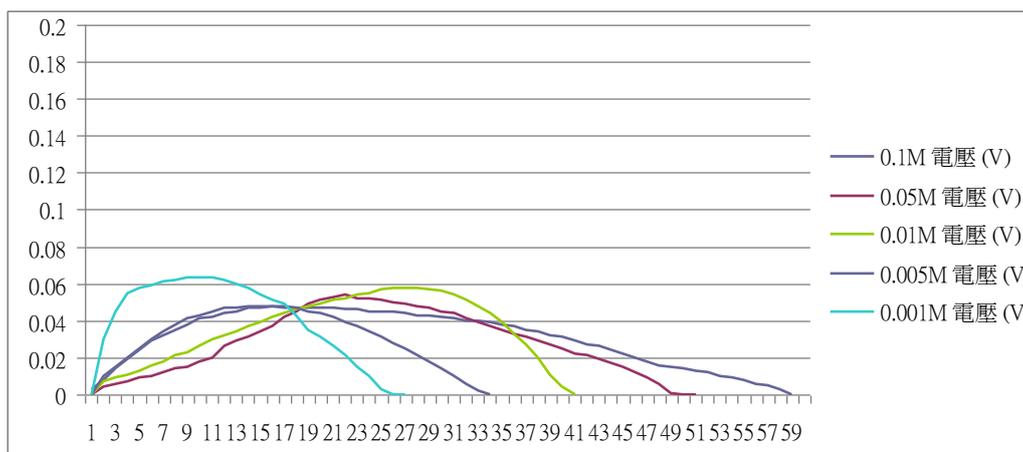
	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五
Fe^{3+} 濃度 (M)	0.001M	0.005M	0.01M	0.05M	0.1M



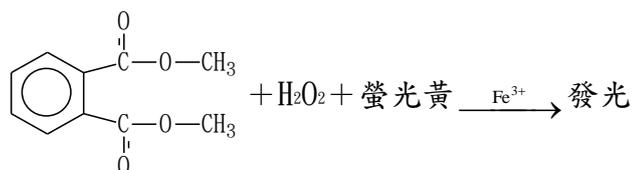
	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五
Mn^{2+} 濃度 (M)	0.001M	0.005M	0.01M	0.05M	0.1M



5. 改變鄰苯二甲酸甲酯的濃度，發現濃度會影響整發光的總量，其結果如下：



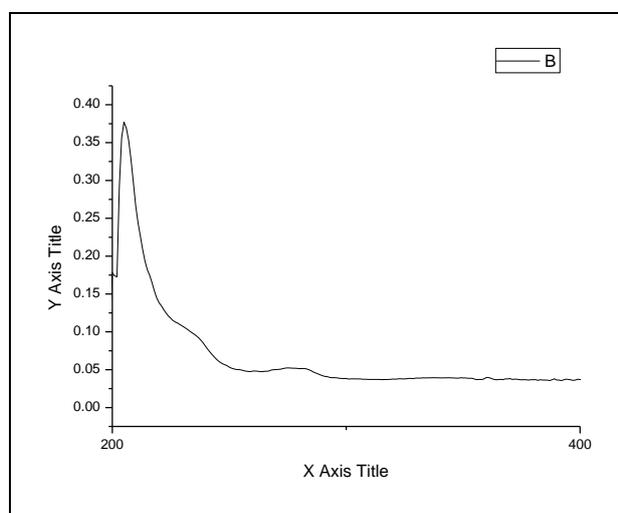
6. 反應後在萃取的水溶液中，再加入“Fe³⁺”以確定水溶液中的雙氧水反應完，接著又加入過錳酸根離子，其紫紅色會退色，表示其中有一個可以繼續氧化的化合物，可間接說明了有甲醇的存在。



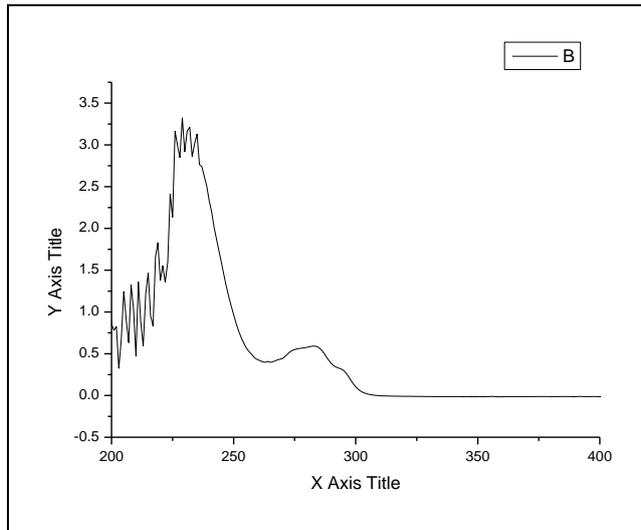
→ 水溶液萃取液 $\xrightarrow{\text{MnO}_4^-}$ 紫紅色退色。

7. 生成物測量 uv 的結果：

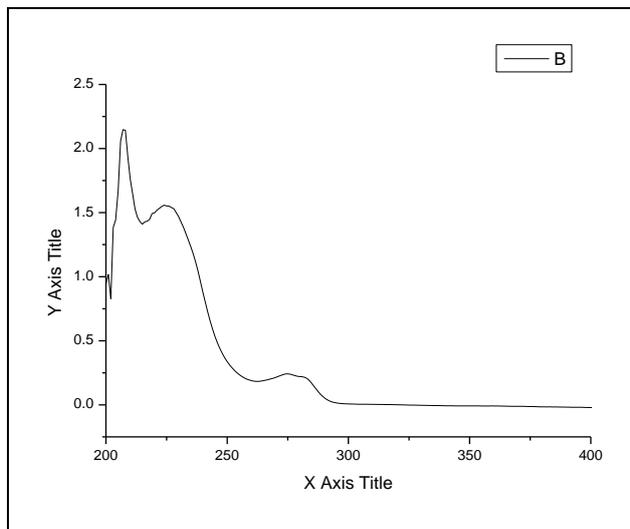
(1) 甲醇的 uv 吸收圖（對照組），如圖所示：



(2) 鄰苯二甲酸甲酯的 uv 吸收圖 (對照組), 如下圖所示:

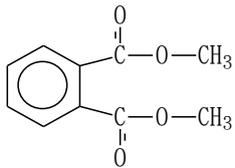
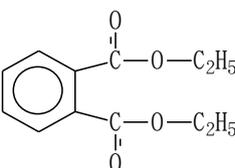
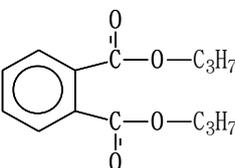
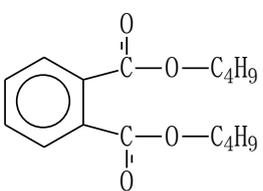
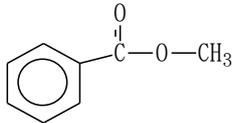


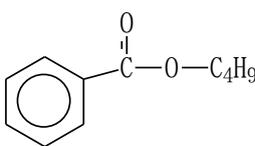
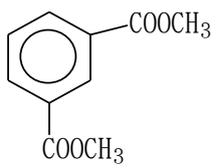
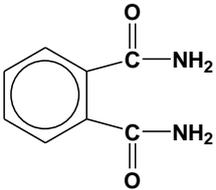
(3) 鄰苯二甲酸甲酯 + Fe^{3+} + H_2O_2 , 反應後的 uv 圖, 很明顯有一特有的吸收峰出現, 即為甲醇的吸收峰。



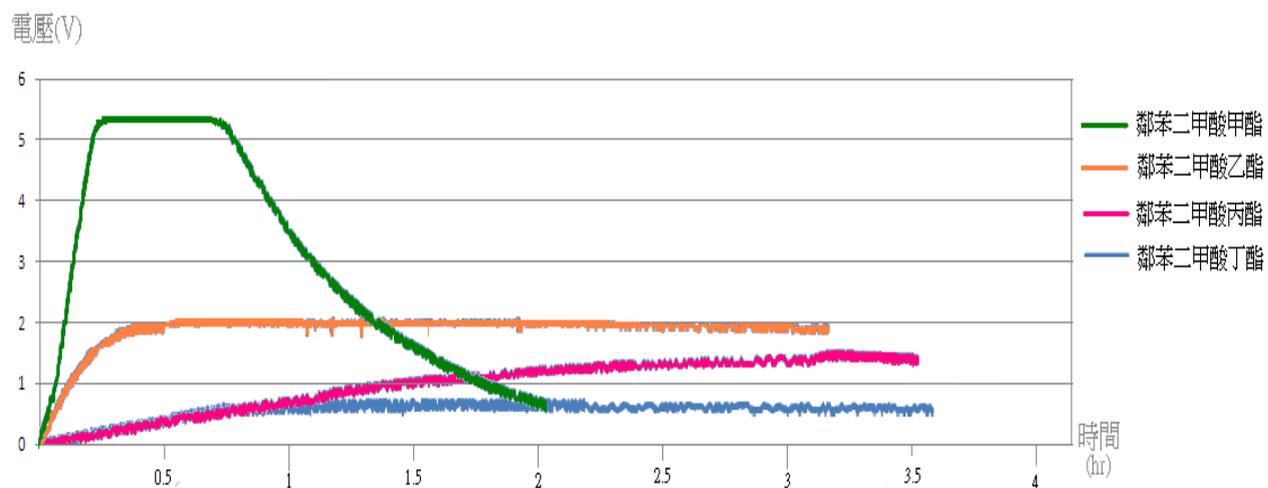
第二部份：不同酯類化合物及醯胺化合物的反應，研究結果如下。

1. 酯類 0.04mL、 Fe^{3+} 0.1M 0.02 mL、 H_2O_2 0.02 mL：

酯類	發光情形	最高偵測值
<p>鄰苯二甲酸甲酯</p> 	✓	約 5.2V
<p>鄰苯二甲酸乙酯</p> 	✓	約 2.0V
<p>鄰苯二甲酸丙酯</p> 	✓	約 1.5V
<p>鄰苯二甲酸丁酯</p> 	✓	約 0.7V
<p>苯甲酸甲酯</p> 	✓	約 0.9V

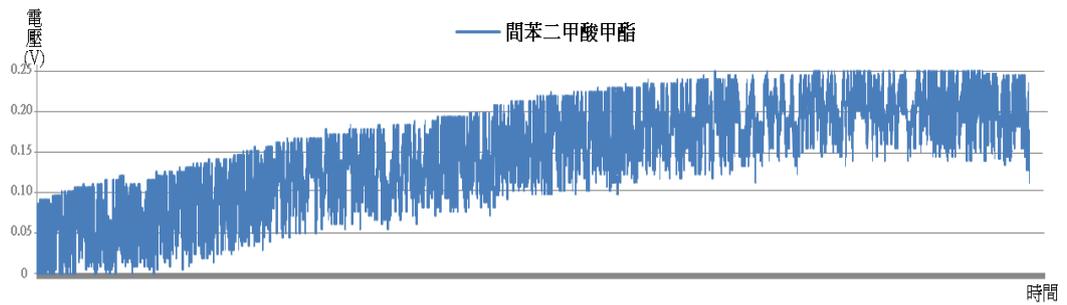
苯甲酸丁酯 	✓	約 0.27V
間苯二甲酸甲酯 	✓	約 0.20V
鄰苯二甲醯胺 	✗	✗

2. 以鄰苯二甲酸甲酯、鄰苯二甲酸乙酯、鄰苯二甲酸丙酯及鄰苯二甲酸丁酯的發光情形，其記錄如下：

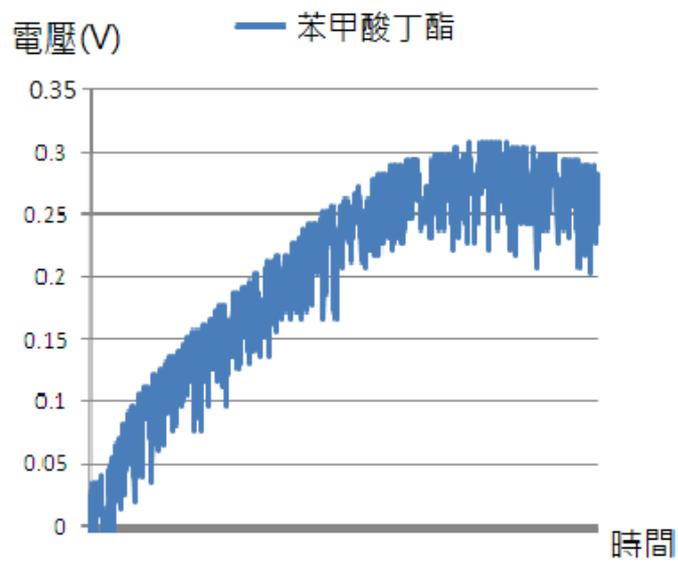


3. 以間苯二甲酸甲酯、苯甲酸丁酯的發光情形，其記錄如下：

(1) 間苯二甲酸甲酯：偵測時間約 5 小時。



(2) 苯甲酸丁酯：偵測時間約 2 小時



八、討論

1. 過渡金屬離子 (Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}) 中，其電子組態如下：

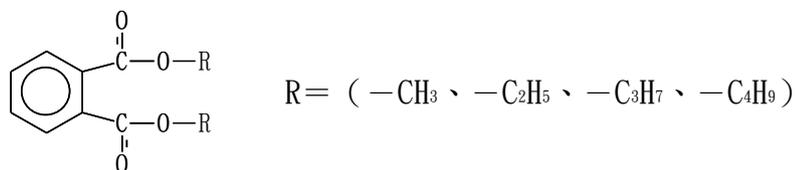
電子組態			
$\text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^3$	$\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^4$	$\text{Fe}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^4$	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$
$\text{Co}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^7$	$\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^8$	$\text{Cu}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^9$	$\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$

Cu^{2+} 與 Zn^{2+} 的催化效果最差，其 3d 幾乎全滿空軌域最少；而 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 3d 空軌域較多，其有不同的催化效果。

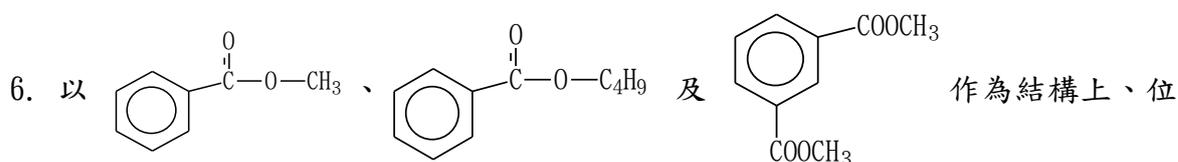
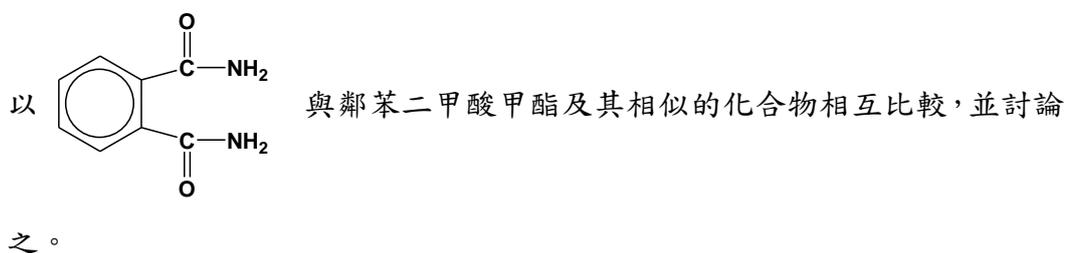
2. 不同的過渡金屬離子其提升的亮度不同。以我們目前所作的實驗中， Fe^{3+} 的效果亦佳，日常生活中也最常見。所以在比較不同的酯類化合物時，我們便固定 Fe^{3+} 的濃度 0.01M 作為實驗的基準。
3. 在進行的幾種不同的化合物中，我們所稀釋的溶液均以原來的藥品稀釋後先做為母液，再直接以 10 倍的方式稀釋，溶劑以第三丁醇為主，因有些醇類當作溶劑時，鄰苯二甲酸甲酯與雙氧水及加入不同鹽類金屬離子溶液互溶性不好，加上第三丁醇無法再氧化，所以本實驗中均以第三丁醇作為溶劑。
4. 本實驗中對螢光染料的激發及光亮度的提升，我們討論其可能的方式或途徑如下：
- (1) “雙氧水”在過渡元素金屬離子的催化之下先丟出電子而氧化，瞬間生成的氧與鄰苯二甲酸甲酯相結合，成為一種中間過渡體，形成一種高能量狀態。
 - (2) “雙氧水”在過渡元素金屬離子的催化之下先丟出電子給過渡金屬離子，過渡金屬離子再與鄰苯二甲酸甲酯反應。
 - (3) Fe^{3+} 同時扮演兩個角色：催化雙氧水及同時拉鄰苯二甲酸甲酯上的“C=O”雙鍵的電子，成為一種中間過渡體，及一種高能量狀態。
- 然而真正的原因可能更複雜，也需要有更精密的實驗及儀器才能真正了解這些化合物所產生的原因。

5. 在尋找所有的資料中，我們發現“鄰苯二甲酸甲酯”一直是被討論的，所以整個實驗的設計便是以鄰苯二甲酸甲酯及其相似的化合物當做實驗的對象，我們便以官能基的改變作為實驗設計上探討。

(1) 碳數不同其推電子的效果不同，會影響發光的效能。

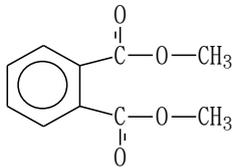
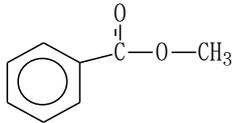
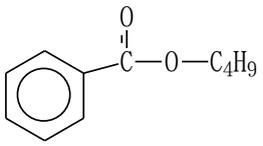
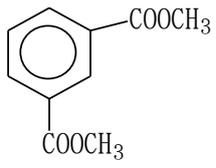


(2) 醯胺類化合物：



置上及立體障礙上，相互比較，以及在反應機構上提出合理的解釋：

我們改以苯甲酸甲酯、苯甲酸丁酯及間苯二甲酸甲酯作為實驗的對照組，也發現可以發光，但發光情形會強弱起伏，及其發光的電壓偵測值均較弱，與鄰苯二甲酸甲酯作為對照組。我們也發現“鄰苯二甲酸甲酯”其上的兩個酯類官能基在苯環上 1,2 的位置，易形成一種立體空間上的過渡狀態，在本實驗中整個反應的機制探討上具有相當的意義。而苯甲酸甲酯、苯甲酸丁酯亦會發光，極有可能是以 2 分子同時參與反應，又加上立體空間的障礙（包括碳鏈及位置），所以電壓偵測值均較弱。其比較值如下：

酯類	發光情形	最高偵測值
鄰苯二甲酸甲酯 	✓	約 5.2V
苯甲酸甲酯 	✓	約 0.9V
苯甲酸丁酯 	✓	約 0.27V
間苯二甲酸甲酯 	✓	約 0.20V

7. 在實驗設計上以第三丁醇為溶劑還有一項優點，因“鄰苯二甲酸甲酯”分解後應該會生成“鄰苯二甲酸”及“甲醇”，以其作為溶劑理由有二：

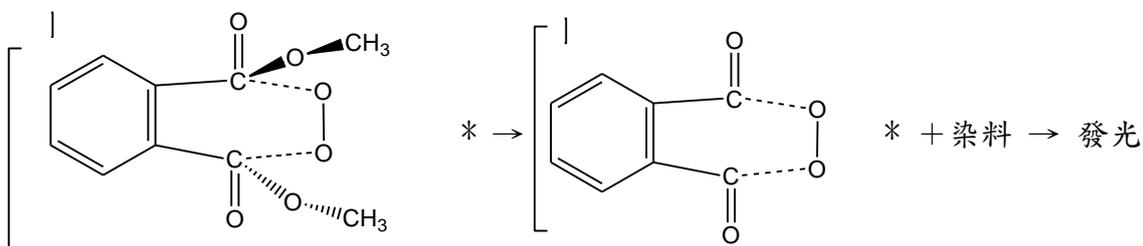
- (1) 從反應後萃取的水溶液中，再加入“ Fe^{3+} ”以確定水溶液中的雙氧水反應完，接著又加入過錳酸根離子，其紫紅色會退色，表示其中有一個可以繼續氧化的化合物。而水層中可能含有鄰苯二甲酸、第三丁醇、 Fe^{3+} 及甲醇，其中**第三丁醇不會被 MnO_4^- 氧化**，而可以繼續被氧化的只有**甲醇**，當 MnO_4^- 紫紅色退去時，可間接說明了有甲醇的存在。

(2) 從偵測 uv 的光譜中，亦可以看出有“甲醇”的生成，且甲醇其特有的吸收峰非常的明顯，不論直接或間接都証明了“鄰苯二甲酸甲酯”是有參與反應的，這也說明了我們在推論本實驗的反應機制過程中，提供了有力的證明。

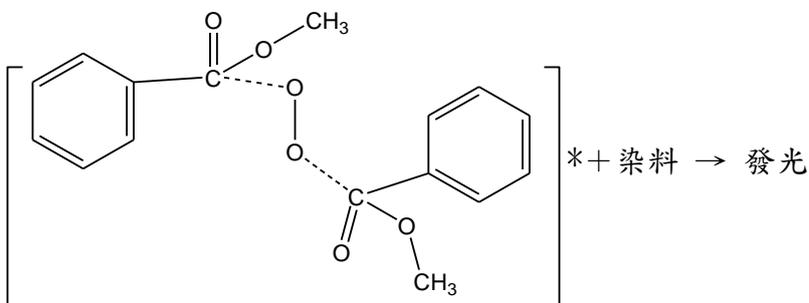
8. 以鄰苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸丁酯及間苯二甲酸甲酯作為實驗的對照組，也發現可以發光，其碳鏈較長及苯環上 1,3 的位置都會造成立體障礙，以致發光的偵測值均較低。這與鄰苯二甲酸甲酯其官能基在苯環上 1,2 的位置而言，在其推導發光的機制上更能顯示重要的意義。

其反應可能產生的過渡狀態如下：

以鄰苯二甲酸甲酯為例說明：



以苯甲酸甲酯為例說明：



9. 從實驗中以不同的變因所測的圖形，有時偵測的數據有高低起伏較大，而所購買市售的螢光棒所測的圖形較有規律性，其原因可能有幾個：自己所調配的化合物中因極性不同互溶性較不佳；所加入催化的物質不同；混合時不夠均勻……等等，但是我們亦可找出其趨勢圖，作為判斷的依據。

10. 因高靈敏度光感測器能儲存的空間少，但有些數據非常龐大，常常當機。故我們在實驗設計上所量取的量因探討的點不同而作部份的改變，包括濃度的前後不同、數據分段擷取等。

11. 我們分析實驗數據時，一部分討論最高點的發光吸收值，一部分探討發光的時間，並找出其最佳的條件，作為發光材料的依據。

九、結論

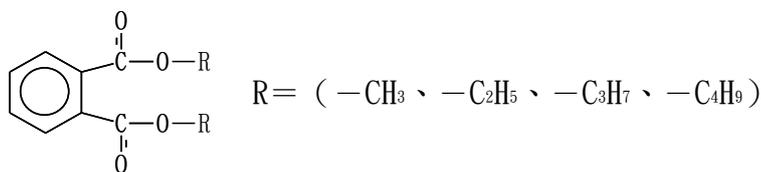
第一部份：實驗結果

1. 非過渡金屬陽離子沒有催化的效果，是因為沒有像 d 軌域緊密的能階，因此本實驗中 A 族金屬離子沒有發光的現象。
2. 以 0.01M 過渡金屬離子為主 (H_2O_2 稀釋 20 倍)，比較其最高發光值及發光時間。

金屬離子	最高偵測值	發光時間 (秒)
Cr^{3+}	0.061V	54
Mn^{2+}	0.066V	39
Fe^{2+}	0.091V	42
Fe^{3+}	0.055V	36
Co^{2+}	0.066V	34
Ni^{2+}	0.066 V	32

3. 在實驗中，我們發現沒有加入雙氧水時，只有加入不同過渡金屬離子反應是不會進行的，若加了雙氧水且沒有適當的催化劑，也是無法發光。所以雙氧水及過渡金屬離子必須同時存在時，整個反應才會進行，進而形成一個過渡狀態，並將能量轉給螢光黃而發光。
4. 以鄰苯二甲酸甲酯及其相似化合物的實驗中，對螢光染料的激發及光亮度的提升最重要的兩個條件——過渡金屬離子及雙氧水，以本實驗所得到的結果如下：
 - (1) 必須要有過渡金屬離子催化才能激發螢光，但是過渡金屬離子的濃度愈高激發效果反而下降，其因可能是過渡金屬離子同時亦與螢光染料搶奪電子，結果造成螢光染料得到高能量的電子減少，致使最高發光吸收點下降，發光時間也縮短。
 - (2) 必須要有雙氧水當氧化劑時才能激發螢光，雙氧水的濃度愈高激發效果也愈快愈明顯，當雙氧水的濃度減少，激發效果也愈慢。
5. 鄰苯二甲酸甲酯在本實驗中，提供了一個高能量過渡狀態的重要物質，反應後酯類分解成“酸”及“醇”，而“甲醇”的證明存在，更能證明反應機制過程中的推導，及其反應發生的可行性。

6. R = (-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉) 烷基為推電子基，碳鏈愈長推電子能力愈強，且立體空間障礙比較大，造成 C-O-R 上 C-O 較不易斷鍵，就我們的實驗結果而言，發現了兩個現象：



- (1) 烷基的碳鏈愈長其激發效果較低。

結論：鄰苯二甲酸甲酯 > 鄰苯二甲酸乙酯 > 鄰苯二甲酸丙酯 > 鄰苯二甲酸丁酯。

- (2) 在相同的條件下鄰苯二甲酸甲酯發光的最高偵測值約 5.2V，其發光時間較短。鄰苯二甲酸乙酯、鄰苯二甲酸丙酯、鄰苯二甲酸丁酯其發光時間較長（可超過 3.5 小時）。若作為螢光棒的材料可以有不同的發光效果，及不同發光時間上的設計。

以相同的條件下，若以發光的時間長短作為考量則：

鄰苯二甲酸乙酯、鄰苯二甲酸丙酯、鄰苯二甲酸丁酯亦可做為發光物質。

7. 醯胺類化合物其上的“N”會拉電子，同時“N”上亦有一對孤對電子。而實驗的結果並不會發光，表示醯胺類的化合物不會提供一個高能量的過渡狀態，再者醯胺類化合物“N”上的對孤對電子會直接與“Fe³⁺”結合，無法提供一個發光的條件。
8. 以我們的實驗結果與市售的螢光相比較，發現有不錯的效果：包括發光的最高偵測值及發光時間等，若能控制催化劑及雙氧水的濃度時，便能有效的控制整個螢光棒的發光效果及發光時間。

第二部份：實驗數據與分析

1. 我們探討及推論螢光棒發光的激發過程中所影響的程度，以時間的倒數（速率）對不同的金屬離子濃度作圖，所得線性關係最好（以回歸曲線的可得一條 R-squared 值接近 1 的線性直線作為判斷的依據）。線性關係的斜率 = k_r（其中 k_r 為反應速率常數），可以換算螢光衰減速率之半生期應為 $\frac{0.693}{k_f}$ ，其定律式為

$$r = k [X]$$

而本實驗的數據為求其線性關係，以時間的倒數（速率）對不同的金屬離子濃度作圖，並討論其相關性，以 Fe^{3+} 及 Mn^{2+} 為例說明，可得知其定律式為 $r=k[X]$ ，所以本實驗中螢光的發光屬於“一級反應”。

2. 本實驗發光強度均以電壓作為偵測值，時間以秒或小時作為單位，不同的酯類、不同的過渡金屬離子及濃度的改變，我們發現圖形下的面積可代表整個螢光發光的總量，可利用圖形估算螢光棒發光的最大效率。以鄰苯二甲酸甲酯、鄰苯二甲酸乙酯、鄰苯二甲酸丙酯、鄰苯二甲酸丁酯為例，以電壓乘上時間（小時）作為面積的探討，亦可以發光的高原期之前的面積作為發光效率的探討（面積/小時），其結果如下所示：（面積請參考附錄 2）。

(1) 時間以 0.5 小時並累計

時間 (hr)	0-0.5	0-1.0	0-1.5	0-2.0	0-2.5	0-3.0	0-3.5
鄰苯二甲酸甲酯	3.797	8.529	10.961	12.028			
鄰苯二甲酸乙酯	1.271	3.162	5.053	6.944	8.835	10.659	
鄰苯二甲酸丙酯	0.175	0.688	1.539	2.647	3.876	5.200	6.578
鄰苯二甲酸丁酯	0.094	0.485	1.079	1.673	2.254	2.808	3.328

(2) 發光的高原期之前的面積作為發光效率的探討（面積/小時），其結果如下所示：

發光效率	面積/小時
鄰苯二甲酸甲酯	8.20
鄰苯二甲酸乙酯	3.54
鄰苯二甲酸丙酯	1.77
鄰苯二甲酸丁酯	0.85

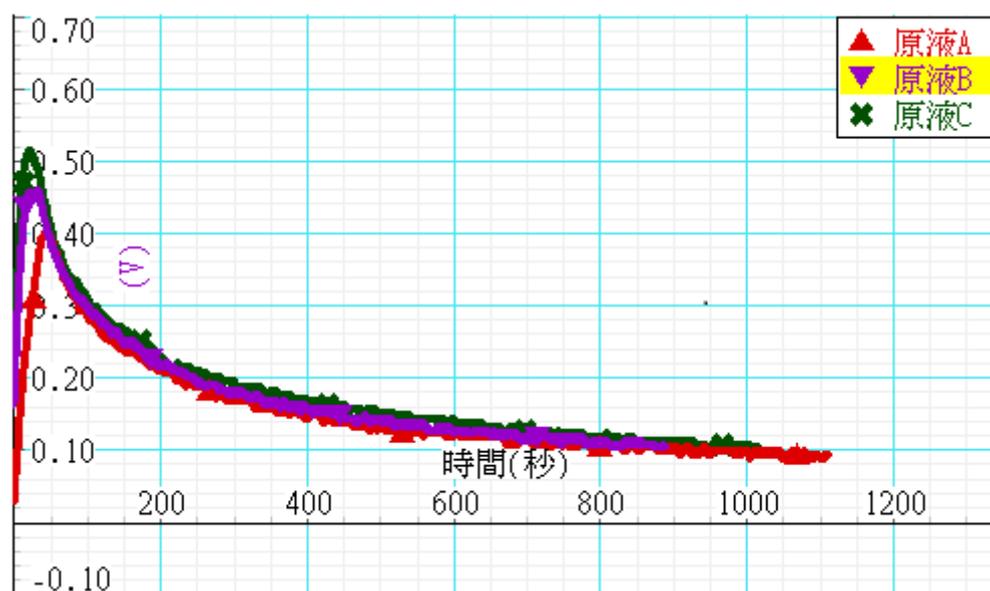
- (3) 若將發光時間一併作為考量，鄰苯二甲酸乙酯及鄰苯二甲酸丙酯作為發光材料亦是很好的選擇。

十、參考資料及其他

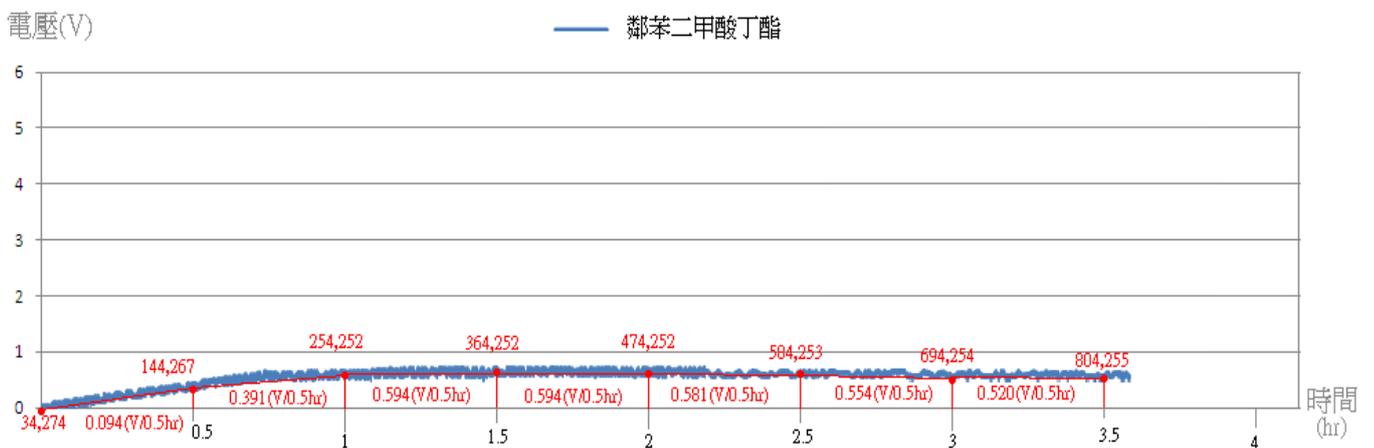
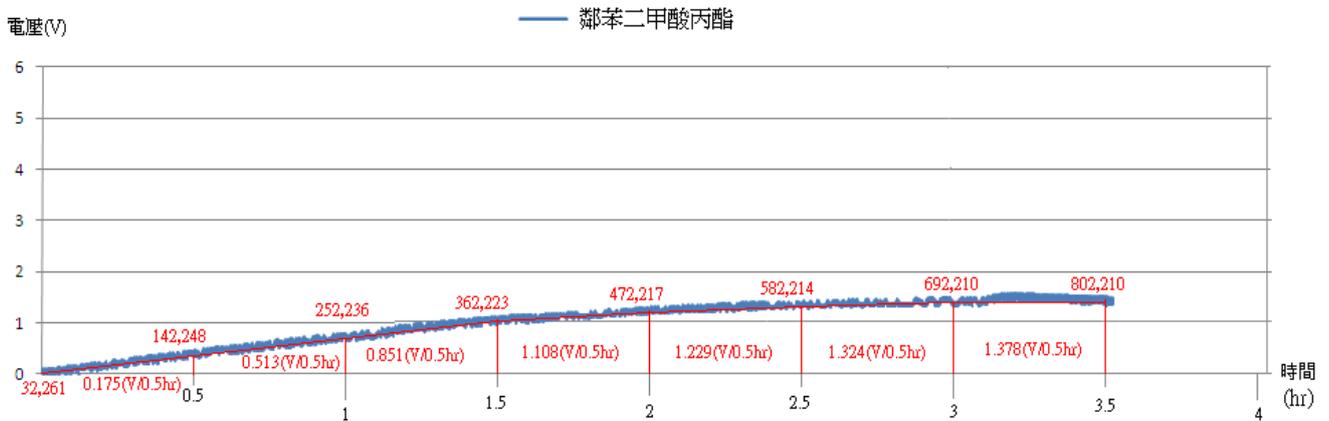
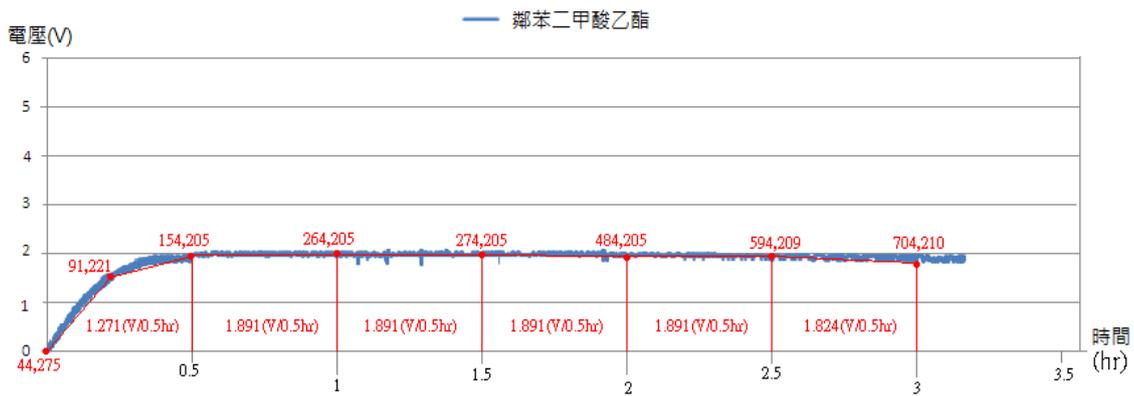
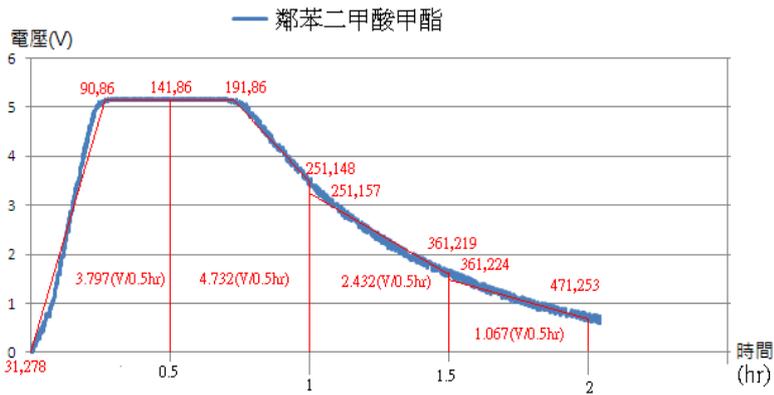
1. 楊寶旺主編 高中化學第二冊第六章—「化學反應速率」 龍騰文化事業公司。
2. 楊寶旺主編 高中化學第二冊第八章—「氧化還原反應」 龍騰文化事業公司。
3. 中華民國第三十七屆高中化學組科展作品。
4. 中華民國第四十二屆高中化學組科展作品。
5. 中華民國第四十八屆高中化學組科展作品。
6. Skoog/Leary 著 林敬二、林宗義譯 儀器分析第四版(上冊) 美亞青版股份有限公司。
7. 台灣二〇〇二年國際科學展覽會 化學科作品。
8. 台灣二〇〇五年國際科學展覽會 化學科作品。

十一、附錄

1. 以市售三種不同的螢光棒（內管及外管各 0.05mL）分別偵測其發光強度，並與本實驗做為對照的依據，結果如下：



2. 不同鄰苯二甲酸的酯類（酯類 0.04mL、 Fe^{3+} 0.1M 0.02 mL、 H_2O_2 0.02 mL），其偵測時間 3 個半小時，其分別為鄰苯二甲酸甲酯（約 16 分鐘）、鄰苯二甲酸乙酯（3 個半小時）、鄰苯二甲酸丙酯（3 個半小時）、鄰苯二甲酸丁酯（3 個半小時）。我們發現圖形下的面積可代表整個螢光發光的總量，可利用圖形的座標軸來估算發光的最大值及發光的時間，以鄰苯二甲酸甲酯、鄰苯二甲酸乙酯、鄰苯二甲酸丙酯、鄰苯二甲酸丁酯為例。



【評語】 040205

研究的目的是對化學發光的各參數進行探討並推測反應機制。

研究相當有系統，研究人員也有不錯的化學知識。對反應機制的解釋需要投入更多的心力。