

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050210

**BRing harmony to - 以色相分析 Briggs
Rauscher 反應**

學校名稱： 國立臺南第一高級中學

作者： 高二 龔柏叡 高二 陳秉程 高二 韓采玢	指導老師： 侯俊男
---	------------------

關鍵詞： 色相分析、自製程式、非線性化學指紋

摘要

本研究以錄影方式紀錄 BR 反應並透過自研程式分析色相值變化以探討澱粉濃度、溫度、硫酸錳(II) ($MnSO_4$) 濃度與金屬配位對 Briggs-Rauscher 震盪反應的影響。查閱文獻發現反應系統中澱粉的存在影響三碘離子 (I_3^-)與澱粉的吸附與反應 (Csepei & Bolla, 2015)；而本研究發現，平均週期與澱粉濃度呈非線性關係。實驗過程發現反應時週期先抑後揚，有頻率飄移發生，推測為錳(II)與自身放熱所致並進行實驗；將結果與文獻相比顯示，本研究觀察到的震盪模式應屬諧波成分震盪 (harmonic oscillation) (Vukojevic, Soerensen, & Hynne, 1993) 或更複雜的震盪型態。

而在分析過程中，使用 FFT 頻譜分析與 CWT 時頻分析結合 VMD 與 HHT 嘗試以時域、頻域方法找尋與量化差異；並發現使用延遲時間遷入的相空間重構可以產生顯著的圖樣做非線性化學指紋應用。

壹、前言

一、研究動機與文獻回顧：

(一) 在 Briggs-Rauscher 反應中，澱粉主要作為顯色劑。當三碘離子生成時，澱粉與碘形成深藍色複合物，使反應混合液呈現顯著的顏色變化。當三碘離子被還原後，藍色消失，回復淡黃色。這種週期性的顏色變化可清楚顯示震盪反應的進行，便於觀察和分析反應動態。

(二) (Csepei & Bolla, Is starch only a visual indicator for iodine in the Briggs-Rauscher oscillating reaction?, 2015) 認為

在 Briggs-Rauscher 震盪反應中，澱粉不僅是一個單純的碘指示劑，反而對反應的動力學有顯著影響。

1. 澱粉影響震盪週期與數量

(1) 當反應中加入澱粉後，震盪次數與震盪時間都顯著增加，且單個週期的時間也較無澱粉時更長。

2. 澱粉作為「碘庫」的角色

(1) 澱粉會與碘形成三碘-澱粉複合物 (starch-triiodide complex)，導致碘的消耗過程變慢。

(2) 這種影響進一步延緩了與碘相關的反應步驟，例如丙二酸的碘化反應(生成 I^-)、碘與水的反應 (產生 HOI)，以及二碘丙二酸的分解反應。

3. 對表觀活化能的影響

(1) 在含澱粉的混合物中，震盪時間與週期時間隨溫度變化呈指數關係，計算出的表觀活化能為約 62kJ/mol ，這比無澱粉條件下的 38kJ/mol 要高，顯示澱粉影響了反應速率。

(三) 為了找尋澱粉在反應動力學所扮演的角色，我們嘗試用不同澱粉濃度研究。

(四) 在作錳(II)組的相關實驗時，我們將丙二酸以及錳(II) 分開加入錐形瓶，發現實驗的解果與以往不同，認為是丙二酸與錳(II) 配位影響，所以我們在溶液 B 中加入不同的螯合劑進行實驗。

(五) (Vukojevic, Soerensen, & Hynne, 1993)透過 FFT 量取第二諧波與第一諧波的強度比值(A_2/A_1)判斷是否屬於簡單震盪，若 $A_2/A_1 \ll 1$ ，則該狀態屬於簡單震盪，反之則可能為其他較複雜的震盪。


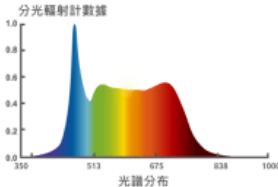


二、研究目的

- (一) 探討不同澱粉濃度對 BR 反應週期及型態之影響。
- (二) 探討不同溫度對 BR 反應週期及型態之影響。
- (三) 探討不同錳(II) 濃度對 BR 反應週期及型態之影響。
- (四) 探討配位對 BR 反應週期及型態之影響。
- (五) 以進階分析方法建立非線性指紋。

貳、研究設備與器材

碘酸鉀	Potassium iodate	濃硫酸(18M)	Sulfuric acid
丙二酸	Propanedioic acid	硫酸錳(II)	Manganese(II)sulfate
雙氧水(30%)	Hydrogen peroxide	可溶性澱粉	Starch
L-酒石酸	L-(+)-tartaric acid	檸檬酸一水合物	Citric acid monohydrate
六偏磷酸鈉	sodium cyclo-hexaphosphate		

表格 1 所使用之化學品

手機	自製 python 分析程式	
電磁攪拌機	手機支架	
酒精溫度計	試管支架	
全光譜燈 圖片來源：舞光官網	 	 <p>圖片來源： Blackmagic 官網</p>
表格 2 所使用之軟硬體設備或程式		

參、研究過程與方法

一、溶液配置

(每 1000mL 水)

組別 \ 溶液	溶液 A	溶液 B	雙氧水	澱粉液
對照組、 溫度組	43g 碘酸鉀 +4.3mL 濃硫酸	32g 丙二酸 +3.4g 硫酸錳(II)	30%	2%
酒石酸組	對照組溶液 A	對照組溶液 B + 90g 酒石酸	30%	2%
檸檬酸一水合物	對照組溶液 A	對照組溶液 B + 128.4g 檸檬酸一水合物	30%	2%
澱粉組	對照組溶液 A	對照組溶液 B	30%	0.2% ~2%
硫酸錳(II)組	對照組溶液 A	32g 丙二酸 + $(\frac{17}{15}g \sim \frac{170}{15}g)$ 硫酸錳(II)	30%	2%
六偏磷酸鈉組	對照組溶液 A	對照組溶液 B + 6.118g 六偏磷酸鈉	30%	2%
表格 3 各組實驗之溶液配置方法				

二、分析方法解釋

(一) 色相值

在 HSL 和 HSV 色彩空間中，H 指的是色相，是以紅色為 0 度 (360 度)；黃色為 60 度；綠色為 120 度；青色為 180 度；藍色為 240 度；洋紅色為 300 度。但由於 OpenCV 中的 cv.COLOR_BGR2HSV 中的 H 返回值範圍為 [0,179]，固本研究中藍色的色相值約為 120，黃色的約為 30。

(二) OpenCV

是由 Intel 開發的開源電腦視覺函式庫，主要用於影像處理。OpenCV 提供多種功

能，包括影像辨識、物件追蹤與圖像轉換等。

(三) FFT (快速傅立葉轉換，Fast Fourier Transform)

使用正弦波將時間域的信號轉換為頻率域，但因其全局性，若頻率改變，圖形會變得雜亂。

(四) CWT (連續小波轉換，Continuous Wavelet Transform)

與 FFT 不同，小波轉換使用特別的小波函數，可以選擇不同的母小波，本研究使用 morlet 函數。CWT 是連續的，能同時提供時間與頻率資訊，因此能提供高解析度的時頻圖，適合處理突變或局部特徵明顯的信號。主要目的是找出信號中不同頻率成分在不同時間的分布。

(五) Lyapunov Exponent (李亞普諾夫指數)

描述動態系統中微小擾動隨時間變化速率的重要量，衡量兩個初始條件非常接近的軌跡，隨著時間推移，彼此分離的速率。若最大的 Lyapunov 指數為正，系統對初始條件非常敏感，呈現混沌行為；若為負，則軌跡趨於穩定，擾動會逐漸減小。

Lyapunov 指數被廣泛應用於非線性系統與混沌理論研究中。

(六) VMD (變分模態分解，Variational Mode Decomposition)

透過調整參數將非平穩信號分解成一組 IMF (內在模態函數，Intrinsic Mode Functions)，這些 IMF 代表不同時間尺度的局部特徵，而 IMF 的數量可以自行決定，屬於部分自適應。基於變分原理，透過優化問題將信號同時分解與頻率估計，提高分解的穩定性與抗噪性。VMD 在處理非線性、非平穩數據上具有優勢。本研究中懲罰參數 α 為 4000、延遲 τ 為 0、直流分量 DC 為 0、均勻初始化 init 為 1、收斂容許誤差 tol 為 10^{-6} 。

(七) HHT (希爾伯特-黃轉換，Hilbert-Huang Transform)

是一種適用於非線性、非平穩信號分析的方法。它由 EMD (經驗模態分解，Empirical Mode Decomposition) 與希爾伯特變換組成。EMD 同樣是將信號分解成 IMF，但 IMF 數量由信號決定，不同樣本間 IMF 可能不同，屬於完全自適應；在本研究中，使用 VMD 取代 EMD 以更好的觀察差異。接著對各 IMF 進行希爾伯

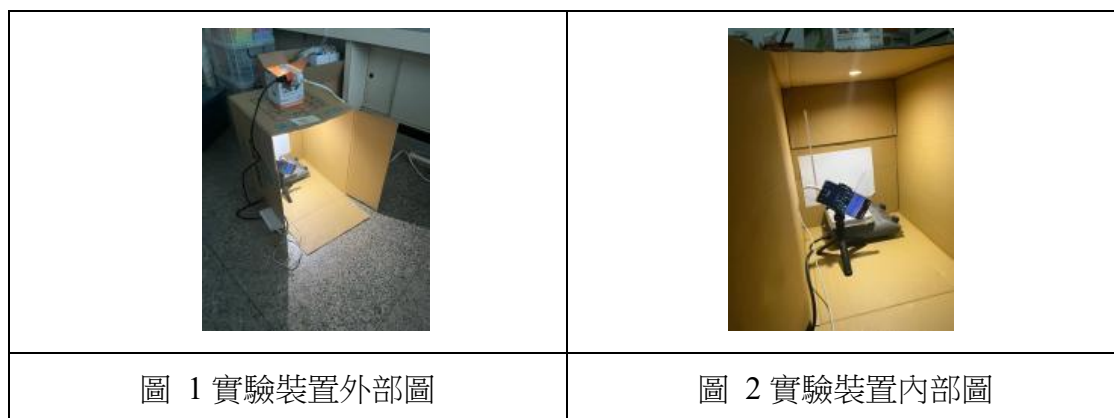
特變換，得到瞬時頻率與瞬時震幅，形成高解析度的時頻譜。

(八) 相空間重構

為了重構時間序列的動態特性，本研究採用延遲時間嵌入法(Delay Time Embedding)進行相空間重構。根據 Takens 定理，適當選擇延遲時間與嵌入維數，可以將一維的時間序列轉換為高維空間中的軌跡，揭示系統潛在的動態行為。本研究中，延遲時間的選擇基於 AMI (平均互相資訊，Average Mutual Information)與參考信號週期性特徵，最終固定為 25。嵌入維數則透過 FNN (最近假鄰近法，False Nearst Neighbors) 確定，統一設為 15，並透過 PCA (主成分分析，Principal Component Analysis)。透過統一的參數設置，確保不同樣本間重構空間的可比性，避免因參數差異造成的分析偏差，提升跨樣本比較的可靠性。

三、注意事項

(一) 由於我們所使用的觀測方式易受環境光線影響，故將實驗裝置放置在能遮蔽環境光線的紙箱內進行反應，並在反應的試管後方貼上白紙，避免紙箱本身的顏色影響觀察。



(二) 藉由 Blackmagic Camera 專業錄影程式錄製，得以進一步控制諸如：白平衡 (white balance)、快門速度 (shutter speed)、感光度 (ISO) 與偏色值 (TINT) 等一系列可能影響觀測結果的參數。[圖 3]中的參數亦為實際紀錄時所使用之參數。

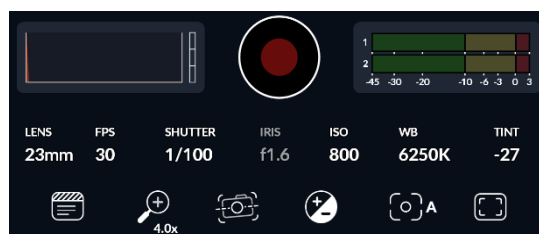


圖 3 Blackmagic Camera 參數調整介面

本頁之圖皆為作者拍攝或截圖

四、實驗流程

(一) 澱粉、硫酸錳(II) 濃度及溫度

1. 設定電磁攪拌機轉速至 600RPM，確認氣溫為 25°C。
2. 預先在錐形瓶中放入電磁攪拌子及 2%澱粉水溶液 1mL。
3. 調整手機支架，調整放大倍率，使錐形瓶佔滿畫面，減少背景色產生之誤差。
4. 利用漏斗將 5mL 溶液 A，5mL 溶液 B 和 5mL 30% 雙氧水同時倒入錐形瓶並開始錄影。
5. 等待反應進行至錐形瓶內顏色為黑色後即可停止實驗及錄影。
6. 實驗結束後，將影片上傳至電腦利用自製程式產生色相變化圖表，以及一個紀錄色相值與時間關係的檔案 (.npy 檔) 方便後續做頻譜分析及資料的儲存。
7. 澱粉組與溫度組重複 3 次，硫酸錳(II)組重複 5 次。

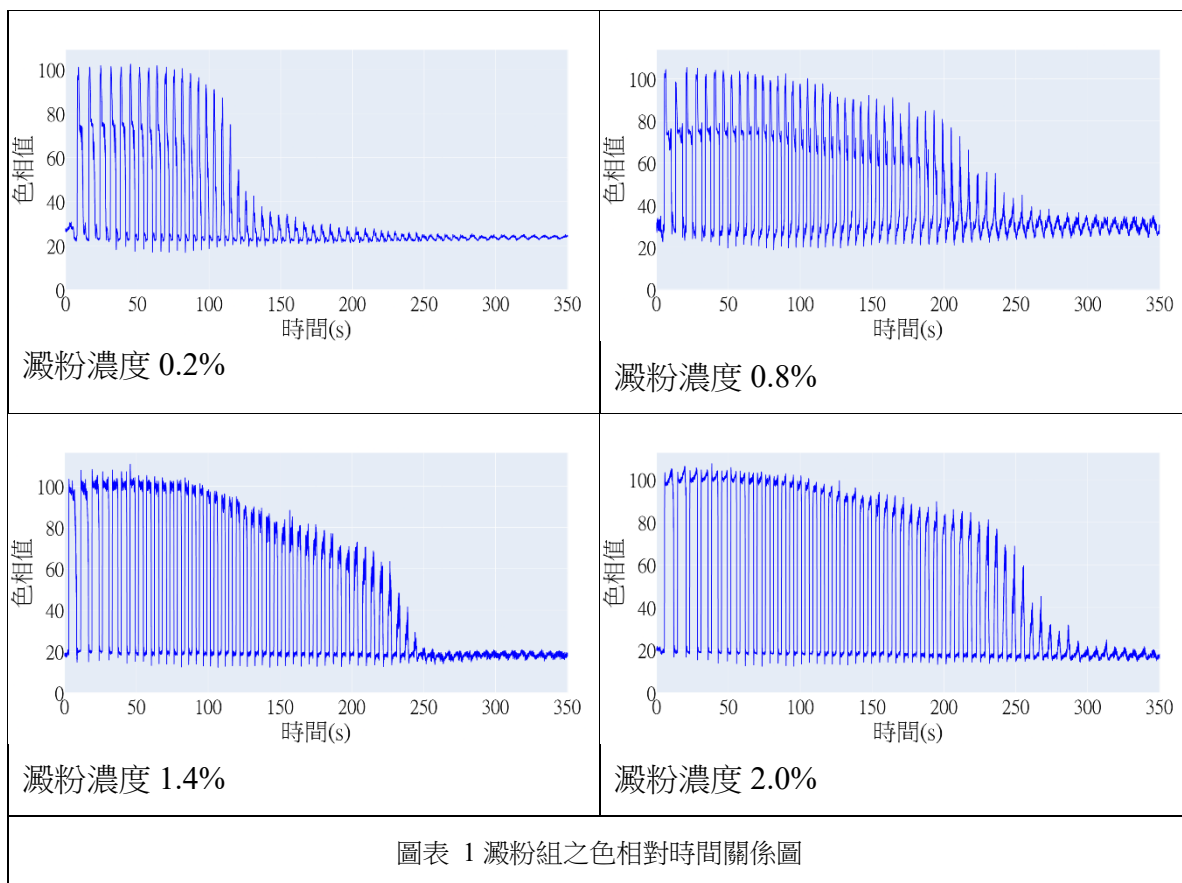
(二) 金屬配位

1. 設定電磁攪拌機轉速至 600RPM，確認氣溫為 25°C。
2. 預先在 20mL 試管中放入電磁攪拌子及 2%澱粉水溶液 1mL，斜放入試管支架上，以控制氣泡流動方向，避免過度遮蔽畫面。
3. 調整手機支架角度，使畫面平行試管，調整放大倍率，使試管佔滿畫面，減少背景色產生之誤差。
4. 利用長頸鹿漏斗將 3mL 溶液 A，3mL 溶液 B 和 3mL 30% 雙氧水同時倒入試管並開始錄影。
5. 等待反應進行至試管內顏色為黑色後即可停止實驗及錄影。
6. 實驗結束後，將影片上傳至電腦利用自製程式產生色相變化圖表，以及一個紀錄色相值與時間關係的檔案 (.npy 檔) 方便後續做頻譜分析及資料的儲存。
7. 上述實驗重複 5 次

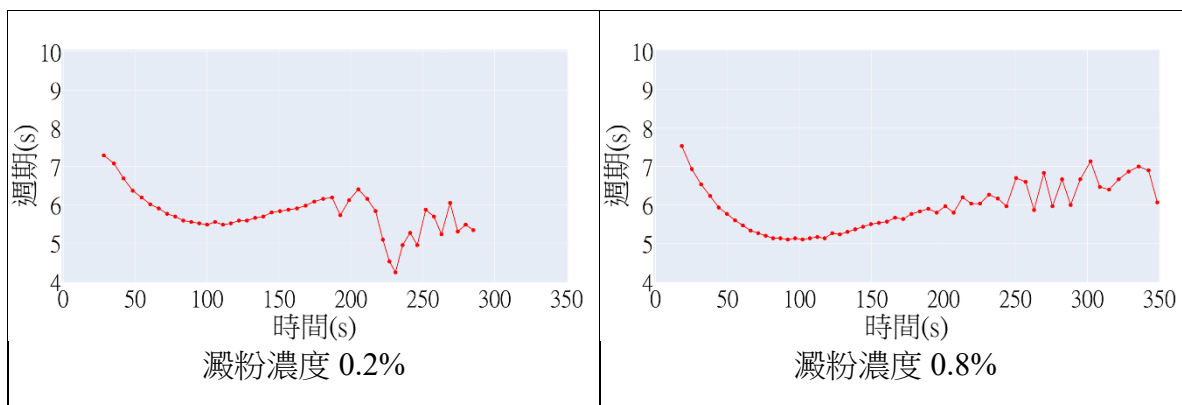
肆、研究結果

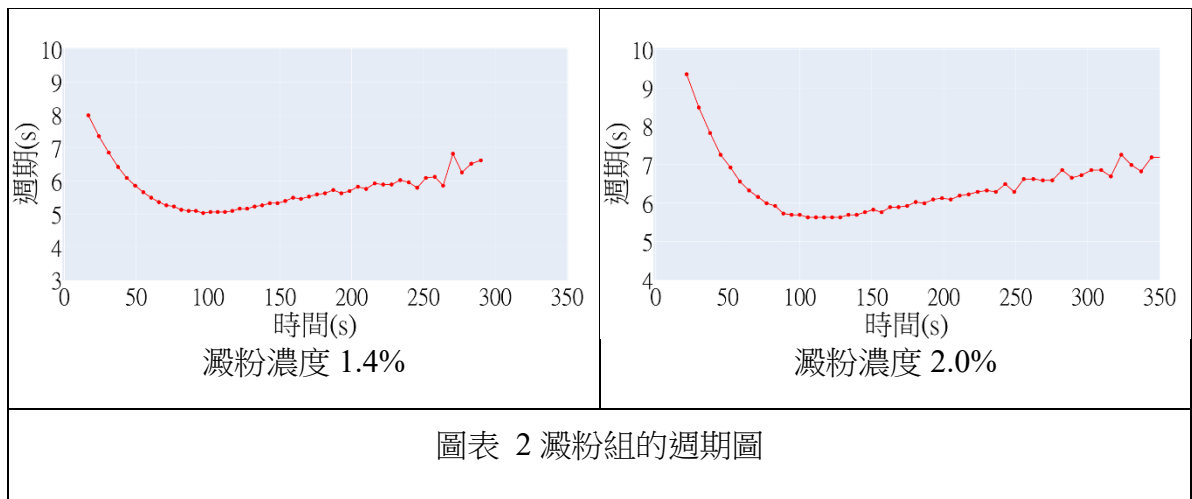
一、澱粉組

5mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，5mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]，5mL 30% 雙氧水，1mL(0.2%-2%)澱粉水溶液

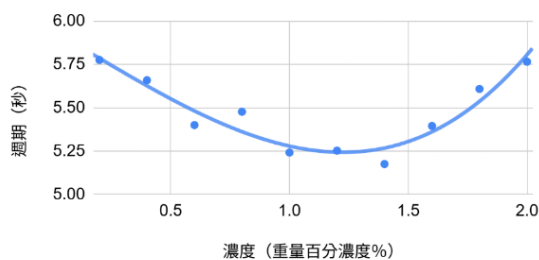


(一) 利用自製之色相動態分析程式，製作色相值對時間的時序圖；觀察到澱粉濃度上升，色相值震幅劇烈的時長隨之增長，即明顯震盪反應時間延長。

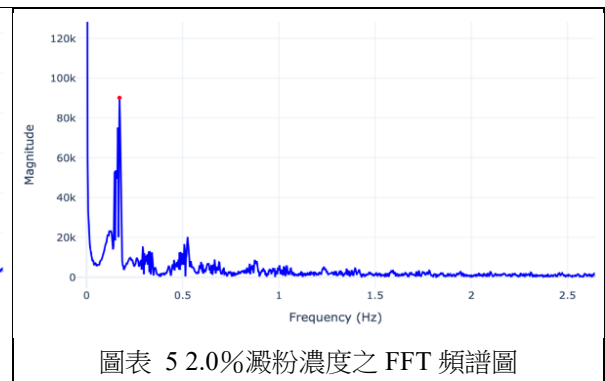
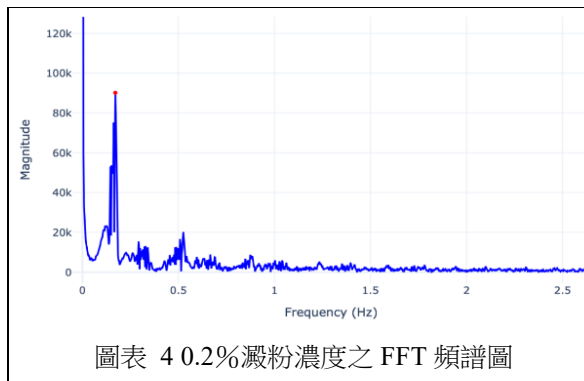




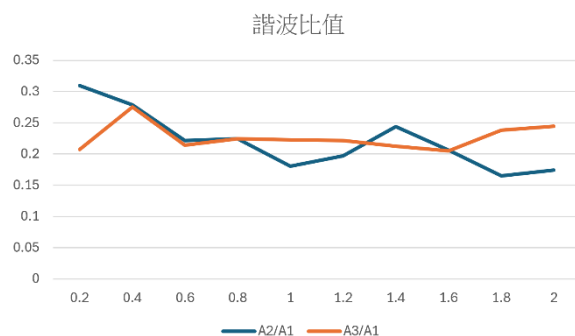
(二) 觀察多數改變澱粉濃度的實驗結果，週期 (圖片中的點為一個週期結束的時間) 在起始的部分隨著時間而減少，而經過約 100 多秒，則又會緩慢上升。



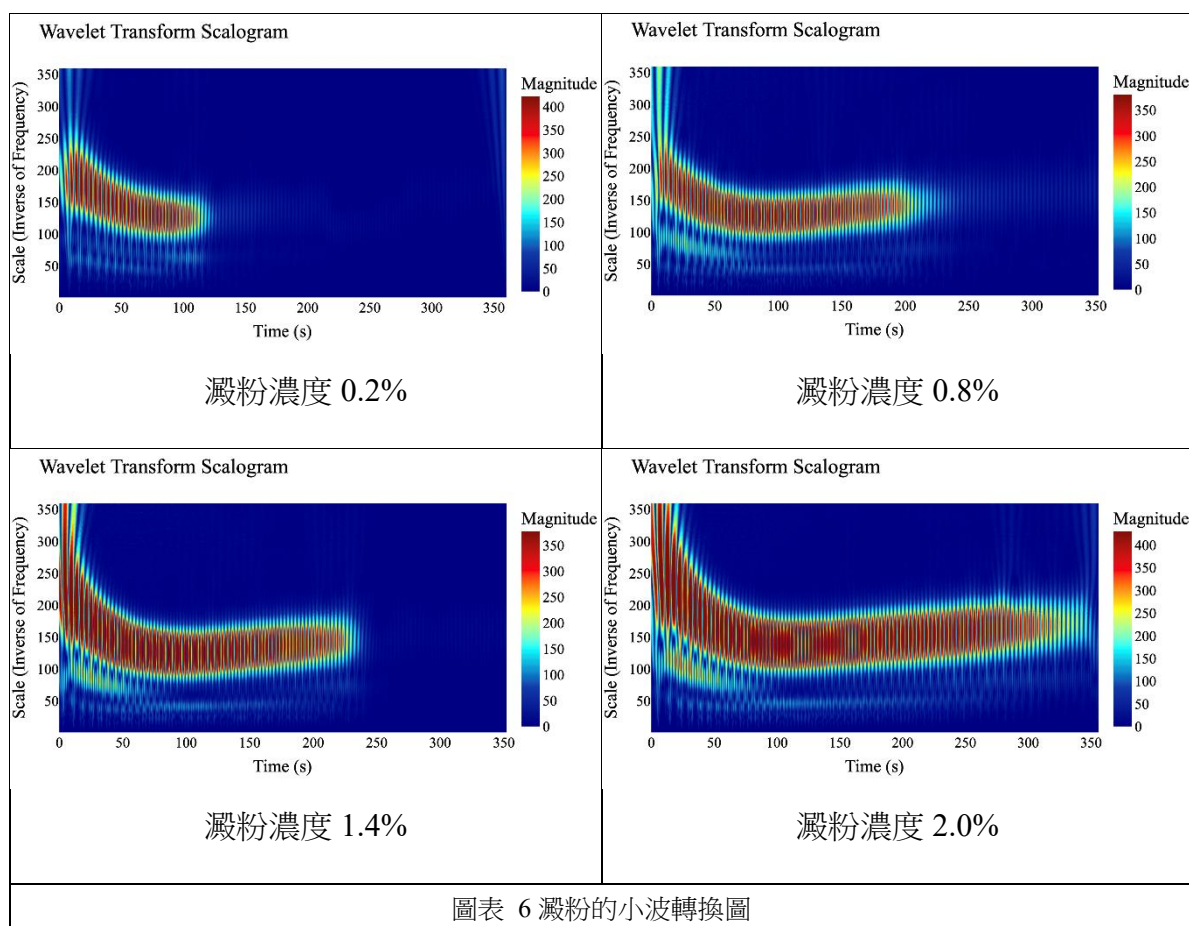
(三) 為避免初期受外力擾動及其他因素影響，取週期與時間關係圖中第 6 次震盪到第 20 次震盪的週期做平均，可發現其平均週期並非與澱粉濃度呈線性關係，而是先下降直至澱粉濃度 1.6% 再度上升。



(四) 將時序圖以 FFT 處理後得到頻譜圖，注意到有一接近平均週期的基頻高峰值以及幾個為基頻整數倍率的諧波峰值。



(五) 相較於文獻使用的 $A2/A1$ 比值，第三諧波也有顯著分量，因此紀錄 $A2/A1$ 與 $A3/A1$ 比值，且數值皆大於 0.15



(六) 將時序圖進行連續小波轉換 (CWT)，可發現在紅色的基頻區域下方有藍綠色的諧波；在澱粉濃度升高時，會出現第二諧波逐漸靠近高次諧波並融合成為第三諧波的趨勢。

(七) 由 CWT 尺度圖可觀察到不同澱粉濃度下，反應雖有諧波融合的現象，但反應週期穩定，且 FFT 頻譜圖中 $A2 / A1$ 小於但不遠小於 1，應屬諧波成分震盪。

二、溫度組

5mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，5mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]，5mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液

(一) 觀察到隨著溫度的上升，每上升 2.5 度，週期減少約 1.8 秒，而 27.5 和 30 度之間並沒有出現明顯的週期差異。

(二) 在較高溫度時，反應前期

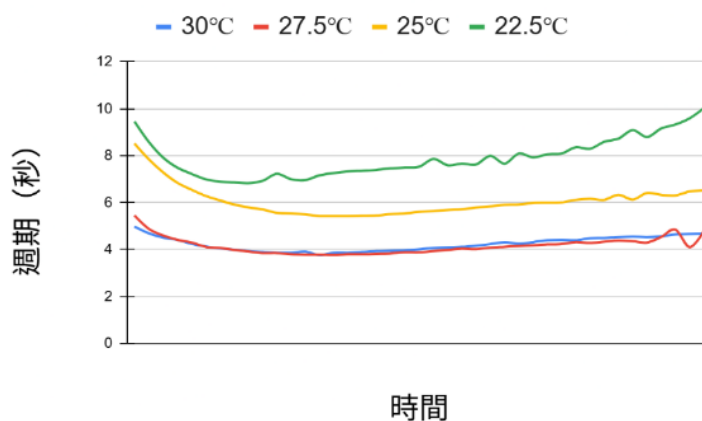
週期下降的趨勢較小且持

續時間較短。

(三) 在溫度達到 32.5°C以上

時，反應變色不明顯，難

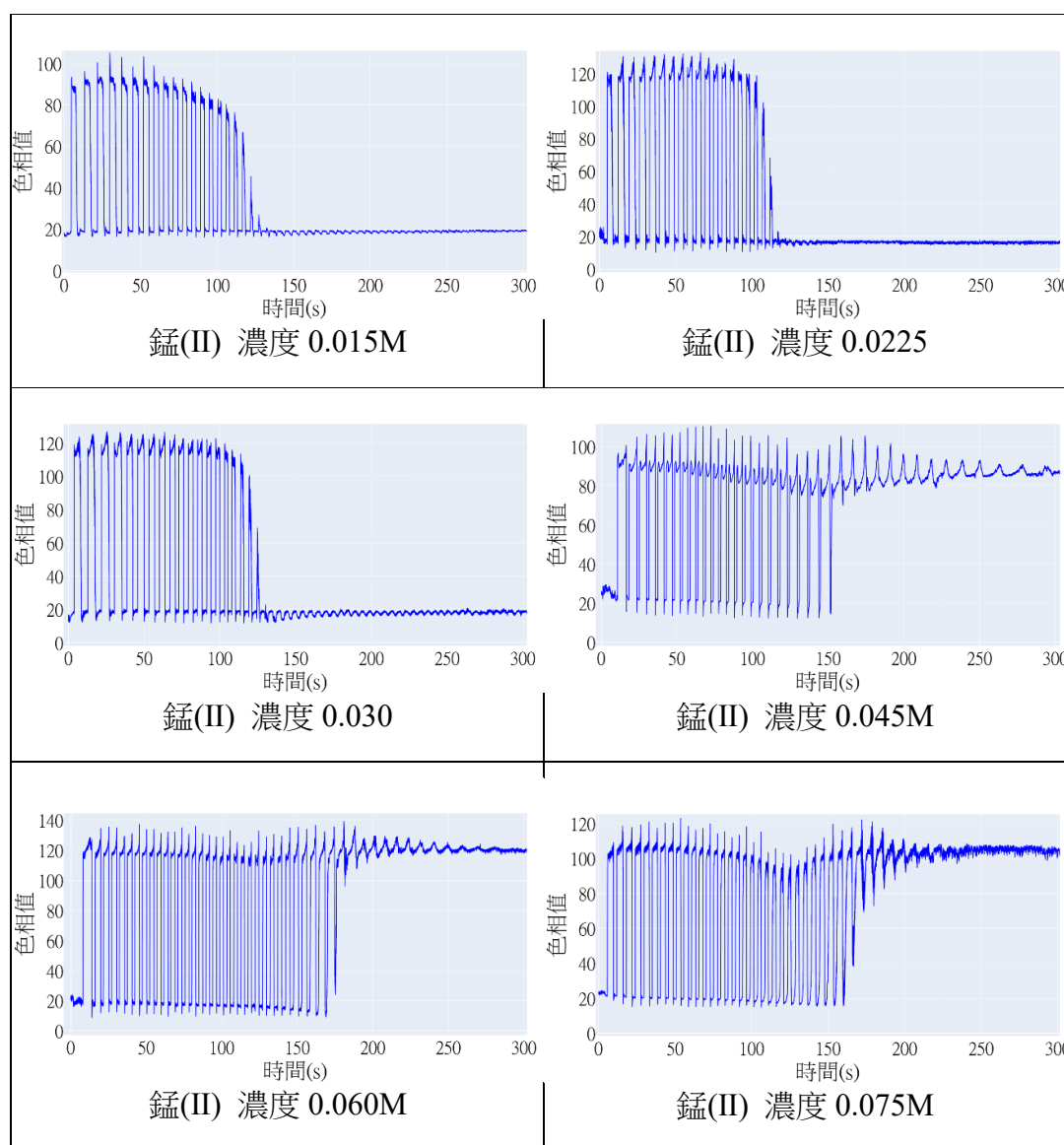
以判讀。



圖表 7 不同溫度下週期對時間關係圖

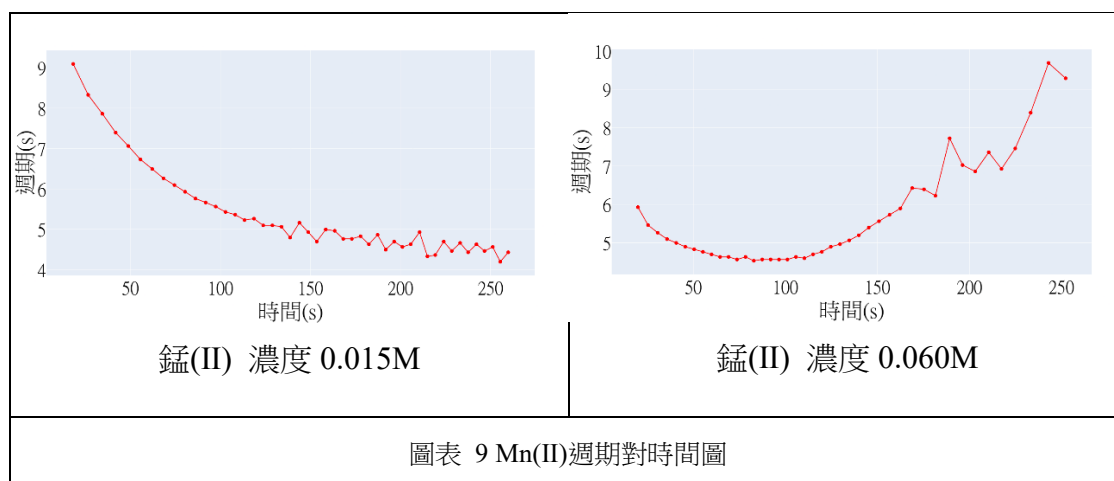
三、硫酸錳(II) 組

5mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，5mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]，5mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液

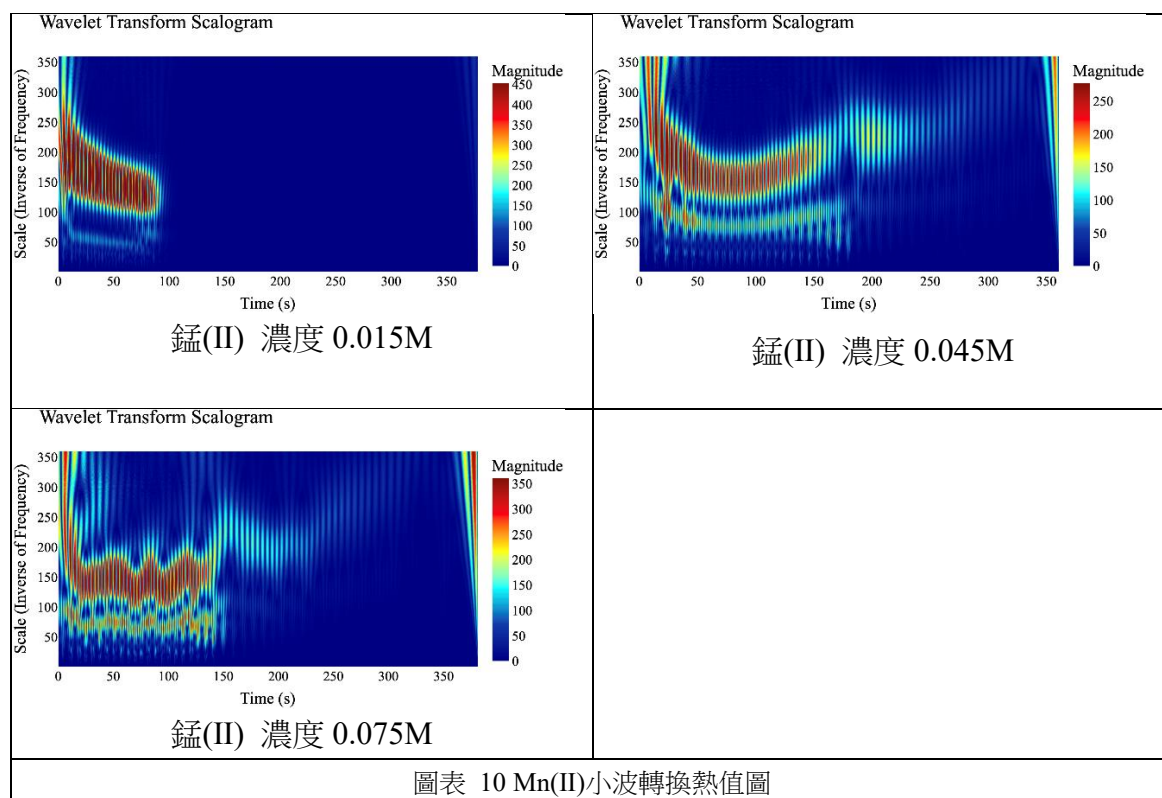


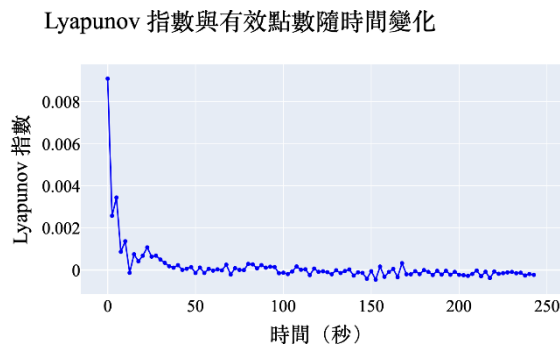
圖表 8 硫酸錳(II)組之色相對時間關係圖

- (一) 錳(II) 濃度在 0.0225M 時，反應不明顯，溶液呈現無色。
- (二) 自製程式所得出之色相對時間圖，色相數值較高的部分為藍色狀態，而較低部分為黃色狀態。錳(II) 濃度較低 (0.0225M 與 0.015M) 的實驗中，反應末期時溶液會停留在淡黃色；而更高濃度下 (0.030M 以上) 的實驗，則發現結束時停留結果越接近藍色。

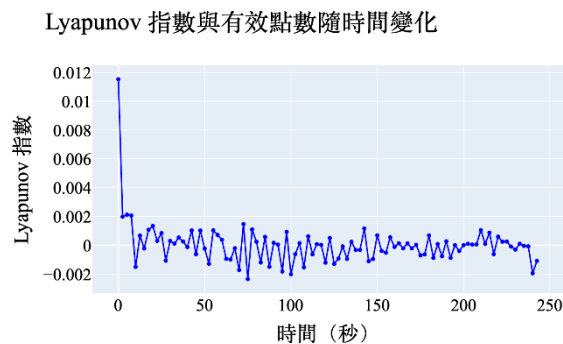


- (三) 在低錳(II)濃度時 (如 0.015M) ，我們發現反應的週期會漸漸降低，但是在更高濃度 (0.0225M 以上) 時，後面的週期又會漸漸變長，如[圖表 9]。





圖表 11 澱粉組 2%李亞普諾夫指數圖



圖表 12 Mn(II)0.075M 李亞普諾夫指數圖

(四) 觀察錳(II) 在 0.075M 時小波轉換後呈現較不穩定的狀態，因此以李亞普諾夫指數分析其混沌狀況，發現相對不穩定，卻也保持在 0 附近上下震盪。

四、金屬配位

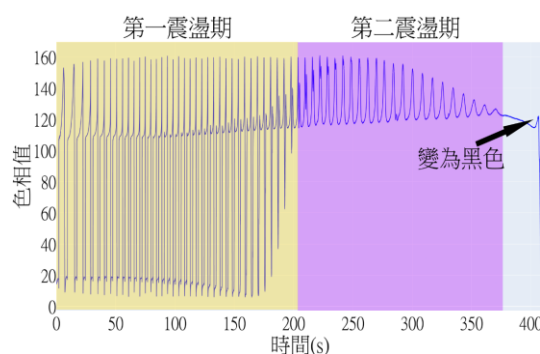
(一) 空白對照組

3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]，3mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液

1. 平均第一震盪期為 217.1 秒；而第二震盪期約在 370 秒時結束。

2. 第二震盪期中透過肉眼僅能觀察到藍色的輕微深淺變化。第二震盪期結束到變為黑色前的期間，液面出現藍紫色的懸浮物，並逐漸向溶液底部延伸。

3. 變黑前 5-10 秒時，溶液逐漸轉為深藍色。



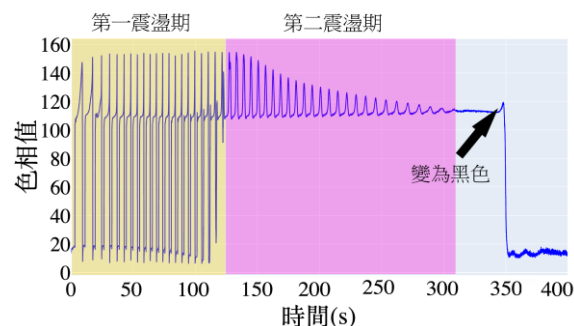
圖表 13 對照組的色相對時序圖

(二) 無預混對照組

3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，1.5mL 64g 丙二酸，1.5mL 6.8g 硫酸錳(II)，

3mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉溶液

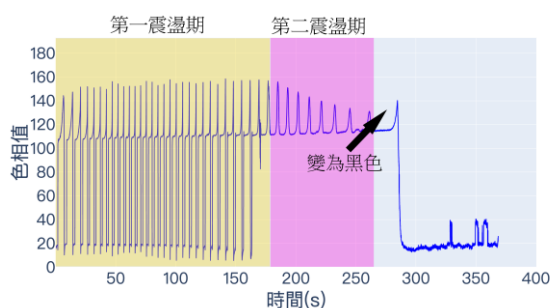
1. 平均第一震盪期為 110.3 秒，相比空白對照組減少 105.8 秒；第二震盪期約在 310 秒結束，相比空白對照組沒有明顯減少。



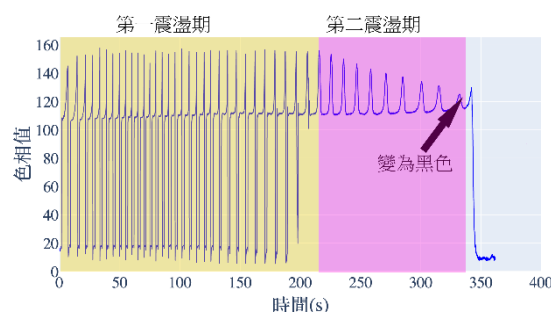
圖表 14 無預混組的色相對時序圖

(三) L-酒石酸組

1. 無預先混合低濃度組



圖表 15 1%澱粉對照組的色相對時序圖



圖表 16 L-酒石酸無預先混合組的色相對時序圖

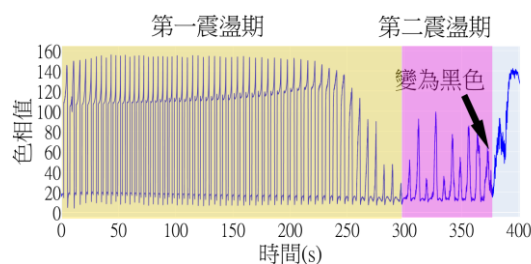
3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]，3mL 30% 雙氧水，0.5mL 2%澱粉水溶液，0.5mL 1M 酒石酸溶液

- (1) 在低濃度下，無預先配位的酒石酸平均第一震盪期為 199.6 秒，相較於 1% 澱粉對照組的平均第一震盪期 169.6 秒，增加約 30 秒；而第二震盪期則較 1%澱粉對照組延長約 60 秒。

2. 低濃度組

3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)]+25.015g 酒石酸]，3mL 30% 雙氧水，1mL 1%澱粉水溶液

- (1) 相較無預混低濃度組，第二震盪期由藍轉黃，仍具明顯色變；平均第一震盪期延長至 270.8 秒，較無預混組快 71.2 秒。



圖表 17 L-酒石酸低濃度組的色相對時序圖

3. 高濃度組

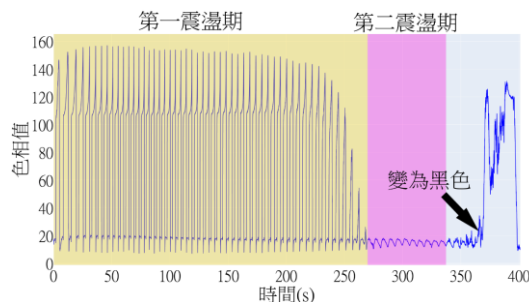
3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)+90g 酒石酸]，3mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液

(1) 在高濃度且預先混合之下，平均第一震盪期為 267.7 秒，與低濃度預混組無明顯差異；惟第二震盪期呈現黃色且無肉眼可見顏色變化。

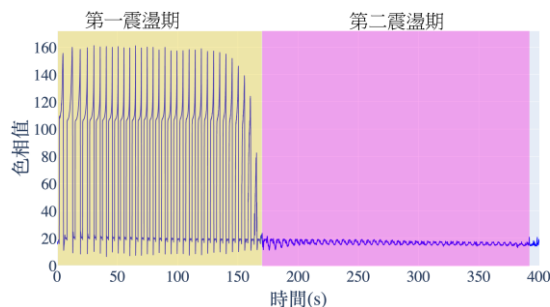
(四) 檸檬酸一水合物組

3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)+128.4g 檸檬酸一水合物]，3mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液

1. 平均第一震盪期為 170.3 秒，相比空白對照組減少 46.8 秒；第二震盪期約在 400 秒結束，相比空白對照組有明顯延長。

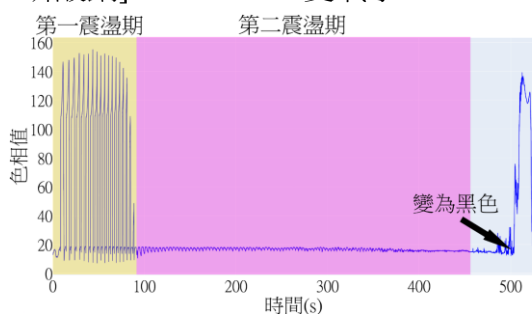


圖表 18 酒石酸組的色相對時間關係圖

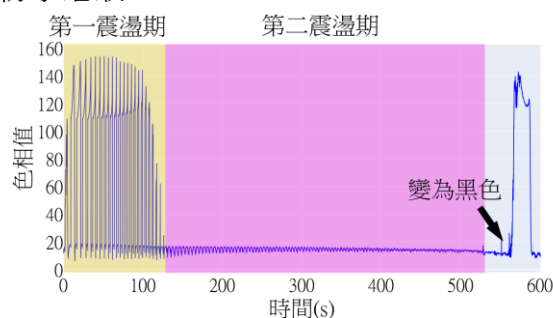


(五) 六偏磷酸鈉組

3mL [43g 碘酸鉀+4.3mL 濃硫酸]，3mL [32g 丙二酸+3.4g 硫酸錳(II)+6.118g 六偏磷酸鈉]，3mL 30% 雙氧水，1mL 2%澱粉水溶液



圖表 20 六偏磷酸鈉組無預混的
色相對時間關係圖



圖表 20 六偏磷酸鈉組有預混的
色相對時間關係

1. 無預混

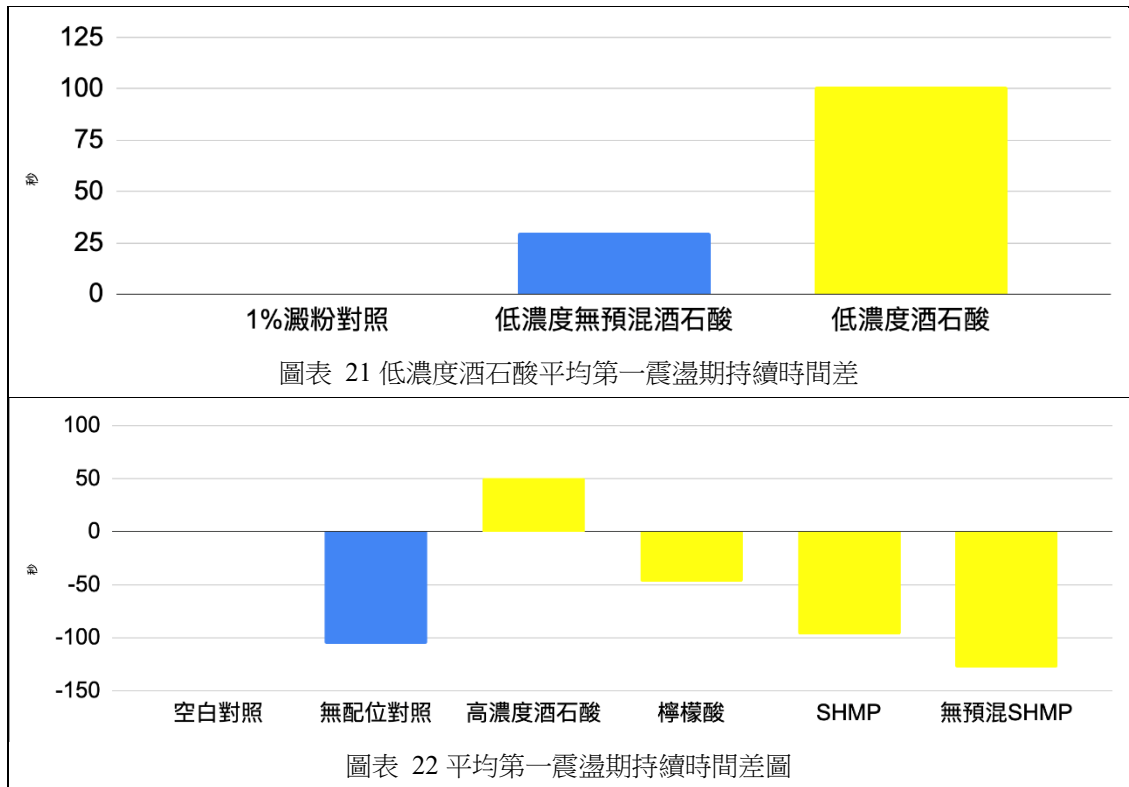
(1) 平均第一震盪期為 120.5 秒，相較空白對照組大幅減少；而第二震盪期在約 530 秒時停止。如圖表 20。

(2) 由於 0.6M 濃度太高，導致無法反應，因此後以 0.01M 實驗

2. 有預混

- (1) 平均第一震盪期為 85.4 秒，比無預混少了 35.1 秒； 第二震盪期在約 460 秒結束。如圖表 20。

(六) 平均第一震盪期持續時間差



五、非線性指紋

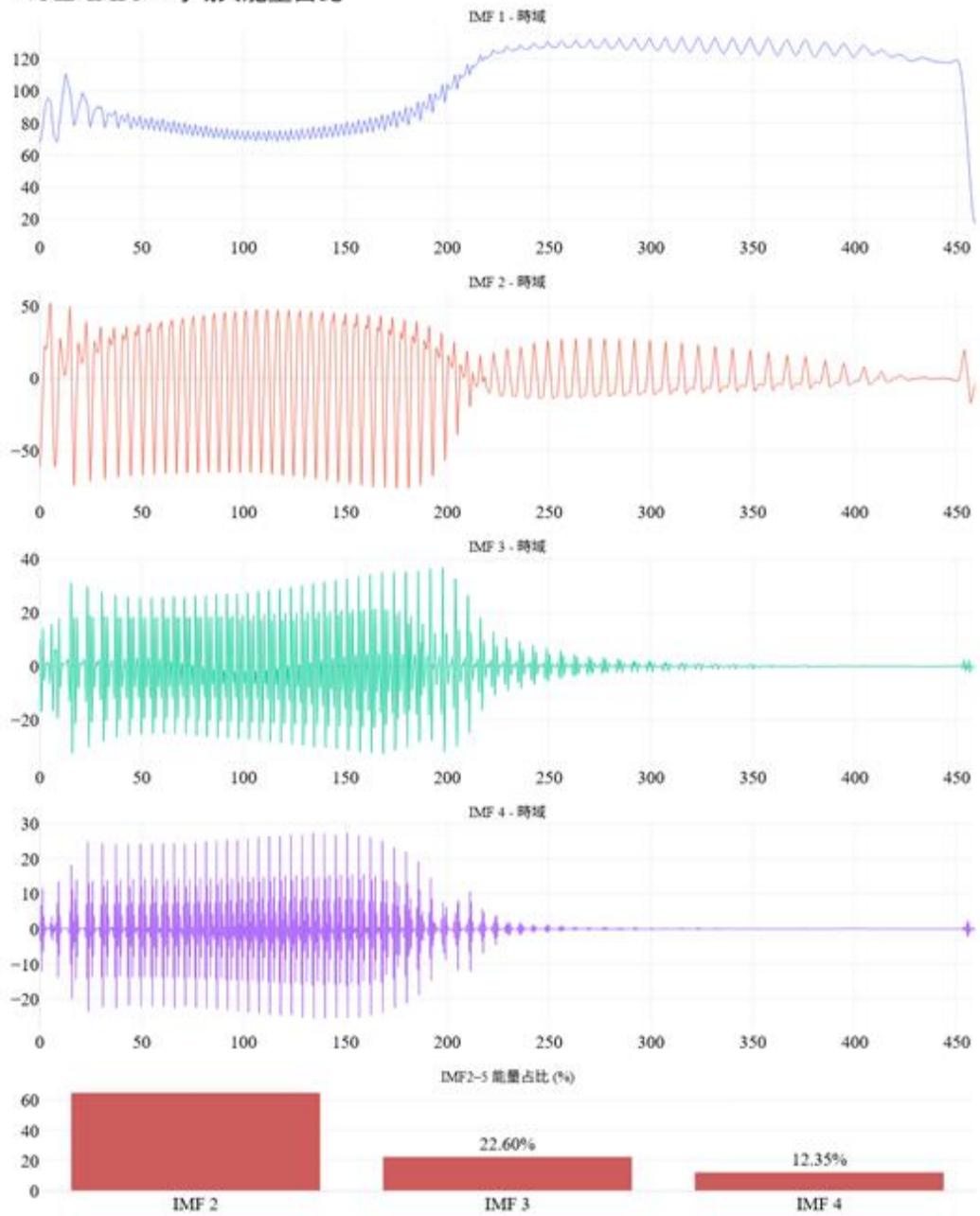
- (一) 在實驗分析過程中我們發現 CWT 圖不僅可以顯示主頻率與諧波成分的變化，由於各種濃度與添加物呈現的變化有特異性，或許可將 CWT 應用於粗略的估算濃度或辨別添加物；然而 CWT 不易以肉眼判讀，因此我們嘗試將各頻段量化以利判讀，而嘗試過程中，我們決定以 VMD 來量化個頻段並結合後續 HHT 分析。

(二) VMD

1. 由上而下分別為 IMF1~4，自低頻往高頻，最下方則為 IMF 均方根占比。
2. IMF 1 為整體平均色相趨勢，而空白對照組第二震盪期為藍色，較高色相值，因此波型上升；IMF 2 為主頻率成分，與原始資料最相近，但去除了低頻背景與高頻細節、噪聲等

3. IMF 3、4 為高頻段，包含波型細節但也可能包含大量噪聲。

VMD IMFs：時域與能量占比

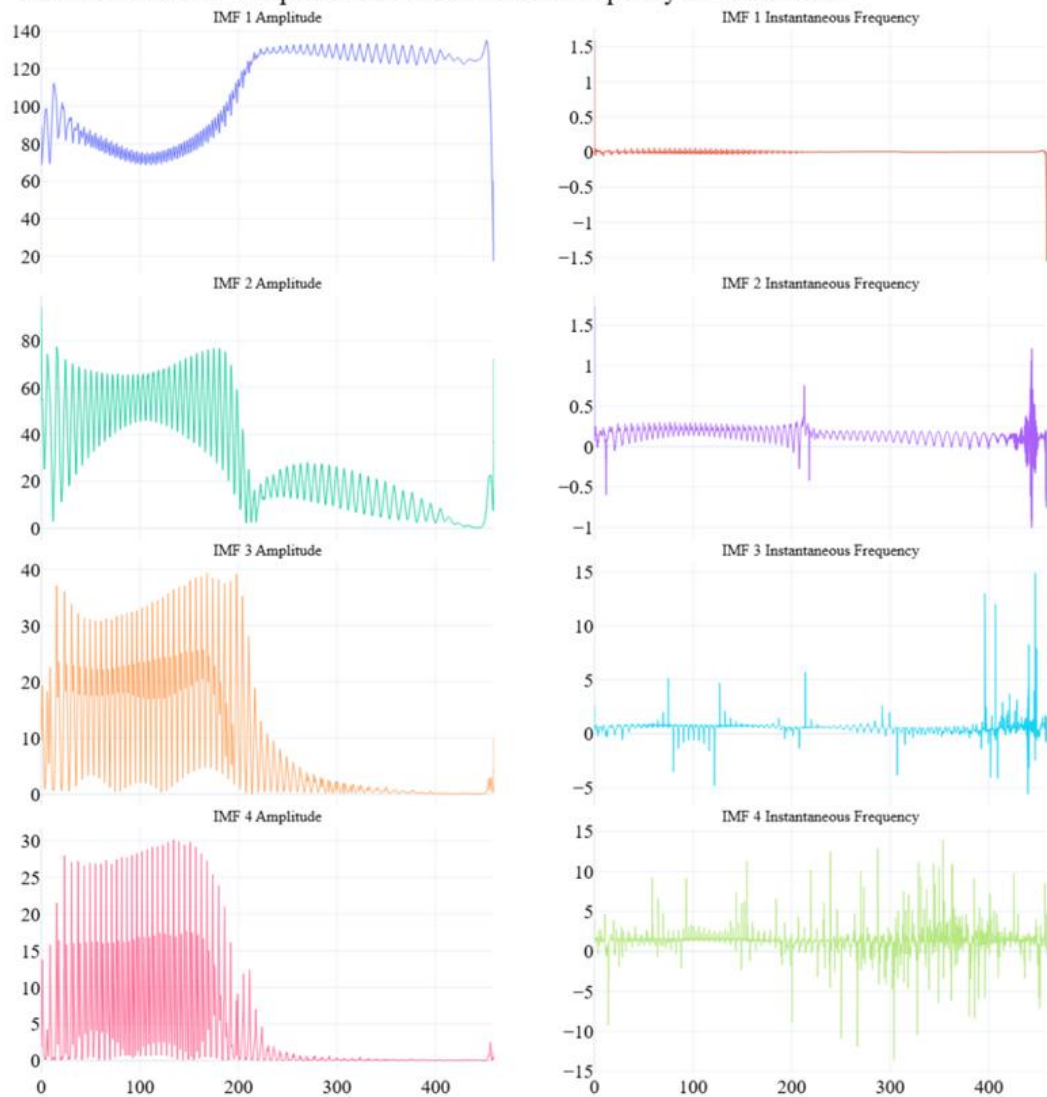


圖表 23 空白對照組 IMFs 圖

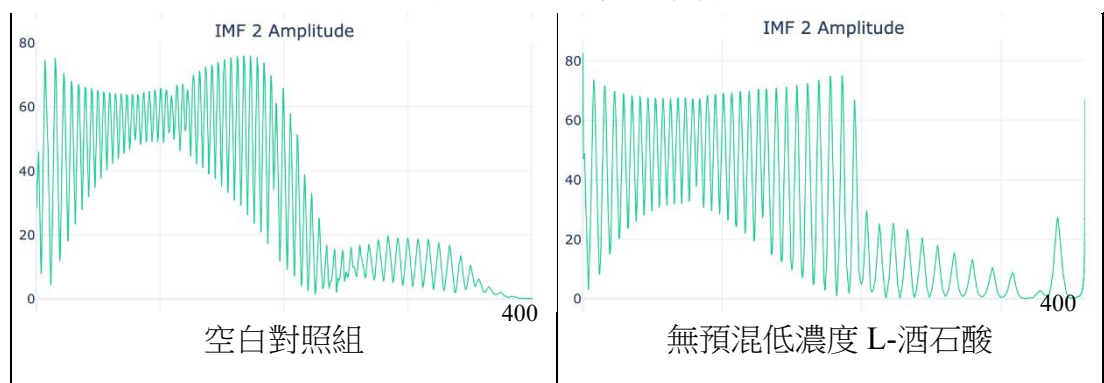
(三) HHT

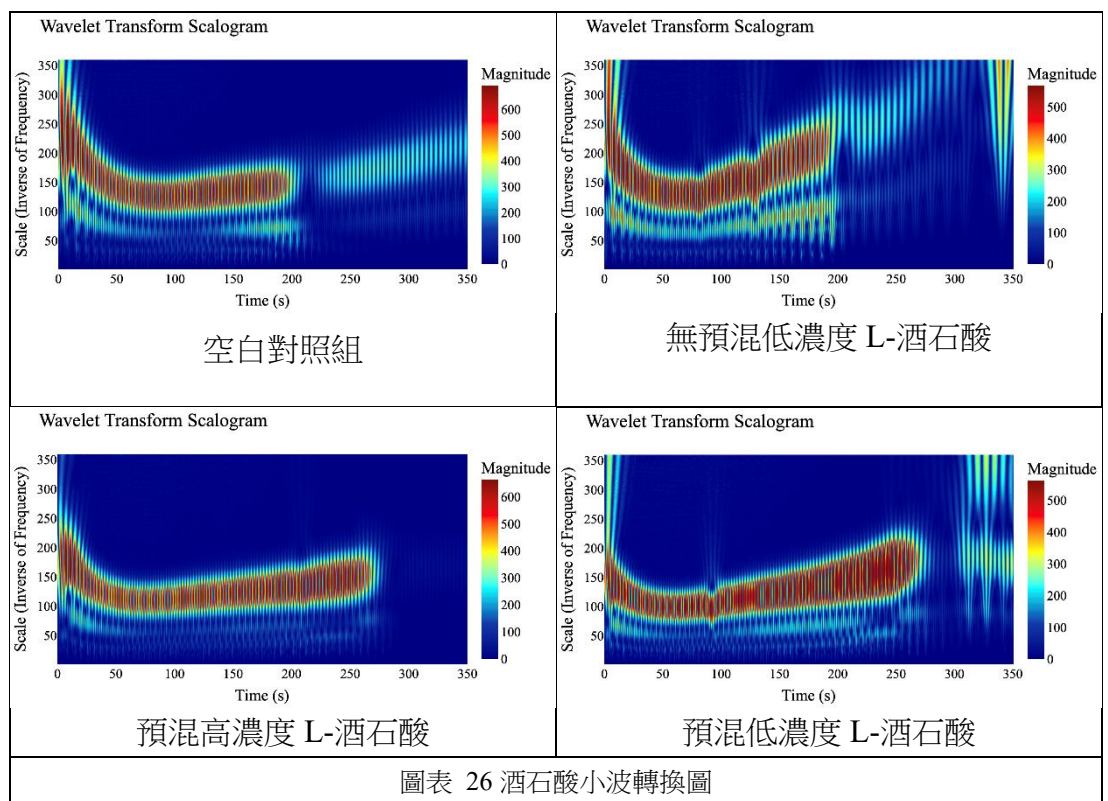
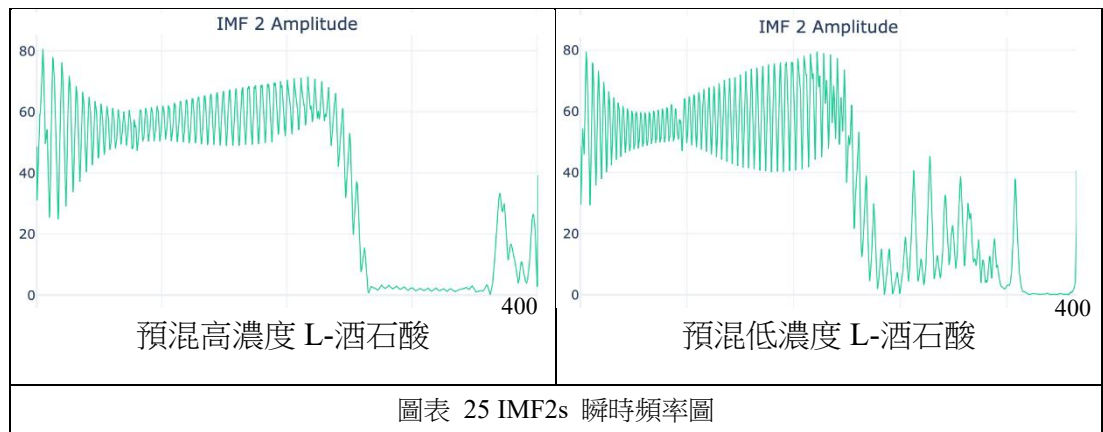
1. 下圖中左半部分為瞬時振幅，右半部分為瞬時頻率，可以從各圖中提取特徵 8；而此八張圖中，最容易分辨者為 IMF 2 的瞬時振幅；而高頻因變異性較大，可能含有噪聲，較難產生指紋效果。

Hilbert Transform - Amplitude and Instantaneous Frequency of VMD IMFs

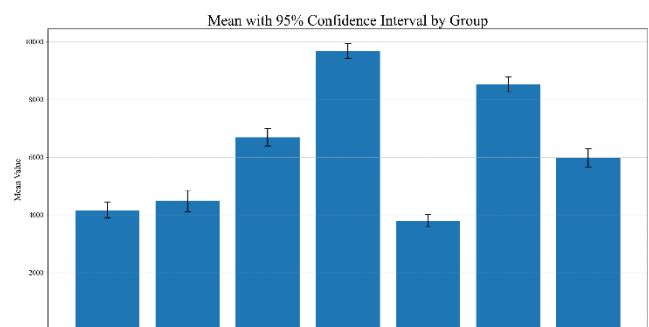
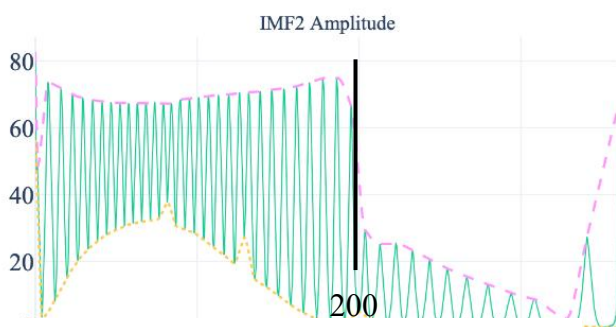


圖表 24 空白對照組 IMFs 希爾伯特轉換圖





2. [圖表 25]顯示主頻強度隨時間變化，震幅先降後升，在第二震盪期前達峰值；四圖相較原始色相時序圖與 CWT 圖，辨識度更高，即使不依賴持續時間與周期等數值，亦能區分預混與濃度，展現 VMD-HHT 揭示隱藏差異的能力。

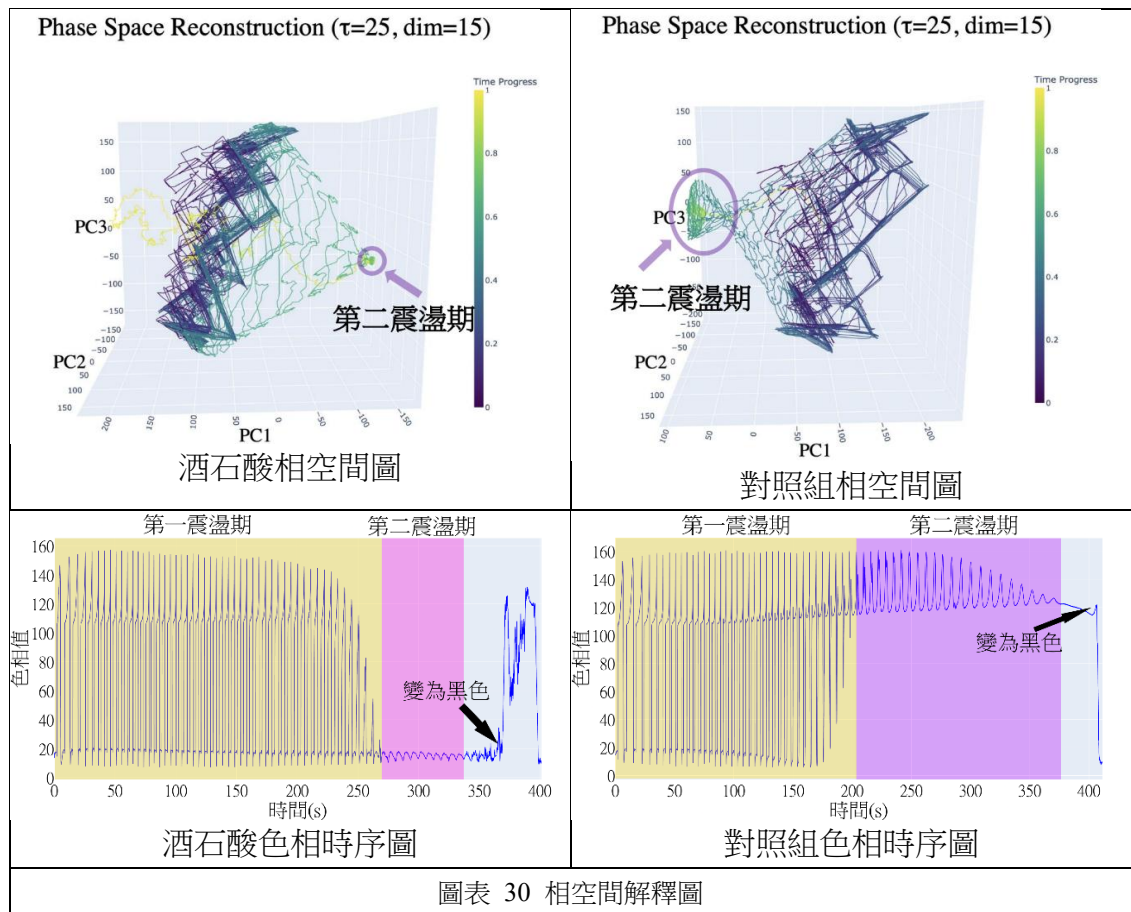


	酒石酸	低濃度 酒石酸	空白對照	低濃度無預 混酒石酸	檸檬酸	1% 澱粉 對照	無預混空 白
酒石酸	0						
低濃度酒石 酸	1.05	0					
空白對照	5.618	4.724	0				
低濃度無預 混酒石酸	14.683	13.257	6.563	0			
檸檬酸	1.463	2.52	6.543	16.087	0		
1% 澱粉對 照	8.999	8.115	3.597	2.407	9.856	0	
無預混空白	6.548	4.927	1.53	9.607	8.86	5.132	0
圖表 29 各組間 Cohen's d							

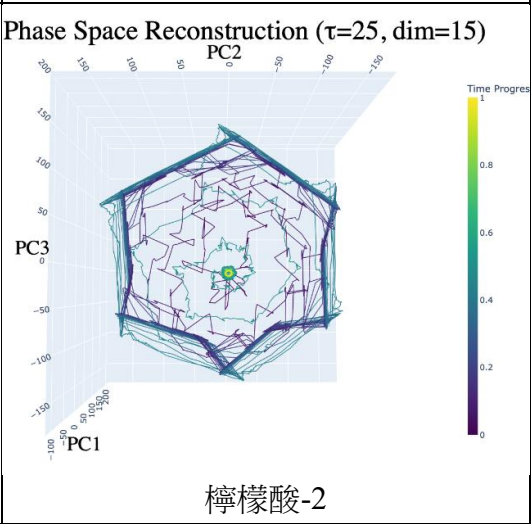
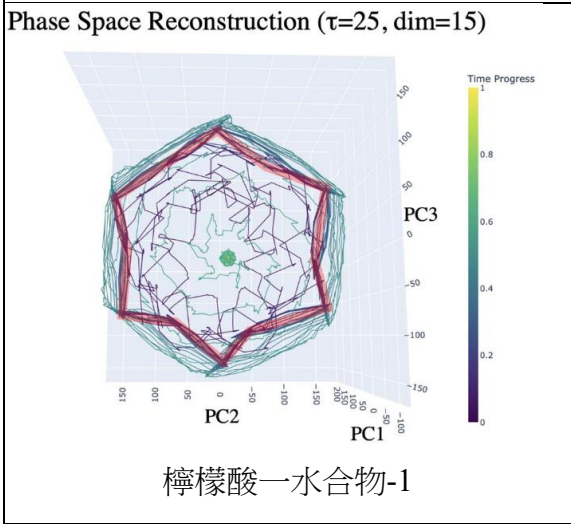
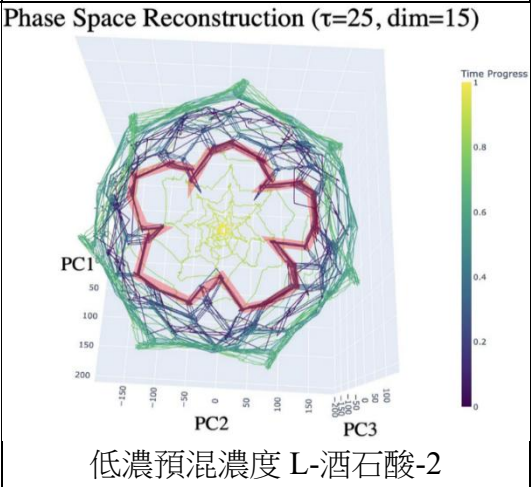
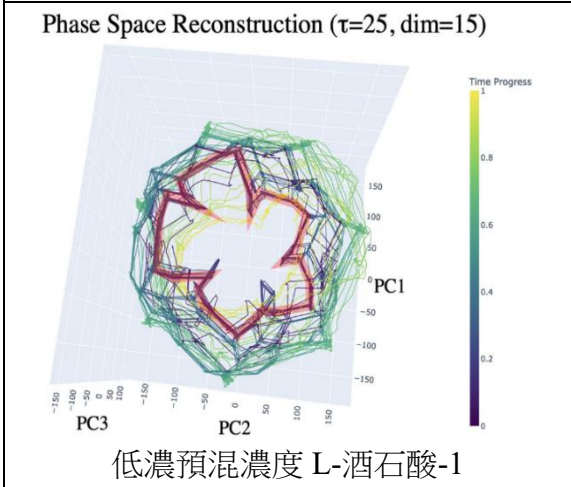
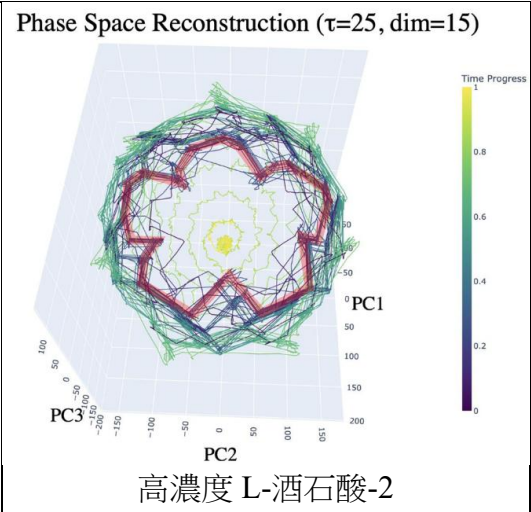
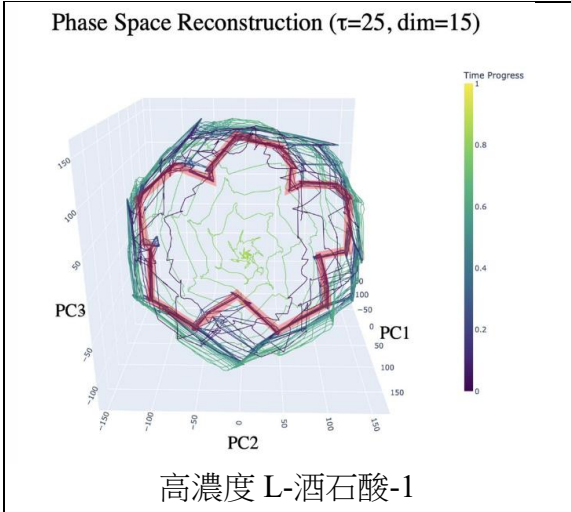
(四) 為量化 IMF 2 瞬時震幅的波型差異，我們對其做上下包絡，並取前 200 秒的包絡面積量值，其變異係數 4.2%~7.35%，結果穩定；並以 Cohen's d 作為差異指標，結果顯示其 d 皆大於 1，呈現極大差異，具辨識力。

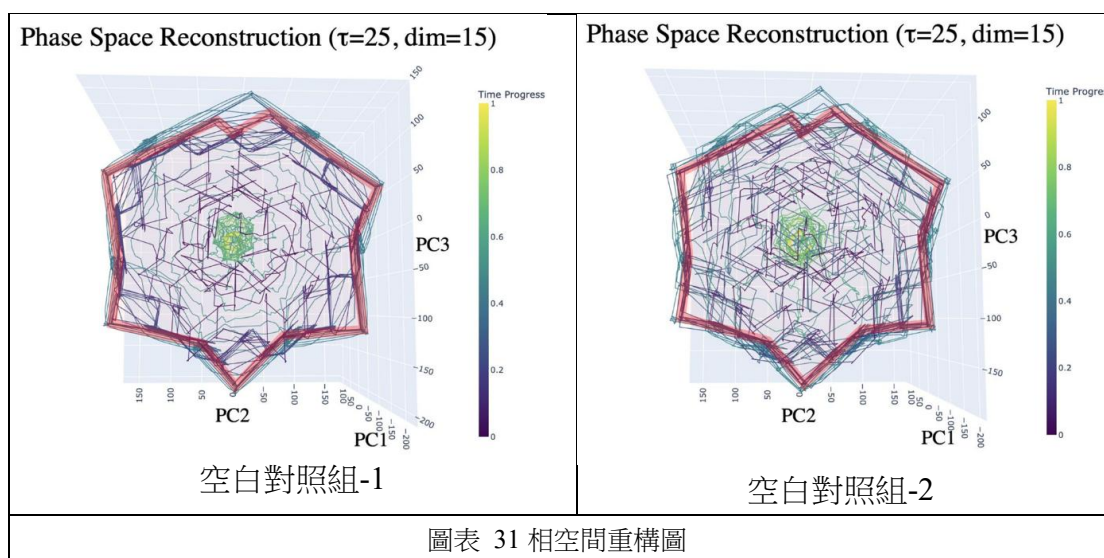
(五) 除 VMD 外，我們嘗試採用 CEEMDAN（完全集成經驗模態分解，Complete Ensemble Empirical Mode Decomposition with Adaptive Noise）與 EWT（經驗小波轉換，Empirical Wavelet Transform）等頻段分割方法。然而，由於需進行跨樣本比較，必須固定 IMF 數量，限制了這類完全自適應方法，因此我們選擇 VMD。同時，我們另尋時頻分析以外的方法以建立指紋，發現相空間重構可從反應系統的動態中生成具區辨力的結構，有潛力作為建立化學指紋的替代方法。

(六) 相空間圖

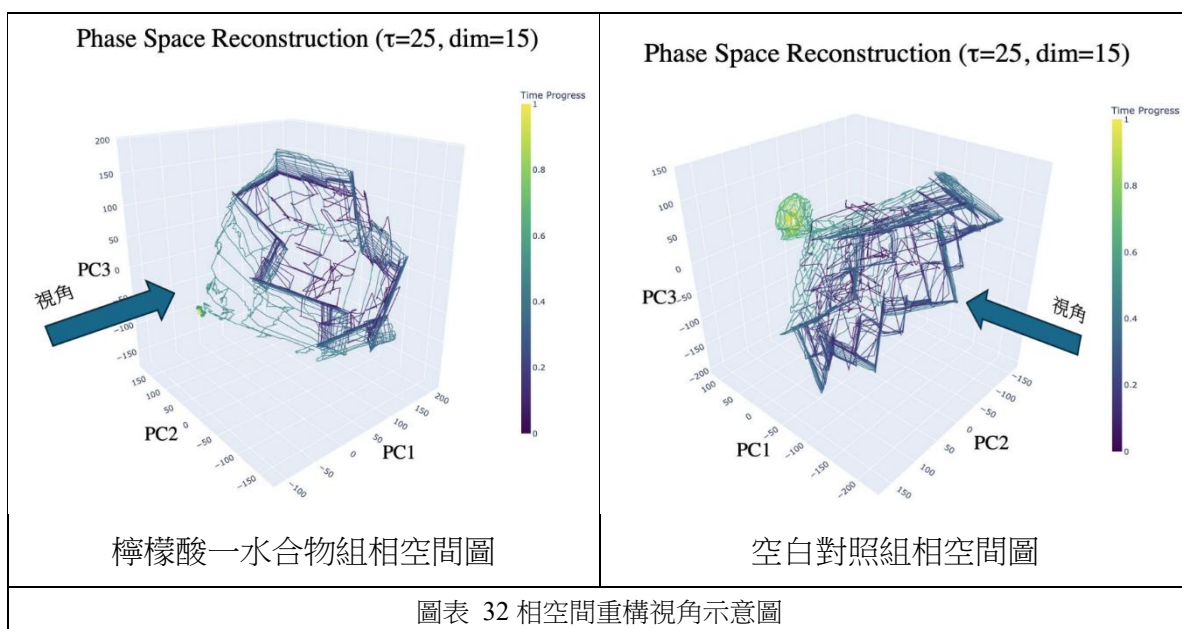


1. 在相空間中，穩定週期震盪對應封閉的圓形或橢圓形極限環，代表系統動態穩定循環於固定軌道。若有頻率飄移、震幅變動或噪聲干擾，極限環會模糊、變形或加厚，呈現不定軌跡，如不等距螺旋或扭曲封閉曲線。準週期震盪則可能填滿環狀或環面區域，無法收斂為單一極限環。
2. [圖表 30]的相空間圖中，紫藍色表示前期，綠色為中期，黃色為後期。
3. [圖表 30]中可看到在第一震盪期時，有一稍不穩定的極限環存在，而隨著第一震盪期進入第二震盪期，震幅變小，極限環也隨之變小，逐漸坍塌，直到最後變為黑色，產生不穩定的色相變化時，相空間中形成不規則圖形。





上表圖片紅線部分為作者後期加上，標註出環上結構。



- (七) 在環上可見不同圖樣結構。預混酒石酸組不論濃度高低，皆出現五瓣的梅花狀結構；而檸檬酸一水合物與空白對照組則為六角星結構。結構差異明顯且可辨識。
- (八) 酒石酸的濃度差異在相空間中呈現較不明顯；不同添加物的圖樣結構差異較大。
- (九) 圖表 32 為觀測視角差異，檸檬酸一水合物組與對照組在環上皆顯示出六角星狀，但由於立體結構中收斂點位置不同，因此可辨識二者。

伍、討論

一、澱粉對震盪動態的影響

- (一) 在不同澱粉濃度實驗中，由週期時間圖觀察到反應前期具有週期加快，反應速率

增加的趨勢；推測受自身放熱反應以及反應中做為催化物的錳(II) 離子濃度影響。

(二) 對色相值時序圖以小波轉換處理，得到的小波轉換尺度圖中，能量越強、震幅越大者呈現紅色；反之則為藍色。基於此，可以注意到：

1. 時序圖中經過一段震幅較大 (WT 圖中紅色區域) 的劇烈變化期後，震幅會驟降 (WT 圖轉為綠或藍色)，推測反應末期時反應中止或進入另一震盪模式。
2. 隨著澱粉濃度增加，WT 圖紅色區域持續時間將延長，推測其他氧化物競爭碘離子的過程可以延緩反應物消耗，使之維持原震盪模式。

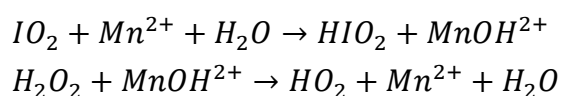
(三) 澱粉濃度對反應週期的影響並非線性，由低濃度上升的過程中週期加快；推測可能為澱粉使可用的三碘離子暫時減少，再透過碘離子競爭關係影響反應週期。

二、放熱與溫度對反應速率的影響

(一) 為驗證 BR 反應自身放熱對週期的影響，在測得平均溶液上升溫度 2.5°C 後，以此為間隔改變溫度，結果顯示放熱反應約可使週期縮短 1.8 秒；此外，發現過高溫度可能對週期影響較小，具有最低週期的限制以及過高溫度導致反應變色不顯著。推測可能原因為放熱對反應中不同步驟的加速程度不均導致原平衡被打破，三碘離子的消耗過快導致藍色不明顯。

三、錳(II)濃度與催化效率變化

(一) 錳(II)、錳(III)離子在此反應中扮演催化過氧化氫的角色，但同時也極大程度的



影響著反映系統 (Vukojevic et al., 1993)，主要反應式如下：

在不同亞錳濃度的實驗中，可以觀察到：

1. 隨著錳(II) 濃度提高，反應末期色相值變化震幅劇降後所呈現的顏色由黃色轉為藍色；推測可能為錳(II) 催化氧化速度過快，以致三碘離子持續產生，不易還原為碘離子，因而使溶液呈藍色。
2. 在低錳(II) 濃度時，週期下降後不再回升，在錳(II) 濃度增加後才出現週期短

暫加快後減緩的趨勢，推測低錳(II) 濃度時因 Mn^{2+} 與 Mn^{3+} 之間轉的速率較慢以致催化效果較差，直至反應末期才達平衡；而高錳(II) 濃度時反應初期的催化能力已達上限，後期則受濃度下降影響反應週期上升。

四、諧波相關

- (一) 目前的震盪型態分類主要是依據電位波型 FFT 中 A2/A1 基頻與第二諧波的比值來判斷，然而因色相圖與電位圖不同，整體趨近方波變化，因此會引入高次諧波，不能單以此判斷。
- (二) 將時序圖以 Morlet 函數做 CWT 可觀察各個時間的頻譜，觀察到諧波融合的現象，受澱粉濃度、溫度以及錳(II) 濃度影響；然 CWT 同樣受到色相波型的方波干擾，諧波融現象應是方波對稱性與高次諧波引入導致第二諧波消失、第三諧波明顯的現象，發生諧波融合時波型會變得較為平穩、對稱。

五、配位效應

- (一) 在改變錳(II)濃度實驗時，由於將丙二酸與錳(II)分開加入反應系中導致結果有些偏差，推測為丙二酸本身與錳(II)的配位所致。
- (二) 丙二酸、酒石酸在強酸中會質子化，配位能力大幅降低，而實驗發現有無預先配位可以顯著改變反應，推測前期對於錳(II)濃度的影響可以改變整體反應型態。
- (三) 根據文獻 (Csepei & Bolla, 2009)，在 BR 反應中加入酒石酸會抑制震盪
- (四) 檸檬酸一水合物組與酒石酸皆可與錳(II)配位並影響反應，但前者減少第一震盪期，而後者反之；推測為酒石酸的若還原力與檸檬酸一水合物組較強的螯合力與抗酸性，因此更能螯和錳(II)，抑制反應。
- (五) 由於常見的強螯合劑 EDTA 在酸中質子化後會沉澱，因此本研究以六偏磷酸鈉代替，並發現其強螯合力與較不易質子化的特性可以在低濃度下大幅抑制反應。

六、綜合 VMD-HHT 對訊號進行細緻分解與時頻分析，再透過相空間重構呈現其非線性動態行為，推測此方法具有潛力用以推斷頻域或系統演化中難以直接觀察的微小差異與潛在變化。

陸、結論

- 一、本研究以色相紀錄震盪反應並進行動態與時頻分析，因色相分析法與文獻常見的方法不同，無法直接比對既有資料與判讀方式；此外，色相記錄受限於顏色變化，若顏色過淡或震盪不顯色則無法紀錄。
- 二、探討澱粉於反應系統中的角色，發現其參與反應並展現非線性動力特性。
- 三、觀察到反應週期有先升後降之趨勢，並透過溫度與錳(II)濃度實驗驗證。
- 四、由於丙二酸與錳(II)是否預混造成的差異，以他類螯合劑測試，觀測到金屬配位對反應系統的抑制效果。
- 五、在以時頻分析觀察變化時，注意到時頻圖形或許可以作為辨識方法；因此我們以更多分析方法並結合相空間重構，綜合多種波行圖樣可多面向的產生”非線性化學指紋”以利辨別添加物與濃度。

柒、未來展望

- 一、根據 (Nawabi, Uddin, & Hu, 2022) (Sansuk, Juntarakod, Tongphoothorn, Sirimungkala, & Somboon, 2019) (Zhou, Uddin, & Hu, 2020)，震盪系統 (如 BZ、BR、BL 反應) 已被應用於測量氧化力、酒精濃度、辨識離子 (如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Eu^{3+} 等金屬離子與 Cl^- 、 S^{2-} 、 CN^- 等陰離子) 與測定分析物 (如酚類、結構異構物、胺基酸、有機酸類、藥物、環境污染物等各種有機物) 等方面；透過電位法或分光光度法紀錄震盪並量取特徵 (如週期、震盪次數、持續時間等) 來辨別。
- 二、透過震盪反應對初始條件的敏感性及非線性化學放大效應，可將微小差異放大並視覺化，便於樣本鑑定；同時，亦可透過添加特定試劑，使震盪行為更符合樣本的辨識需求。然而，由於系統缺乏化學選擇性，樣本中的背景底物可能導致嚴重的訊號干擾；此外，考量系統對環境條件的高敏感性，需嚴格控制外部環境變異，以降低噪聲影響，確保結果穩定與可重現性。
- 三、2009 年，湖南尚泰測控科技有限公司與中南大學國家化學實驗教學示範中心、中草藥現代化研究中心共同研發出非線性化學指紋圖譜智慧檢測儀，並獲得專利。該儀器以震盪反應電位的時間電位曲線 (E-t 圖) 作為非線性指紋圖譜，從中提取多維特徵參數進行分析。目前廣泛應用於食品、中藥檢測及產品產地鑑別。由於其震盪反

應具有良好的重現性，能藉由特徵向量的差異有效區分不同樣本。然而，震盪反應時間較長，通常超過一小時，且設備結構相對複雜，對實驗條件亦有較高要求。

四、綜合上述幾點與本研究，將來可設計設備較為簡便的錄影式非線性化學指紋偵測儀，並使用頻譜分析與相空間重構後更細微的特徵做機器學習辨別更精細的濃度，物質差異。

捌、參考文獻

- Csepei, L.-I., & Bolla, C. (2009, 1). Study on the inhibition of briggs-rauscher oscillating reaction. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Chimia*, 4(2), 249-260.
- Csepei, L.-I., & Bolla, C. (2015, 6). Is starch only a visual indicator for iodine in the Briggs-Rauscher oscillating reaction? *ResearchGate*, 60(2), 187-199.
- Edelson, D. (1993, 5 3). Sensitivity analysis of proposed mechanisms for the Briggs-Rauscher oscillating reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(7), 1204-1208.
doi:10.1021/j100230a022
- Ma, Y., Dong, W., Bao, H., Fang, Y., & Fan, C. (2016, 11 19). Simultaneous determination of urea and melamine in milk powder by nonlinear chemical fingerprint technique. *Food Chemistry*, 221, 898-906. doi:10.1016/j.foodchem.2016.11.076
- Nawabi, M., Uddin, W., & Hu, G. (2022, 5 13). Identification of the three Isomers of Monochlorophenol: Application of Briggs-Rauscher Oscillation. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(4). doi:10.20964/2022.04.54
- Panarasa, G. (2022, 5 24). Iodine clocks: applications and untapped opportunities in materials science. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 135(3), 1349-1364.
doi:10.1007/s11144-022-02202-0
- Qu, T. (2024, 1 1). Application of non-linear fingerprint mathematical model in dairy product quality inspection. *IEEE Access*. doi:10.1109/access.2024.3510715
- Sansuk, S., Juntarakod, P., Tongphoothorn, W., Sirimungkala, A., & Somboon, T. (2019, 12 7). Visual chemo-chronometric assay for quantifying ethanol in alcoholic drinks by the colorimetric Belousov-Zhabotinsky oscillator. *Food Control*, 110.
doi:10.1016/j.foodcont.2019.107042
- Vukojevic, V., Soerensen, P., & Hynne, F. (1993, 4 1). Quenching analysis of the Briggs-Rauscher reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(16), 4091-4100. doi:10.1021/j100118a027
- Yan, S., Yue, Y., Su, L., Hao, M., Wang, X., & Zuo, T. (2020, 9 11). Development of Electrochemical Oscillation Method for Identification of *Prunus persica*, *Prunus davidiana*, and *Prunus armeniaca* Nuts. *Frontiers in Chemistry*, 8. doi:10.3389/fchem.2020.00748
- Zhou, Y., Uddin, W., & Hu, G. (2020, 10 12). Kinetic identification of three metal ions by using a

玖、附錄

一、資料列表

圖表 1 澱粉組之色相對時間關係圖	8
圖表 2 澱粉組的週期圖	9
圖表 3 澱粉濃度對平均週期圖	9
圖表 4 0.2%澱粉濃度之 FFT 頻譜圖	9
圖表 5 2.0%澱粉濃度之 FFT 頻譜圖	9
圖表 6 澱粉的小波轉換圖	10
圖表 7 不同溫度下週期對時間關係圖	11
圖表 8 硫酸錳(II)組之色相對時間關係圖	12
圖表 9 Mn(II)週期對時間圖	12
圖表 10 Mn(II)小波轉換熱值圖	12
圖表 11 澱粉組 2%李亞普諾夫指數圖	13
圖表 12 Mn(II)0.075M 李亞普諾夫指數圖	13
圖表 13 對照組之色相對時序圖	13
圖表 14 無預混組之色相對時序圖	14
圖表 15 1%澱粉對照組之色相對時序圖	14
圖表 16 L-酒石酸無預先混合組之色相對時序圖	14
圖表 17 L-酒石酸低濃度組之色相對時序圖	14
圖表 18 酒石酸組之色相對時間關係圖	15
圖表 20 六偏磷酸鈉組無預混的	15
圖表 20 六偏磷酸鈉組有預混的	15
圖表 21 低濃度酒石酸平均第一震盪期持續時間差	16
圖表 22 平均第一震盪期持續時間差圖	16
圖表 23 空白對照組 IMF _s 圖	17
圖表 24 空白對照組 IMF _s 希爾伯特轉換圖	18
圖表 25 IMF _{2s} 瞬時頻率圖	19
圖表 26 酒石酸小波轉換圖	19
圖表 27 各組間 Cohen's d	20
圖表 28 包絡面積 95%信賴區間	19
圖表 29 IMF ₂ 瞬時震幅上下包絡圖	19
圖表 30 相空間解釋圖	21
圖表 31 相空間重構圖	23
圖表 32 相空間重構視角示意圖	23

以上皆為作者自製

二、反應方程列表，根據 (Edelson, 1993)

1. $\text{HO}\cdot + (\text{RCOOH})\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{RCOOH})\cdot$
2. $(\text{RCOOH})\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{RCOOH})\text{OH} + \text{HO}\cdot$
3. $(\text{RCOOH})\text{H} \rightarrow \text{RC}(\text{OH})_2$
4. $\text{RC}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOOH})\text{H}$
5. $\text{I}_2 + \text{RC}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOOH})\text{I} + \text{I}^- + \text{H}^+$
6. $\text{HOI} + \text{RC}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOOH})\text{I} + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{IO}_2\cdot + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})^{2+}$
8. $\text{HIO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{IO}_2\cdot + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Mn}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$
10. $\text{Mn}(\text{OH})^{2+} + \text{HOI} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{IO}\cdot$
11. $\text{HO}\cdot + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})^{2+}$
12. $\text{Mn}(\text{OH})^{2+} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{I}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{HO}\cdot$
14. $\text{HO}\cdot + \text{I}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{I}\cdot$
15. $\text{IO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{HO}\cdot$
16. $\text{HOO}\cdot + \text{HOI} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}\cdot$
17. $\text{HOO}\cdot + \text{HOI} \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{HO}\cdot$
18. $\text{HO}\cdot + \text{HOI} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}\cdot$
19. $\text{HOO}\cdot + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}\cdot$
20. $\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+$
22. $\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOI} + \text{HOI}$
23. $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{HOI}$
24. $\text{HIO}_2 + \text{HOI} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$
25. $\text{HIO}_2 + \text{HIO}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+$
26. $\text{IO}_3^- + \text{HIO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{IO}_2\cdot + \text{IO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{IO}_2\cdot + \text{IO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HIO}_2 + \text{H}^+$
28. $\text{IO}_2\cdot + \text{HOI} \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{IO}\cdot$
29. $\text{HIO}_2 + \text{IO}\cdot \rightarrow \text{IO}_2\cdot + \text{HOI}$
30. $\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$
31. $\text{HOO}\cdot + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
32. $\text{HOI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
33. $\text{HIO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
34. $\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
35. $\text{HOO}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{IO}_2\cdot$
36. $\text{HOO}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{I}\cdot$

【評語】 050210

一、本研究透過錄影紀錄和自研程式分析，探討澱粉濃度、溫度、硫酸錳(II)濃度及金屬配位 BR (Briggs-Rauscher) 震盪反應的影響。研究發現澱粉的存在對三碘離子的吸附與反應有顯著影響。實驗觀察到反應週期先抑後揚的趨勢，推測與錳(II)的放熱反應有關，並發現震盪模式可能屬於諧波成分震盪或更複雜的震盪型態。使用 FFT 頻譜分析、CWT 時頻分析結合 VMD 與 HHT，成功找尋並量化反應過程中的差異，並透過延遲時間遷入的相空間重建，產生顯著的圖樣，形成“非線性化學指紋”。

二、研究團隊自行研發程式分析，實驗結果具再現性，且紀錄詳盡。

三、本研究顯示澱粉在反應動力學中的非線性特性，還探討金屬配位對反應系統的抑制效果，為化學反應的分析提供新的方法和視角。

作品海報



BRING HARMONY TO

以色列相分析BRIGGS RAUSCHER 反應

研究物品

碘酸鉀

雙氧水 (30%)

可溶性澱粉

硫酸錳(II)

丙二酸

六偏磷酸鈉

L-酒石酸

濃硫酸 (18M)

檸檬酸一水合物



手機



試管立架



無光全光譜燈泡



溫度計



手機架



電磁攪拌器



自製程式網址

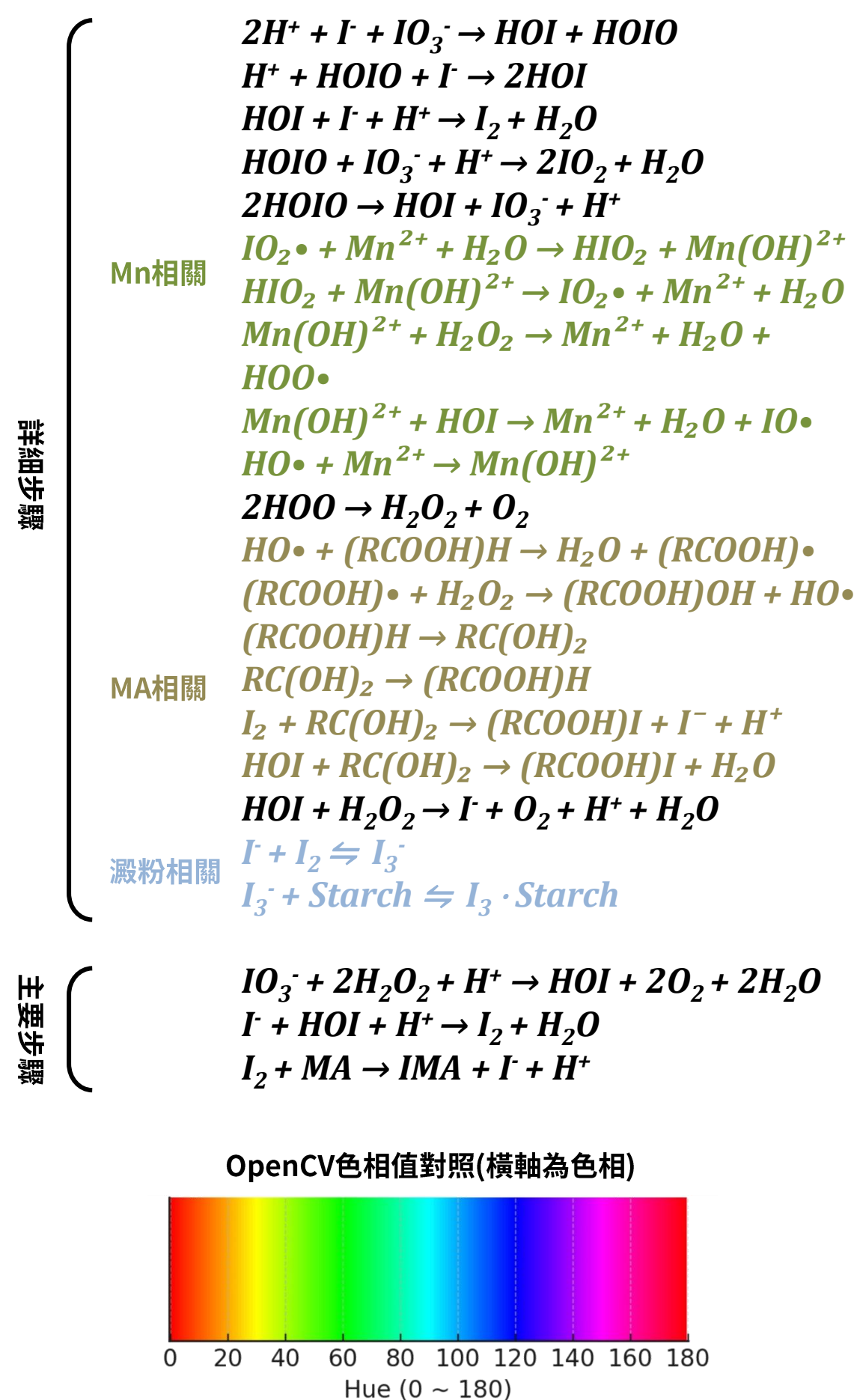


Blackmagic camera

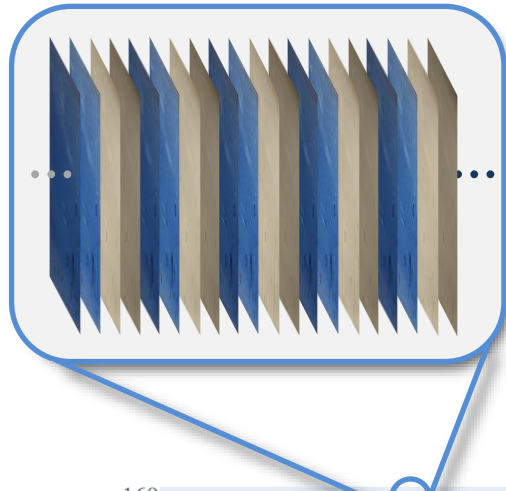
藥品配置

	溶液A	溶液B	H ₂ O ₂	澱粉
對照組 溫度組	KIO ₃ 43g 濃硫酸 4.3ml	丙二酸 32g MnSO ₄ 3.4g	30%	2%
酒石酸	同上	對照組 + 酒石酸 90g	30%	2%
檸檬酸	同上	對照組 + 檸檬酸 128.4g	30%	2%
澱粉組	同上	同對照組	30%	0.2~2%
硫酸錳	同上	丙二酸 32g MnSO ₄ 1/3~10/3倍 *註:相較於對照組	30%	2%
SHMP	同上	對照組 + SHMP 6.118g	30%	2%

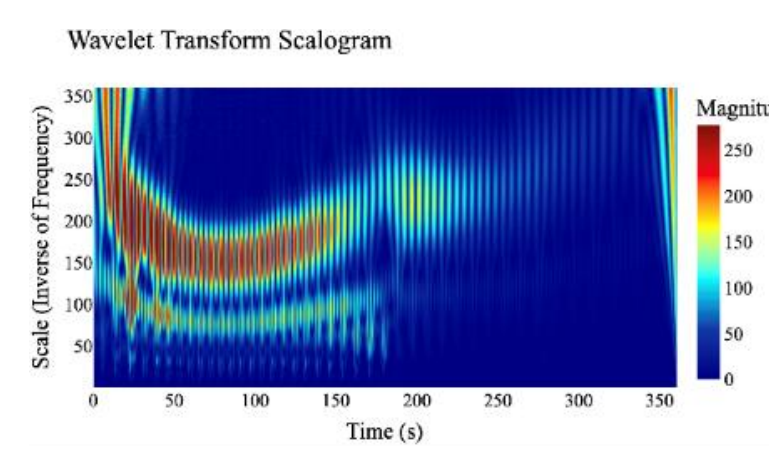
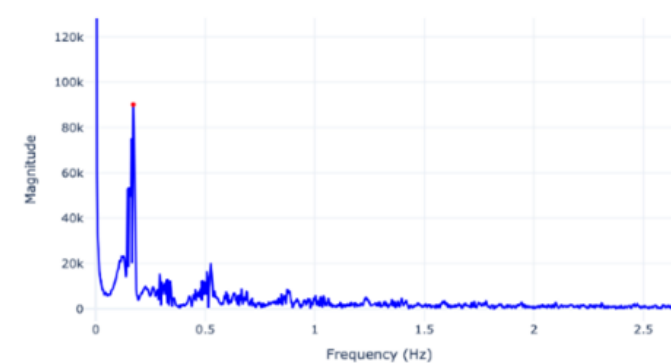
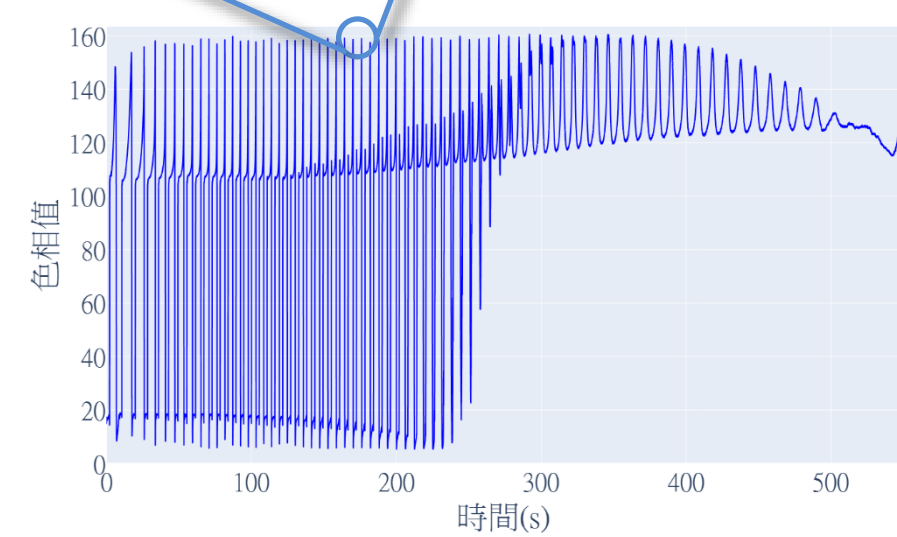
實驗說明



影片幀序列



計算每一幀的平均色相，由此製作出色相對時間圖



FFT使用正弦波將時間域的信號轉換為頻率域，但因其全局性，若頻率飄移，圖形會變得雜亂。

CWT與FFT不同，使用特別的小波函數，可以選擇不同的母小波，本研究則使用morlet函數。CWT是連續的，能同時提供時間與頻率資訊，因此能提供高解析度的時頻圖，適合處理突變或局部特徵明顯的信號。主要目的是找出信號中不同頻率成分在不同時間的分布。

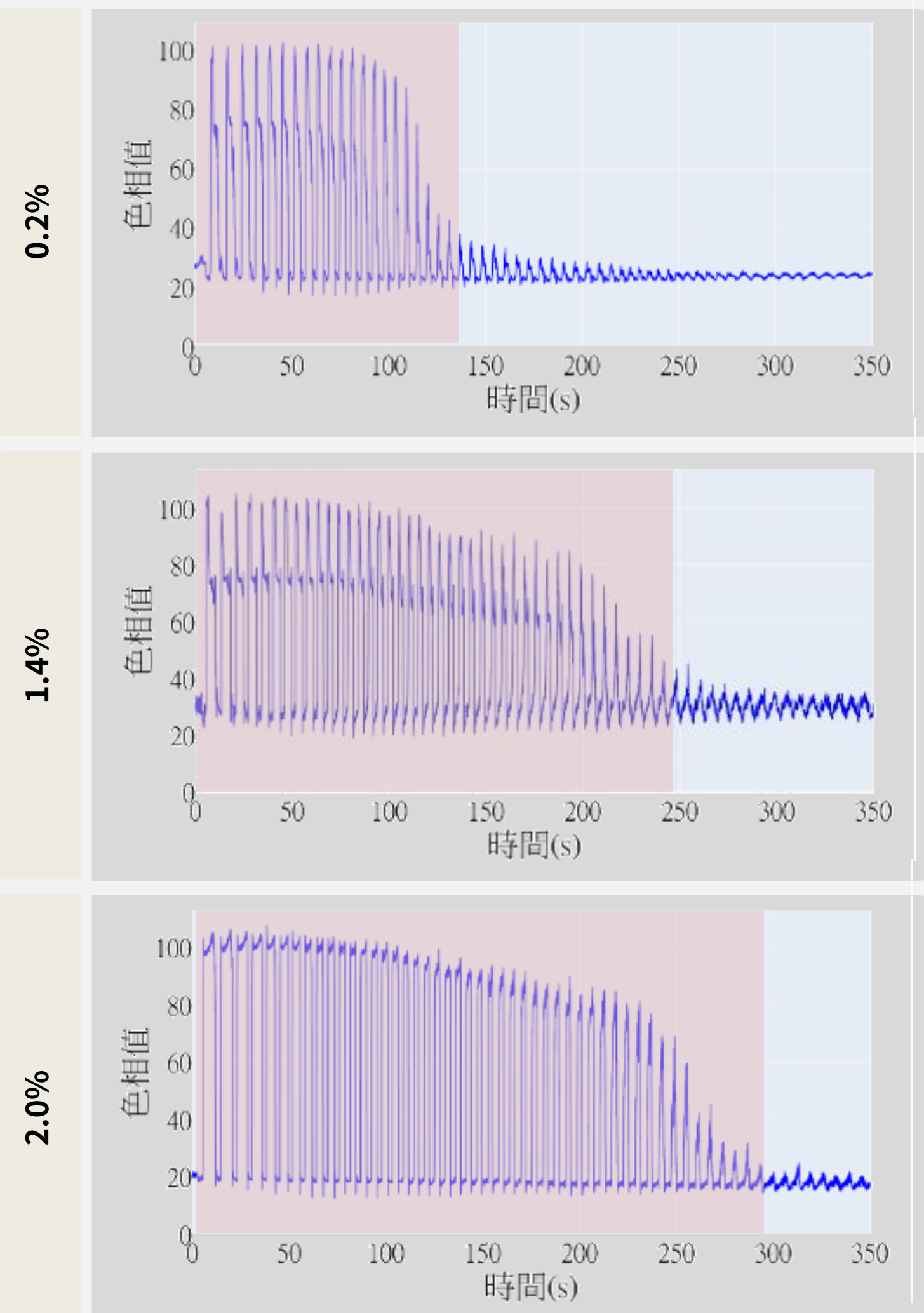
實驗流程

設定電磁攪拌機轉速至 **600RPM**，確認氣溫為 **25°C**。
預先在 20mL 容器中加入電磁攪拌子及 2%澱粉水溶液 1mL (註:使用試管的情況下會將試管傾斜)

調整手機支架角度，使容器佔滿畫面
將各溶液利用漏斗同時倒入容器
等待反應結束 (註:等到溶液變黑、即不會再變動)

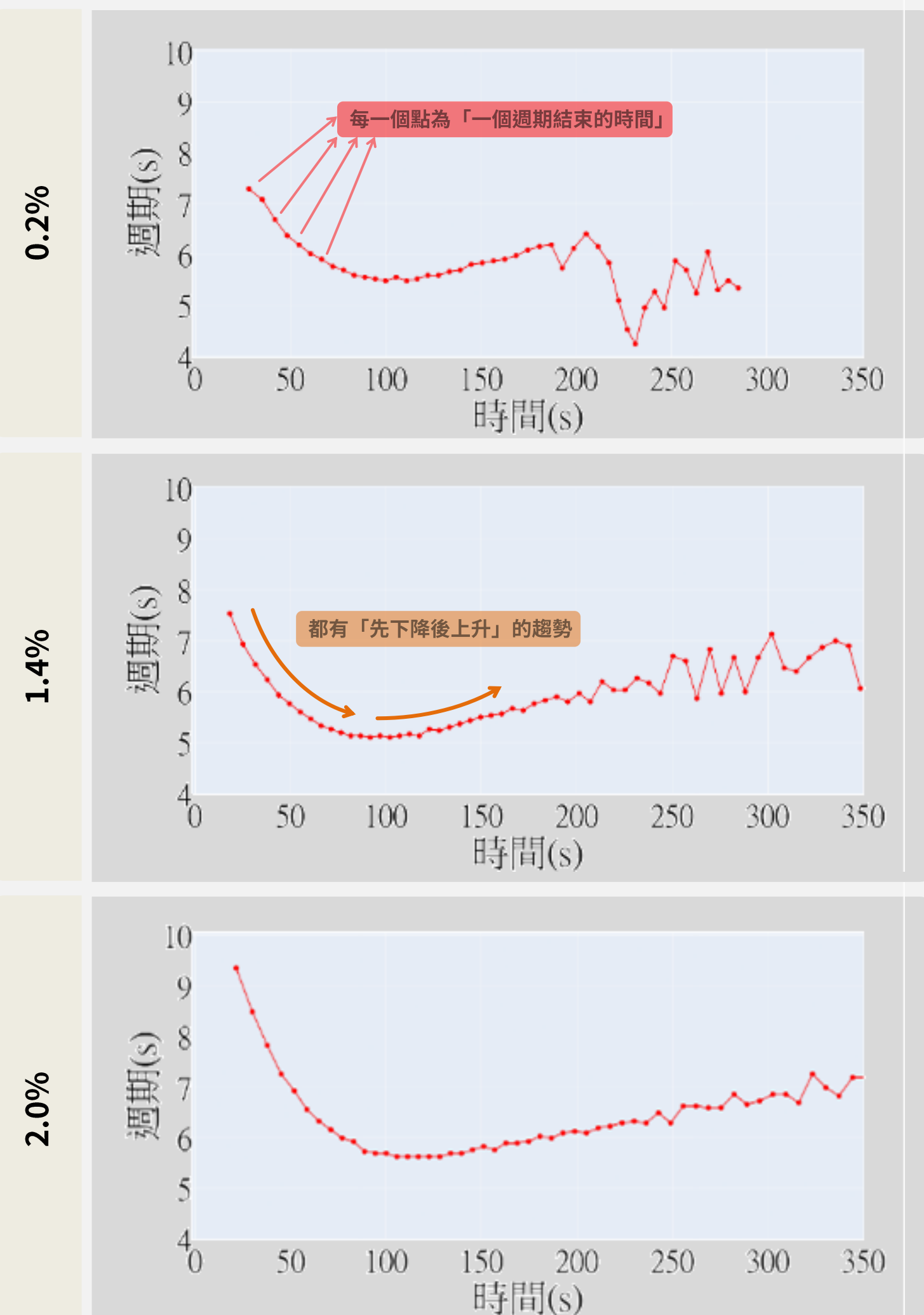
週期先下降後上升的原因?

色相對時間圖



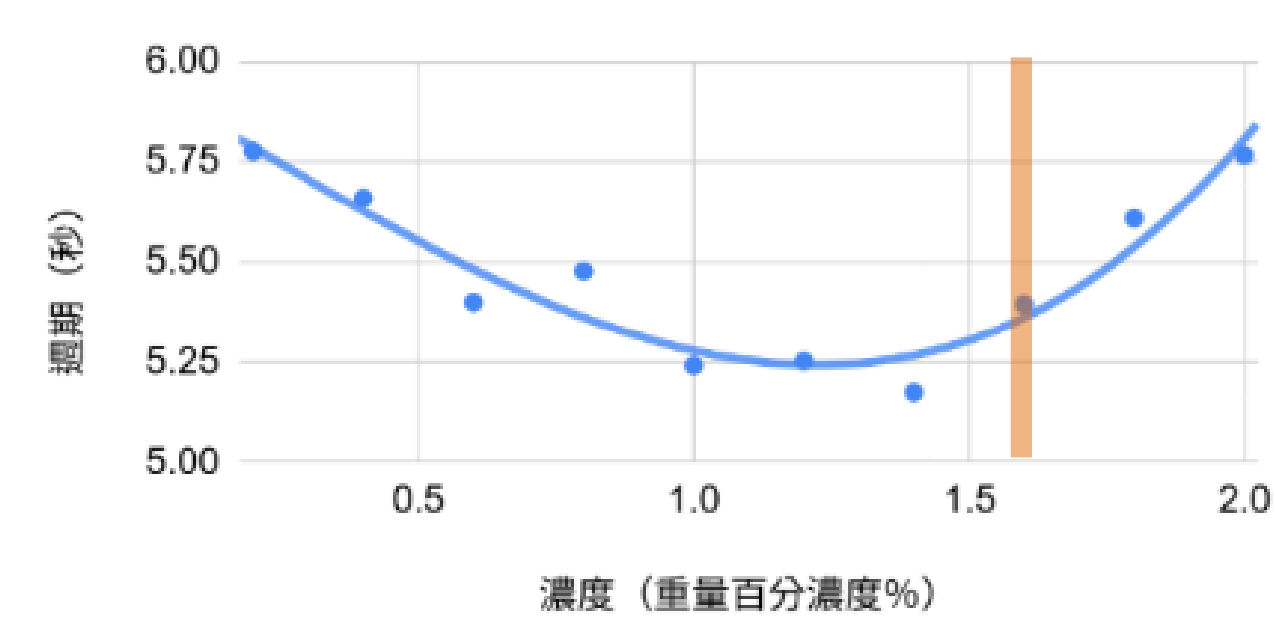
當澱粉濃度↑，(即明顯震盪反應時間)色相值震幅劇烈的時長↑、WT圖紅色區域持續時間延長
推測其他氧化物競爭碘離子的過程可延緩反應物消耗，使之維持原震盪模式。

週期對時間圖

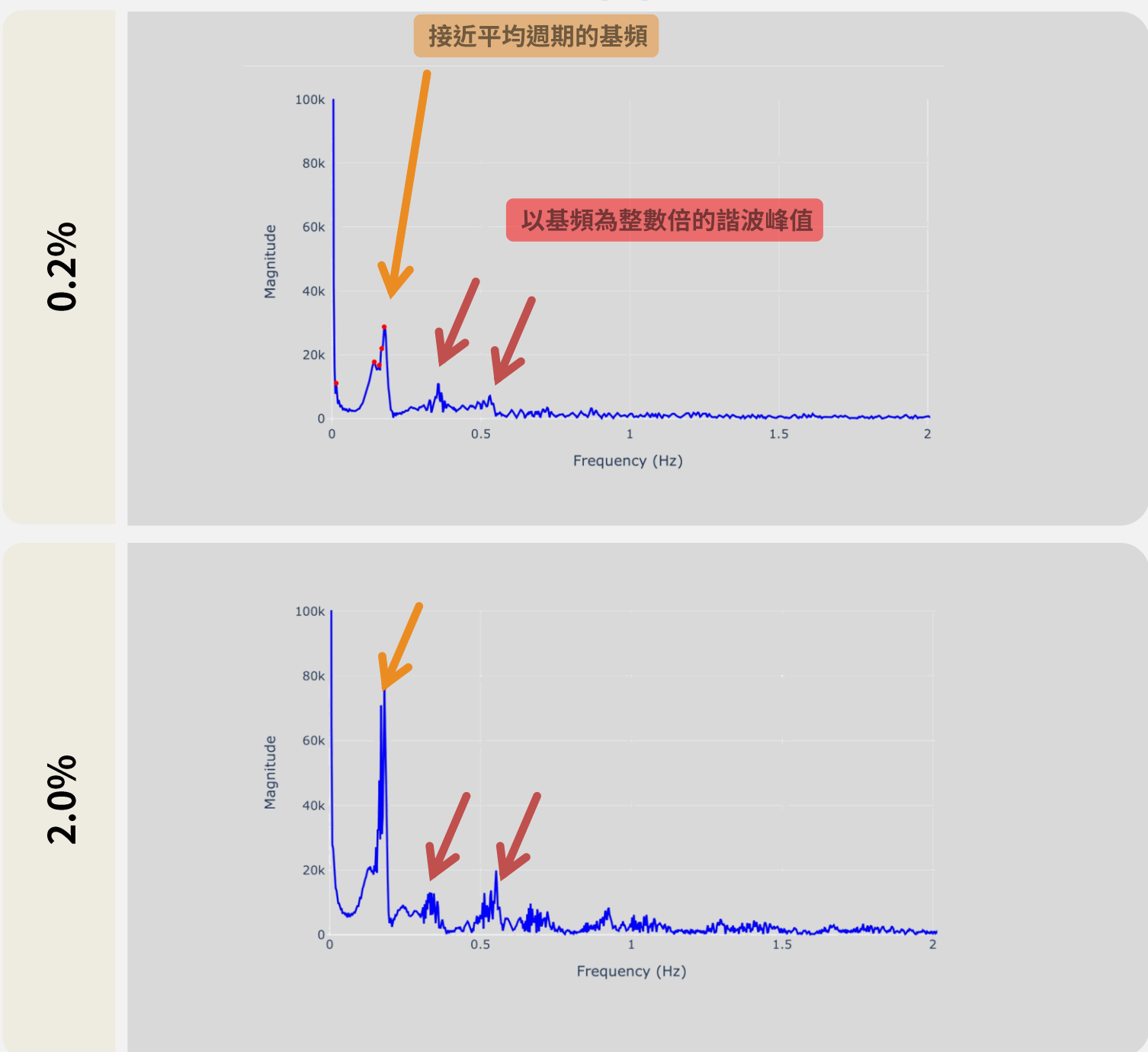


週期在起始的部分逐漸減少，而經過約 100 多秒，則又會緩慢上升。
推測受自身放熱反應、做為催化物的錳(II)濃度影響

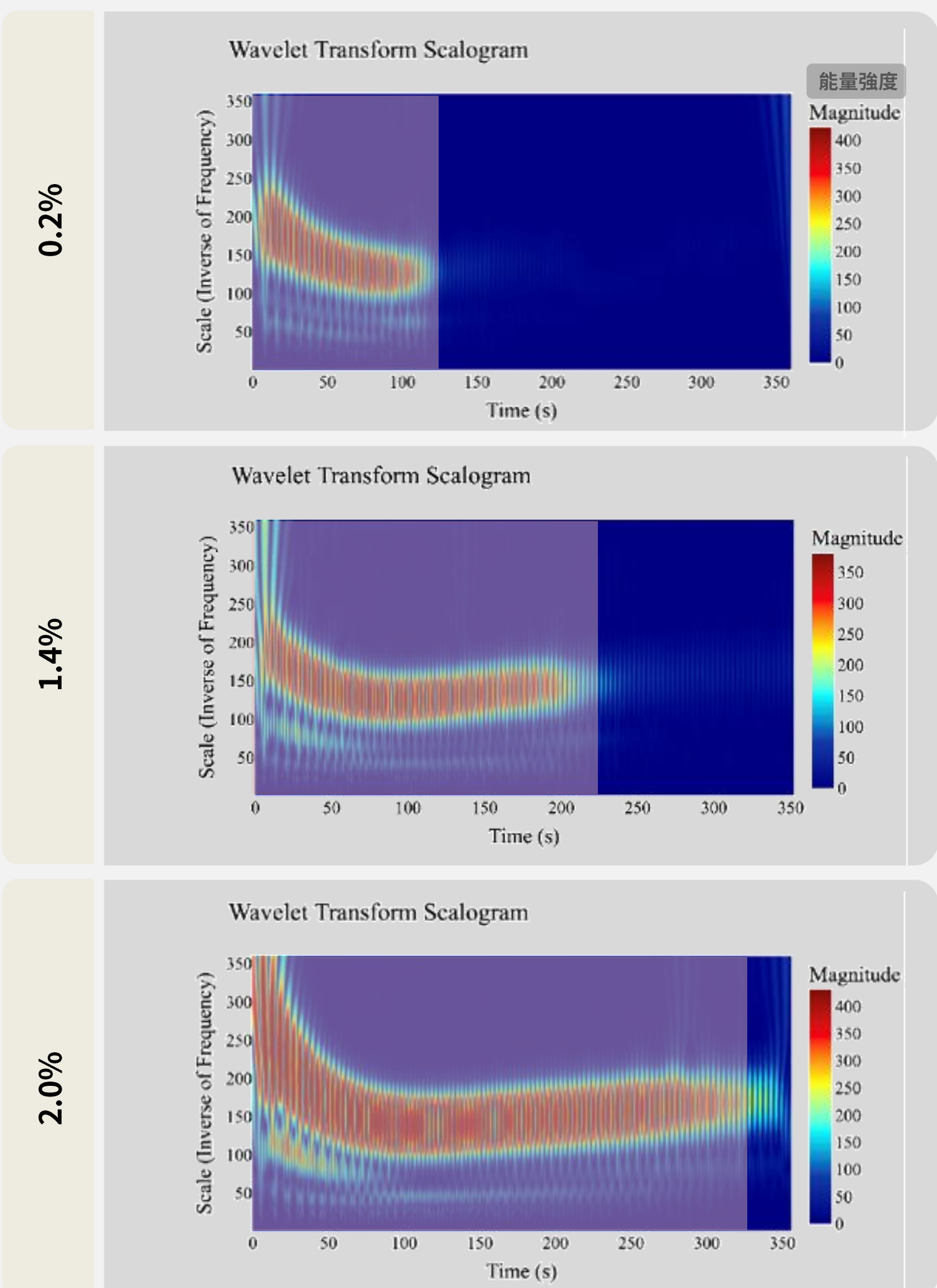
取上圖中第 6 次震盪到第 20 次震盪的週期做平均



FFT圖



CWT圖

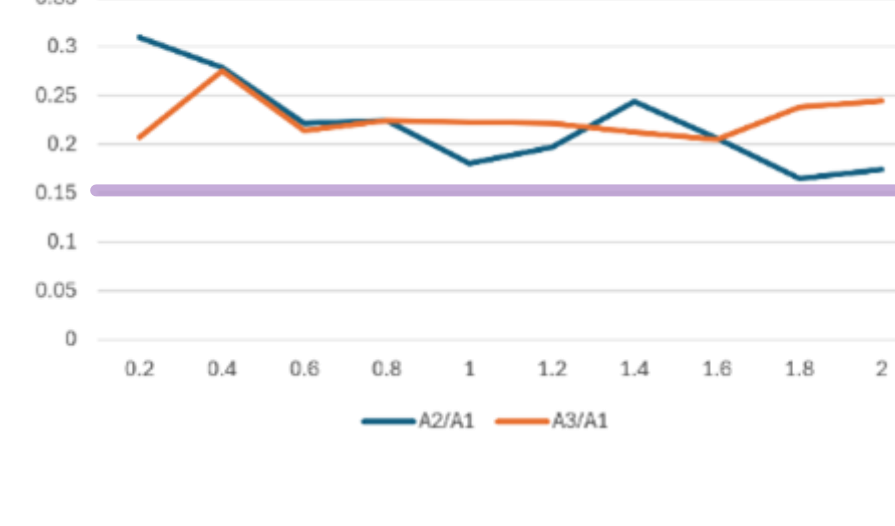


在紅色的基頻區域下方有藍綠色的諧波；在澱粉濃度升高時，會出現第二諧波逐漸靠近高次諧波並融合成為第三諧波的趨勢。
經過一段震幅較大劇烈變化期後(WT圖中紅色區域)，震幅會驟降(WT圖轉為綠或藍色)
推測反應末期時反應中止或進入另一震盪模式。
然而CWT受到色相波型的干擾，諧波融合現象應是方波對稱性印入高次諧波導致第二諧波消失、第三諧波明顯的現象，發生諧波融合時波型會變得較為平穩、對稱。

(Vukojevic et al., 1993)

若 $A_2 / A_1 \ll 1$ ，則屬於簡單震盪，反之則可能為其他較複雜的震盪

諧波比值



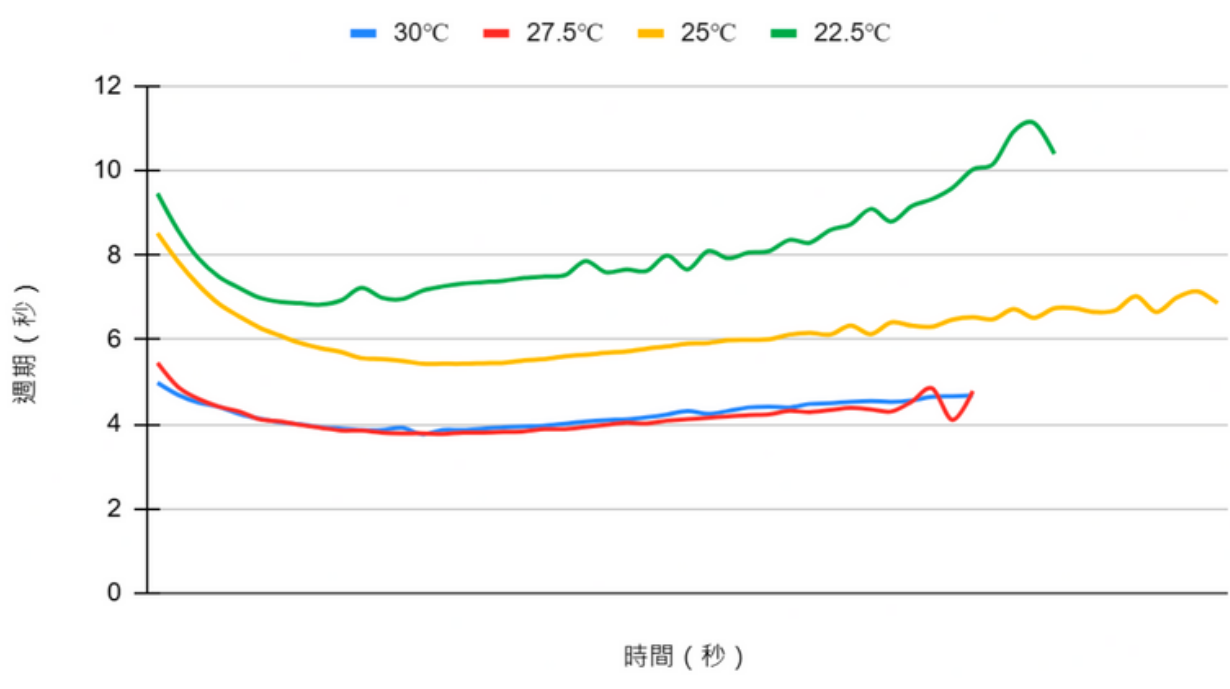
第三諧波也有顯著分量，因此記錄 A_3 / A_1 比值
值皆高於0.15
但因色相圖與電位圖不同，整體更趨近方波變化，因此會引入高次諧波，不能單以此判斷。

平均週期並非與澱粉濃度呈線性關係
是先下降直至澱粉濃度 1.6%再度上升。

澱粉濃度對反應週期的影響並非線性，由低濃度上升的過程 中週期加快；推測可能為澱粉使可用的三碘離子暫時減少，再透過碘離子競爭關係影響反應週期。

研究目的(二)

探討不同溫度對 BR 反應週期及型態之影響。

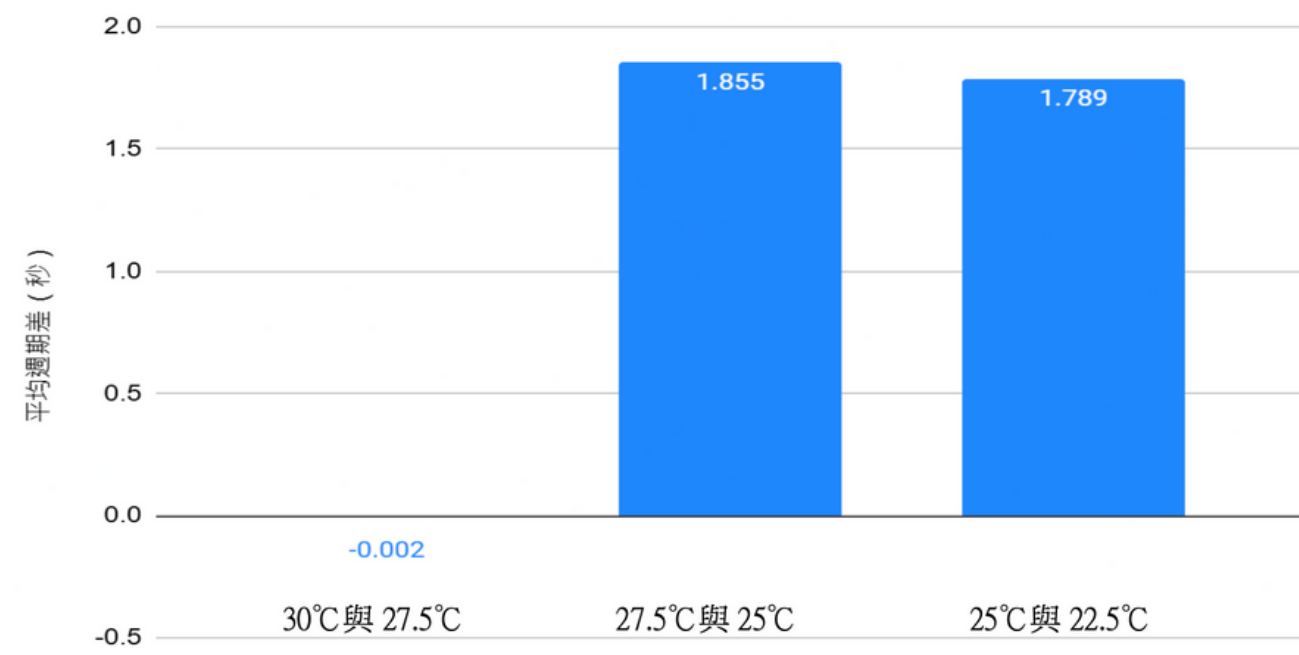


22.5 °C到27.5 °C之間：每上升2.5度可增加平均週期1.8秒

27.5 °C到30 °C之間：溫度對週期影響所占其微

32.5 °C以上：反應顏色不明顯，難以判讀

推測可能原因為放熱對反應中不同步驟的加速程度不均導致原平衡被打破，三碘離子的消耗過快導致藍色不明顯。

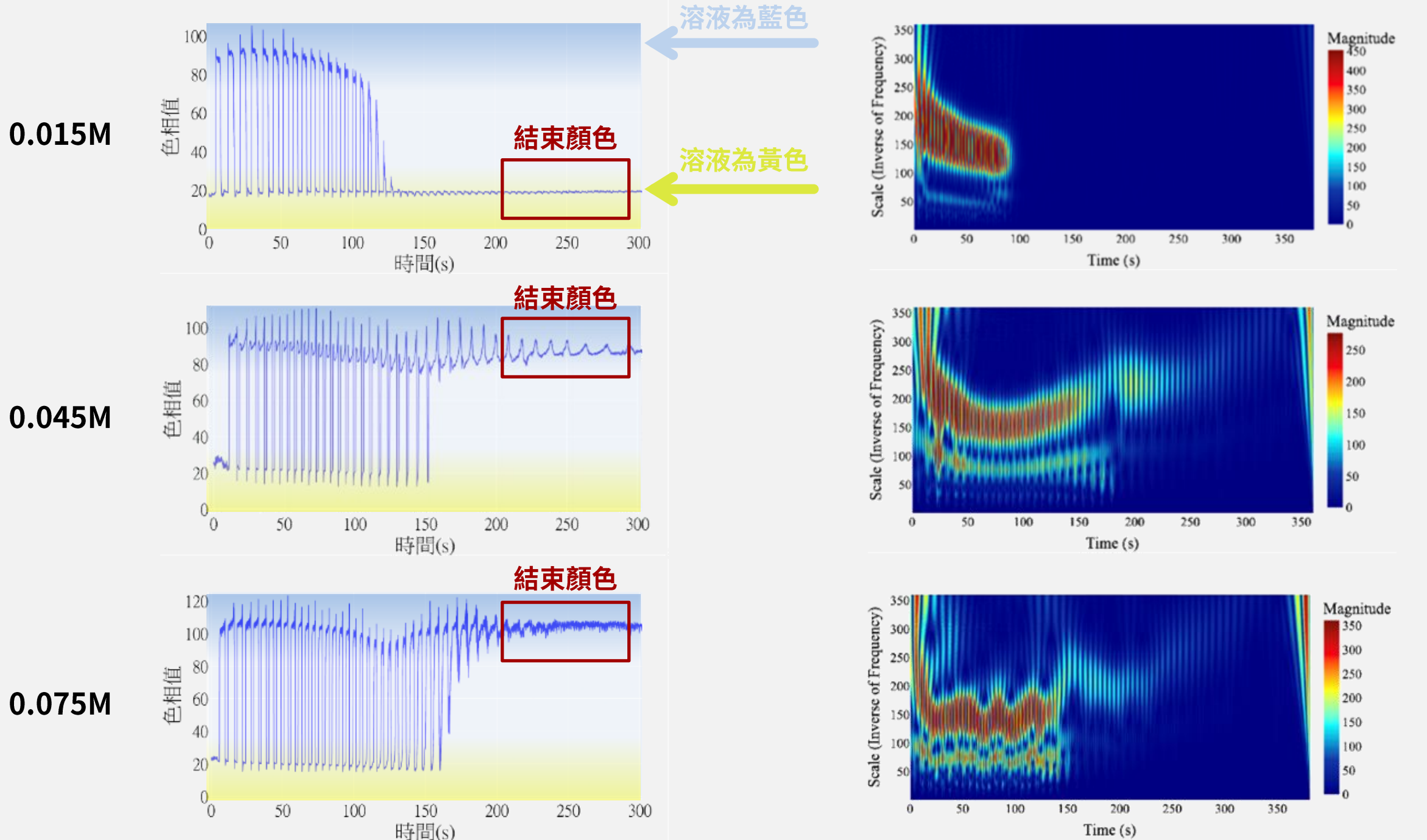


研究目的(三)

探討不同錳(II) 濃度對 BR 反應週期及型態之影響。

(Vukojevic et al., 1993)

錳(II)、(III)極大程度地影響反應系統



當錳(II) 濃度 ↑，反應末期色相值變化震幅劇降後所呈現的顏色由黃色轉為藍色

推測可能為錳(II) 催化氧化速度過快，以致三碘離子持續產生，不易還原為碘離子，因而使溶液呈藍色。

0.015M

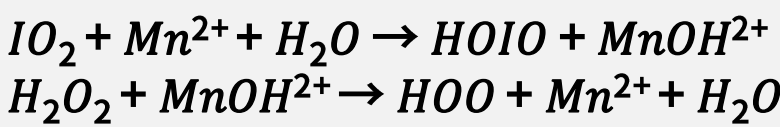
0.075M

低錳(II) 濃度時，週期下降後不再回升在錳(II) 濃度增加後才出現週期短暫加快後減緩的趨勢。

推測低錳(II) 濃度時因 Mn^{2+} 與 Mn^{3+} 之間轉的速率較慢以致催化效果較差，直至反應末期才達平衡；而高錳(II) 濃度時反應初期的催化能力已達上限，後期則受濃度下降影響反應週期上升。

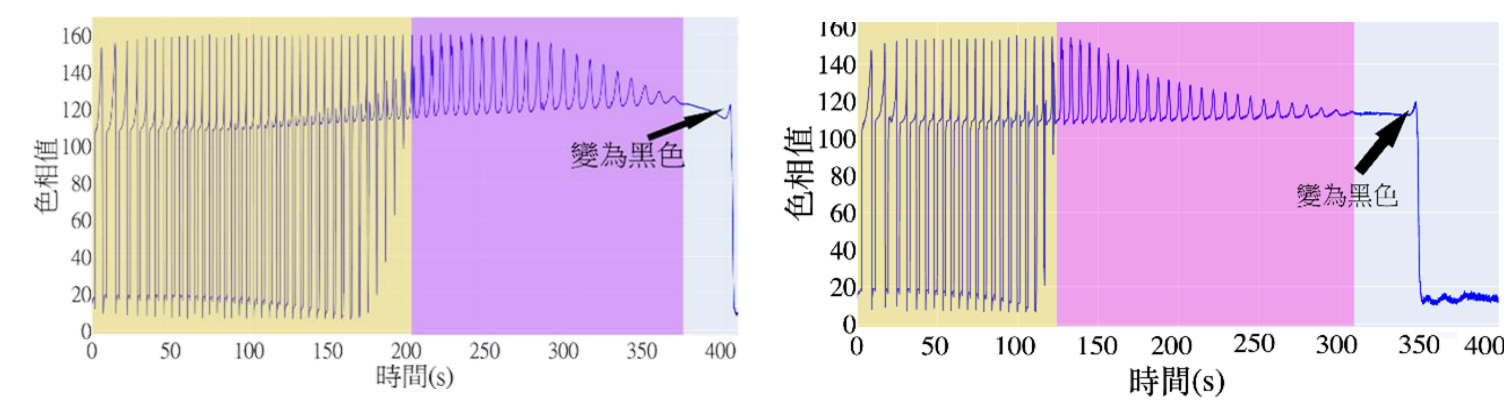
觀察錳(II) 在 0.075M 時小波轉換後呈現較不穩定的狀態，因此以李亞普諾夫指數分析其混沌狀況，發現相對不穩定，卻也保持在 0 附近上下震盪，整體保持其準週期性。

主要錳相關反應式



- 錳(II) 濃度在 0.0075M 時，反應不明顯，溶液呈現無色。
- 自製程式所得出之色相對時間圖，色相數值較高的部分為藍色狀態，而較低部分為黃色狀態。錳(II) 濃度較低 (0.0225M 與 0.015M) 的實驗中，反應末期時溶液會停留在淡黃色；而更高濃度下 (0.030M 以上) 的實驗，則發現結束時停留結
- 在低錳(II)濃度時 (如 0.015M)，我們發現反應的週期會漸漸降低，但是在更高濃度 (0.0225M 以上) 時，後面的週期又會漸漸變長。

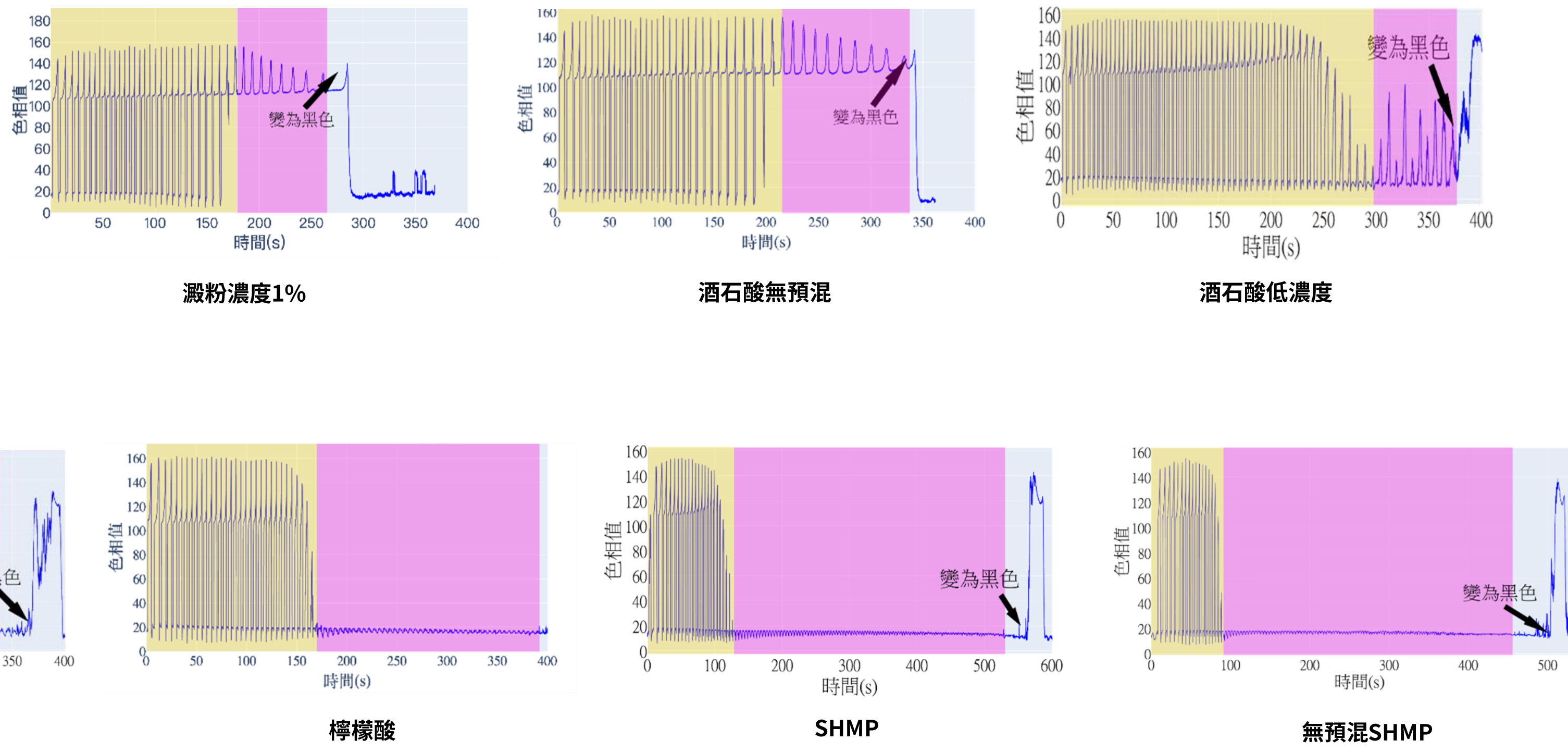
發現預混和無預混的差別



在改變錳(II)濃度實驗時，由於將丙二酸與錳(II)分開加入反應系中導致結果有些偏差，推測為丙二酸本身與錳(II)的配位所致。

研究目的(四)

探討配位對 BR 反應週期及型態之影響。



- 丙二酸、酒石酸在強酸中會質子化，配位能力大幅降低，而實驗發現有無預先配位可以顯著改變反應，顯示是否預先配位影響前期亞錳濃度是影響整體反應型態的關鍵
根據 (Csepei & Bolla, 2009)，在BR反應中加入酒石酸會抑制震盪，使震盪暫停，待酒石酸被消耗後會回復震盪；然而我們發現現在高濃度雙氧水環境下，反應起始時加入酒石酸反而延長持續時間並且無初始誘導期。推測因系統氧化壓力過高，帶有弱還原力的酒石酸扮演與丙二酸類似的有機底物同時緩慢還原 I_2 ，增加持續時間。
- 預混合的酒石酸在高濃度與低濃度下，皆與檸檬酸與SHMP同樣使第二震盪期呈現黃色，而無混合的酒石酸為藍色；推測預先混合可減少初始反應中錳(II)的自由度並使反應系統偏向低錳(II)濃度，而無混合的酒石酸則較少螯合作用，影響多為扮演有機底物所致。
- 檸檬酸一水合物也可扮演有機底物，然而在反應中檸檬酸的存在卻減少持續時間；推測因其螯合能力較強，使錳(II)濃度下降較多，不利反應持續。
- SHMP無論有無預混合皆能在低濃度大幅抑制震盪，應由於其極強的螯合力與酸性中較不易質子化導致錳(II)被大量困於SHMP。
- 無預混合的SHMP相較預混合者延長了持續時間，然而無預混合酒石酸相較預混合酒石酸卻減少持續時間；推測因SHMP無法扮演有機底物也無還原性，因此對反應的影響多限於螯合的效應，而酒石酸因增加反應中的有機底物又同時減少錳(II)自由度，兩者的比例可能近一步影響整體持續時間。

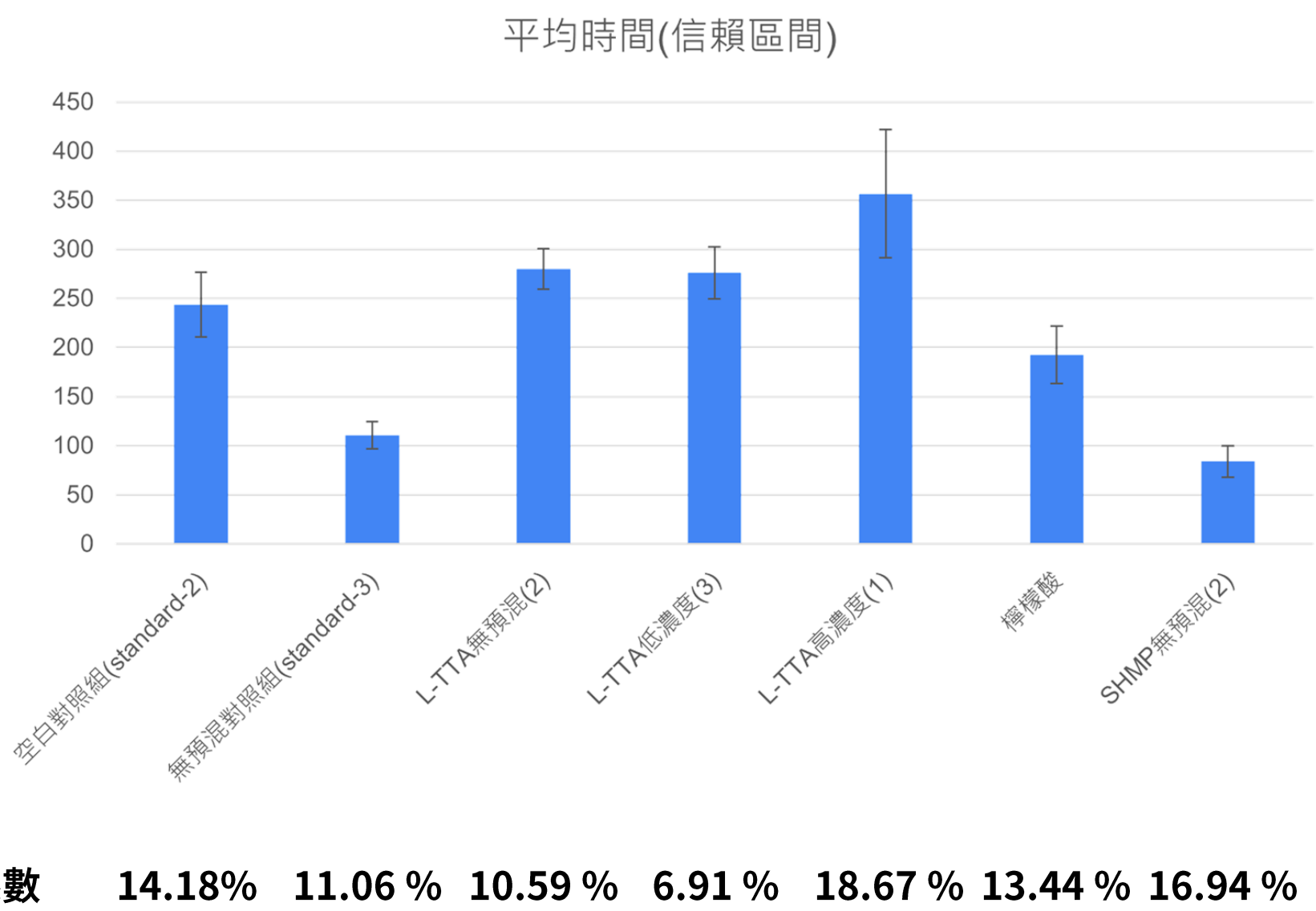
實驗環境說明



由於本研究所使用的觀測方式易受環境光線影響，故將實驗裝置放置在能遮蔽環境光線的紙箱內進行反應，並在反應的試管後方貼上白紙，避免紙箱本身的顏色影響觀察。

藉由Blackmagic Camera專業錄影程式錄製，得以進一步控制諸如：白平衡 (white balance)、快門速度 (shutter speed)、感光度 (ISO) 與偏色值 (TINT) 等一系列可能影響觀測結果的參數。圖中的參數亦為實際紀錄時所使用之參數。

誤差檢定

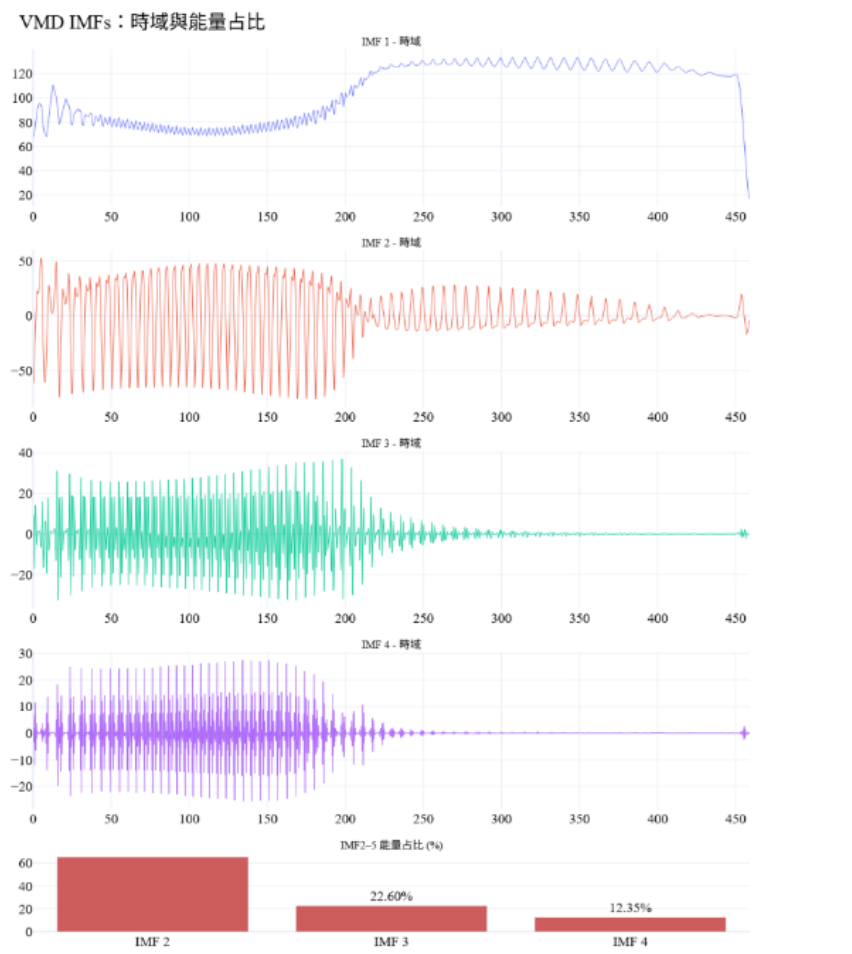


研究目的(五)

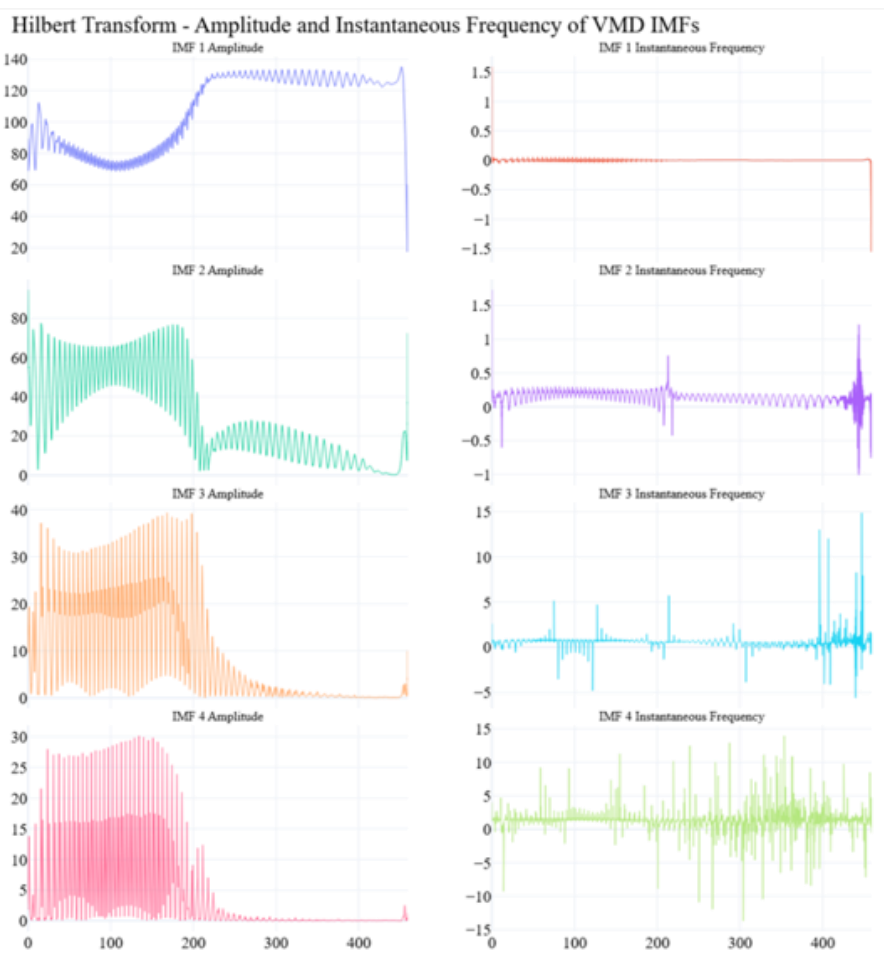
以進階分析方法建立非線性指紋。

在分析過程中，我們發現CWT圖不僅可以顯示主頻率與諧波成分的變化，由於各種濃度與添加物呈現的變化有特異性，或許可將CWT應用於粗略的估算濃度或辨別添加物；然而CWT不易以肉眼判讀，因此我們嘗試將各頻段量化以利判讀。嘗試過程中，我們決定以VMD來量化個頻段並結合後續HHT分析。

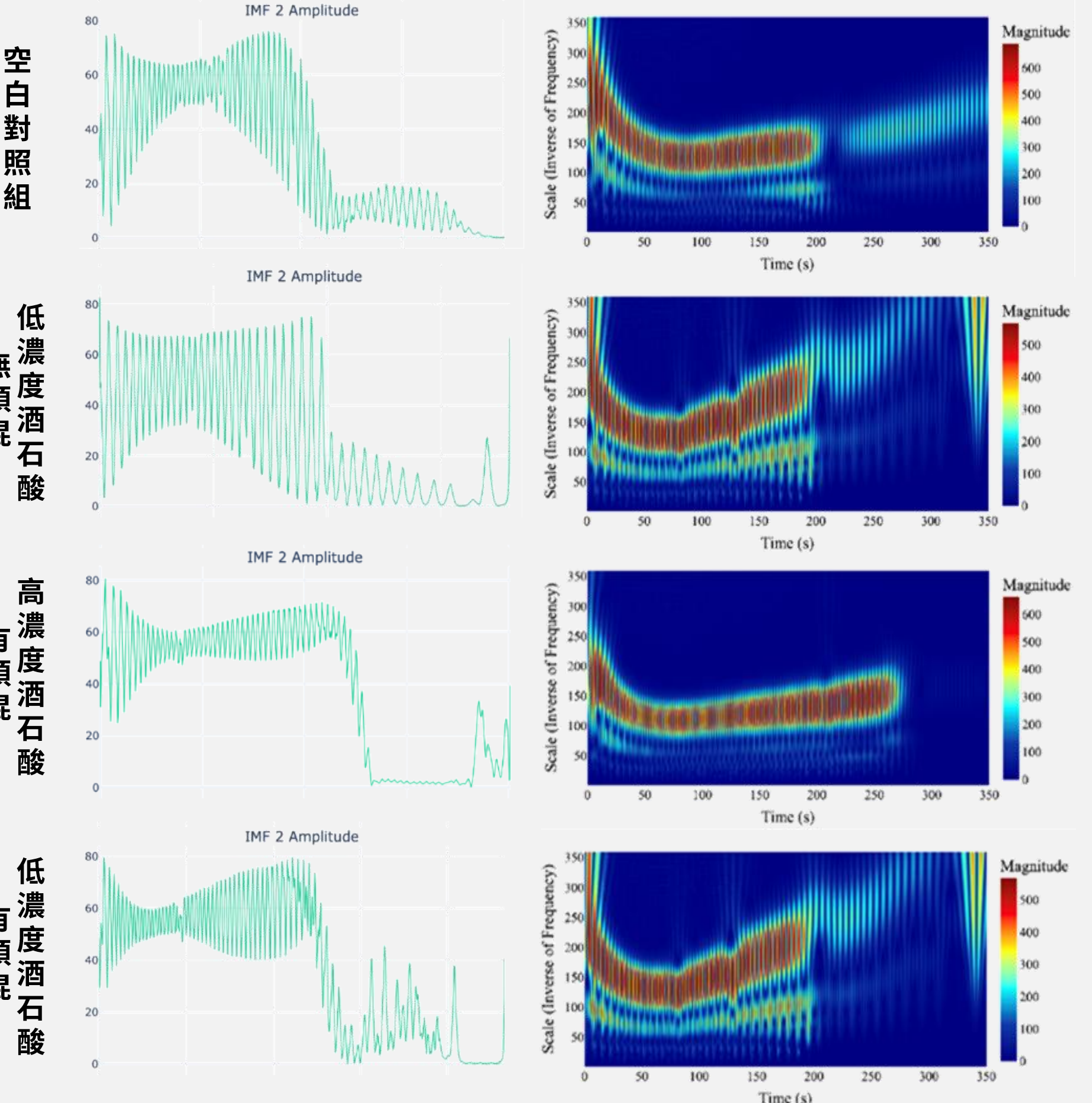
VMD



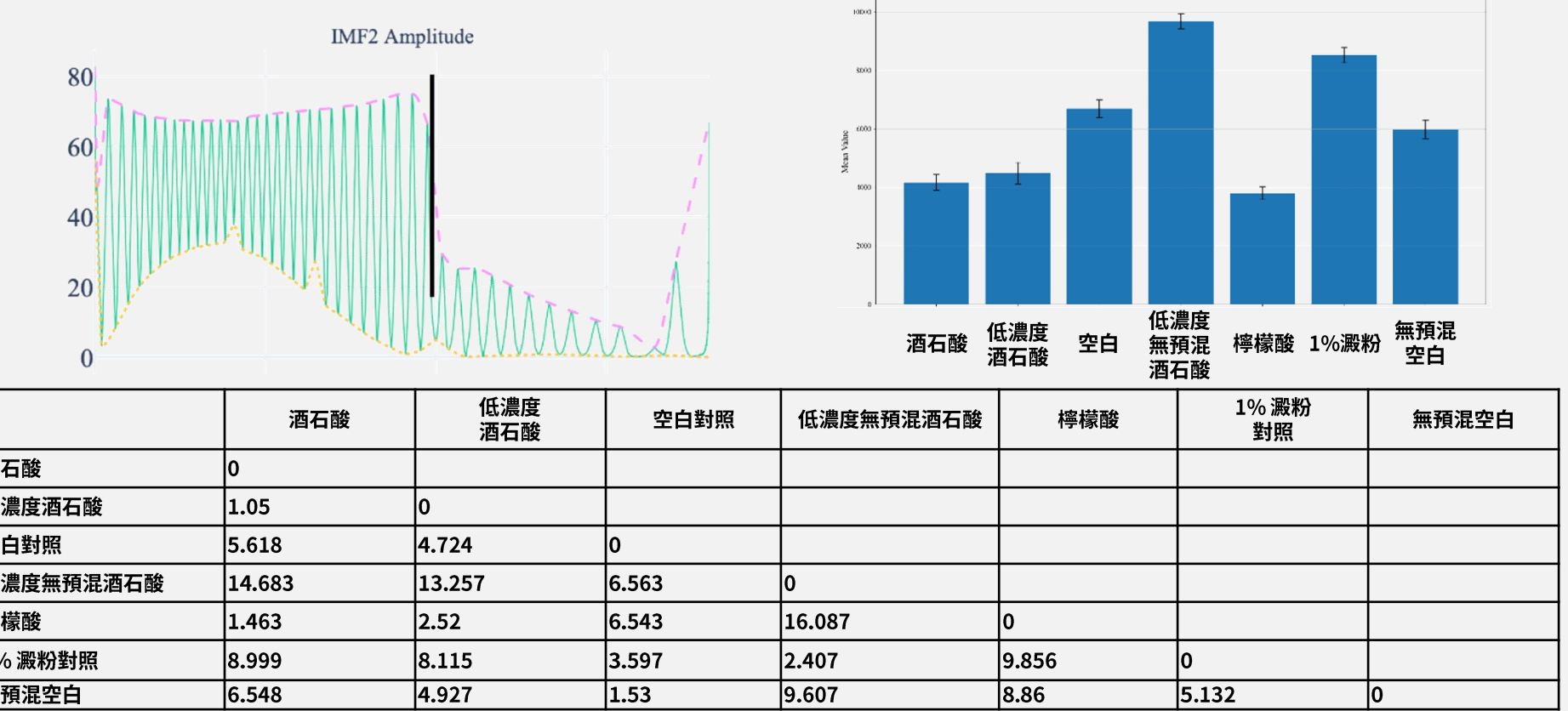
HHT



- VMD由上而下分別為IMF1~4，自低頻往高頻，最下方則為IMF 均方根占比。
- IMF 1 為整體平均色相趨勢，而空白對照組第二震盪期為藍色，較高色相值，因此波型上升；IMF 2 為主頻率成分，與原始資料最相近，但去除了低頻背景與高頻細節、噪聲等
- IMF 3、4 為高頻段，包含波型細節但也可能包含大量噪聲。
- 左半部分為瞬時振幅，右半部分為瞬時頻率，可以從各圖中提取特徵；此八張圖中，最容易分辨者為IMF 2 的瞬時振幅；而高頻因變異性較大，可能含有噪聲，較不易肉眼辨別，因此我們先以IMF 2 作為主要觀察的化學指紋。
- 顯示主頻強度隨時間變化，震幅先降後升，在第二震盪期前達峰值；四圖相較原始色相時序圖與CWT圖，辨識度更高，即使不依賴持續時間與周期等數值，亦能區分預混與濃度，展現VMD-HHT揭示隱藏差異的能力。



包絡面積



- 為量化IMF 2瞬時震幅的波型差異，我們對其做上下包絡，並取前200秒的包絡面積量值，其變異係數4.2%~7.35%，結果穩定；並以Cohen' s d作為差異指標，結果顯示其d皆大於1，呈現極大差異，具辨識力。
- 除VMD外，我們嘗試採用CEEMDAN (完全集成經驗模態分解，Complete Ensemble Empirical Mode Decomposition with Adaptive Noise) 與EWT (經驗小波轉換，Empirical Wavelet Transform) 頻段分割方法。然而，由於需進行跨樣本比較，必須固定 IMF 數量，限制了這類完全自適應方法，因此我們選擇VMD。

結論

本研究嘗試以色相作為震盪反應的觀測方式，初步顯示在色變明顯的條件下，色相變化能反映反應進程。然而因色相分析法與文獻常見的方法不同，後續分析無法直接比對既有資料與判讀方式；此外，色相記錄受限於顏色變化，若顏色過淡或震盪不顯色則無法紀錄。我們嘗試應用時頻分析（如FFT、CWT、VMD-HHT）與相空間重構，初步可從中辨認不同反應條件下的訊號差異，有助於建立非線性化學系統的圖形辨識方法。惟該分析受限於環境控制、噪訊控制與演算法參數選擇，實用性與穩定性仍需更大樣本數與重複驗證。

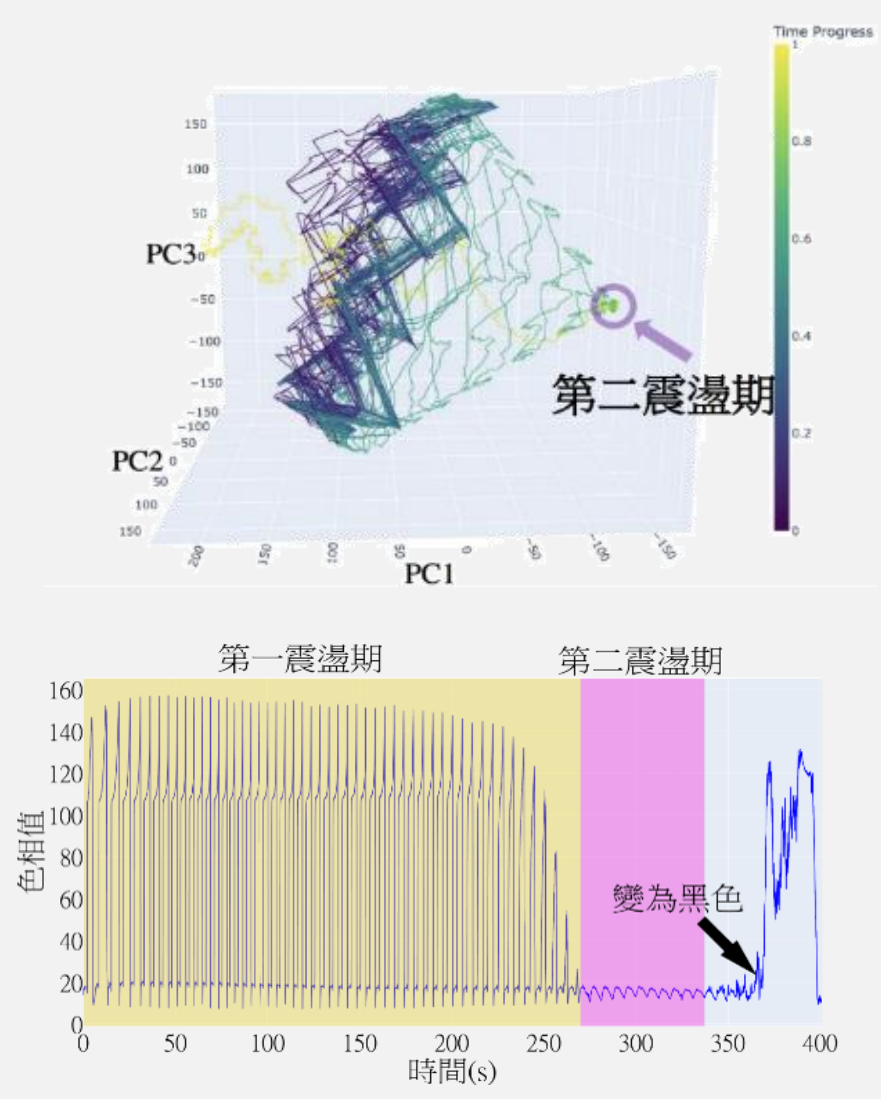
未來展望

- 根據(Nawabi et al., 2022) (Sansuk et al., 2019) (Zhou et al., 2020) (Cervellati et al., 2002)，震盪系統(如BZ、BR、BL反應)已被應用於測量氧化力、酒精濃度、辨識離子(如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Eu^{3+} 等金屬離子與 Cl^- 、 S^{2-} 、 CN^- 等陰離子) 與測定分析物(如酚類、結構異構物、胺基酸、有機酸類、藥物、環境汙染物等各種有機物)等方面；透過電位法或分光光度法紀錄震盪並量取特徵(如週期、震盪次數、持續時間等)來辨別。
- 透過震盪反應對初始條件的敏感性而非線性化學放大效應，可將微小差異放大並視覺化，便於樣本鑑定；同時，亦可透過添加特定試劑，使震盪行為更符合樣本的辨識需求。然而，由於系統缺乏化學選擇性，樣本中的背景底物可能導致嚴重的訊號干擾；此外，考量系統對環境條件的高敏感性，需嚴格控制外部環境變異，以降低噪聲影響，確保結果穩定與可重現性。
- 2009年，湖南尚泰測控科技有限公司與中南大學國家化學實驗教學示範中心、中草藥現代化研究中心共同研發出非線性化學指紋圖譜智慧檢測儀，並獲得專利。該儀器以震盪反應電位的時間電位曲線(E-t圖)作為非線性指紋圖譜，從中提取多維特徵參數進行分析。目前廣泛應用於食品、中藥檢測及產品產地鑑別。由於其震盪反應具有良好的重現性，能藉由特徵向量的差異有效區分不同樣本。然而，震盪反應時間較長，通常超過一小時，且設備結構相對複雜，對實驗條件亦有較高要求。
- 綜合上述幾點與本研究，將來可設計設備較為簡便的錄影式非線性化學指紋偵測儀，並使用頻譜分析與相空間重構後更細微的特徵做機器學習辨別更精細的濃度，物質差異。

同時，我們另尋時頻分析以外的方法以建立指紋，發現相空間重構可從反應系統的動態中生成具區辨力的結構，有潛力作為建立化學指紋的替代方法。

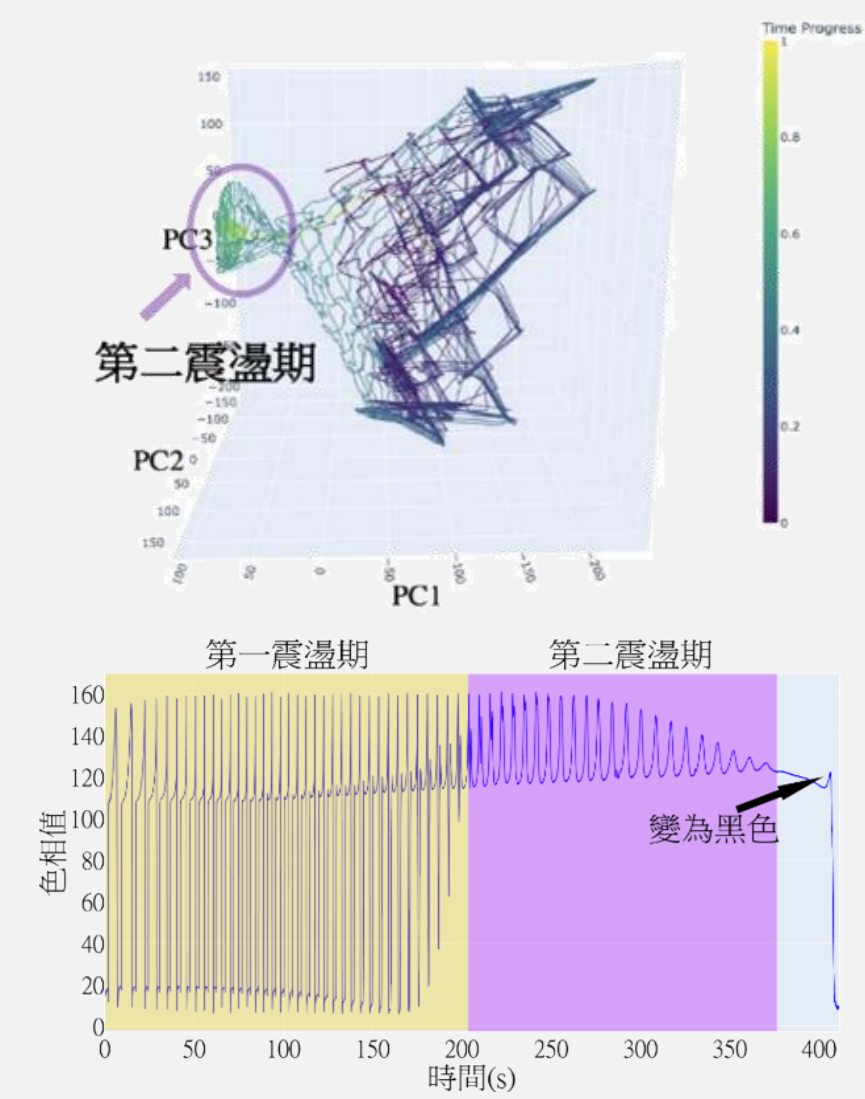
L-酒石酸

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



對照組

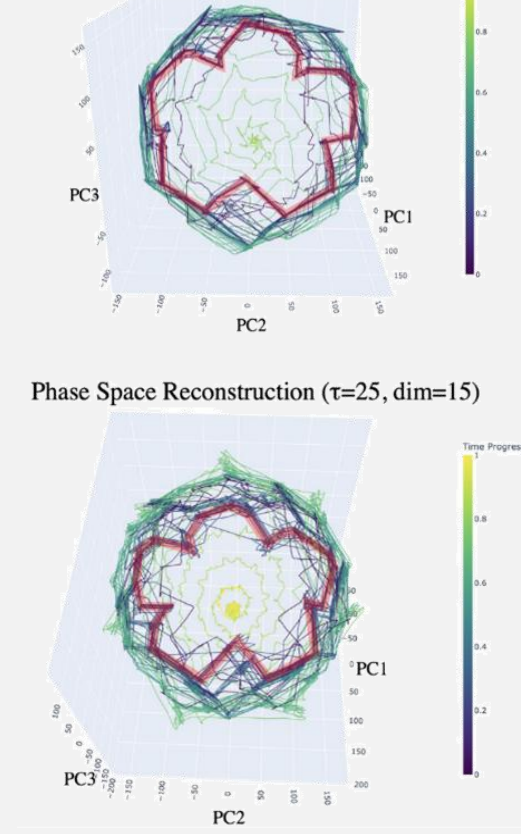
Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



- 在相空間中，穩定週期震盪對應封閉的圓形或橢圓形極限環，代表系統動態穩定循環於固定軌道。若有頻率飄移、震幅變動或噪聲干擾，極限環會模糊、變形或加厚，呈現不定軌跡，如不等距螺旋或扭曲封閉曲線。準週期震盪則可能填滿環狀或環面區域，無法收斂為單一極限環。
- 上方相空間圖中，紫藍色表示前期，綠色為中期，黃色為後期。
- 上方的圖中可看到在第一震盪期時，有一稍不穩定的極限還存在，而隨著第一震盪期進入第二震盪期，震幅變小，極限環也隨之變小，逐漸坍塌，直到最後變為黑色，產生不穩定的色相變化時，相空間中形成不規則圖形。
- 在環上可見不同圖樣結構。預混酒石酸組不論濃度高低，皆出現五瓣的梅花狀結構；而檸檬酸一水合物與空白對照組則為六角星結構。結構差異明顯且可辨識。
- 酒石酸的濃度差異在相空間中呈現較不明顯；不同添加物的圖樣結構差異較大。
- 最下方兩張為觀測視角差異，檸檬酸一水合物組與對照組在環上皆顯示出六角星狀，但由於立體結構中收斂點位置不同，因此可辨識二者。

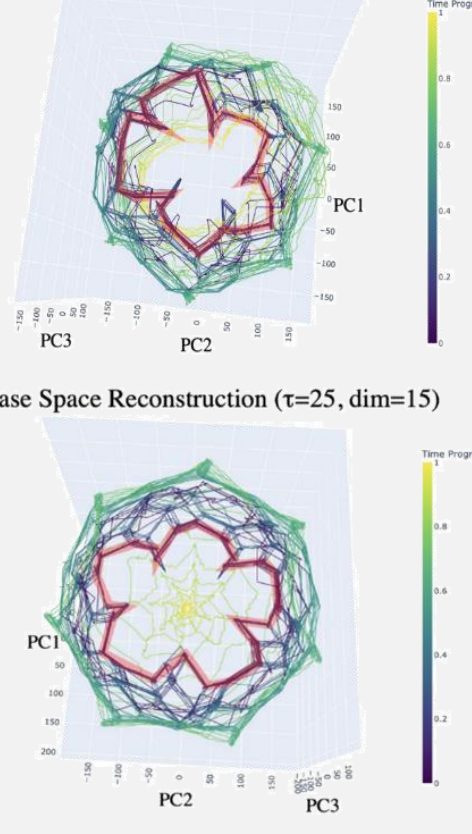
高濃度 L-酒石酸

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



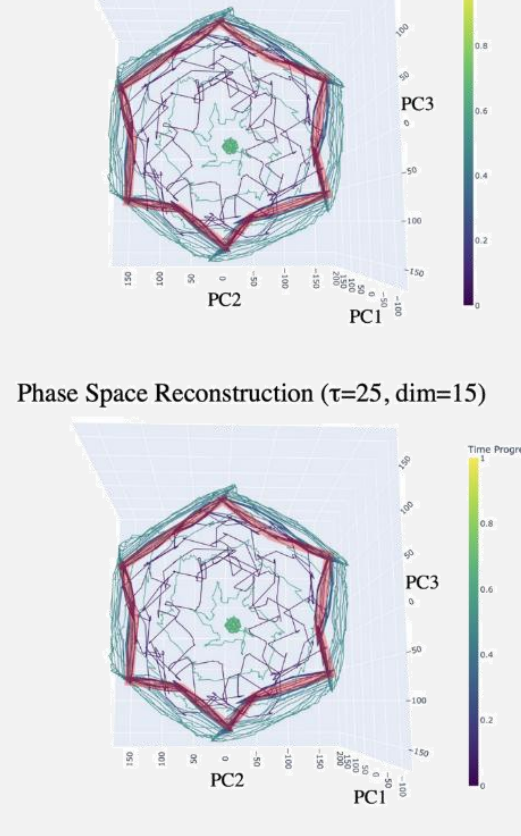
低濃度預混 L-酒石酸

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



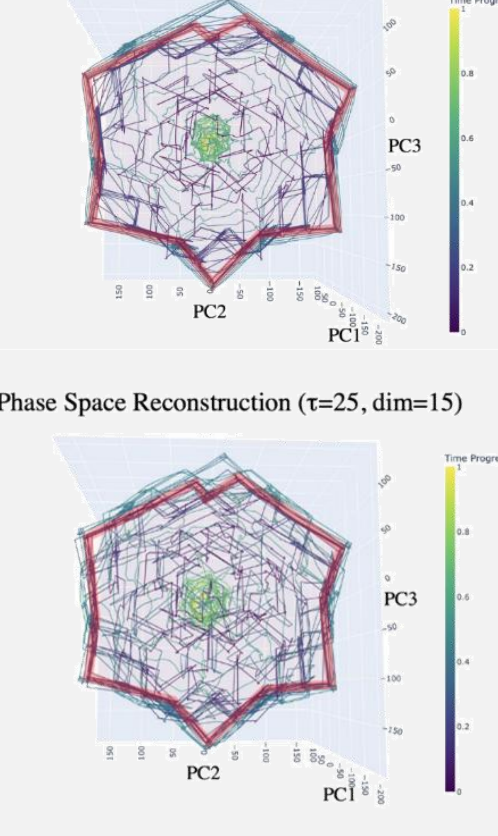
檸檬酸一水合物

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



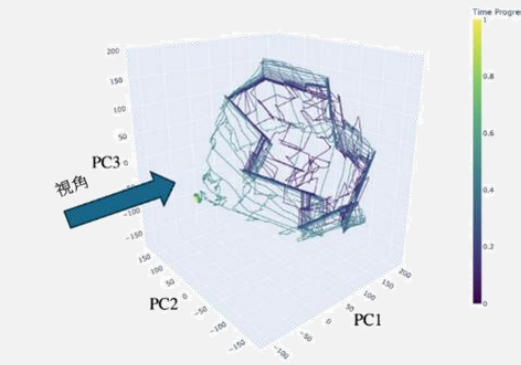
空白對照

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



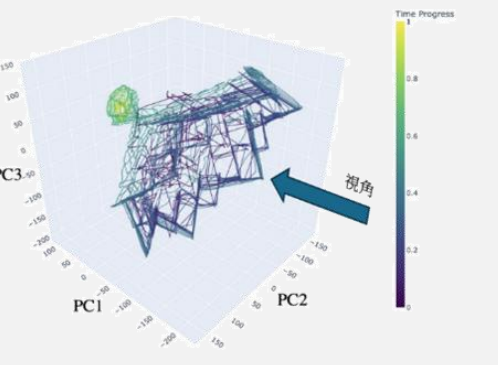
檸檬酸一水合物

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



空白對照

Phase Space Reconstruction ($\tau=25$, dim=15)



綜合VMD-HHT對訊號進行組織分解與時頻分析，與透過相空間重構呈現其非線性動態行為兩種方法結合原始色相數據、FFT、CWT圖等輔助判斷可獲得大量高維特徵，推測此方法具有潛力用以推斷頻域或系統演化中難以直接觀察的微小差異與潛在變化。

參考文獻

- Cervellati, R., Höner, K., Furrow, S. D., Neddens, C., & Costa, S. (2002, 1-4). The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants. Wiley Online Library, 64(12), 3533-3547.
- Coppel, L. J., & Balla, C. (2009, 1). Study on the inhibition of Briggs-rauscher oscillating reaction. Studia Universitatis Babeş-Bolyai: Chemia, 4(2), 549-560.
- Coppel, L. J., & Balla, C. (2015, 6). Is starch only a visual indicator for iodine in the Briggs-Rauscher oscillating reaction? ResearchGate, 60(2), 187-199.
- Edelson, D. (1993, 5, 3). Sensitivity analysis of proposed mechanisms for the Briggs-Rauscher oscillating reaction. The Journal of Physical Chemistry, 87(7), 1204-1208.
- https://doi.org/10.1021/jp00250a022
- Ma, Y., Dong, W., Bao, H., Fang, Y., & Fan, C. (2016, 11 19). Simultaneous determination of urea and melamine in milk powder by nonlinear chemical fingerprint technique. Food Chemistry, 221, 898-906. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.076
- Nawabi, M., Uddin, W., & Hu, G. (2022, 5 13). Identification of the three isomers of Monochlorophenol: Application of Briggs-Rauscher Oscillation. International Journal of Electrochemical Science, 17(4). https://doi.org/10.20962/2022.04.14
- Panmensa, G. (2022, 5 24). Iodine clocks: applications and untapped opportunities in materials science. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 135(3), 1349-1364. https://doi.org/10.1007/s11444-022-02202-0
- Qu, T. (2024, 1 1). Application of non-linear fingerprint mathematical model in dairy product quality inspection. IEEE Access. https://doi.org/10.1109/access.2024.3510715
- Sansuk, S., Juntarakod, P., Tongphothorn, W., Srimungklia, A., & Sornboon, T. (2019, 12 7). Visual chemo-chronometric assay for quantifying ethanol in alcoholic drinks by the colorimetric Belousov-Zhabotinsky oscillator. Food Control, 110. https://doi.org/10.1016/j.foodcon.2019.107042
- Vukosavic, V., Soerenen, P., & Hynne, F. (1993, 4 1). Quenching analysis of the Briggs-Rauscher reaction. The Journal of Physical Chemistry, 97(16), 4091-4100. https://doi.org/10.1021/jp00131a027
- Yan, S., Yan, Y., Su, J., He, M., Wang, X., & Zuo, T. (2020, 9 11). Development of Electrochemical Oscillation Method for Identification of Prunus persica, Prunus davidiana, and Prunus armeniaca nuts. Frontiers in Chemistry, 8. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00748
- Zhou, Y., Uddin, W., & Hu, G. (2020, 10 13). Kinetic identification of three metal ions by using a Briggs-Rauscher oscillating system. Microchemical Journal, 160. https://doi.org/10.1016/j.mictec.2020.105617