

# 台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：仲夏夜裡的精靈－探討發光胺之化學發光反應與催化劑之作用

得獎獎項：化學科 儲備代表

學 校：臺北市立大直高級中學

作 者：王怡婷 潘奕呈

## 摘要

過去，螢光的使用只侷限於釣魚、登山等無法使用電燈或火把時使用的一種較為安全的冷光。而今，我們使用這種化學發光的機會也越來越多，也造成了更多的污染。所以我們想藉此去研討有關螢光棒之化學反應與其反應之改良。

在這一篇報告當中，我們討論與研究有關 Luminol 發光之反應與催化劑對其反應之影響：比較在 380nm~480nm 範圍內不同波長所產生之光度及比較各種不同催化劑在相同波長的發光度隨反應時間的變化。

我們發現在此反應之中，以  $K_3Fe(CN)_6$  可以產生出最大的亮度，且由實驗的結果得知 Luminol 的發光無法維持二分鐘，發光時間較為短暫。映之催化效果是同時被金屬離子和根離子影響。具有明顯催化效果（最大光度超過 2.5）的鹽類濃度以稀薄為佳，約  $10^{-3}M$ 。在此反應中以  $K_3Fe(CN)_6$  為其催化劑，可以產生一種穩定且明亮的發光，是一種較佳的催化劑在此化學發光反應之中。

## SUMMARY

In the past, fluorescence was limited in being used in fishing or hiking, in which light or a torch was not available. Fluorescence is much safer because of its feature of luminescence. Today, the opportunities we use this fluorescence become more and more. The more people will use fluorescence, the more environment pollution will be caused. That is the reason we would like to study the chemical reaction of fluorescence and its solution to reduce pollution.

In this paper, chemical reactions between the Luminol and different catalysis agents are studied. The comparisons between the reaction condition of the catalysis agents and the Luminol, to measure the light intensity variation in 350-500nm light wavelength range, and to measure the light intensity variation following the time of the chemical reactions between the Luminol and different catalysis.

We found out that the chemical reactions between the Luminol and  $K_3Fe(CN)_6$  being the catalysis agents can produce the maximum light strength. But the time of the chemical reactions is much shorter, it only can keep this chemical reactions operating in two minutes. The chemical reaction's catalysis agent is affected by metallic ion and  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{1-}$ 、 $Cl^{1-}$ . When the catalysis agent's concentration is sparely, this luminous reaction is more obvious (the maximum light strength is over 2.5). It can produce a fluorescence which is steady and luminous, and it is better to become the catalysis agent material of the fluorescent chemical reactions.

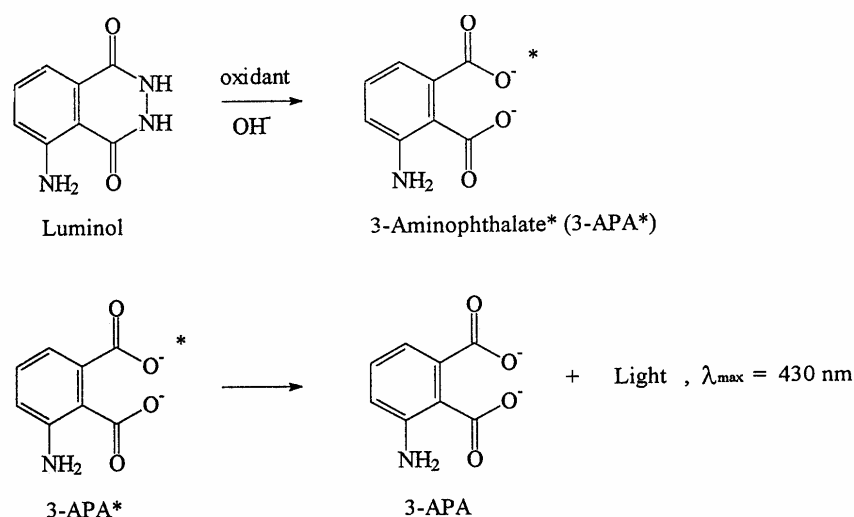
## 壹、前言

過去螢光棒的使用多侷限在釣魚、登山等無法使用電燈或火把時的一種較為安全的冷光，因為現今台灣人夜生活越來越興盛，PUB、舞廳、演唱會到處都是人手一支的螢光棒，使用機會愈來愈廣用量、愈來愈多，造成大量的垃圾、污染物，使我們的環境負荷日益嚴重。這正是激發我們研究化學發光反應的主要原因，期望有朝一日能研究出可循環再利用的化學發光產品，減少環境的破壞與污染。

## 貳、文獻探討

化學發光反應就是一個化學反應所生的能先被轉變成激發態的能量，激發分子呈“激態”，當激態回到基態，將多餘的能量以光的形式放出。最具代表性的化學發光反應就屬發展較早的發光胺（Luminol，又稱光敏靈）系統。

根據許多文獻顯示，氧化劑和催化劑是影響發光胺發光最重要的因素，所以我們決定朝這兩個方向去探討，其反應機構如下：



## 參、研究方法及過程

### 一、儀器

螢光儀(Luminescence spectrophotometer)

酸鹼度計(pH meter)

電子天平(electric balance)

### 二、器材

針筒 4 支、量瓶數個、微量吸量管數支、燒杯、滴定管

### 三、藥品

發光胺 Luminol、氫氧化鈉 NaOH、過氧化氫 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、過氧二丁基(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、過錳酸鉀 KMnO<sub>4</sub>、二鉻酸鉀 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、赤血鹽 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O、黃血鹽 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>、氯化鐵 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、硝酸鐵 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、硫酸亞鐵 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、氯化銅 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、硝酸銅 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、硫酸銅 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、氯化亞鈷 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、

硝酸鉀  $\text{KNO}_3$ 、硫酸鈷  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸鎳  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、氯化鈣  $\text{CaCl}_2$ 、  
硝酸鎳  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸鉀  $\text{KNO}_3$ 、碳酸銨  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、硝酸鈣  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、  
硝酸銀  $\text{AgNO}_3$ 、硝酸鋁  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸鋅  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

#### 四、研究過程及方法

- 預備實驗 1. 過氧化氫的濃度檢測：用過錳酸鉀滴定過氧化氫以標定其濃度。  
2. 製造易於 Luminol 發光的酸鹼環境：用酸鹼度計(pH meter)檢測自製溶液，使其水溶液之 pH 值約在 10 上下。

#### 【實驗一 探討各種催化劑的催化效果隨時間的變化】

##### 1. 調配溶液

- (1) A 溶液：將 Luminol 溶於 5% 的 NaOH 溶液中（使其水溶液之 pH 值約在 10 上下），調配成 3mM 的 Luminol 溶液。
  - (2) B 溶液：調配成 3mM 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液。
  - (3) C 溶液：將所要偵測的催化劑分別配成  $3 \times 10^{-1}$ 、 $3 \times 10^{-2}$ 、 $3 \times 10^{-3}$ 、 $3 \times 10^{-4}$ 、 $3 \times 10^{-5}\text{M}$  之溶液。
2. 將 A 溶液、B 溶液、C 溶液各取 1mL 混合在一起置入螢光儀的 cell，等待 5 秒後（使其均勻混合）開始偵測其螢光，並設定於 1 分鐘後、2 分鐘後再分別偵測一次。
3. 設定螢光儀掃描範圍為 350nm~500nm，每隔 0.01 秒掃描一個 nm，紀錄各種催化劑 2 分鐘內的光度與波長變化。

#### 【實驗二 探討不同氧化劑對 Luminol 發光的影響】

##### 1. 調配溶液

- (1) A 溶液：將 Luminol 溶於 5% 的 NaOH 溶液中（使其水溶液之 pH 值約在 10 上下），調配成 3mM 的 Luminol 溶液。
  - (2) B 溶液：將  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  調配成 3mM 的溶液。
  - (3) C 溶液：將催化劑[赤血鹽  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ]分別配成  $3 \times 10^{-3}$ 、 $3 \times 10^{-4}$ 、 $3 \times 10^{-5}\text{mM}$  之溶液。
2. 將 A 溶液、B 溶液、C 溶液各取 1mL 混合在一起置入螢光儀的 cell，等待 5 秒後（使其均勻混合）開始偵測其螢光。
3. 設定螢光儀掃描範圍為 380nm~480nm，每隔 0.01 秒掃描一個 nm，紀錄各種氧化劑的光度與波長變化。

#### 【實驗三 探討各種催化劑在不同濃度下的催化效果】

##### 1. 調配溶液

- (1) A 溶液：將 Luminol 溶於 5% 的 NaOH 溶液中（使其水溶液之 pH 值約在 10 上下），調配成 3mM 的 Luminol 溶液。
  - (2) B 溶液：調配成 3mM 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液。
  - (3) C 溶液：將所要偵測的催化劑分別配成  $3 \times 10^{-1}$ 、 $3 \times 10^{-2}$ 、 $3 \times 10^{-3}$ 、 $3 \times 10^{-4}$ 、 $3 \times 10^{-5}\text{M}$  之溶液。
2. 將 A 溶液、B 溶液、C 溶液各取 1mL 混合在一起置入螢光儀的 cell，等待 5 秒後（使其均勻混合）開始偵測其螢光。

3. 設定螢光儀掃描範圍為 380nm~480nm，每隔 0.01 秒掃描一個 nm，紀錄各種催化劑的光度與波長變化。

## 肆、研究結果

【實驗一 探討各種催化劑的催化效果隨時間的變化】

圖 1-1 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  之光度-波長圖

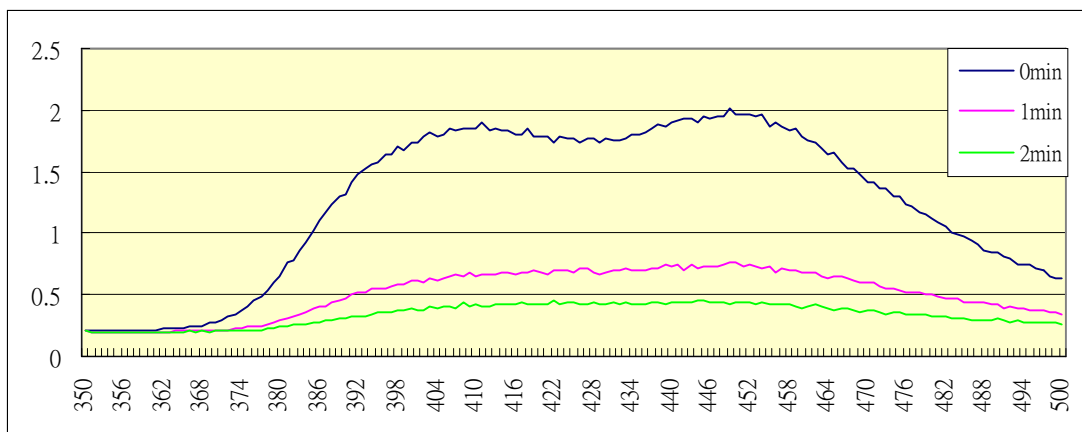


圖 1-2 1mM  $CuSO_4$  之光度-波長圖

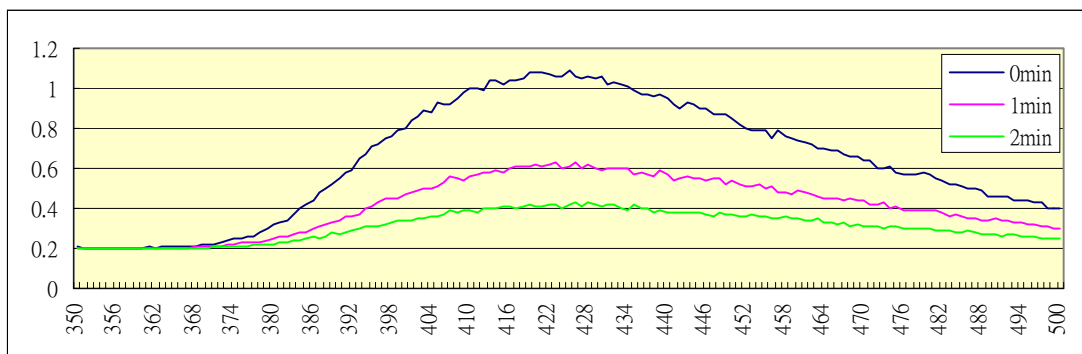


圖 1-3 1mM  $CoCl_2$  之光度-波長圖

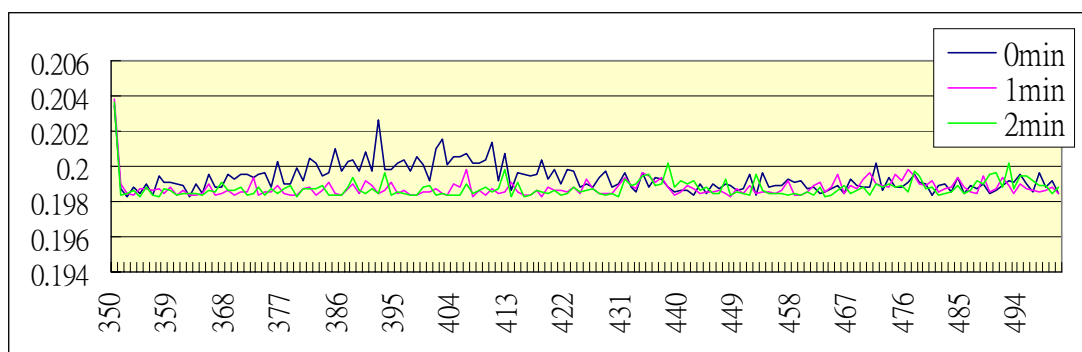


圖 1-4 1mM NiSO<sub>4</sub>之光度-波長圖

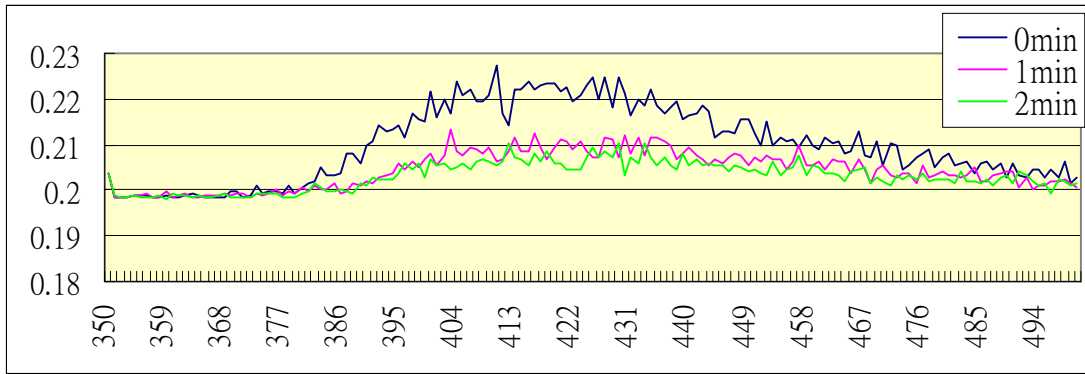


圖 1-5 1mM ZnSO<sub>4</sub>之光度-波長圖

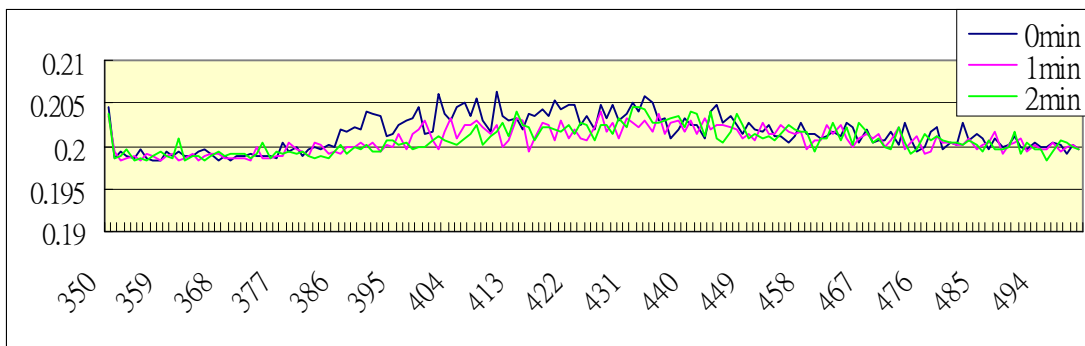


圖 1-6 1mM KNO<sub>3</sub>之光度-波長圖

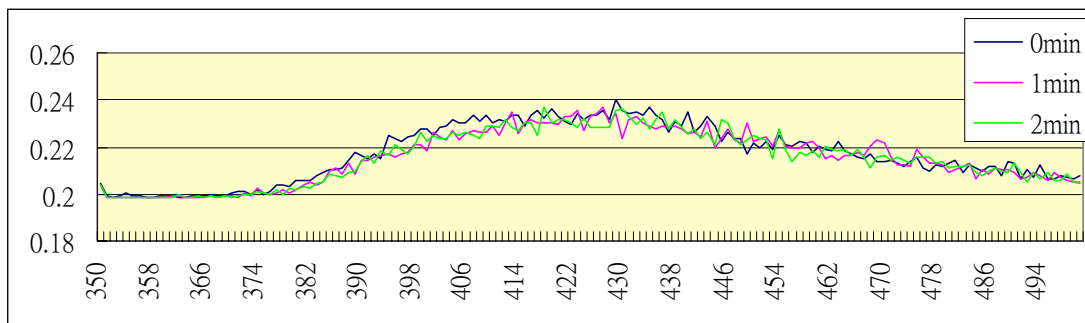
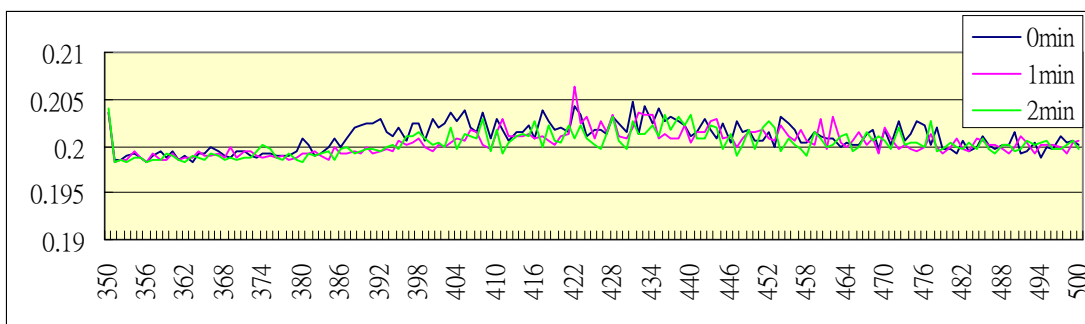


圖 1-7 1mM 黃血鹽之光度-波長圖

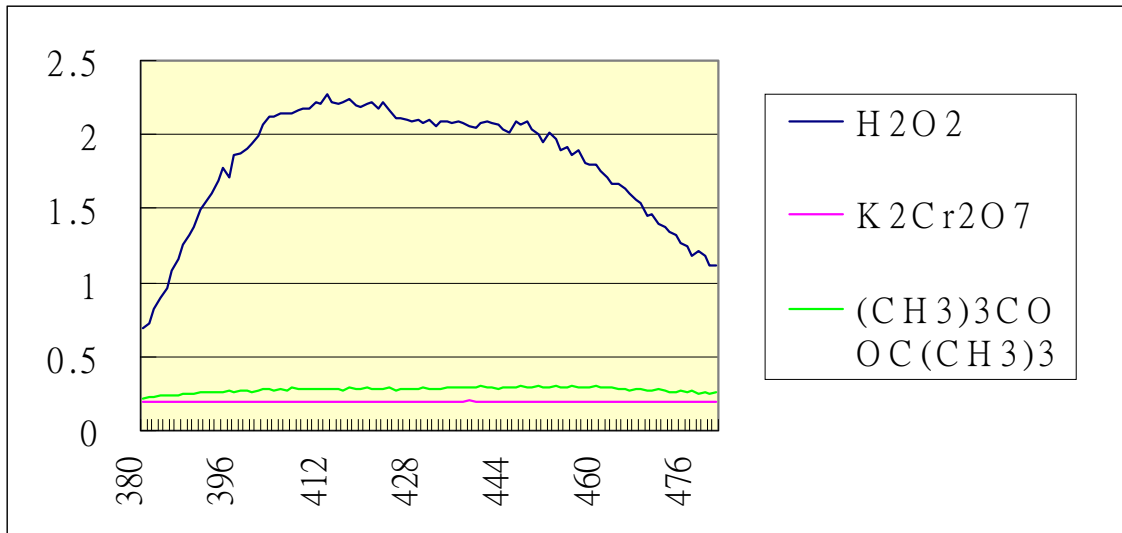


【實驗二 探討不同氧化劑對 Luminol 發光的影響】

表 2 不同氧化劑產生最大光度時的相關資料

氧化劑類別	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
最大光度	2.2771	0.2019	0.3045
λ <sub>max</sub> nm	412	486	455
催化劑濃度 M	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>

圖 2 各種氧化劑的光度-波長圖



【實驗三 探討各種催化劑在不同濃度下的催化效果】

表 3 各種催化劑產生最大光度時的相關資料

催化劑類別	K <sub>3</sub> FeCN <sub>6</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	FeSO <sub>4</sub>
最大光度	2.2771	0.21094	0.20188	0.28266	0.2045
λ <sub>max</sub> nm	412	411	404	419	399
濃度 M	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
催化劑類別	CuSO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CoSO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>
最大光度	1.4545	1.1419	0.65184	1.0883	0.24152
λ <sub>max</sub> nm	418	421	411	421	434
濃度 M	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>
催化劑類別	NiSO <sub>4</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
最大光度	0.28212	0.22488	0.3293	0.37588	
λ <sub>max</sub> nm	407	407	416	415	
濃度 M	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	
催化劑類別	ZnSO <sub>4</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	對照組(不加催化劑)	
最大光度	0.22048	0.24588	0.21956	0.24038	
λ <sub>max</sub> nm	413	408	394	422	
濃度 M	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>		

圖 3 各種催化劑在不同濃度下產生的最大光度值

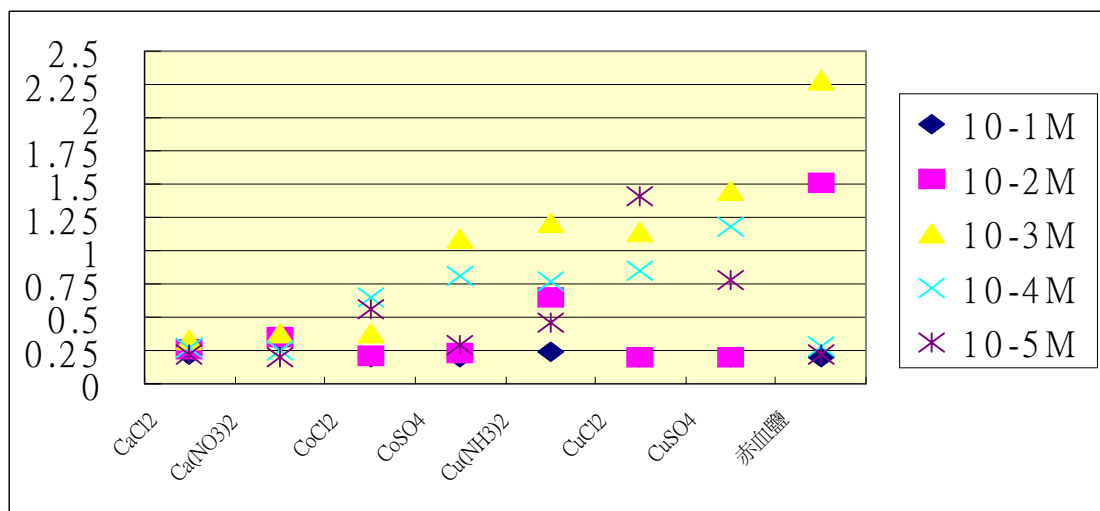


表 3-1 各種催化劑(含 Fe<sup>2+</sup> 與 Fe<sup>3+</sup>)產生最大光度時的相關資料

催化劑類別	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
最大光度	2.2771	0.20188	0.21094
λ <sub>max</sub> nm	412	404	411
濃度 M	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
催化劑類別	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	FeSO <sub>4</sub>	
最大光度	0.28266	0.2045	
λ <sub>max</sub> nm	419	399	
濃度 M	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	

圖 3-1a 各種催化劑(含 Fe<sup>2+</sup>)的光度-波長圖

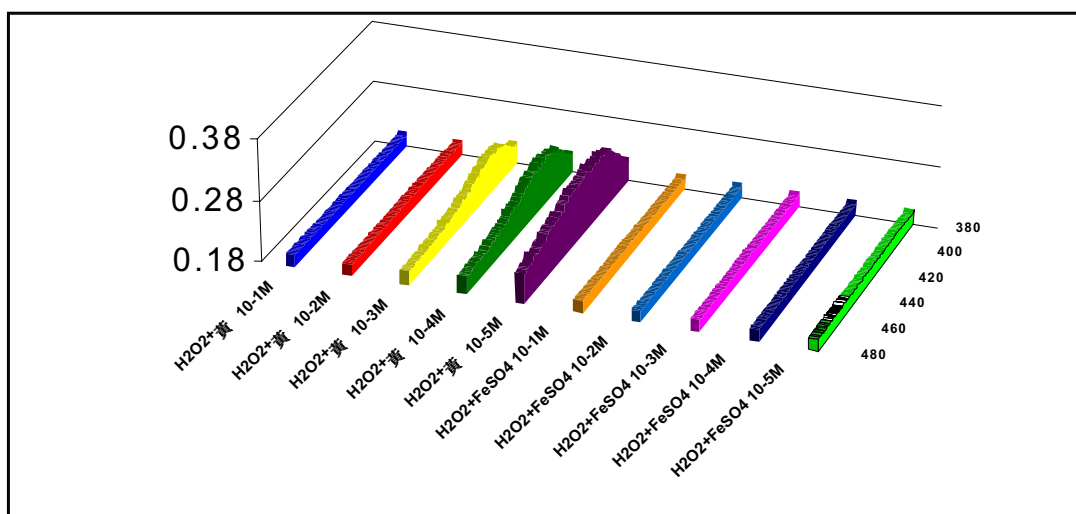


圖 3-1b 各種催化劑(含 Fe<sup>3+</sup>)的光度-波長圖

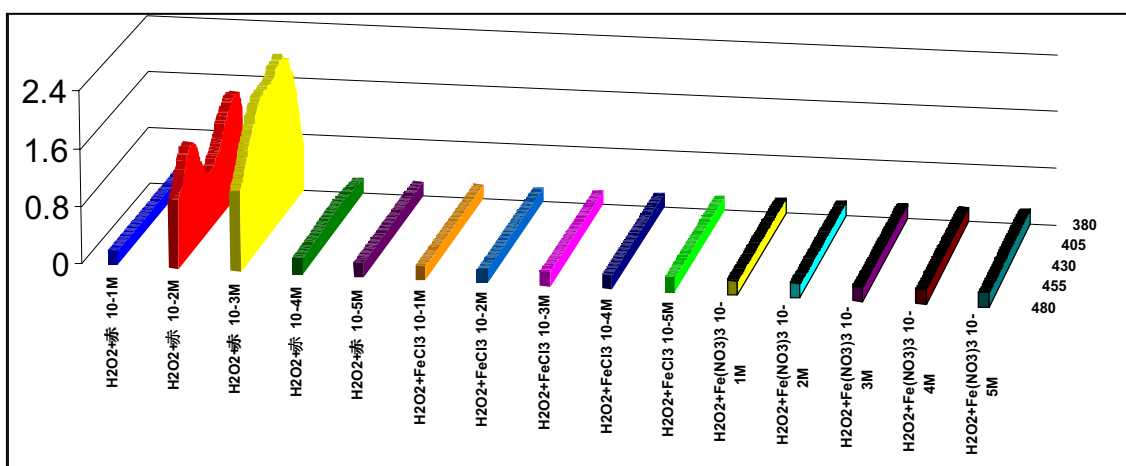


表 3-2 各種催化劑(硝酸鹽)產生最大光度時的相關資料

催化劑類別	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
最大光度	0. 21094	0. 21956	0. 22488
λ <sub>max</sub> nm	411	394	407
濃度 M	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
催化劑類別	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
最大光度	0. 37588	0. 24152	0. 24588
λ <sub>max</sub> nm	415	434	408
濃度 M	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>

圖 3-2 各種催化劑(硝酸鹽)的光度-波長圖

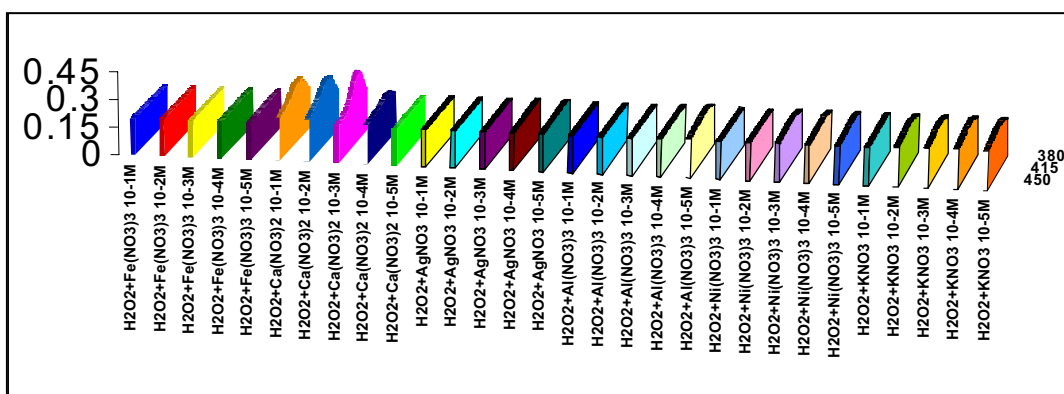


表 3-3 各種催化劑(硫酸鹽)產生最大光度時的相關資料

催化劑類別	FeSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>
最大光度	0. 2045	1. 4545	1. 0883	0. 28212	0. 22048
λ <sub>max</sub> nm	399	418	421	407	413
濃度 M	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>

圖 3-3 各種催化劑(硫酸鹽)的光度-波長圖

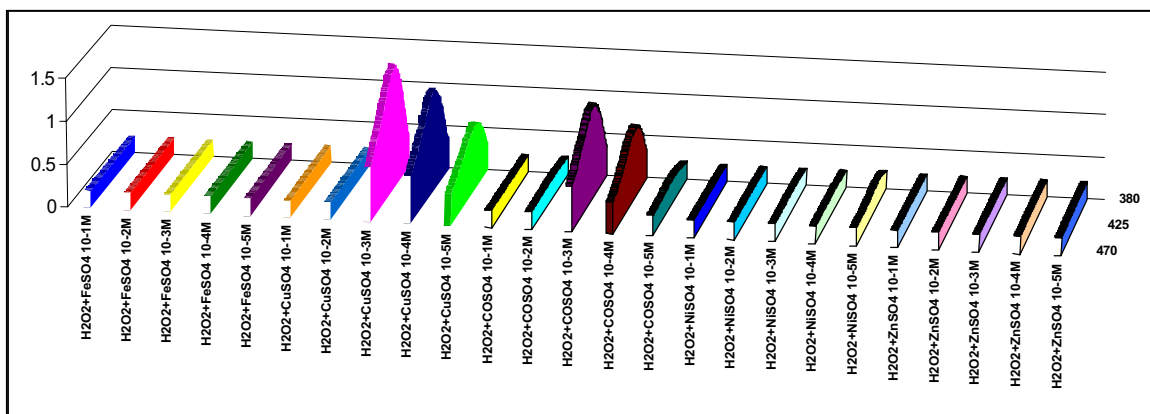


表 3-4 各種催化劑(鹵鹽)產生最大光度時的相關資料

催化劑類別	FeCl <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
最大光度	0.20188	1.1419	0.65184	0.3293
$\lambda_{\max}$ nm	404	421	411	416
濃度 M	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$

## 伍、討論與結論

- 一、根據文獻探討得知 Luminol 在鹼性水溶液中會被過氧化氫激發而發出天青色的螢光，本組即以 pH10 及過氧化氫為氧化劑之條件作為基本對照組，進行其他變因的探討。
- 二、由於文獻顯示 Luminol 之  $\lambda_{\max}$  約為 420nm，本組一開始即設定螢光儀掃描範圍為 350-500 nm，由實驗一的結果得知 Luminol 的發光無法維持二分鐘，而且  $\lambda_{\max}$  在 380-480 nm 之間變動，為了降低掃描時間的影響，後面的實驗皆將掃描範圍改為 380-480 nm，而且僅記錄最初反應的結果，不再探討最大光度隨時間衰減的部分。
- 三、為瞭解「過氧化物是否為 Luminol 發光的必要條件？」而進行實驗二，結果由表 2 顯示一般常用的氧化劑（如二鉻酸鉀）無法使 Luminol 發光，兩種過氧化物則明顯使 Luminol 發光，其中又以過氧化氫之效果最好，爾後全部以過氧化氫為氧化劑。
- 四、為瞭解「過氧化氫是被金屬離子還是根離子催化？」而進行實驗三，結果由表 3 得知過氧化氫是被金屬離子和根離子同時影響，在本實驗中以  $K_3Fe(CN)_6$  效果最佳。如果一定要分別探討，還是可以約略看出硫酸鹽類、鹵鹽、銨鹽的催化效果較佳，其最大亮度約為對照組的 6 倍，硝酸鹽類幾全無催化效果；含  $Cu^{2+}$  之最大亮度約為對照組的 6 倍，含  $Co^{2+}$  之最大亮度約為對照組的 3-5 倍，含  $Fe^{3+}$  之最大亮度除赤血鹽可達到 10 倍多以外，其他含鐵鹽類幾無催化效果（參考圖 3-1a、3-1b）， $FeCl_3$ 、 $FeSO_4$  甚至有抑制發光的傾向。從圖 3 可看出具有明顯催化效果（最大光度超過 2.5）的鹽類濃度以稀薄為佳，約  $10^{-3}M$ 。

五、本實驗發現 Luminol 的  $\lambda_{\max}$  並不固定，尤其以  $10^{-2}\text{M}$ 、 $10^{-3}\text{M}$  赤血鹽為催化劑時，在光度-波長圖中明顯出現兩個最大光度，在 391nm 及 459nm 處，宛如駝峰一般。其他含鐵鹽類、鐵氰鹽類則無此現象，是否赤血鹽使 Luminol 產生兩種激態，需要再進行研究探討之。

## 陸、參考文獻

- (一) 余岳川。生活與化學。初版。台灣：台灣書局。(民 86)
- (二) 楊思廉。特用化學品製造程序。初版。台北：五洲出版社。(民 81) 頁六八~頁七十
- (三) 歐陽志升 (民 87)。含鐵黏土修飾電極之應用—以催化發光胺化學發光間接偵測葡萄糖。國立台灣師範大學化學研究所碩士論文。頁一~頁六二
- (四) 鄭端儀 (民 90)。螢光棒。We Genius。第二期。頁四一
- (五) 楊念祖 (民 74)。有關激合體之光化學反應。化學。四十三卷第一期。頁 A4~A7
- (六) 吳連宗、蘇邵瑾 (民 76)。光敏靈化學發光的六十年。化學。四十五卷第二期。頁 A69~A76
- (七) 方泰山 (民 73)。化學能轉換成光能—新高中基礎理化教材中一有趣題材。科學教育月刊。第 68 期。頁五十八~頁六十二
- (八) (民 60)。生物的化學能如何轉變成光。科學月刊。第 24 期。共三頁。
- (九) 林義方。抗氧化物的助酵素—礦物質，維他命。<http://www.greenclub.bc.ca/>