

台灣二〇〇五年國際科學展覽會

科 別：化學

作品名稱：變色螢光之研究

學 校：臺北市立建國高級中學

作 者：黃士銘、黃玉龍



一、研究動機

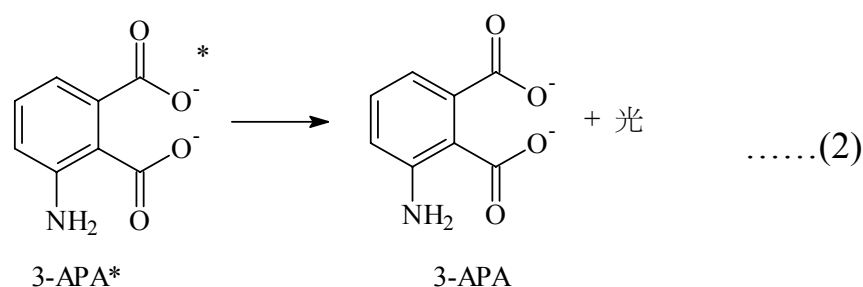
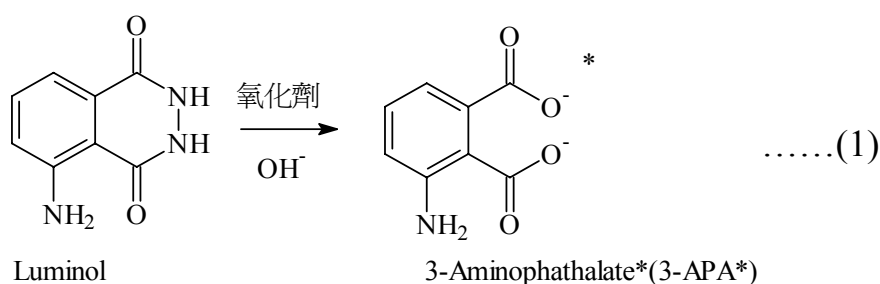
目前市面上可以轉換顏色的物品大多可是經由物理變化所控制的，而以化學發光的產品，往往都只能有單一顏色，例如螢光棒，當它被製造出來時，就註定了本身就帶某種顏色，難道光的顏色無法經由某些特殊反應讓其在不同顏色間轉換嗎？

二、研究目的

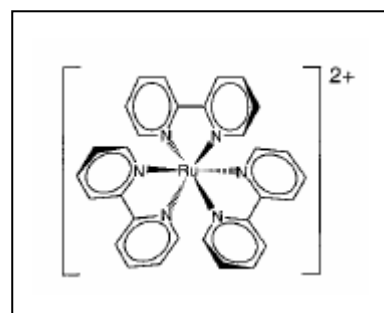
我們企圖利用振盪反應中，反應物濃度跟生成物濃度不斷起伏的現象，連結跟其有關的化學發光反應，用振盪的特性改變發光產物的形式和變化，藉此讓光呈現多色間振盪的現象。

三、文獻探討

1. Luminol 的發光原理：

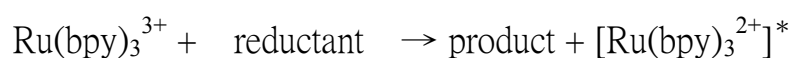


使用氧化劑提供能量讓Luminol在鹼性環境下被氧



化到激發態，如上式(1)的反應。當Luminol分子由激發態回到基態時，如上式(2)的反應，電子躍遷同時放出能量，以光的形式發出螢光，波長(λ_{\max})約為 430 nm 的藍色光。

2. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的發光原理



目前可直接藉由打紫外線光達成此反應。

3. 會來回變色的反應(一)：三變色魔術的原理

酸性靛藍(Indigo charmine)，又名靛藍胭脂紅，分子式是 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ，試液在 $\text{pH} < 11.6$ 時呈藍色， $\text{pH} > 14.0$ 時呈黃色。酸性靛藍也是氧化還原型指示劑，它在鹼性條件下被氧氣氧化後呈綠色，被葡萄糖還原後呈黃色，它的中間態呈橙紅色。因此又叫“三變色”魔術，該反應也能反復多次變色。

4.會來回變色的反應(二)： B-Z 振盪反應的原理

振盪反應之反應物的濃度會逐漸降低，而生成物會逐漸增加，平衡時，反應即告中止。由本實驗重複反應的再現性可知在反應過程之中具有回饋的作用，因此反應物與生成物之濃度不斷地互相增減，沒有平衡地呈振盪式之重複變化。

顏色一開始顯示亞鐵靈的紅色，經過一段時間反應後，溴離子的減少讓溴酸根有較大機會氧化鐵(II)菲錯合物，形成鐵(III)離子的錯合物，讓顏色呈現藍色，但在這個同時，溴丙二酸又會跟鐵(III)離子錯合物反應，讓溶液回復原來的狀態，於是反應就如此來回不停的振盪。

反應的過程，大致如下列數個反應式所示：

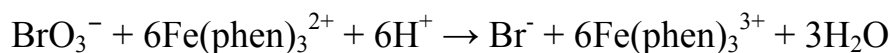
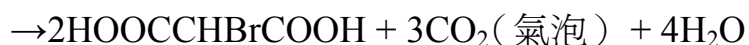


(橙黃色)



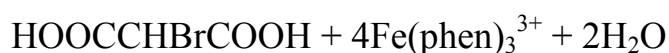
(橙黃色)

(無色)

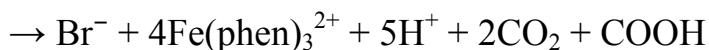


(紅色)

(藍色)



(藍色)



(紅色)

四、藥品與器材

藥品：

氫氧化鈉、光敏靈Luminol、赤血鹽、過氧化氫、二鉻酸鉀、過錳酸鉀、溴酸鈉、溴化鈉、丙二酸、硫酸、亞鐵靈、葡萄糖、酸性靛藍Indigo Charmine、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

器材：

燒杯、量筒、吸量管、安全吸球、攪拌器、刮杓、玻璃棒

地點：本校化學實驗室暗房

五、研究過程

本實驗主要包含下列三部份：

第一部份：延長發光胺（luminol）的發光時間或提高發光強度

第二部份：變色反應的研究

第三部份：將上述二部分混合，觀察化學發光與顏色改變情況。

第四部份：採用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 作新螢光劑搭配B-Z振盪反應。

六、實驗步驟

第一部份：Luminol 發光實驗

1. 調配 A 液：取 4 克氫氧化鈉溶於 50mL 水中，再加入 0.02 克光敏靈（luminol）溶解後，稀釋到 100mL。
2. 調配 B 液：溶解 0.3 克赤血鹽於 10 毫升 35%過氧化氫，加水至 100mL。
3. 將 A 杯與 B 杯溶液於暗室中混合，即發出天藍色光。

第二部份(1)：B-Z 振盪反應

1. 調配 A 液：將 5g 溴酸鈉溶於 67mL 水中，再加入 2mL 濃硫酸。
2. 調配 B 液：將 1g 溴化鈉溶於 10mL 水中。
3. 調配 C 液：將 1g 丙二酸溶於 10mL 水中。
4. 調配 D 液：0.025 M 亞鐵靈
5. 將 A、B、C 液混合後，攪拌使溶液混合均勻，靜置數分鐘，待溴氣產生及消失，小心避免吸入有毒的溴氣。
6. 待溶液變回無色後，加入 5mL D 液，充分攪拌使溶液混合均勻，觀察其化學變化。

第二部份(2)：三變色魔術

1. 秤取 2g NaOH，配置成 200mL 氫氧化鈉溶液。
2. 秤取 0.5g 酸性靛藍，配置成 50mL 的溶液。
3. 秤取 4g 葡萄糖加入上述 1.之溶液後，再加入 1%的酸性靛藍溶液，觀察其化學變化。

第三部份：

<實驗一>

1. 調配合含NaBrO₃ 5g、NaBr 1g、丙二酸 1g、硫酸 2mL的溶液 89mL，而後加入亞鐵靈使其振盪 (詳細可參考第二部分 1.)
2. 調配合含 4g NaOH、0.15g Luminol 的 100mL 溶液，將其加入第一步驟中之振盪溶液。
3. 將以配好的含 0.3g 赤血鹽、10mL(35%)過氧化氫的溶液 100mL 再加入第一步驟之振盪溶液，然後觀察其變化。

<實驗二>

1. 調配合含NaBrO₃ 5g、NaBr 1g、丙二酸 1g、硫酸 2mL的溶液 89mL，而後加入亞鐵靈使其振盪 (詳細可參考第二部分 1.)
2. 調配合含 4g NaOH、0.15g Luminol 的 100mL 溶液 A。
3. 調配合含 0.3g 赤血鹽、10mL(35%)過氧化氫的 100mL 溶液 B。
4. 將 A 與 B 混合成溶液 C，使其發光。

5. 將溶液 C 加入第一步驟中之振盪溶液，並且觀察之。

<實驗三>

1. 調配合 2g NaOH、4g 葡萄糖、1mL(1%)酸性靛藍的振盪溶液
200mL(詳細可參考第二部分 2.)

2. 調配合 4g NaOH、0.15g Luminol 的 100mL 溶液 A。

3. 調配合 0.3g 赤血鹽、10mL(35%)過氧化氫的 100mL 溶液 B。

4. 將 A 與 B 混合成溶液 C，使其發光。

5. 將溶液 C 加入第一步驟中之振盪溶液，並且觀察之。

第四部份：

<實驗一>

1. 配溶液 A 中有 4g 溴酸鈉、2g 丙二酸、2mL 硫酸、水 134mL，
後取溶液 67mL 置入錐形瓶中。

2. 取少量 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 加入錐形瓶中，再加入少許亞鐵靈後攪拌。

利用紫外線打光器測試此帶測溶液。

七、實驗過程與討論

第一部份 延長發光胺 (luminol) 的發光時間或提高發光強度

實驗一：Luminol 的量對發光時間長短的影響

本實驗將 Luminol 的量，分別各取 0.02、0.04、0.15 克，測量

	對照組	實驗組一	實驗組二
Luminol(g)	0.02	0.04	0.15
pH	13.7	13.7	13.7
赤血鹽(g)	0.3	0.3	0.3
H ₂ O ₂ (35%)	10mL	10mL	10 mL
持續時間(min)	>20	>20	>20
發光強度(lux)	220	230	590

討論：

Luminol 對發光時間長短並無太顯著影響。但提高 Luminol 的用量，可提高發光強度，但不成線性關係。

雖然發光時間可長達 20 分鐘以上，但除了最初數秒的發光強度極高外，其餘時間均微微發光。

實驗二：pH 值對發光時間之影響

本實驗調整 NaOH 的量，以調整反應起始之 pH 值，分別控制在 13.7、13.1、12.8、及 12.5，觀察 pH 值對發光時間之影響。

	對照組	實驗組一	實驗組二	實驗組三
pH	13.7	13.1	12.8	12.5
Luminol(g)	0.02	0.02	0.02	0.02
赤血鹽(g)	0.3	0.3	0.3	0.3
H ₂ O ₂ (35%)	10mL	10mL	10mL	10mL
持續時間(min)	>20	>20	>20	>20

討論：

結果顯示 pH 值對發光時間無太大影響。但實驗時發現氫氧化鈉的量太少，Luminol 的溶解度也會跟著下降，較不易配置較高濃度的 Luminol 溶液，故本實驗最後取 pH = 13.1 的條件進行後續混合的實驗。

實驗三 赤血鹽與過氧化氫對發光之影響：

本實驗調整赤血鹽的量，及有無添加過氧化氫，觀察此二者對發光反應之影響。

	對照組	實驗組一	實驗組二
赤血鹽(g)	0.3	3	0.3
H ₂ O ₂	X	X	35.0%
Luminol(g)	0.01	0.01	0.01
pH	12.3	12.3	12.3
持續時間(min)	>20	>20	>20
亮度(相對強度)	中	弱	強

註：表中”X”表示為添加此反應物。(以下同)

討論：

根據實驗一與對照組比較，可發現赤血鹽的量與對發光持續時間的關係不大，但 0.3 克赤血鹽產生的最大亮度較 3 克赤血鹽佳。但參考文獻 8 後得知，並不是赤血鹽濃度越低越好。故後續研究採用赤血鹽的量維持 0.3 克。

根據實驗二與對照組比較，可發現添加過氧化氫，對提高螢光的發光強度有很大的幫助，故後續研究採用添加 10mL 的 **35.0%**過氧化氫。

實驗四 測試其他氧化劑對發光反應之影響

過氧化氫是否為本發光反應之必要條件？其他常見的氧化劑是否有

同樣的效果？本實驗比較常見的氧化劑對發光反應之影響。

	對照組	實驗組一	實驗組二	實驗組三	實驗組四
過氧化氫	10mL	X	X	X	X
二鉻酸鉀	X	X	X	X	0.001M
過錳酸鉀	X	X	0.01M	0.001M	X
時間	>20 min	不發光	< 1 min	21 sec	37 sec
發光強度 (lux)	220	不發光	2	3	5
pH	13.7				
Luminol	0.02				
赤血鹽	0.3				

討論：

根據實驗組一與其他組比較，氧化劑為本發光反應之必要條件，但過氧化氫效果最佳，其他常見的氧化劑也能進行發光反應，但發光時間與強度均不佳。

氧化劑本身顏色，如過錳酸鉀的深紫色，也容易吸收光，故發光強度也跟著降低。

實驗五：溫度對發光反應之影響

本實驗控制在 25°C 與 80°C 進行發光反應，觀察在不同溫度下的發光情形。

	對照組	實驗組
溫度°C	25	80
pH	13.7	13.7
Luminol(g)	0.15	0.15
赤血鹽(g)	0.3	0.3
H ₂ O ₂ (35%)	10	10
持續時間(相對時間)	久	久
初發光強度(lux)	590	622
末發光強度(lux)	1	2
發光顏色(相對深淺)	淺(天藍色)	深(靛藍色)

討論：

溫度影響了 Luminol 發光的形式，在高溫與低溫的反應現象不同，且高溫時反應較強烈，這可能是超過低限能的分子數增多所影響。此時若把 80°C 的發光溶液由加熱板上移走，置於常溫下冷卻，而把 25°C 的發光溶液放於加熱板上加熱，則一段時間後，原來 80°C 的溶液降到常溫後，其亮度比原來的暗，顏色比原來的淺，而原 25°C 的溶液加熱到高溫後，其亮度比原來的亮，顏色比原來的深，代表這兩杯

溶液是可以經由溫度來控制。

此外，在高溫氫氧化鈉-luminol 溶液中，發現漂浮大量不明懸浮物。

而在暗室下的高溫氫氧化鈉-luminol 溶液，可不需加過氧化氫跟赤血鹽而單獨發出微弱之螢光。

結論：

綜合第一部份的實驗一至實驗五，最佳的發光反應條件為

1. 調配 A 液：取 1 克氫氧化鈉溶於 50mL 水中，再加入 0.02 克光敏靈（luminol）溶解後，稀釋到 100mL。
2. 調配 B 液：溶解 0.3 克赤血鹽於 10 毫升 35%過氧化氫，加水至 100mL。
3. 將 A 杯與 B 杯溶液於暗室中混合，即發出天藍色光。

第二部份 變色反應的研究

本實驗探討會來回變色的反應，包括實驗六之溴化合物紅藍振盪反應 (B-Z 振盪反應)，及實驗七之三變色魔術反應。

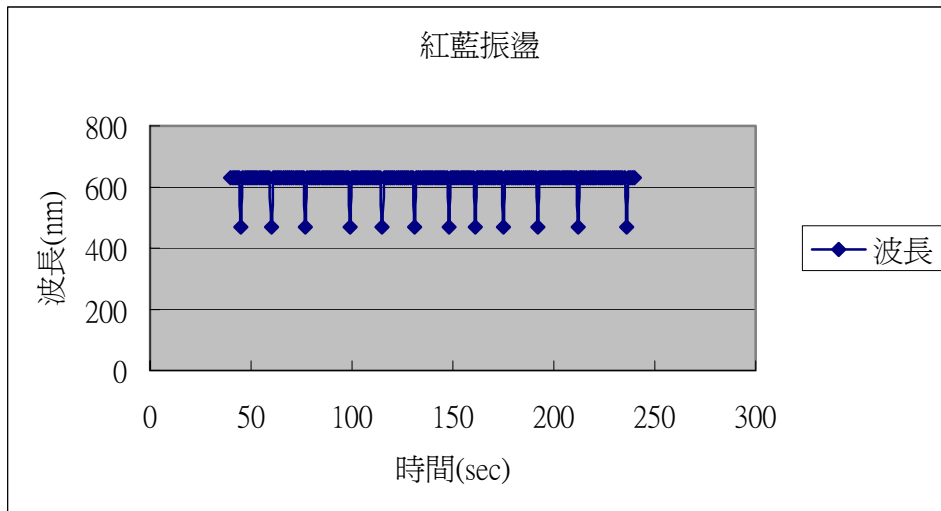
實驗六、溴化合物紅藍振盪反應

依據參考文獻 4 查得之實驗步驟，進行振盪反應，結果如下：

紅藍互變時間紀錄

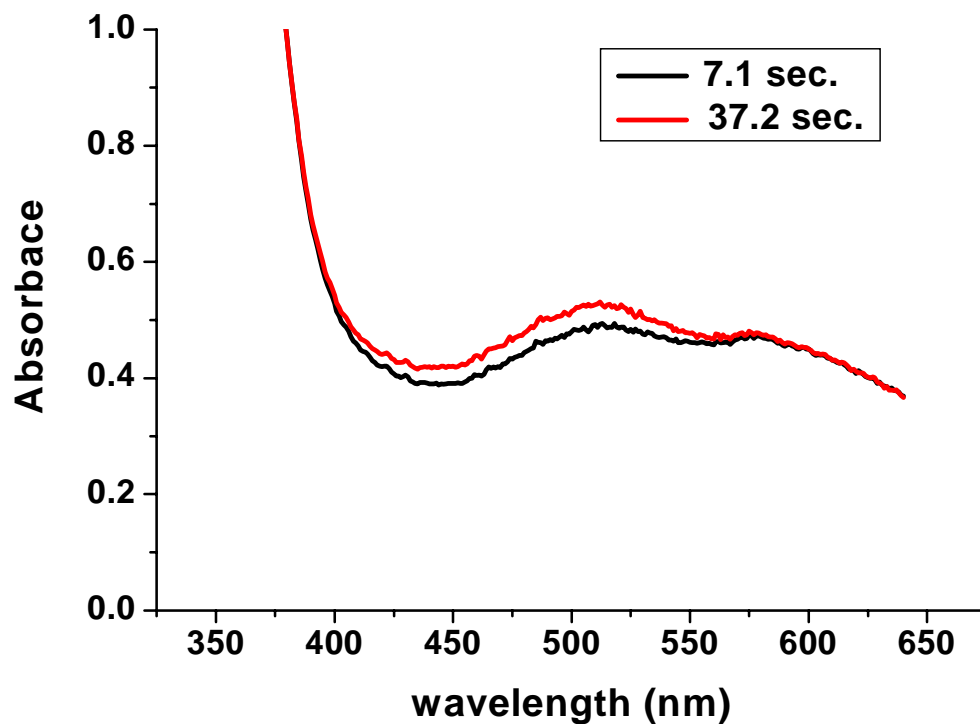
由紅變藍之時間：

分	秒	間隔(sec)
0	45	
1	0	15
1	17	17
1	40	13
1	55	15
2	11	16
2	28	17
2	41	13
2	55	14
3	12	17
3	32	20
3	56	24



討論：

本實驗條件下的振盪反應進行結果頗佳，在最初的 3 分鐘內，振盪反應頗為穩定，當紅色持續 15~20 秒左右，便會有約一秒的瞬間藍色出現。



實驗七、三變色魔術之反應

藥品：

氫氧化鈉 2g、葡萄糖 4g、酸性靛藍(Indigo Carmine)0.5g

1. 秤取 2g NaOH，配置成 200mL 氫氧化鈉溶液。
2. 秤取 0.5g 酸性靛藍，配置成 50mL 的溶液。
3. 秤取 4g 葡萄糖加入上述 1.之溶液後，再加入 1%的酸性靛藍溶液，酸性靛藍溶於水後，溶液成綠色，此時若靜止一段時間，顏色變化由綠→澄紅→黃，此時加入攪拌子，用攪拌器快速攪拌，以增加溶氧量，則會見到溶液顏色由黃→澄紅→綠變化。

第三部份 混合

實驗八：螢光與振盪反應之加乘

本實驗配置下列條件之溶液，A、B 為發光反應之試劑，C 為 B-Z 振盪反應之試劑，D 為三變色魔術反應之試劑。

A 溶液 (100mL)：含 NaOH 1g、Luminol 0.02 g

B溶液 (100mL)：含赤血鹽 0.3g、H₂O₂ 10mL(35%)

C溶液 (100mL)：含NaBrO₃ 5 g、NaBr 1 g、丙二酸 1g、硫酸 2mL、
0.025M亞鐵靈

D溶液(250mL)：含NaOH 2g、C₆H₁₂O₆ 4g、酸性靛藍 1% (1 mL)

依照表中所列的順序混合，觀察發光與變色情形：

	加入順序				目的與結果
	A	B	C	D	
實驗一	2	3	1	X	目的：先振盪再發光 結果：振盪停止，而且 Luminol 不反應。
實驗二	1	2	3	X	目的：先發光再振盪 結果：原本發光之反應，螢光消失， 振盪也停止

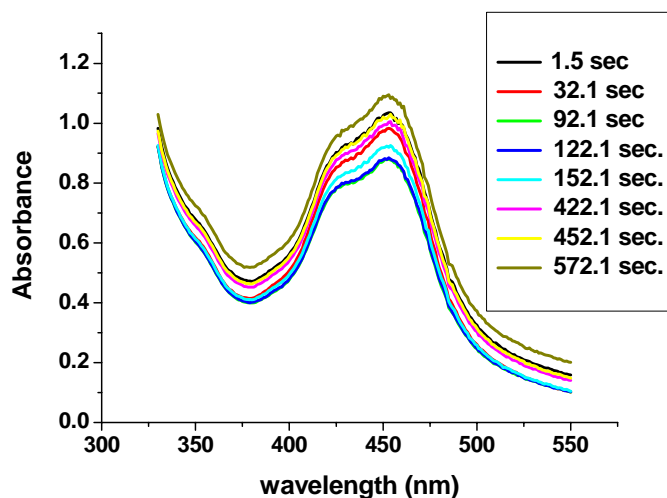
實驗三	1	2	X	3	<p>目的：先發光再三變色魔術反應</p> <p>結果：原本發光之反應，加入三變色溶液，雖然持續發光，但原有振盪卻不復存在，且不影響發光。</p>
-----	---	---	---	---	---

討論：

振盪反應和化學發光反應兩者混合後，反應均停止，這可能兩者反應的 pH 值相差太多，一在酸性，一在鹼性，故混合後因條件不合，反應均停止。

將 B-Z 振盪反應改成鹼性的三變色魔術後，和化學發光反應的 pH 值相近，故發光反應仍可進行。但變色反應則可能因氧化劑過氧化氫持續存在，而無法回復。

A：取溶液 67mL(溴酸鈉 4g + 丙二酸 2g + 硫酸 2mL + 水 134mL)



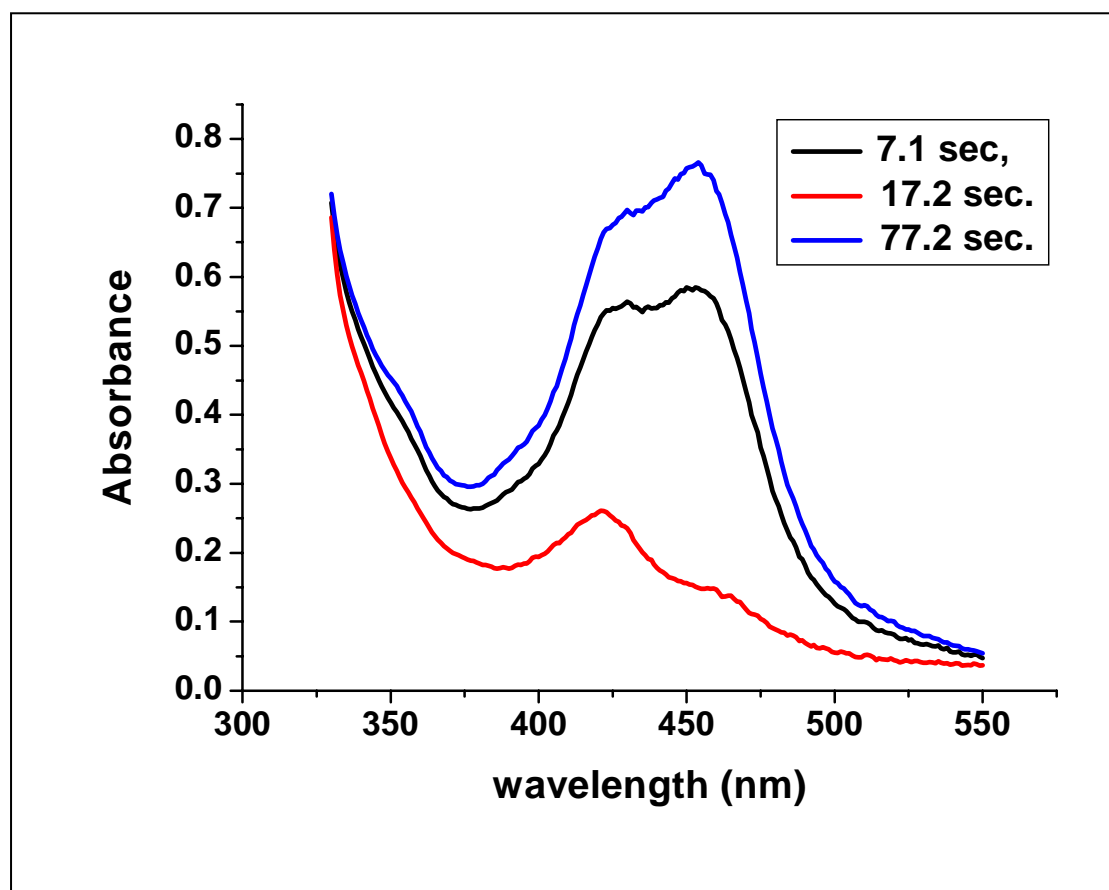
光譜： A + 亞鐵靈

第四部份 採用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 作新螢光劑搭配B-Z振盪反應。

採用六、實驗步驟中第四部份實驗的流程並觀察之。

觀察：

1. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 可以在B-Z反應中存在而不破壞反應的進行。
2. 使 B-Z 振盪反應顏色變化由紅-藍轉變成黃-無。
3. 在紫外線打光器照射下，只有黃色溶液態才會發出光，而無色則不會。
4. 反應持續一段時間才逐漸消失。



八、結論：

- 1.第一部份發光反應成功出天藍色光，最佳的條件為
 - (1)調配 A 液：取 1 克氫氧化鈉溶於 50mL 水中，再加入 0.02 克光敏靈（luminol）溶解後，稀釋到 100mL。
 - (2)調配 B 液：溶解 0.3 克赤血鹽於 10 毫升 35%過氧化氫，加水至 100mL。
 - (3)將 A 杯與 B 杯溶液於暗室中混合，即發出天藍色光。
2. 第二部份之 B-Z 振盪反應與三變色魔術也成功地變色，振盪反應顯現紅藍色互變，三變色魔術則在綠、橙、黃色間變化。
3. 第三部份之 B-Z 振盪反應和化學發光反應兩者混合後，發光與變色反應均停止。
4. 第三部份之三變色魔術和化學發光反應兩者混合後，發光反應仍可進行。但變色反應無法持續。
5. 意外發現，在第一部份實驗三之對照組在發光過程中若加入赤血鹽，螢光顏色會從原本的深藍突然轉亮，呈黃綠色(光度 69)，之後再慢慢轉暗恢復成原本的藍色。且再加入赤血鹽，螢光又會呈現同樣的顏色變化，約可進行五、六次以上的光變色。
6. 第四部份中，由 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 搭配B-Z振盪可繼續形成振盪，且發光變化也從紅-無-紅..始而復返。

九、未來展望

1. 我們於 Luminol 發光反應中，在反應過後再加入赤血鹽顆粒，溶液發光顏色突然由天藍色轉為黃綠色，再轉成靛藍色，並產生氣泡，而赤血鹽可以很明顯的看出顆粒正合溶液作用放出螢光，而等到赤血鹽完全溶解後，螢光現象消失，而跟之前一般實驗中最後還是會微微發光的現象不同。而赤血鹽的加入讓溶液顏色的轉變，讓我們懷疑赤血鹽除了單純的催化劑，是否還控制著其他因素，那如果不加赤血鹽，而改加其他鐵離子或鐵錯合物是否有一樣的現象發生？那是否可以藉由鐵離子的振盪控制顏色？這是我們要繼續研究的議題。
2. 在實驗中，將 Luminol 加入三種氧化物混合劑，則螢光混合試液發出螢光蒸氣(推測可能是螢光物質溶解於水蒸氣中)，並且若將螢光塗抹在平板上，螢光亮度增強，似螢光塗料。開燈後發現原本成褐色的液體轉變成乳白色。這些實驗過程中發生的特殊現象，目前尚未知道原因，也正在研究中。
- 3.溫度在對螢光反應所發現的溶液顏色變化，也是未來可探究的主題。

。

十、參考資料

1. Elizabeth Wilson "Light Sticks" C&EN 1999, 77, 65.
2. 中興大學化學系有趣示範實驗。奇妙有趣的化學實驗 9.化學發光。
<http://140.120.9.250/ann//show.php?mytid=24&mypartid=&noday=1&nopart=1&show=0&myday=60&noyear=1&nomonth=&myyear=&mymonth=&t=1083762291&usenuke=>
3. 高逢時。92/07/10。黑夜的精靈-螢光體。
http://www.nsc.gov.tw/popular_science.asp?add_year=2003&popsc_aid=260
4. 國立彰化師範大學理學院化學系 提供。誰搞的鬼---多色循環的振盪反應。
<http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/84/8424029/%AC0%BD%D6%B7d%AA%BA%B0%AD.htm>
5. 高逢時。2003年7月。螢光體。科學發展月刊 367期
6. 林敬二,林宗義 審譯。儀器分析。第四版上下冊。美亞書版股份有限公司圖書出版社
8. 王怡婷、潘亦呈。仲夏夜裡的精靈-探討發光胺之發光反應與催化劑之作用。台灣2002年國際科學展覽會 化學科
9. 江慧玲。有趣的化學發光。
http://www.google.com.tw/search?q=cache:968mzD1vOUsJ:pck.bio.ncue.edu.tw/pckweb/database/pckchem/fexp5.html+%a4%c6%be%c7%b5o%a5%fa&hl=zh-TW&lr=lang_zh-TW&ie=big5&inlang=zh-TW