

壹、摘要

在化學冷光的反應中，以 luminol 發光反應最為常見，luminol 在鹼性環境下發生氧化作用激發成激態分子，此分子會放光的形式回到基態，我們改變氧化劑 H_2O_2 與催化劑 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的濃度，並畫出衰減的曲線圖，比較不同濃度的氧化劑和催化劑對 luminol 發光強度與時間的影響。收集完數據後，便可由反應模式，推導可能的反應情況，接著便可以求得其半生期，希望藉由此實驗所找出的 H_2O_2 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 濃度，使高中物質化學課本中的 luminol 螢光示範實驗能達到更有效率及更易觀察的狀態。並試圖藉由化學反應速度與實驗參數的探討歸納出能達到最大亮度與最長放光時間的反應試劑條件。

貳、研究動機

前些日子參加演唱會時，看到人手一隻光彩耀眼的螢光棒，而螢光棒被廣泛運用在許多的場合中，但我們始終不了解它的發光原理及過程，藉由科展實驗，讓我們對螢光的好奇有進一步探索。

參、研究目的

- 一.不同濃度的氧化劑對 luminol 發光的影響
- 二.不同濃度的催化劑對 luminol 發光的影響

肆、實驗器材、藥品

一.設備、器材

- 〈一〉電子天秤
- 〈二〉燒杯
- 〈三〉玻璃棒
- 〈四〉pipet
- 〈五〉量筒
- 〈六〉螢光光譜儀

二.藥品

- 〈一〉發光胺 luminol
- 〈二〉氫氧化鈉 NaOH
- 〈三〉過氧化氫 H_2O_2
- 〈四〉鐵氰化鉀 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

伍、實驗過程與方法

一.螢光溶液的配製

A 溶液：

- 〈一〉0.1g luminol 溶於 45ml 的水中 加入 5ml 10% NaOH
- 〈二〉取上述溶液 5ml 溶於 35ml 的水 即成 A 溶液

B 溶液：

〈一〉 配製 10 杯不同濃度的 $K_3Fe(CN)_6$

$K_3Fe(CN)_6$ 濃度	$K_3Fe(CN)_6$ 克數	水 ml
0.01M	0.1469 g	49.8 ml
0.02M	0.3289 g	49.7 ml
0.03M	0.4938 g	49.5 ml
0.04M	0.6582 g	49.3 ml
0.05M	0.8222 g	49.2 ml
0.06M	0.9867 g	49 ml
0.07M	1.1513 g	48.8 ml
0.08M	1.3165 g	48.7 ml
0.09M	1.4807 g	48.5 ml
0.1M	4.6452 g	48.4 ml

〈二〉 取配置出的溶液 5ml 各加入 35ml 的水即成 10 種 B 溶液

C 溶液：5 杯不同濃度的 H_2O_2

0.5M、0.75M、1M、1.25M、1.5M、1.75M

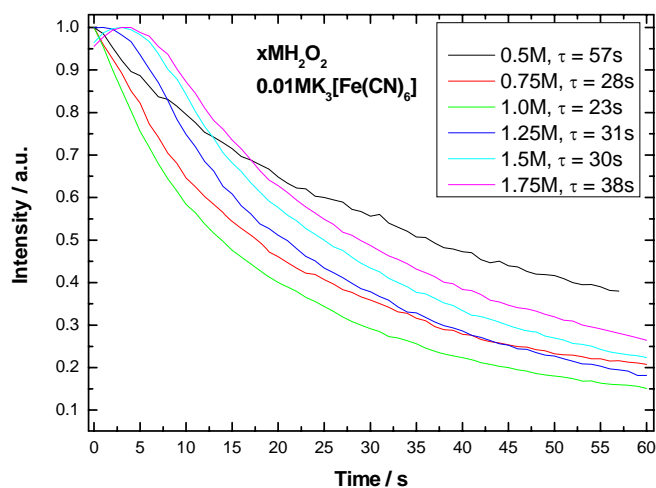
二.取 A 溶液 0.8ml，B 溶液 0.8ml，C 溶液 0.1ml，相互混合後迅速放入螢光光譜儀中，測定反應過程中螢光發光的強度與時間關係。

陸、實驗結果

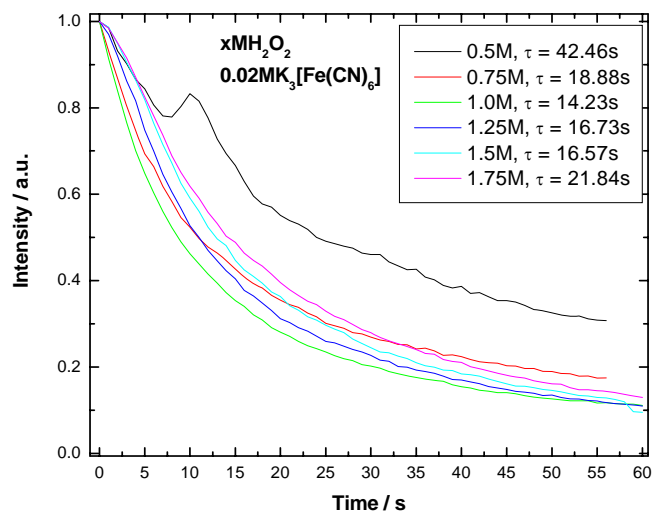
一.固定 $K_3Fe(CN)_6$ 並與各種不同濃度的 H_2O_2 反應

利用螢光光譜儀偵測其發光強度與時間的關係

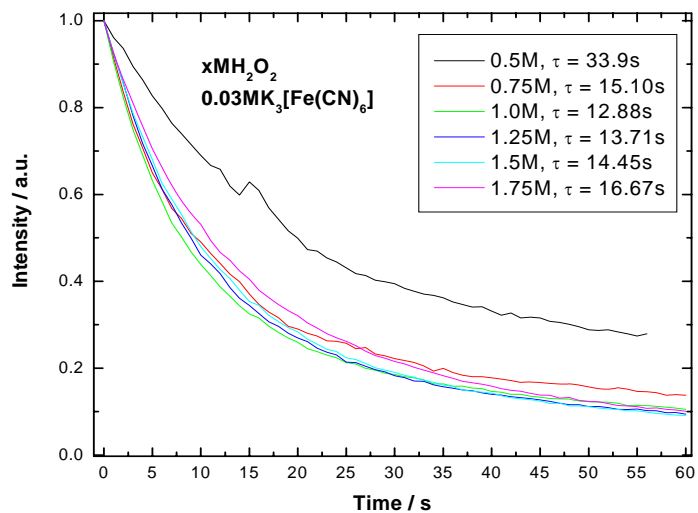
〈一〉 0.01M $K_3Fe(CN)_6$



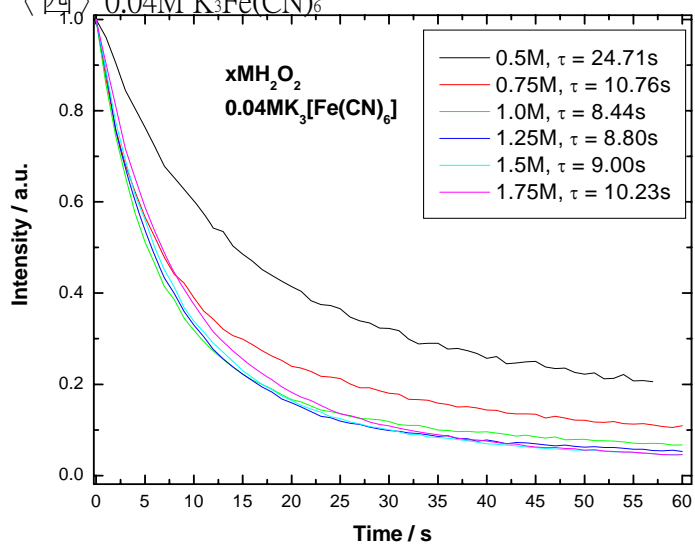
〈二〉 0.02M $K_3Fe(CN)_6$



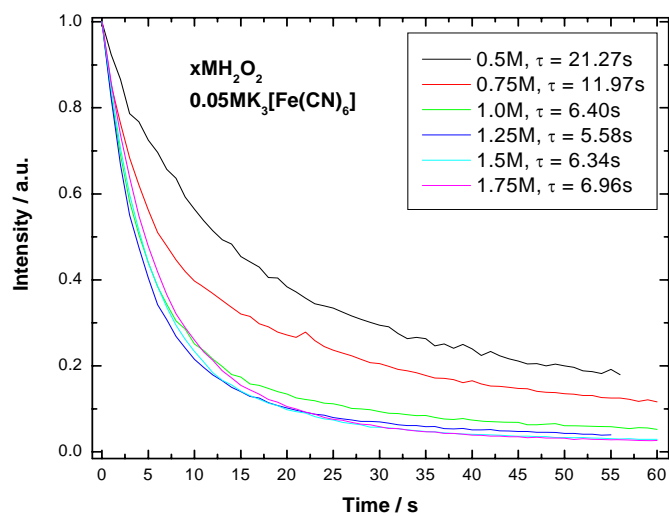
〈三〉 0.03M $K_3Fe(CN)_6$



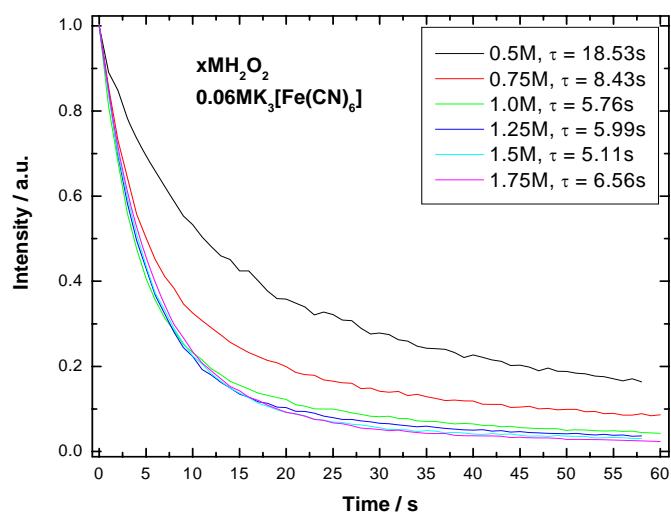
〈四〉 0.04M $K_3Fe(CN)_6$



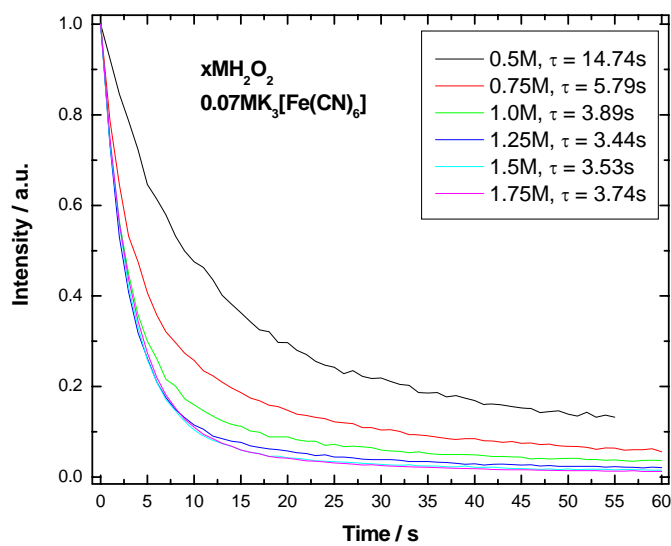
〈五〉 0.05M $K_3Fe(CN)_6$



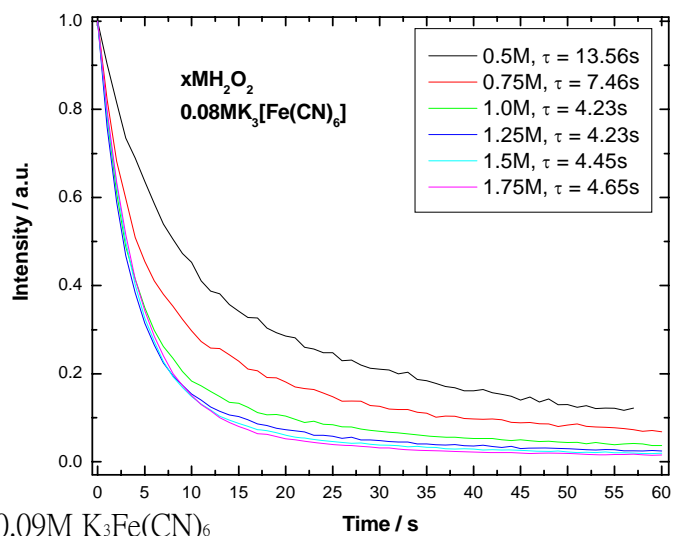
〈六〉 0.06M $K_3Fe(CN)_6$



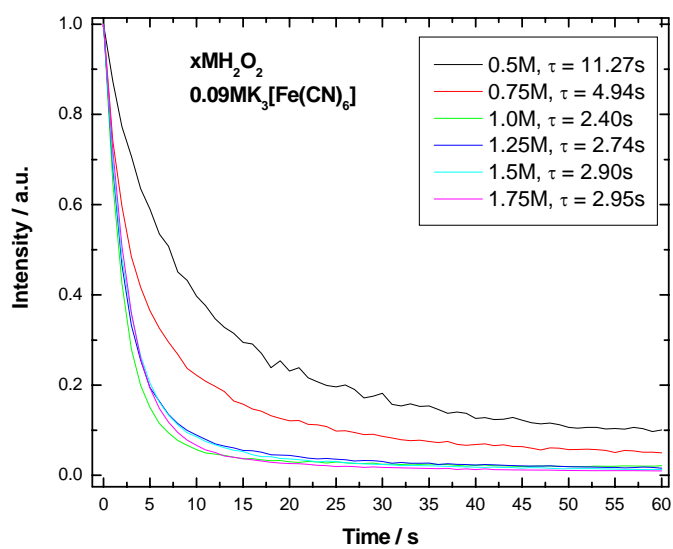
〈七〉 0.07M $K_3Fe(CN)_6$



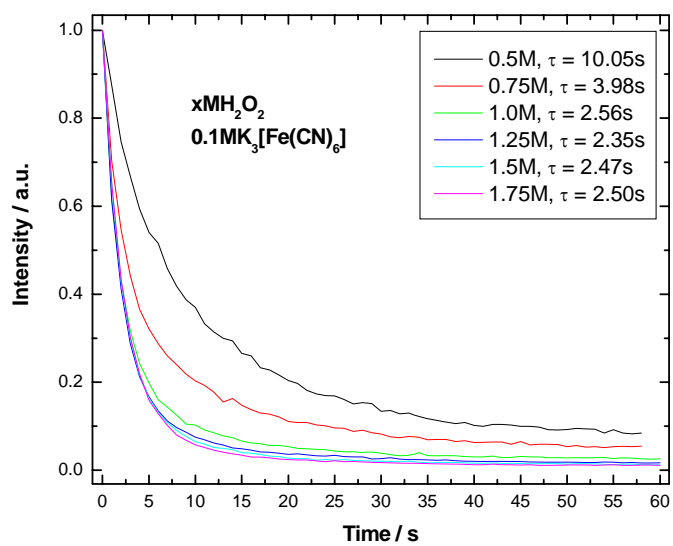
〈八〉 0.08M $K_3Fe(CN)_6$



〈九〉 0.09M $K_3Fe(CN)_6$

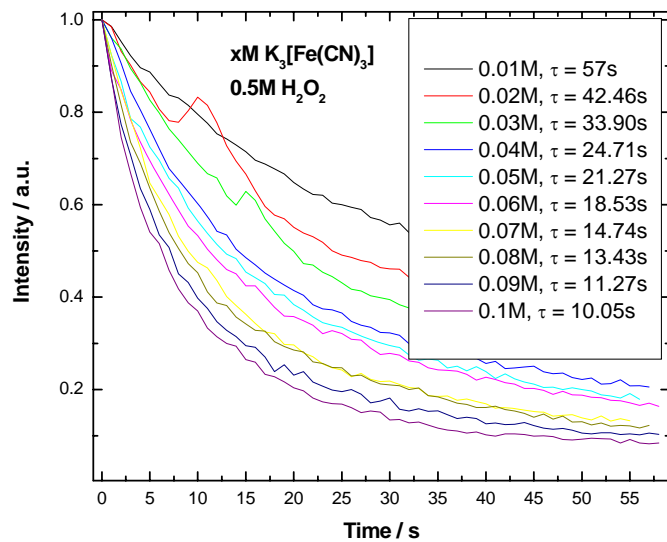


〈十〉 0.1M $K_3Fe(CN)_6$

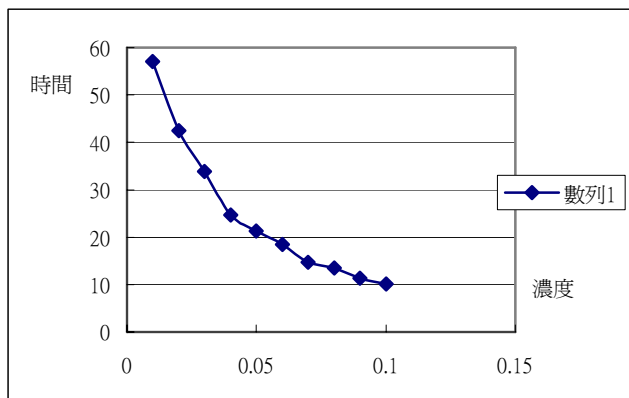


二. 固定氧化劑 H_2O_2 濃度，改變催化劑 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

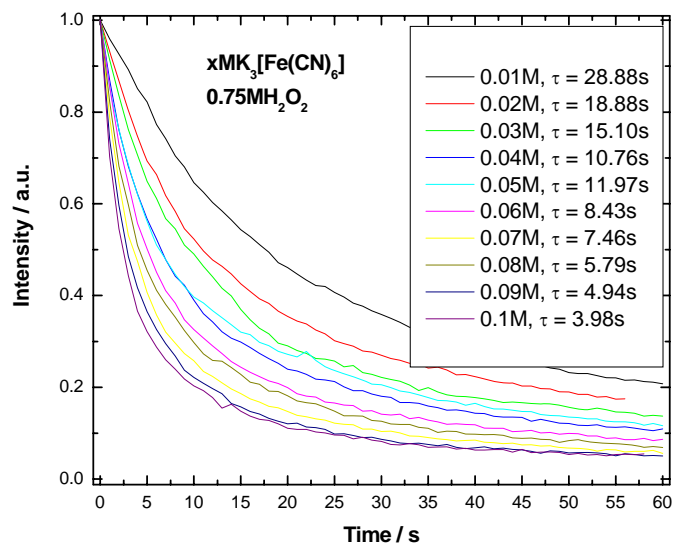
〈一〉 0.5M H_2O_2



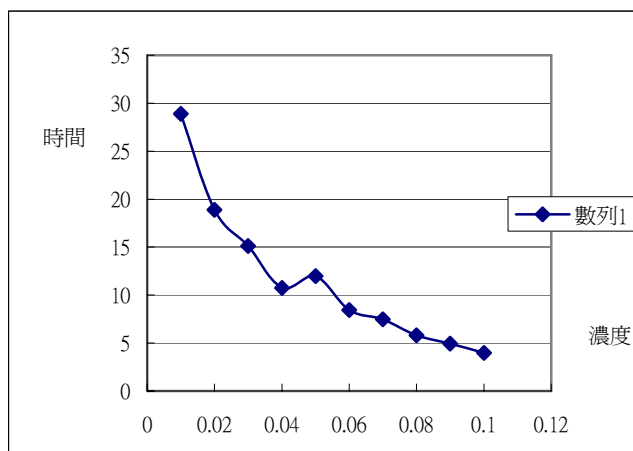
生命期



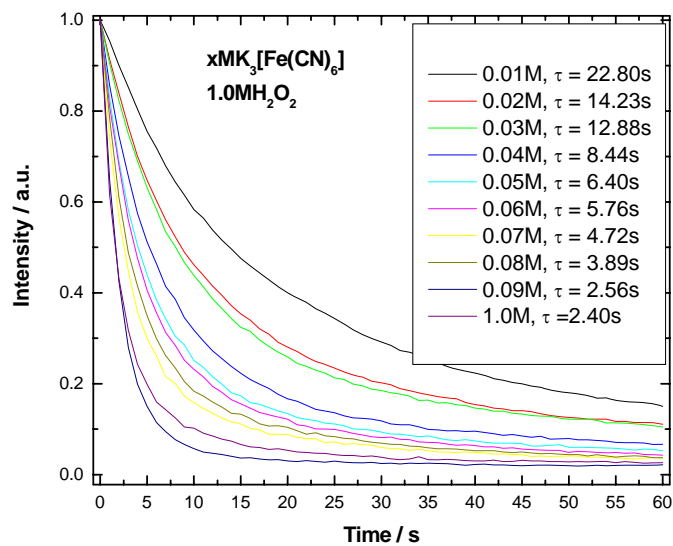
〈二〉 0.75M H_2O_2



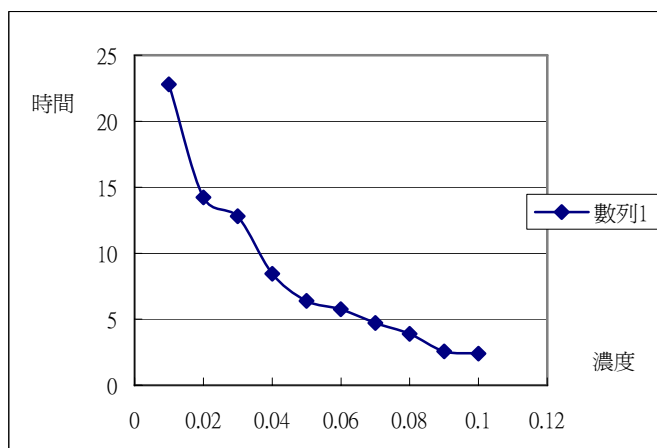
生命期



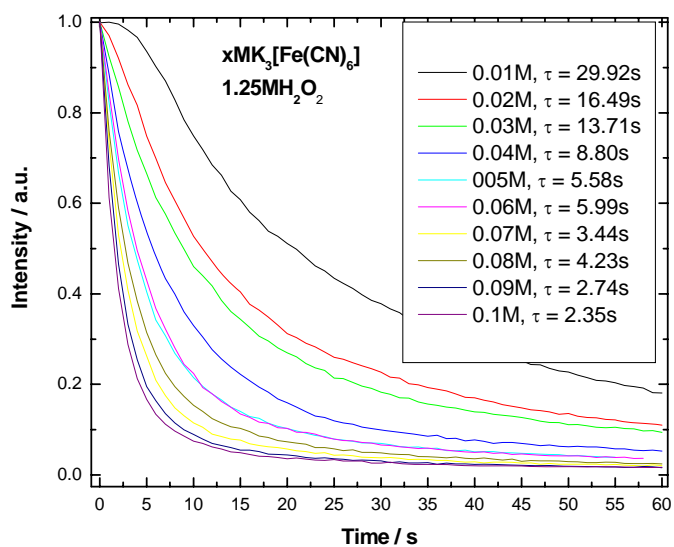
〈三〉 1.0M H₂O₂



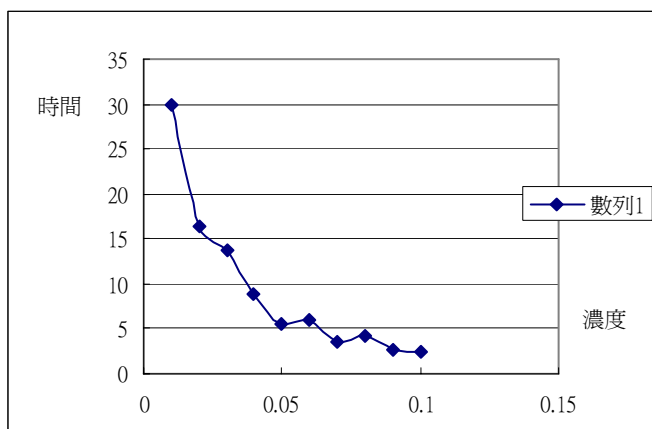
生命期



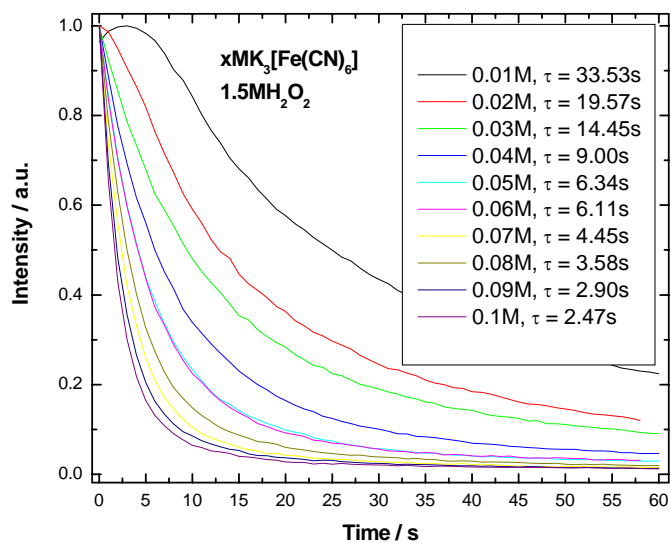
〈四〉 1.25M H_2O_2



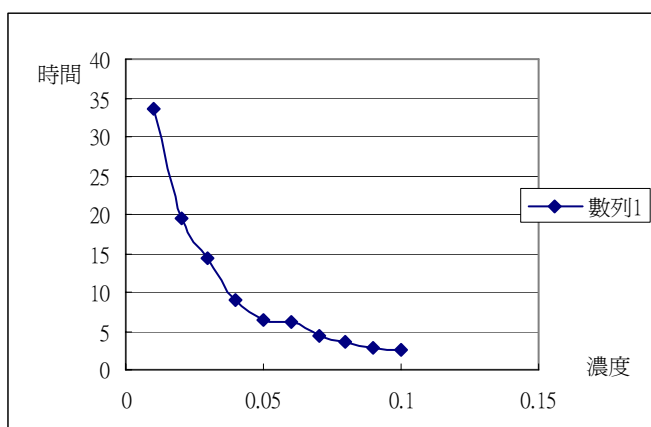
生命期



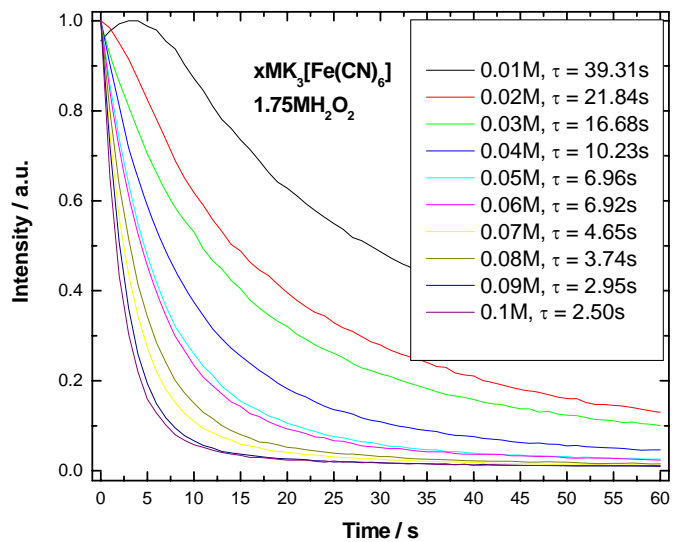
〈五〉 1.5M H₂O₂



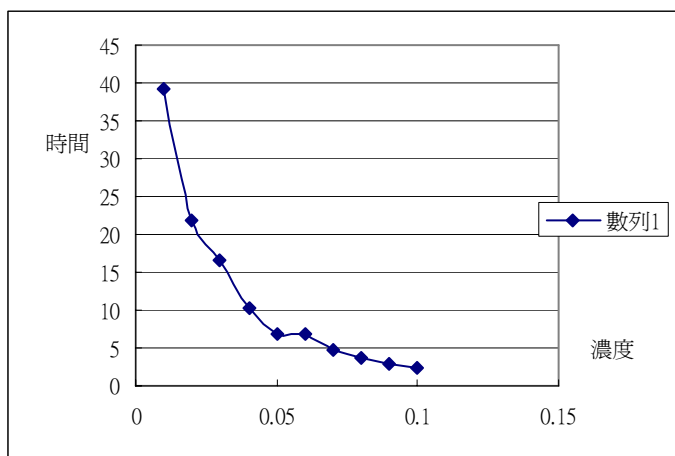
生命期



〈六〉 1.75M H_2O_2

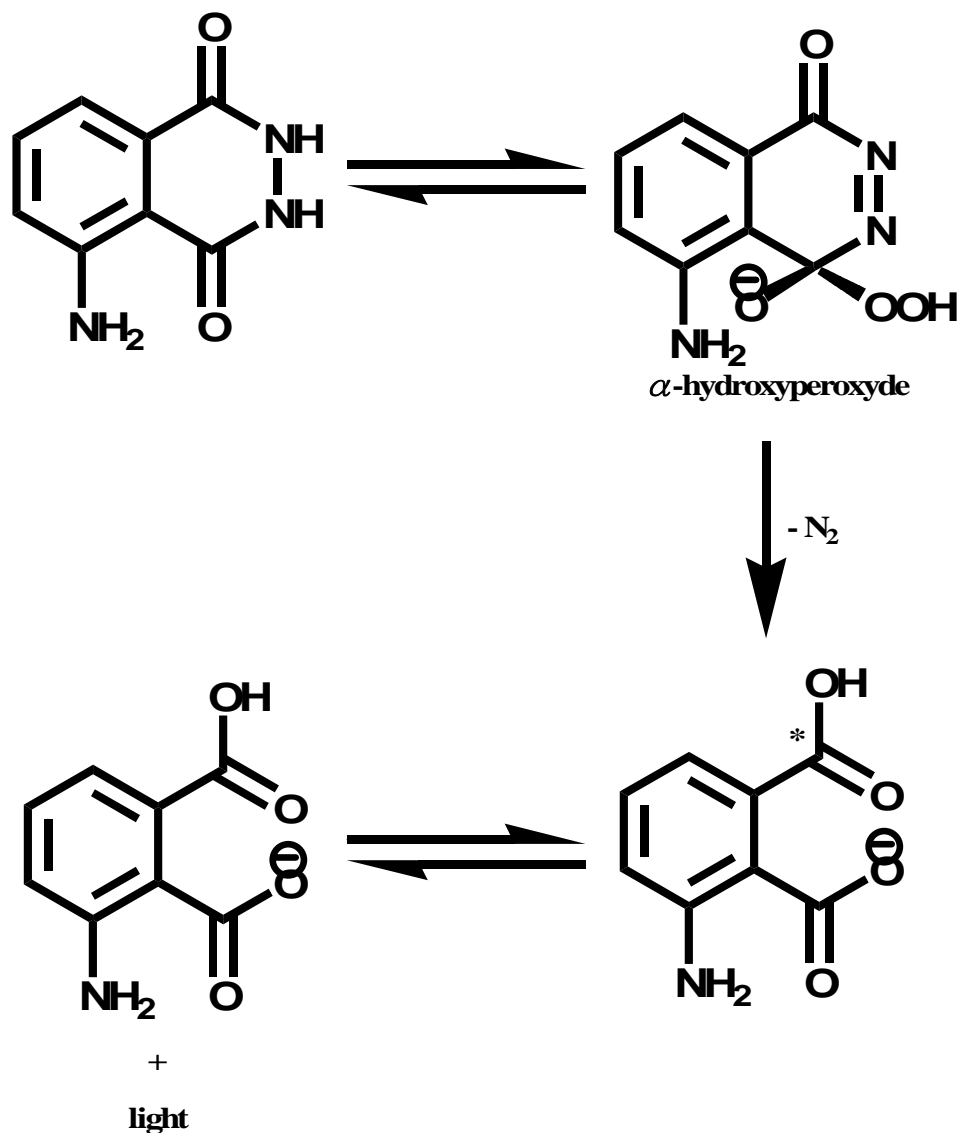


生命期



柒.討論

一.Luminol 的發光反應式



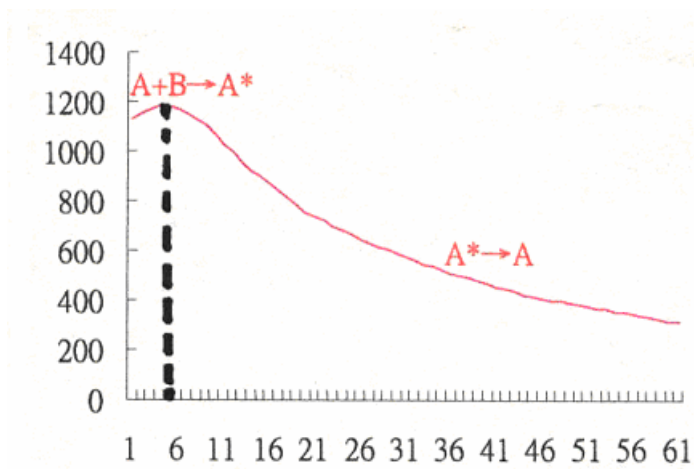
Luminol 發光有兩個步驟

$A+B \rightarrow A^*$ 為氧化還原反應，其速度是由催化劑濃度來決定，

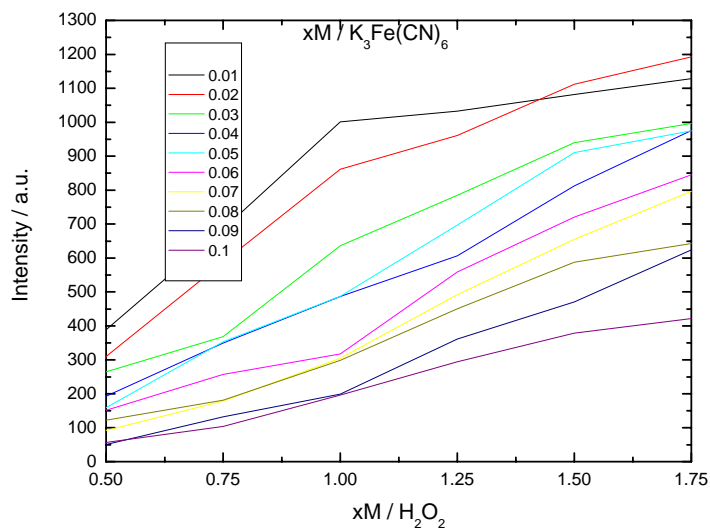
$A^* \rightarrow A$ 為衰減的過程，可歸論出半生期。

Luminol(5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione)在鹼性水溶液中〈實驗使用 NaOH〉，可被氧化成激發態的 3-aminophthalate 分子，此分子隨後放光回到基態。由實驗結果作圖〈下圖〉可以很清楚地看到這兩步驟的反應

0.75M H₂O₂ 0.01M K₃Fe(CN)₆

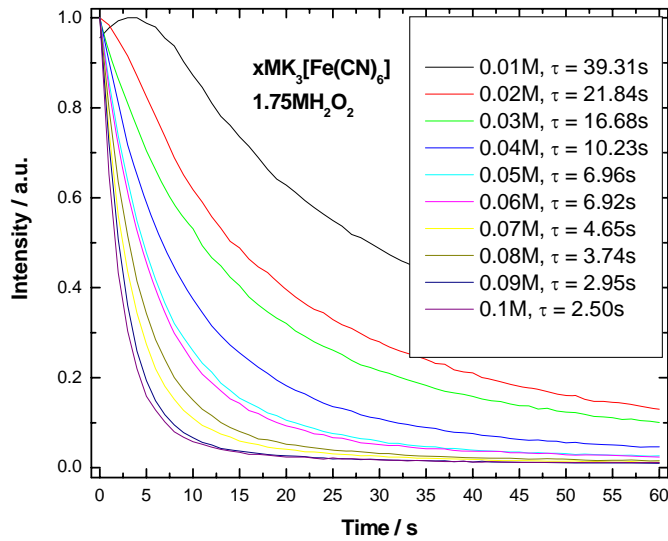


三.絕對強度之比較

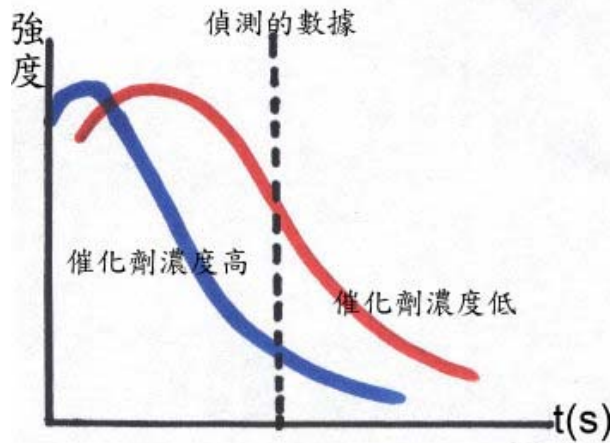


1.在氧化還原的過程中，H₂O₂為氧化劑，一莫耳 H₂O₂ 大約能氧化一莫耳的 Luminol，在我們的實驗中 Luminol 為定值 0.0005 莫耳，而改變 H₂O₂ 的濃度，H₂O₂ 為限量試劑，所以在催化劑為一定濃度下，絕對強度 I_{0s} 會隨著氧化劑濃度增加而增強。

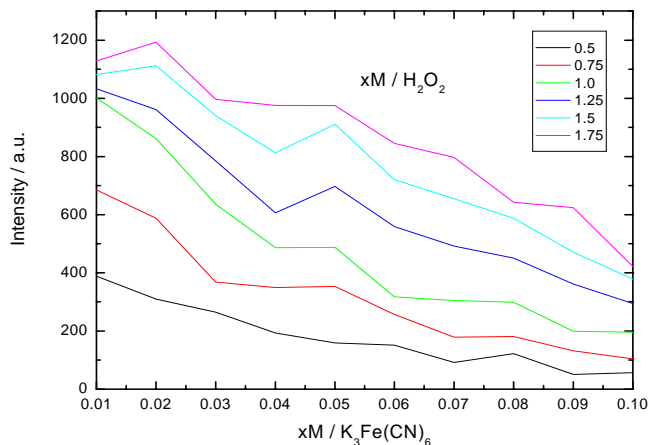
2.



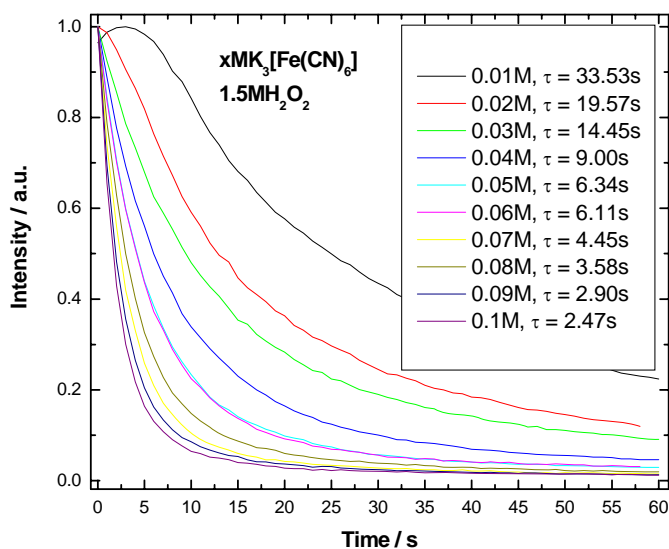
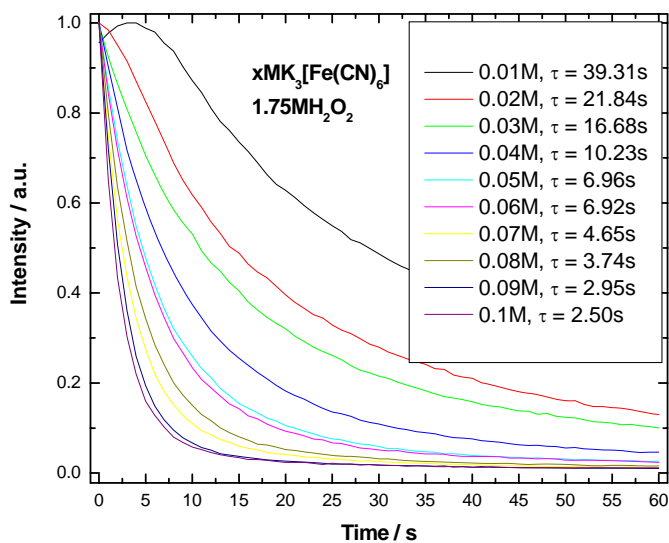
由上圖我們推測，在固定了氧化劑 H_2O_2 的濃度，改變催化劑 $K_3Fe(CN)_6$ 的濃度的環境下，因為高濃度的催化劑已讓 Luminol 較快達到最大強度，可能在微秒或更快的速度，目前的實驗設計無法偵測，所以我們偵測時已經為衰減的過程。



故在較高濃度的催化劑下，絕對強度在固定氧化劑、改變催化劑下作圖，加了高濃度催化劑的 Luminol 零秒強度反而會因反應較快而變得較低。如下圖



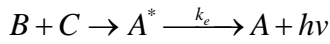
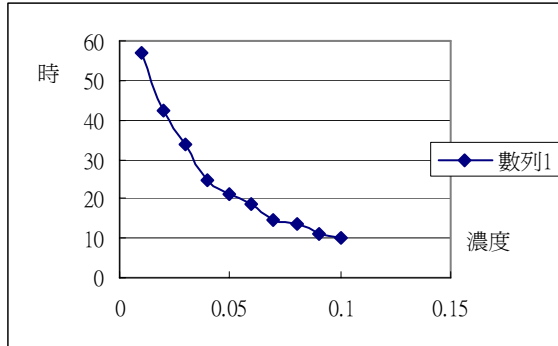
3.



由上面兩個圖發現，在固定氧化劑時，較低濃度的催化劑作用下，黑線 0.01M 與紅線 0.02M 所達到的最高強度為相同。在高中化學反應速率章節中，我們學到催化劑只是降低反應的活化能，並不影響其產物的最高強度。

三.生命期

由上一點所推論出的結果，加了高濃度催化劑的 Luminol 零秒強度反而會因反應較快而變得較低。因此我們觀察到的生命期隨著催化劑濃度升高而變短。如由改變催化劑 $K_3Fe(CN)_6$ 固定 0.5M H_2O_2 的圖可以明顯看出：



$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_e [A^*] \Rightarrow \frac{d[A^*]}{[A^*]} = -k_e dt \Rightarrow \left[\ln [A^*] \right]_{[A^*]_0}^{[A^*]} = [-k_e t]_0^t \Rightarrow \ln \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = -k_e t$$

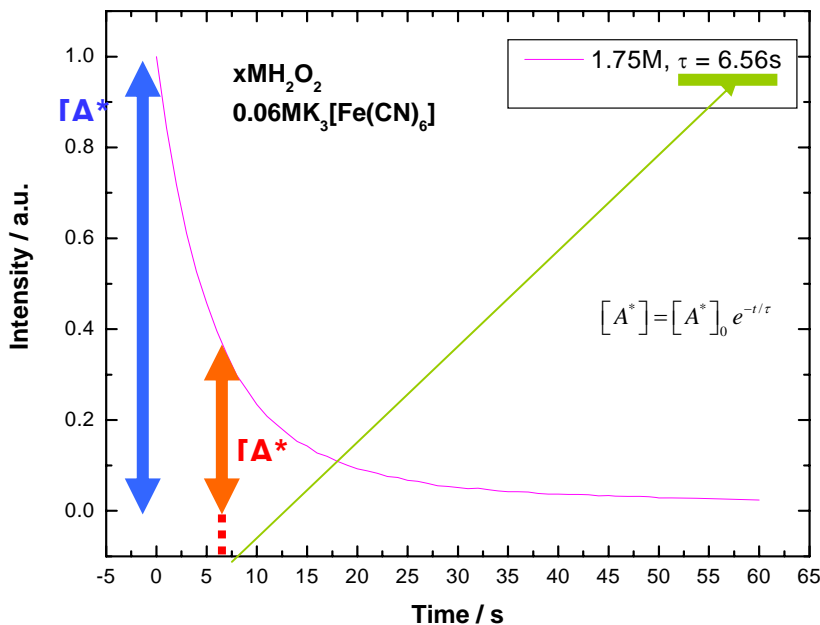
$$\Rightarrow [A^*] = [A^*]_0 e^{-k_e t}$$

$$\text{其中 } k_e \equiv \frac{1}{\tau} \Rightarrow [A^*] = [A^*]_0 e^{-t/\tau}$$

當 $t = \tau$ 時

$$\frac{[A^*]}{[A^*]_0} = e^{-1} \approx 0.367894412$$

因此當 $\frac{[A^*]}{[A^*]_0} = e^{-1}$ 時可以找由圖形找出 τ (life-time)



捌、結論

一.在氧化還原的過程中， H_2O_2 為氧化劑，一莫耳 H_2O_2 大約能氧化一莫耳的 Luminol，在我們的實驗中 Luminol 為定值 0.0005 莫耳，而改變 H_2O_2 的濃度， H_2O_2 為限量試劑，所以在催化劑為一定濃度下，絕對強度 0s 會隨著氧化劑濃度增加而增強。

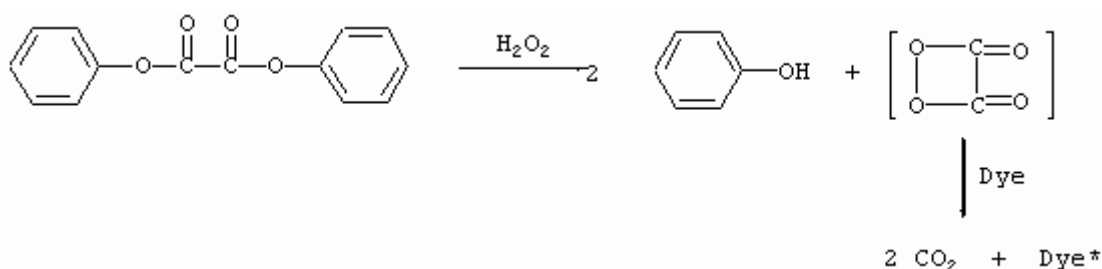
二.因為高濃度的催化劑已讓 Luminol 較快達到最大強度，可能在微秒或更快的速度，目前的實驗設計無法偵測，所以我們偵測時已經為衰減的過程。故在較高濃度的催化劑下，絕對強度在固定氧化劑、改變催化劑下作圖，加了高濃度催化劑的 Luminol 零秒強度反而會因反應較快而變得較低。

三. 在固定氧化劑時，較低濃度的催化劑作用下，催化劑的濃度並不影響生成物的最高發光強度。

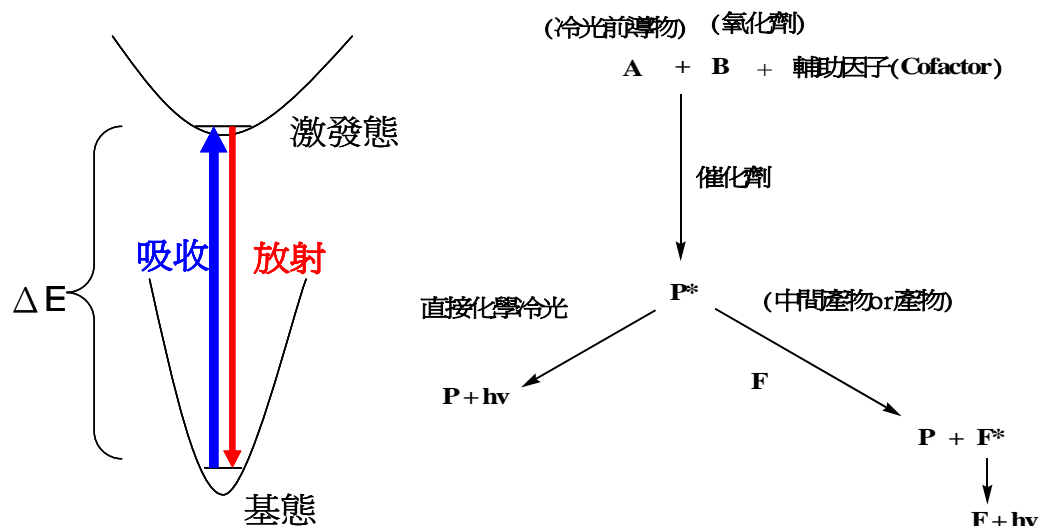
玖、參考資料與其他

一.螢光體：一開始是因為螢光棒而引起我們做實驗的興趣，而螢光棒的發光反應為苯基草酸酯（phenyl oxalate ester）和過氧化氫在水楊酸鹽（salicylate）當催化劑之下，會反應形成過氧酸酯（peroxyacid ester）和酚（phenol）。而過氧酸酯則會分解形成更多的酚，以及最重要的一個高能量中間產物，是一個以二氧化碳所形成的四圓環 CO_2 雙體。當這個環狀雙體分解為兩個 CO_2 分子時，會釋放出能量給染料分子，染料分子在接受能量之後就產生了螢光。而這個反應是 American Cyanamid's 公司的專利。

螢光棒的發光反應式



而我們改為選擇 luminol 反應作為研究，Luminol 之結構被發現於 19 世紀中期，但是其在化學冷光上的放光特性直到 1928 年才被 Albrecht 所報導出來，之後 Harvey 觀察到因規解作用，則陽極因於鹼性溶液的條件下而產生放射光。此反應很容易進行、也很容易觀測，在我們的實驗過程中，用肉眼就能看到其發光，為藍色光



二. 催化劑：

一般在非質子性溶劑(aprotic solvent)中(ie: DMF)，只需要氧和強鹼即可形成化學冷光;而在質子性溶劑(protic solvent)中(ie: Water)，許多會氧化 luminol 的過氧化物需要在酵素或無機物催化劑的催化下才可產生化學冷光。在我們的實驗中，我們使用高中化學示範實驗中的所用的 $K_3Fe(CN)_6$ 為催化劑。

玖、資料來源

1. 國立中山大學化學研究所碩士論文，
利用 luminol-horseradish peroxidase
化學冷光系統對尿酸的流動注入分析，洪秀真
2. 國立中山大學化學研究所碩士論文，
利用 luminol-ferric anide/ferrocyanide 化學冷光
系統對蔗糖的流動注入分析，曾滉雯
3. Schroeder, H. R.; Yeager, F. M. *Anal. Chem.* 1978, 50, 1114
4. Roswell, D. F.; White, E. H. *Methods Enzymol.* 1978, 57, 409

040212

I uni noi