

# 中華民國第 62 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

國中組 化學科

第三名

030208

有沒有「氟」－利用螢光感測器分析水中氟離子

學校名稱：臺北市立中正國民中學

作者： 國二 陳筠臻	指導老師： 賴光中
---------------	--------------

關鍵詞：感測器、螢光分子、氟離子

## 摘要

本研究在尋找適合的有機化合物作為發光的材料，探討以「對二苯氨基苯乙烯丙二氰((E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)malononitrile)，DPSMN」製成特定濃度之有機化合物溶液，以此溶液和含有氰離子之溶液在常溫下進行化學反應，其反應前和反應後的化合物經過某種特定波長的人射光(紫外光)照射後發出不同可見光波長的螢光，利用此螢光分析水溶液中的氰離子含量。

## 壹、前言

### 一、研究動機

在電影「福爾摩斯」和漫畫「柯南」的劇情裡，反派皆曾經計畫用氰化物毒殺目標，包括以氰化氫(HCN)毒氣或氰化鉀(KCN)溶液的形式進行，氰化物於水中溶解度高，也可經由吸入肺中或接觸皮膚進入體內，短期間暴露在高劑量氰化物可能直接造成大腦或心臟細胞壞死，令大家對氰化物聞之色變(陳亭瑋，民 106，具風險的化學物質-氰化物，參考資料一)(黃千容，民 102，公視新聞網，參考資料二)，不禁設想，是否有方法能偵測水中氰離子。根據美國環境保護署(U.S.EPA)資料，飲用水氰離子可接受含量之規定，最高含量為 0.2 ppm(黃琬婷，民 102，國家衛生研究院，參考資料三)。根據世界衛生組織(WHO)的報告，飲用水中的氰離子容許量為  $1.9 \times 10^{-6}$  M(參考資料十二)。我國行政院環境保護署訂定的水中氰化物檢測方法為「分光光度計法」，作法為將水樣蒸餾後，氰離子反應生成氰化氫(HCN)，再經氣滌(Purging)方式被吸收於氫氧化鈉溶液中，在 pH 值小於 8 的情況下，氰離子會與氯胺-T(Chloramine-T)反應形成氯化氰(CNCl)，若繼續在此反應溶液中加吡啶-丙二醯脲(Pyridine-barbituric acid)試劑即可產生紫色產物，使用分光光度計在波長 578 nm 處測其吸光度，即可求得水樣中氰離子濃度(中華民國 107 年 2 月 9 日環署授檢字第 1070000790 號公告，參考資料四)。由於國民中學理化教科書第三冊介紹到發光的原理，其中，化學反應可激發某些物質發出螢光(國民中學理化教科書第三冊，參考資料五)，其他的參考文獻也提到化學反應會影響螢光發光的顏色(參考資料六、七、八、九、十)，因此引發研究動機，想探討是否能利用氰離

子與其他化學物質反應，產生肉眼可見的螢光，或利用簡易的設備，例如：紫外光燈，令螢光更容易被看見，來分析該溶液是否含有一定濃度的氰離子。

## 二、研究目的

(一) 對二苯氨基苯乙烯丙二氰((E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)malononitrile, **DPSMN**)的有機合成製作和純化

(二) 化合物 **DPSMN** 的光物理性質測定

(三) 氰離子的偵測

1. **DPSMN** 與氰離子水溶液的觀察實驗

2. **DPSMN** 感測器的濃度最佳化

(1) 可見光與紫外光吸收光譜的量測

(2) 利用螢光光譜感測 **DPSMN** 與氰離子的之間的作用

(3) 利用手持式紫外燈進行螢光訊號的辨別

3. 測定感測反應時間

4. 測定 **DPSMN** 溶液偵測氰離子濃度的極限

5. 測定不同種類陰離子對 **DPSMN** 溶液偵測氰離子的影響

## 貳、研究設備及器材

本研究的相關研究設備及器材主要區分為化合物 **DPSMN** 的有機合成製作與性質分析檢測兩個部分。起始物 4-(Diphenylamino)benzaldehyde 與 Malononitrile 由 Sigma-Aldrich 購得，碳酸鈉與乙醇由 Shimakyu's Pure Chemicals 購得，包含其他所使用的化學品一併整理在表一中。化學合成之設備與化合物純化所使用之器材包含雙頸圓底瓶、單頸圓底瓶、蛇型回流冷凝管、

磁石攪拌子、平板加熱器、萃取瓶、錐形瓶、玻璃漏斗、迴旋濃縮儀、玻璃層析管柱（表二）。

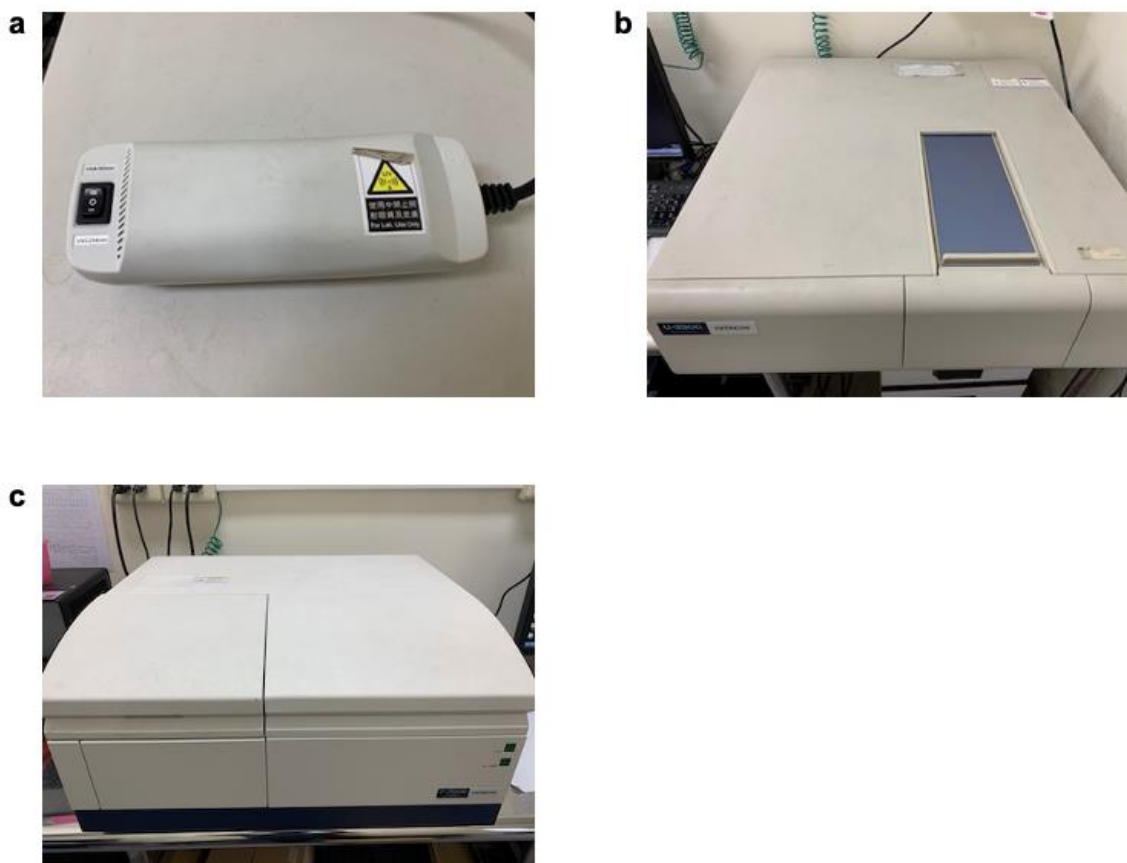
表一 實驗用藥品

化學藥品	廠牌
4-(Diphenylamino)benzaldehyde	Sigma-Aldrich
Malononitrile	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammonium cyanide	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	Acros
乙醚	Fluka
正己烷	Fluca
二氯甲烷	Fluca
矽膠 (0.040-0.063 mm)	Merck
薄層層析用矽膠片(TLC)	Merck
乙醇	Shimakyu' s Pure Chemicals
硫酸鎂	Shimakyu' s Pure Chemicals
氫氧化鈉	Shimakyu' s Pure Chemicals
氯化鈉	Shimakyu' s Pure Chemicals
硫酸鈉	Shimakyu' s Pure Chemicals
過氯酸鈉	Shimakyu' s Pure Chemicals
硝酸鉀	Shimakyu' s Pure Chemicals
碘化鉀	Shimakyu' s Pure Chemicals

表二 合成與化合物純化用裝置

			
<p>圓底瓶</p>	<p>蛇型回流冷凝管</p>	<p>磁石攪拌子</p>	<p>平板加熱器</p>
			
<p>萃取瓶</p>	<p>錐形瓶/玻璃漏斗</p>	<p>迴旋濃縮儀</p>	<p>玻璃層析管柱</p>

研究過程主要使用了如圖一中所示的三項儀器：手持式雙波段紫外燈（圖一 a）、紫外光-可見光吸收光譜儀（圖一 b）、螢光光譜儀（圖一 c），進行了化合物與氫離子反應過程的溶液顏色與螢光發光變化檢測。手持式雙波段紫外燈可用於直接照射有機化合物，便於利用人眼直接觀察化合物的光致發光(photoluminescence)過程，此外，在針對化合物 **DPSMN** 進行物質純化的過程，可配合薄層層析用矽膠片，估計管柱層析法時的流動相溶液配方。紫外光-可見光吸收光譜儀可測定溶液樣品在不同波長之下，對於入射光的吸收比例，而顯示出該樣品對於特定波長光線的吸收特性。螢光光譜儀在設定了激發光的波長後，可以測定到受測樣品在進入了光致發光的過程中，分子所顯示出的特定的發光顏色。



圖一 (a) 手持式雙波段紫外燈(BDTECK BD205CAF)、(b)紫外光-可見光吸收光譜儀 (HITACHI U-3900)、(c) 螢光光譜儀(HITACHI F-7100)。

## 參、研究過程或方法

### 一、化合物 DPSMN 的合成與純化

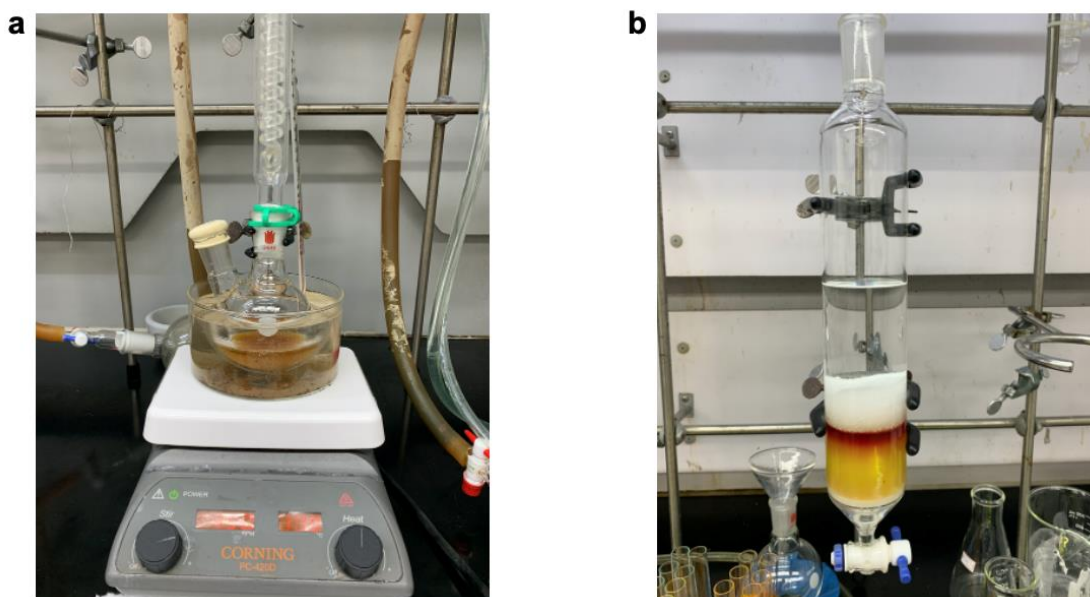
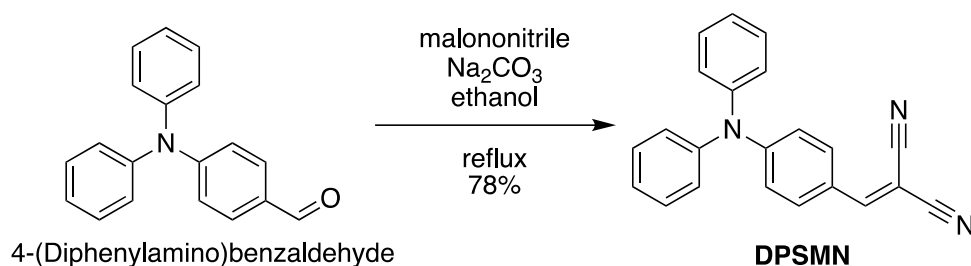
化合物 DPSMN 的合成方法如步驟一所示，利用商售的 4-(Diphenylamino) benzaldehyde 與 Malononitrile 在碳酸鈉的催化之下，進行了 Knoevenage 縮合反應而得到 DPSMN，其詳細反應條件如下列說明。

**步驟一**，我們先將 2.73 克(10.0 mmol)的 4-(Diphenylamino)benzaldehyde 與 0.79 克(12.0 mmol) 的 Malononitrile 置入 250 mL 的雙頸圓底瓶，加入 100 mL 的 99%乙醇，旋轉攪拌並使固體完全溶解，接著加入 1.60 克(15.0 mmol)的碳酸鈉，在雙頸瓶接上蛇行回流冷凝管並使反應系統處在氮氣氣氛之下，加熱外砂油鍋至 90°C 使反應溶液產生回流(如圖二 a 所示)，反應時間四小時後停止加熱並將反應器降溫至室溫。將反應後的溶液加入 100 mL 的去離

子水，並利用二氯甲烷溶劑(150 mL x2)對上述的乙醇-水溶液進行兩次的萃取，收集萃取後的下層有機相溶液加入適量硫酸鎂去除多餘水分，過濾硫酸鎂後，使用旋轉濃縮儀將有機溶劑去除，將所得到的殘留物(固體)收集起來，進行純化。

**步驟二**，我們利用管柱層析法進行產物的純化(如圖二 b 所示)，層析流動相溶液為正己烷-二氯甲烷(3:1)混合溶液，最後得到 2.62 克(7.8 mmol)的橘色化合物 **DPSMN**。

**步驟一** 化合物 **DPSMN** 的合成路徑



圖二 (a)反應裝置、(b)管柱層析裝置。

特別值得一提的是，影響管柱層析分離效率的因素包含了靜相的材料、管柱的大小、管柱的填充、沖提劑的極性與流速、試樣(步驟一獲取的化合物溶液)的載入技術、以及流出液(**DPSMN**)的收集方式。在進行管柱層析之前，我們利用薄膜層析用矽膠片先確定層析的條件，所謂的條件是需要了解目標化合物(如 **DPSMN**)與流動相分子、固定相矽膠分

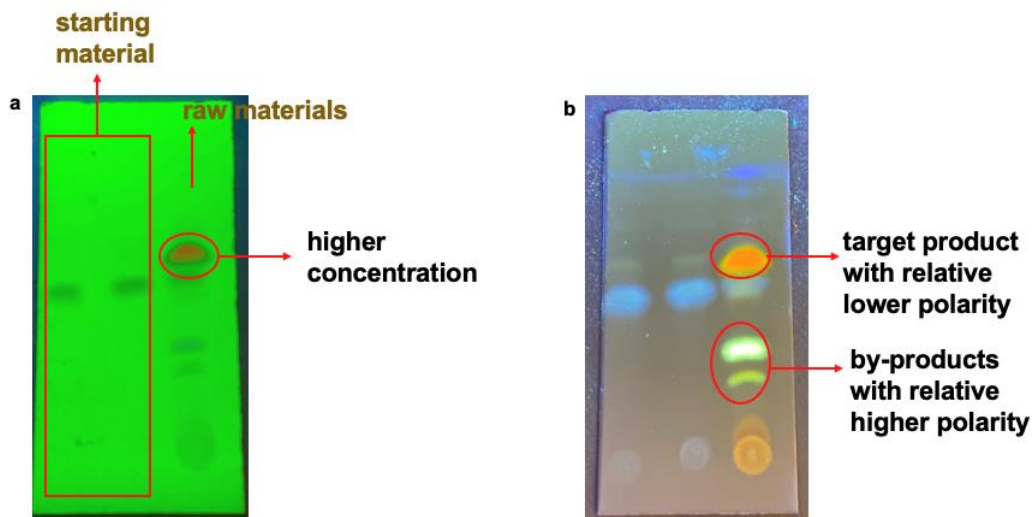
子表面之間分子間作用力的關係。

在合成有機化合物 **DPSMN** 的第二步驟即管柱層析的過程中，靜相的材料的選擇上，我們選擇了二氧化矽製成矽膠，流過的溶液若是極性強的溶質會比極性低的溶質更傾向與二氧化矽成分的矽膠表面結合(二氧化矽為極性強的物質)，由於極性強的溶質喜歡跟極性強的物質結合，所以極性低的溶質會較快流過矽膠表面被收集到。我們不確定

**DPSMN** 會是較快流出或較慢流出的溶液，所以我們要用薄層層析法進行有機化合物的分析，當薄層層析進行時，目標化合物分子、副產物分子、流動相溶劑分子、固定相矽膠分子表面彼此間具有吸引力，利用樣品中各成分分子與固定相矽膠分子的作用力不同、在流動相中溶解度也不同，導致各成分分子流過薄層層析片的速度有差異而最終在層析片不同位置形成斑點，從而達到分離混合物的目的。本實驗中，我們選擇使用薄膜矽膠層析片，去測試流動相(步驟一的固體產物和溶劑)的溶液配方。我們總共測試了正己烷和二氯甲烷，兩者濃度介於 1:0 至 0:1、即純的正己烷、純的二氯甲烷溶劑和介於 1:0 至 0:1 之間不同體積比例的溶劑，最後我們找到正己烷和二氯甲烷體積比 3:1 為最適當進行層析的條件。當使用 254 奈米的手持式紫外光燈照射薄膜矽膠片的時候，我們觀察到有幾個不同的呈色點，我們推測其中一個顏色最深的黑點(圖三 a)，是產率最大的樣品，可能代表本實驗的目標化合物分子，因為薄膜矽膠片是鋁片被覆蓋一層矽膠和螢光物質，在紫外光照射下，該螢光物質會吸收紫外光產生綠色螢光，黑點是因為樣品跟矽膠之間有作用力，樣品停留在薄膜矽膠片上時會吸收紫外光，導致薄膜矽膠片的螢光物質被樣品擋住紫外光而無法發光，我們猜想產率最高的點應該是最大的黑點，其他黑點應為實驗的副產物，所以，接下來我們將手持式紫外燈光切換成 365 nm 的波長，一樣照射薄膜矽膠片，此時我們看到一個橘黃色發光的點(圖三 b)，就跟 254 nm 波長紫外光照射時的最大一個黑點在同樣位置，這個橘黃色點符合我們預測 **DPSMN** 的螢光，原因是反應的前驅物二苯氨基苯甲醛(4-(Diphenylamino)benzaldehyde)在 365 奈米波長紫外燈照射時於薄膜膠片呈現藍色，根據化學結構，**DPSMN** 的結構會比反應的前驅物呈現更長波長的發光顏色，並且具有較小的分子極性，所以我們推測圖中的橘黃色發光點為反應產物 **DPSMN**。此外，**DPSMN** 跟前驅物相比是一個更強的推拉電子基的結構，反應前後二苯氨基苯甲醛上的醛基經過反應成為兩個氨基，故當分子中有更強的推拉電



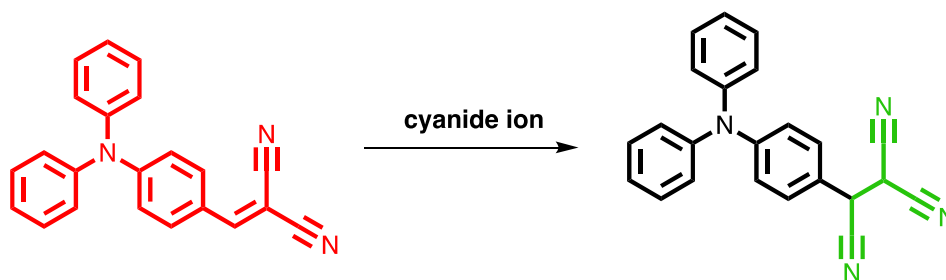
子基時，推論其螢光發光顏色會由藍色(短波長)更趨向紅色(長波長)。DPSMN 比前驅物的極性更小，因為醛基極性較大，氰基極性較小，而 365 nm 波長紫外燈照射的薄膜矽膠片上的兩個綠色螢光點其極性比前驅物極性更大，所以我們推測非本實驗預測產物。



圖三 薄層層析測試結果分別在(a) 254 nm 波段與(b)365 nm 波段。

## 二、化合物 DPSMN 的光物理性質測定

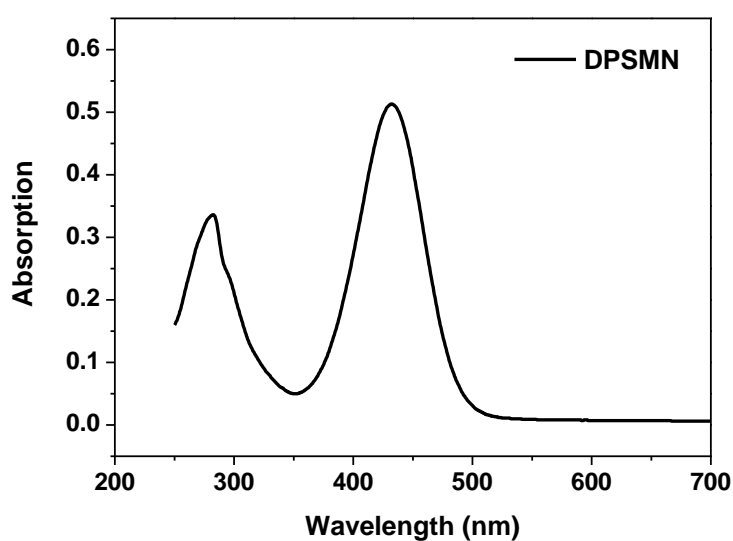
如前所述，本研究計劃利用 DPSMN 與氰離子之間在碳-碳雙鍵的位置上，進行加成反應而形成另一個化合物（圖四），因此而獲得偵測水溶液中氰離子的成效，在此之前，須先分析化合物 DPSMN 的吸收與螢光發光特徵，如此，才可利用其可能的反應而使得吸收或放光的效應改變，達到辨別感測的目的。



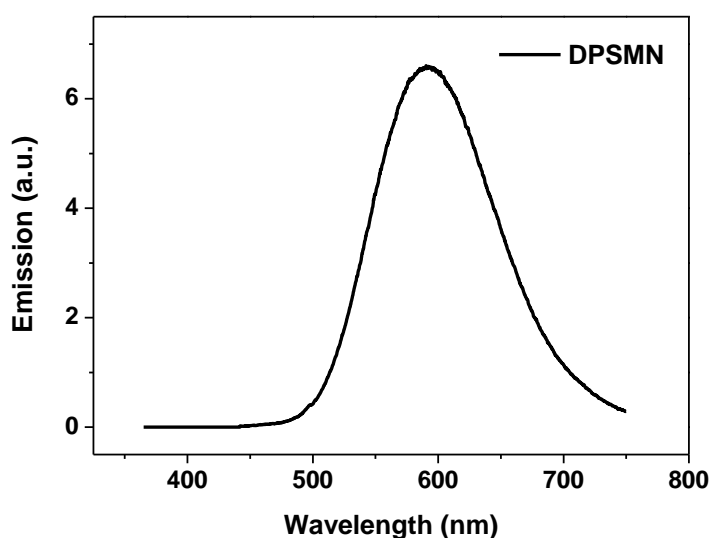
圖四 化合物 DPSMN 與氰離子之間的加成反應

先配置  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 四氫呋喃溶液，秤取 0.032 克的 DPSMN 於 50.0 mL 定量瓶加入四氫呋喃溶劑而得到 0.002 M 的溶液，從上述溶液利用吸量管取 1.0 mL 溶液置入 20 mL 定量瓶中再加入四氫呋喃溶劑得到  $1.0 \times 10^{-4}$  M 溶液，從上述溶液中再利用吸量管

取 1.0 mL 溶液置入 10 mL 定量瓶中再加入四氫呋喃溶劑得到  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 **DPSMN** 溶液，將待測溶液取出約 3.0 mL 置入四面光石英比色槽，分別利用紫外光-可見光吸收光譜儀與螢光光譜儀對  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 **DPSMN** 四氫呋喃溶液進行量測，其結果如圖五、六所示。由吸收光譜的結果可發現，其吸收的範圍由 500 nm 開始至紫外光區均有吸收，因此，**DPSMN** 應呈現吸收光譜的輔色，的確，**DPSMN** 在溶液中為黃色，而在固態實為橘色。另一方面，其螢光光譜的特徵峰在 600 nm 附近，與我們在薄層層析中所見的橘色相接近。



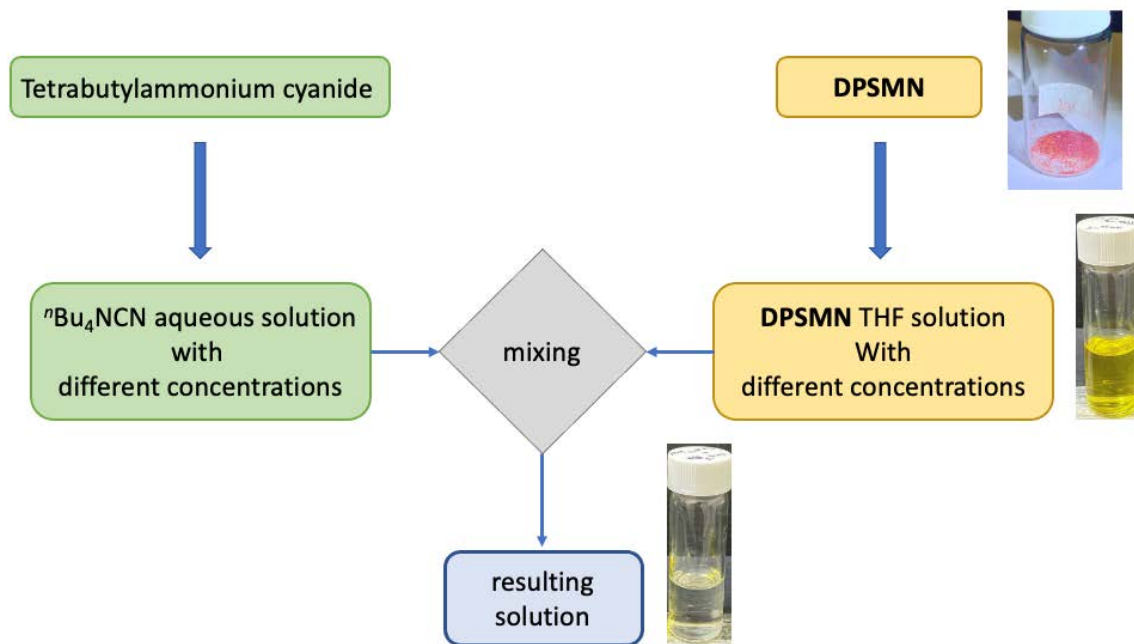
圖五 化合物 **DPSMN** 在四氫呋喃溶液中的吸收光譜。



圖六 化合物 **DPSMN** 在四氫呋喃溶液中的螢光光譜（激發光波長為 420 nm）

### 三、氰離子的偵測

目前本計畫利用 Tetrabutylammonium cyanide 的水溶液來模擬環境水源中可能的氰離子來源，分別配置了不同濃度的氰離子水溶液。我們的螢光感測物 **DPSMN** 須事先製備成四氫呋喃的溶液，接著將上述的氰離子水溶液加入，經適當時間的搖晃攪拌完成感測實驗，其流程如圖七中所示。



圖七 水溶液中氰離子的感測流程圖

#### (一) DPSMN 與氰離子水溶液的觀察實驗

以  $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-5}$  作為高、中、低三種不同濃度的 DPSMN 溶液，加入不同濃度的氰離子，觀察溶液的顏色變化。氰離子於溶液中的濃度分別為  $1.0 \times 10^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$  M。

#### (二) DPSMN 感測器的濃度最佳化

以  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$ 、 $4.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$  M 五種 DPSMN 濃度的溶液，添加入氰離子達到同樣的氰離子濃度至  $1.0 \times 10^{-4}$  M，測量反應前與反應後的溶液可見光與紫外光吸收光譜、螢光光譜、以及利用手持式紫外燈進行螢光訊號的辨別。

#### (三) 感測反應時間

先以 DPSMN 溶液濃度為  $3.0 \times 10^{-5}$  M、氰離子濃度為  $1.0 \times 10^{-4}$  M 為基準，進行反應變化速度的量測。量測的方法為將 DPSMN 溶液與氰離子水溶液混合後，在樣品瓶中搖晃十秒鐘後靜置固定時間（每五分鐘），以螢光光譜儀量測螢光光譜的變化

#### (四) 測定 DPSMN 溶液偵測氰離子濃度的極限

以  $3.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液與不同濃度的氰離子水溶液反應，利用在 600 nm 位置螢光發光強度的減弱來估計偵測的極限。

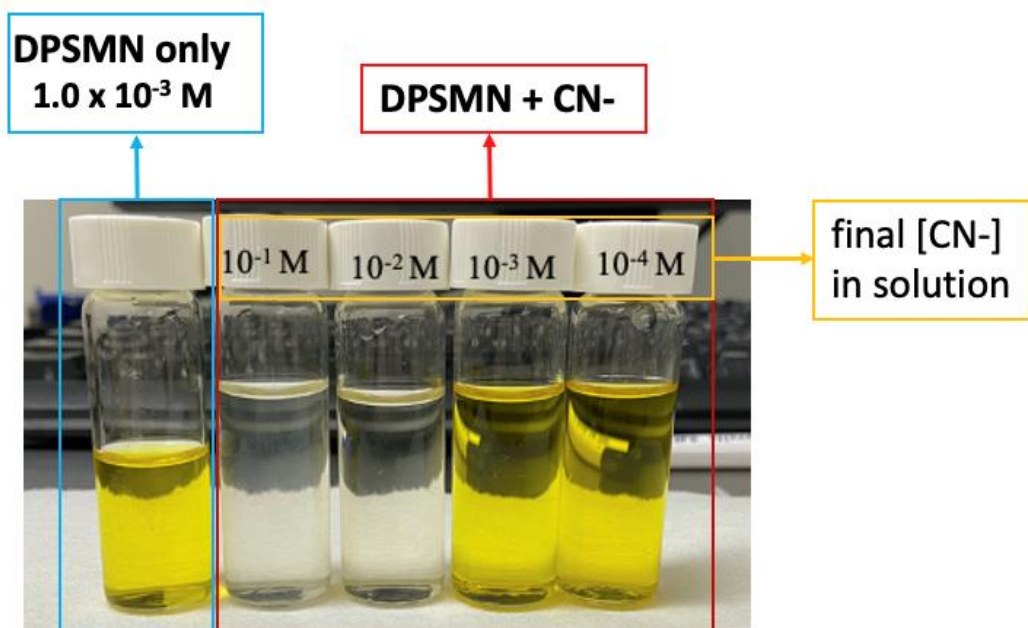
#### (五) 測定不同種類陰離子對 DPSMN 溶液偵測氰離子的影響

選擇六種常見的陰離子（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ）水溶液與 DPSMN 溶液進行混合，DPSMN 溶液均為  $3.0 \times 10^{-5}$  M，而添加的陰離子濃度均為  $1.0 \times 10^{-4}$  M，利用螢光光譜儀量測 DPSMN 的螢光發光強度是否降低，並利用手持式紫外光為光源所觀察到的在不同陰離子水溶液的添加下，DPSMN 溶液可視的螢光發光的結果。

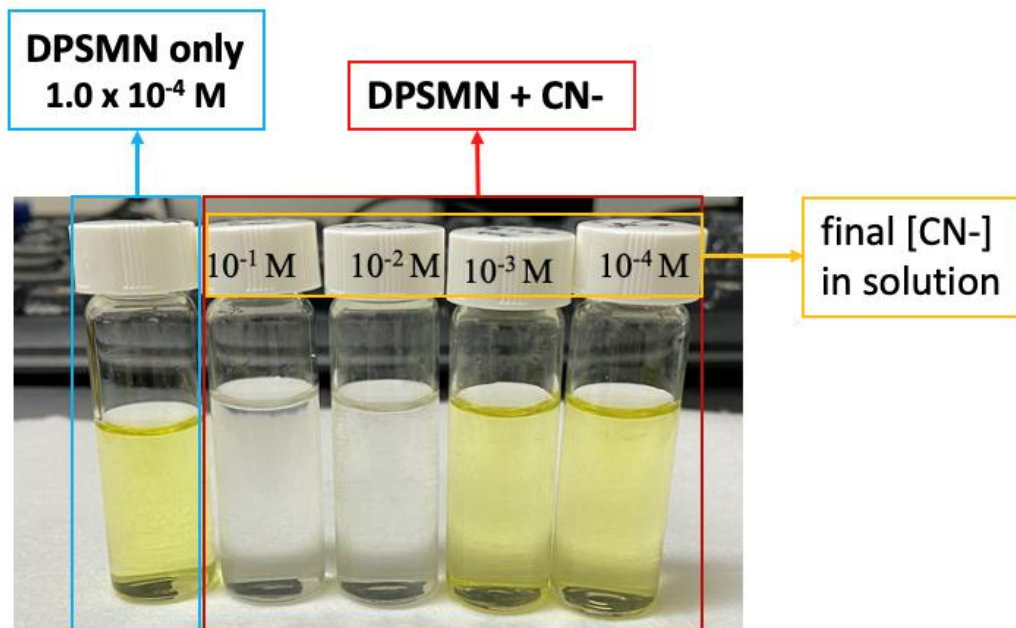
## 肆、研究結果

### 一、DPSMN 與氰離子水溶液的可視變化

在高、中、低濃度 DPSMN 溶液中氰離子所造成的顏色變化，我們選擇  $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-5}$  M 三個不同濃度的 DPSMN 溶液加入氰離子，觀察溶液的顏色變化，在加入氰離子後，氰離子於溶液中的濃度分別為  $1.0 \times 10^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$  M。如圖八中所示，當 DPSMN 溶液濃度為  $1.0 \times 10^{-3}$  M 時，在加入氰離子水溶液後，在  $1.0 \times 10^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$  M 的兩個條件下，溶液的顏色明顯改變，由原本的黃色變為接近無色，而在  $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$  M 的兩個條件下，顏色的變化並不十分明顯，在肉眼的觀察下，似乎無法直接觀察到改變。若 DPSMN 溶液濃度降低為  $1.0 \times 10^{-4}$  M，如圖九中所示，在加入氰離子之前與之後，對於  $1.0 \times 10^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$  M 這兩個狀況，顏色同樣會明顯的由黃色變為無色，而在  $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$  M 的兩個條件時，相較於 DPSMN 溶液濃度為  $1.0 \times 10^{-3}$  M，其黃色溶液顏色似乎有一些變淡，但並非十分明顯之改變。由上述兩個結果可知，當較高濃度的氰離子加入後，其可明顯地造成 DPSMN 溶液顏色明顯的改變，而若氰離子加入的濃度較低時，這樣的改變目前尚無法完成。

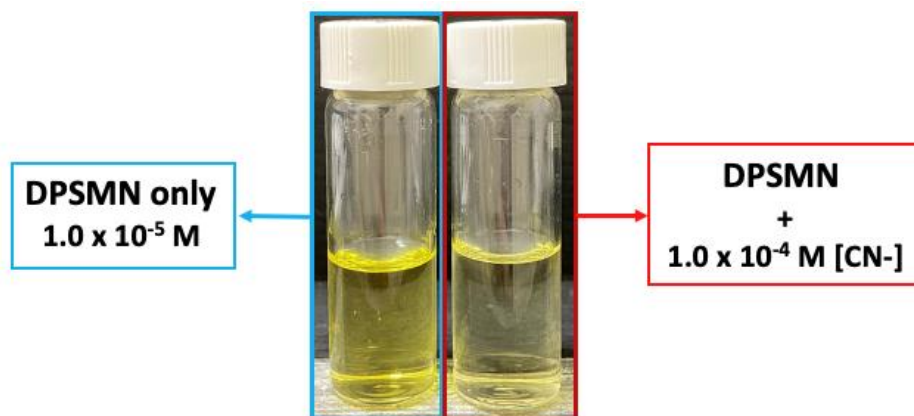


圖八 濃度  $1.0 \times 10^{-3}$  M 的 DPSMN 溶液加入不同濃度的氰離子水溶液後的顏色變化



圖九 濃度  $1.0 \times 10^{-4}$  M 的 DPSMN 溶液加入不同濃度的氰離子水溶液後的顏色變化

然而，當 DPSMN 溶液濃度為  $1.0 \times 10^{-5}$  M，實驗的結果變得較為不同，我們發現到在此條件下，當氰離子的濃度為  $1.0 \times 10^{-4}$  M 時，即可觀察到 DPSMN 溶液的變色反應，如圖十所示，左邊樣品為加入氰離子水溶液之前的 DPSMN 溶液，右邊為混合氰離子水溶液的結果，這個現象明顯的與前面兩組實驗的結果不同，雖然顏色的變化並不十分的巨大（如：從有顏色變為無色），但深淺的變化則是肉眼可見的。

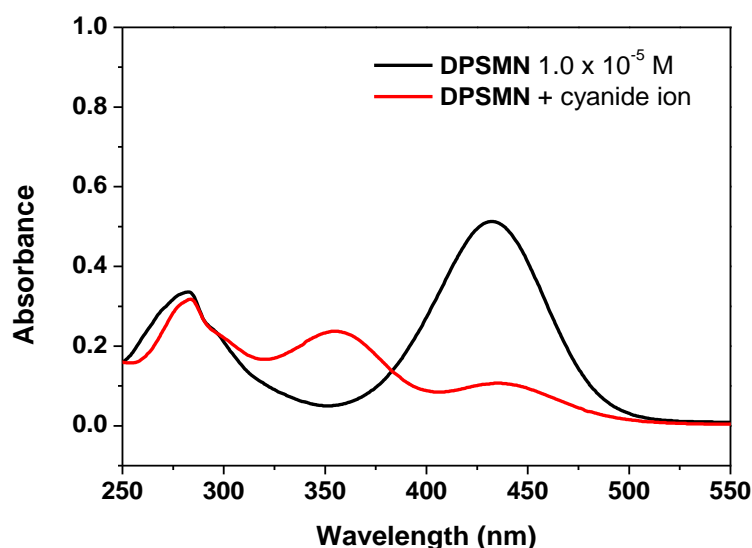


圖十 濃度  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 的氰離子水溶液後的混和溶液

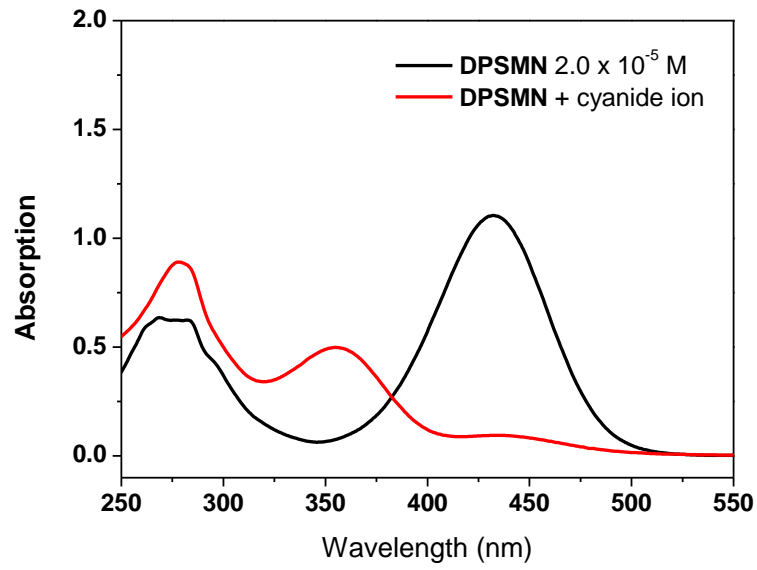
## 二、DPSMN 感測器的濃度最佳化

### (一) 可見光與紫外光吸收光譜的量測

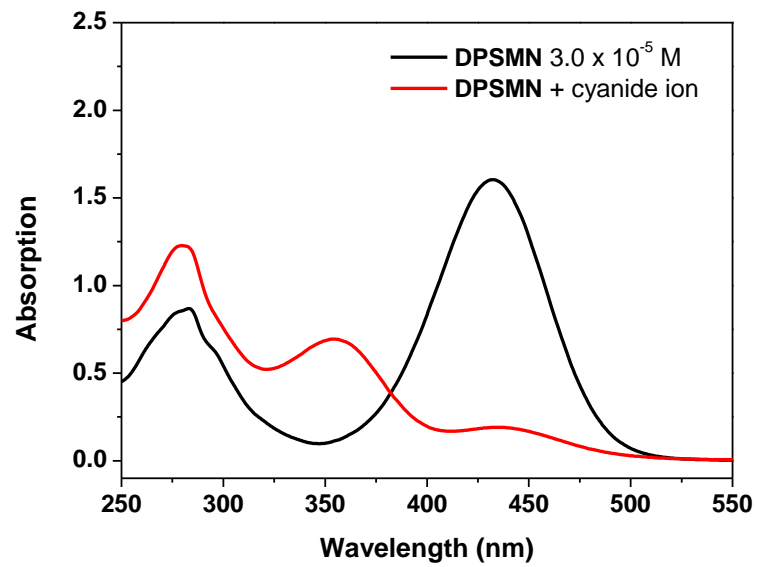
由前個階段的結果發現，當 DPSMN 溶液濃度在  $1.0 \times 10^{-4}$  至  $1.0 \times 10^{-5}$  M 之間，對於 DPSMN 與氰離子之間的反應所導致的溶液變色感測具有較顯著的表現，在此，選擇 DPSMN 濃度變化由  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$ 、 $4.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$  M 並添加入氰離子達到同樣的濃度至  $1.0 \times 10^{-4}$  M，其反應前與反應後的吸收光譜如圖十一~十五所示。首先我們可以發現（圖十一），在添加入氰離子之前，DPSMN 溶液在 430 nm 附近有一個明顯的吸收，此為其在可見光區最強的吸收波長，而在添加入氰離子之後，吸收光譜明顯的變化，在 430 nm 附近的吸收變小，同時在 355 nm 位置形成一個新的吸收峰，這樣的改變在 DPSMN 溶液濃度為  $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$  M 更為明顯（圖十二、十三）。隨著 DPSMN 溶液濃度持續增加為  $4.0 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$  M 時（圖十四、十五），位於 430 nm 附近的吸收峰，在添加入氰離子之後幾乎不存在吸收的訊號，而在 355 nm 位置所新生成的吸收峰，不僅是吸收強度變得更強，當 DPSMN 溶液濃度為  $5.0 \times 10^{-5}$  M 時，更進一步位移至 305 nm，在我們所選擇的濃度區間有明顯的吸收訊號改變，成為了一個明確的感測變化。



圖十一 濃度  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的吸收光譜比較

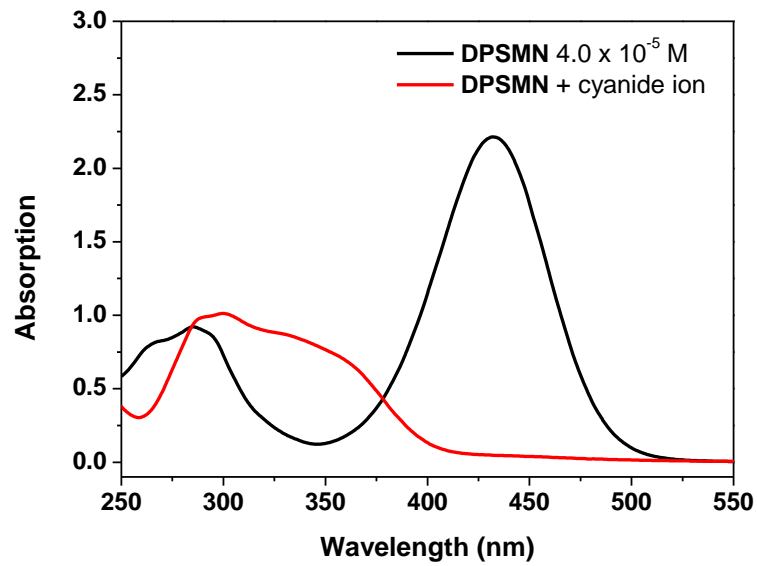


圖十二 濃度  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  氰離子（紅線）的吸收光譜比較

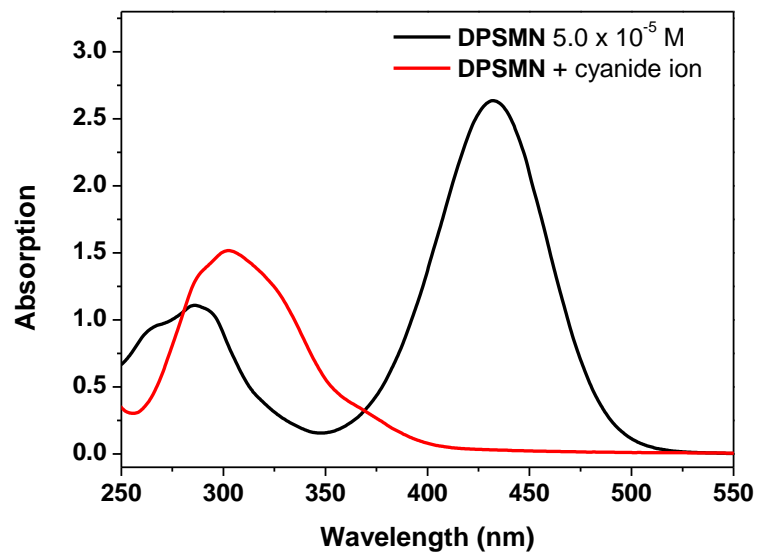


圖十三 濃度  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  氰離子（紅線）的吸收光譜比較





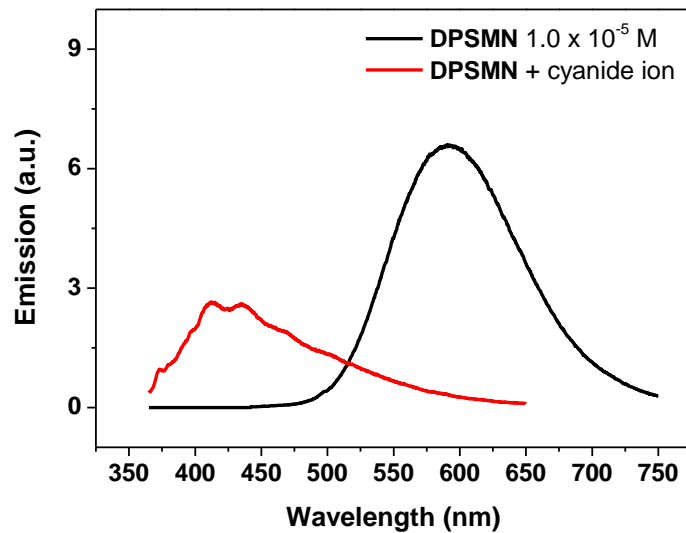
圖十四 濃度  $4.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的吸收光譜比較



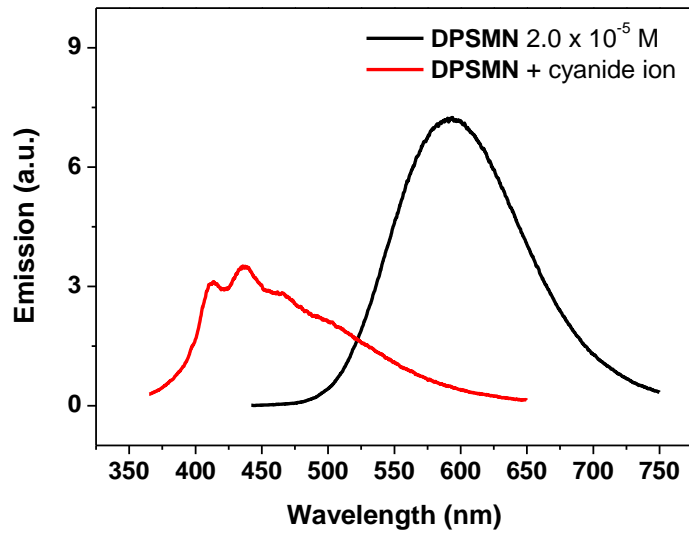
圖十五 濃度  $5.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的吸收光譜比較

(二) 利用螢光光譜感測 DPSMN 與氰離子的之間的作用

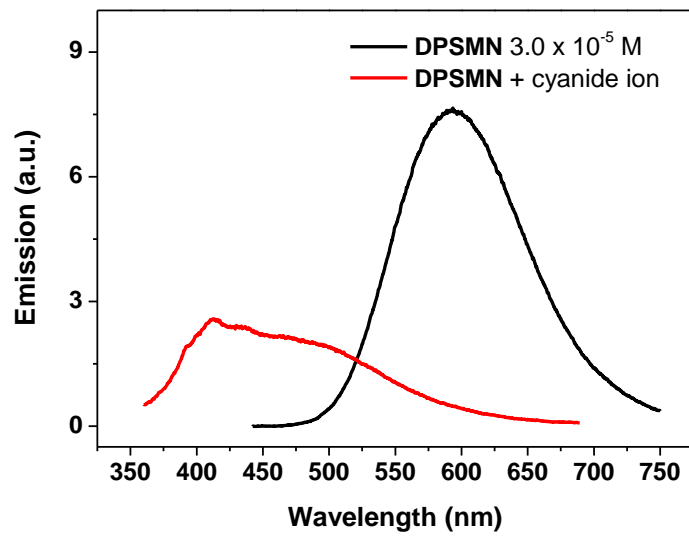
如圖十六所示，DPSMN 溶液的螢光發光波長在 600 nm 位置，而在加入了氰離子之後，這個螢光特徵訊號完全的消失，同時在 425 nm 附近出現了一個新的且較為微弱的螢光發光訊號，這樣的結果同時在 DPSMN 溶液濃度為  $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$  M 時可發現（圖十七、十八）。有趣的是，當 DPSMN 溶液濃度為  $4.0 \times 10^{-5}$  M 時，在與氰離子反應後，新生成的螢光發光波長進一步的由 425 nm 移至 380 nm 附近（圖十九），此外，在  $3.0 \times 10^{-5}$  M 以及更低的濃度時，位於 600 nm 位置的螢光發光波長強於位於 425 nm 的螢光波長，而在  $4.0 \times 10^{-5}$  M 以及更高的濃度時（圖二十），位於 380 nm 位置的螢光發光波長則強於位於 600 nm 的螢光波長，此螢光光譜的結果可以與在吸收光譜中觀察到的現象互相比照。



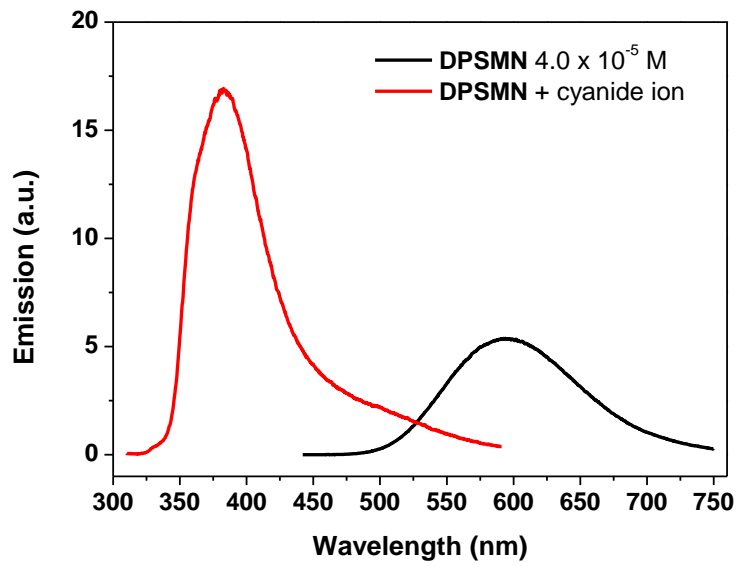
圖十六 濃度  $1.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的螢光光譜比較



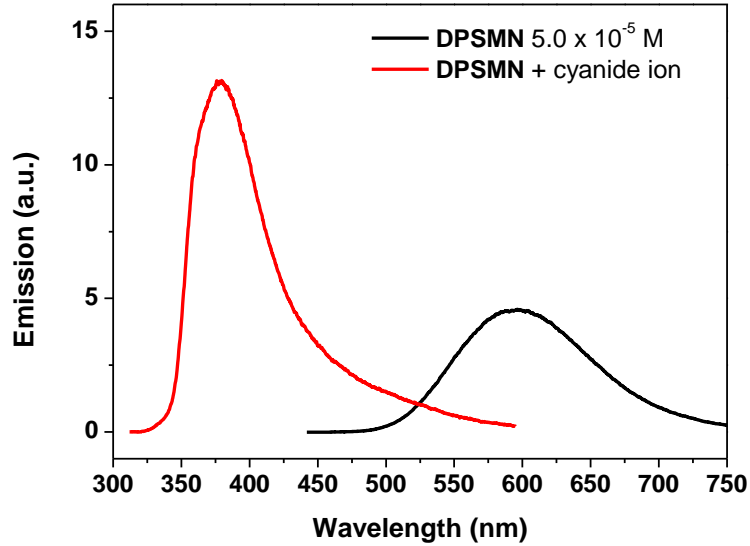
圖十七 濃度  $2.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的螢光光譜比較



圖十八 濃度  $3.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的螢光光譜比較



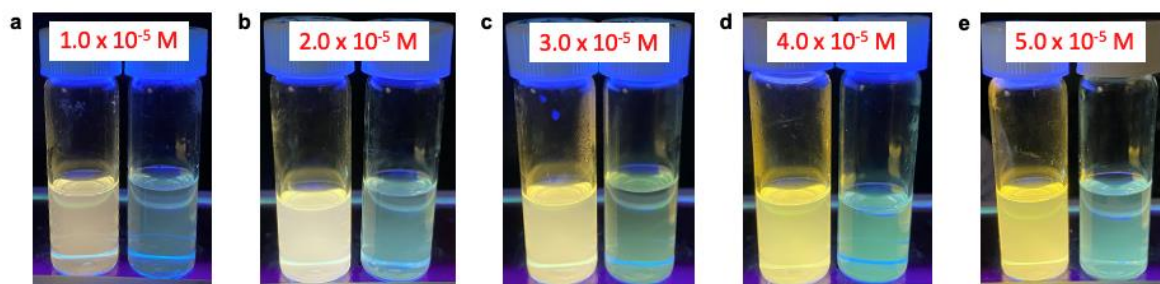
圖十九 濃度  $4.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的螢光光譜比較



圖二十 濃度  $5.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液（黑線）與加入  $1.0 \times 10^{-4}$  M 氰離子（紅線）的螢光光譜比較

(三) 利用手持式紫外燈進行螢光訊號的辨別

我們把在不同濃度配方之下的溶液以手持式紫外光源作為驅動光致發光螢光現象的光源，其結果整理如圖二十一 a~e，在每張圖中，左邊樣品瓶為添加氫離子之前的 DPSMN 溶液，右邊樣品瓶為添加了氫離子之後的混合溶液，可以觀察到，以同樣的 365 nm 波長作為螢光激發的光源時，未添加氫離子之前，DPSMN 溶液在不同濃度中均呈現黃色的螢光顏色，且隨著溶質濃度的增加，螢光發光的強度也增加，在前述的螢光光譜量測實驗中，也看到同樣的趨勢。而在與氫離子水溶液混合後，溶液發光的顏色似乎變成近似藍綠色的顏色，若從螢光光譜的結果中我們偵測到的是一個新的螢光發光訊號在 425 nm 附近產生（圖十六至二十），並且隨著 DPSMN 溶液濃度的增加而逐漸改變到 380 nm。



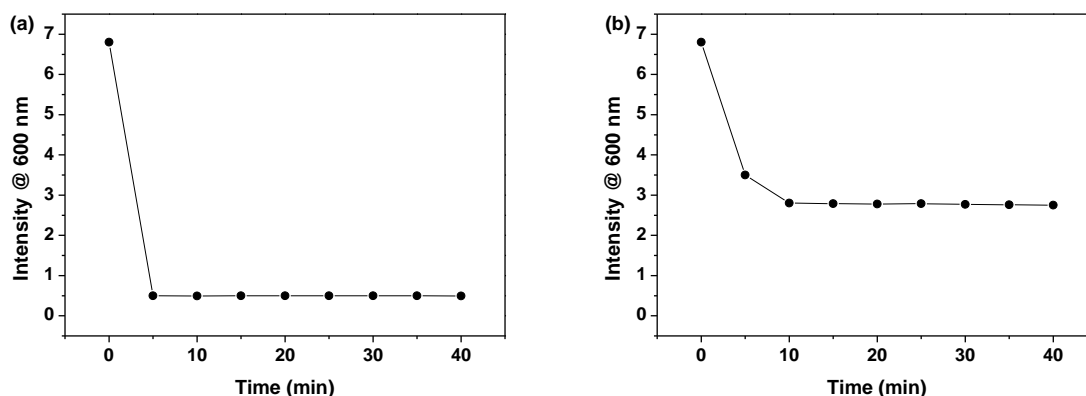
圖二十一 利用手持紫外燈觀察 DPSMN 溶液在加入氫離子之後的螢光發光變化(a)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、(b)  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、(c)  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、(d)  $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、(e)  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

### 三、感測反應時間

量測的方法為將 DPSMN 溶液與氫離子水溶液混合後，在樣品瓶中搖晃十秒鐘後靜置固定時間（每五分鐘），以螢光光譜儀量測螢光光譜的變化，並以在 600 nm 位置訊號的變化作為反應物濃度變化的依據，螢光光譜測定一次試驗原來所需的時間約為一分鐘（波長掃描速度 240 nm/min），在這個測試特別把掃描速度更改為 600 nm/min 讓一次的光譜測定可以約 30 秒鐘完成，減少因為光譜儀測量時間過長而影響到對反應速率的估計，其結果如圖二十二 a 所示。在每五分鐘取樣一次的測試中發現，在每五分鐘以後，DPSMN 混合溶液的螢光發光強度幾乎不再改變，這顯示著在所選用的濃度條件下，五分鐘之內即可完成螢

光感測。此外，當把 DPSMN 溶液濃度改變為  $1.0 \times 10^{-5}$  M 或  $5.0 \times 10^{-5}$  M 時，得到了相同的結果，螢光發光的強度均在五分鐘以內即不再發生改變。

接著，調整氰離子的濃度至  $1.0 \times 10^{-5}$  M，可以發現在五分鐘時螢光發光強度已經明顯的改變，而在經過十分鐘後，螢光發光強度不再改變（圖二十二 b），因此可以說，當氰離子濃度降低時，所需感測的時間增長，但仍可以在十分鐘之內完成反應。



圖二十二 螢光強度變化與反應時間關係圖 (a)  $[\text{DPSMN}] = 3.0 \times 10^{-5}$  M、 $[\text{CN}] = 1.0 \times 10^{-4}$  M 與 (b)  $[\text{DPSMN}] = 3.0 \times 10^{-5}$  M、 $[\text{CN}] = 1.0 \times 10^{-5}$  M。

#### 四、偵測極限

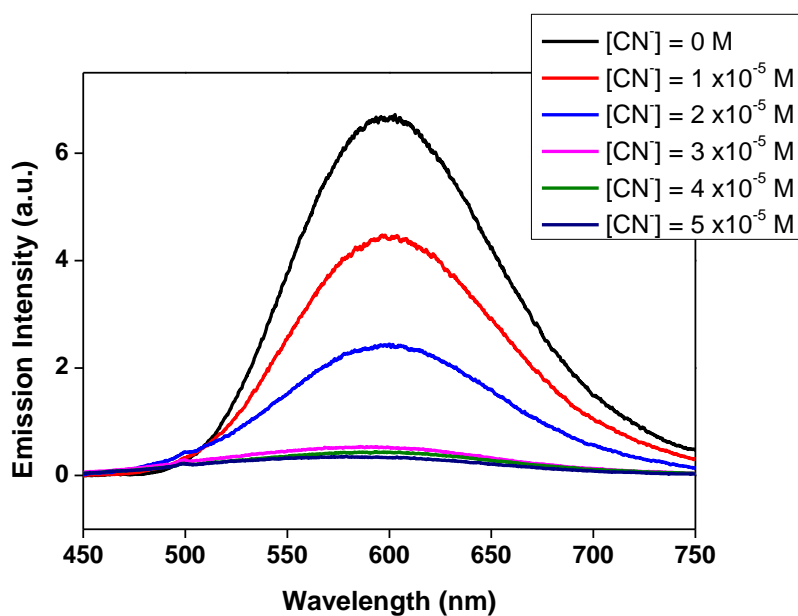
在上一階段的研究中，我們已發現當 DPSMN 溶液濃度在  $3.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-5}$  這個區間，對於氰離子溶液的加入十分靈敏，因此，採用  $3.0 \times 10^{-5}$  M 的 DPSMN 溶液與不同濃度的氰離子水溶液反應，利用在 600 nm 位置螢光發光強度的減弱來估計偵測的極限，其結果如圖二十三所示，當氰離子的濃度由  $1.0 \times 10^{-5}$  M 漸增至  $5 \times 10^{-5}$  M 時，可以觀察到 DPSMN 溶液螢光發光的強度漸漸變弱，我們將螢光的強度改變與氰離子添加的濃度再製作成圖二十四的結果，以螢光強度為縱軸，氰離子濃度為橫軸。根據文獻報導（參考資料十一），偵測極限（DL）可由線性迴歸的斜率（S）與縱座標的標準差（SD）來決定，如方程式一所示，

$$\text{DL} = 3.3 \times \frac{S}{SD} \quad \text{方程式一}$$

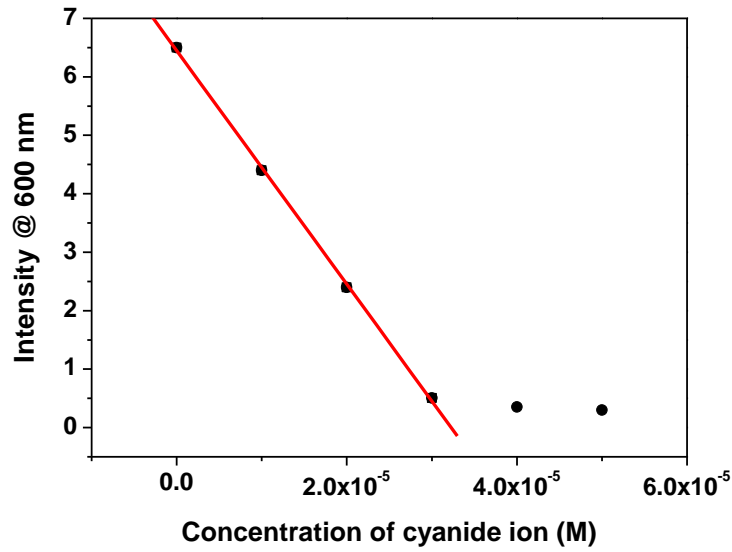
在圖二十四中，具有線性迴歸（linear calibration）變化的區域以  $Y = A + B \cdot X$  的線性方程式進行迴歸，如圖中的紅色直線所示，線性迴歸的結果整理在表三，其中，斜率為負 199850、縱軸的標準差為 0.06064，考慮在此試驗中偵測極限為濃度不會有負值，因此在使用方程式進行偵測極限的估計時，S 將以正值帶入，得到的結果是  $DL = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，此為本試驗的偵測極限。

表三 根據圖二十三的線性迴歸結果

Regression line: $Y = A + B \cdot X$		
Parameter	Value	Standard deviation
A	6.449	0.06064
B	-199850	3241.52742



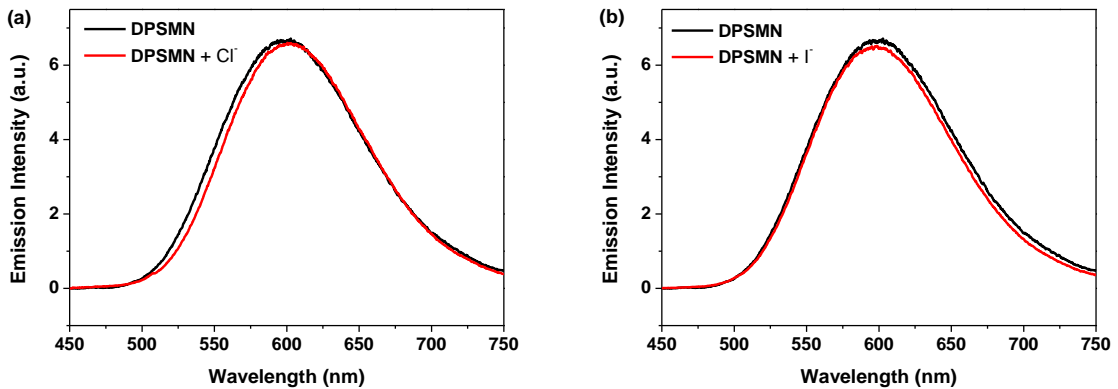
圖二十三 濃度  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  的 DPSMN 溶液添加不同氰離子濃度的螢光光譜



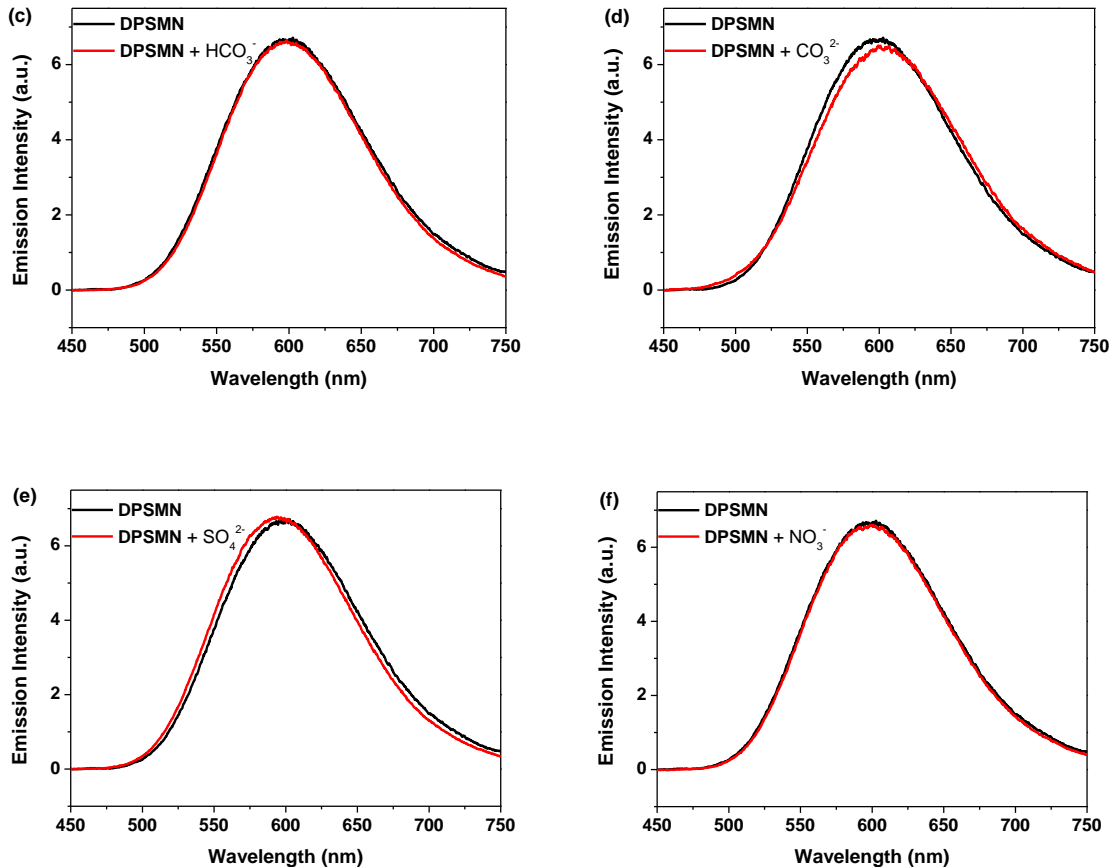
圖二十四 以氰離子濃度與 600 nm 位置的螢光發光強度繪製 x-y 軸圖形，圖中紅線為線性變化區域的線性迴歸線

### 五、不同種類陰離子的影響

此試驗中，準備了其他六種常見的陰離子（Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）水溶液與 DPSMN 溶液進行混合，在相同濃度的條件之下，利用螢光光譜儀量測 DPSMN 的螢光發光強度是否降低，結果如圖二十五所示。不論是利用鹵素類陰離子（Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>）、碳酸類陰離子（HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>）或硫酸根與硝酸根，在加入 DPSMN 溶液後，均不會對上述溶液的螢光發光強度或波長造成明顯的影響。

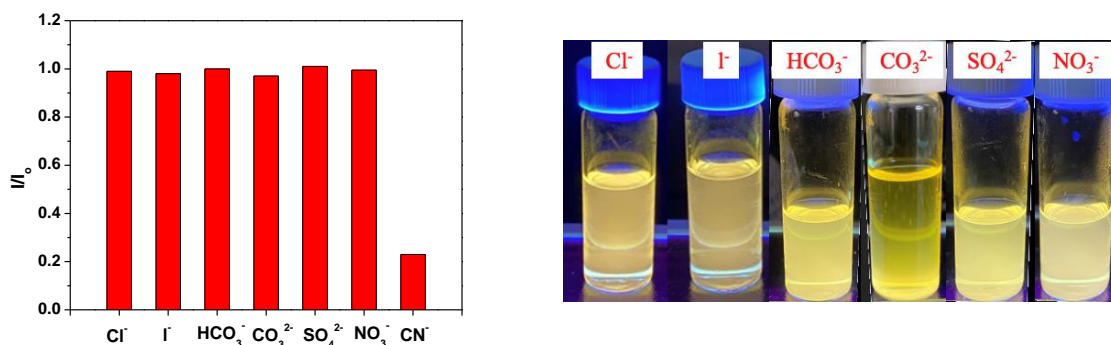






圖二十五 不同陰離子水溶液(a)  $\text{Cl}^-$ 、(b)  $\text{I}^-$ 、(c)  $\text{HCO}_3^-$ 、(d)  $\text{CO}_3^{2-}$ 、(e)  $\text{SO}_4^{2-}$ 、(f)  $\text{NO}_3^-$ 與 DPSMN 溶液混合前（黑線）與混合後（紅線）的螢光光譜。

利用圖二十五與圖十八所得到的結果繪製比較 DPSMN 溶液在加入陰離子前 ( $I_0$ ) 與加入陰離子後 ( $I$ ) 相對的螢光發光強度的變化 ( $I/I_0$ ) (圖二十六、左圖)，可以更明確的發現，當陰離子為氈離子時，DPSMN 溶液螢光發光的強度明顯的變化，而若陰離子為其他所選用的種類時，螢光發光的強度則沒有明顯的變化。在此，也利用手持式紫外光為光源所觀察到的在不同陰離子水溶液的添加下，DPSMN 溶液可視的螢光發光的結果呈現在圖二十六的右圖，在六個例子中，都沒有發現如圖二十一中所呈現的在氈離子加入後，發光的顏色由黃色變為接近藍綠色。在此特別需要說明的是，在這一組實驗中，DPSMN 溶液均為  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，而添加的陰離子濃度均為  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，因手持式紫外燈尺寸的限制，無法同時針對六個樣品進行照射，此外，當陰離子為  $\text{CO}_3^{2-}$  時，其發光顏色色調稍有不同。



圖二十六 左圖為不同陰離子 (Cl⁻、I⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、CN⁻) 與 DPSMN 溶液混合前後的螢光強度變化 (I:加入陰離子後的螢光強度; I₀:加入陰離子前的螢光強度), 右圖為 DPSMN 溶液與不同陰離子混合後以手持式紫外燈為光源的發光影像。

## 伍、討論

在「DPSMN 與氰離子水溶液的可視變化」這個試驗中，我們預估 DPSMN 溶液與水溶液中的氰離子進行加成反應 (如圖四中所示)，而成為另一個分子，反應中碳-碳雙鍵因為氰離子的加成，而成為碳-碳單鍵，隨之而造成的影響是，分子的基態與激發態之間的能隙變大而使得不論分子的吸收光能量與放光能量均變大，此時分子不再吸收綠光甚至藍光的入色光，而趨近於變的無色。另一方面考慮到反應物濃度對於反應速率與平衡的影響，雖然在高初始反應物濃度 (high initial reactant concentration) 時，反應速率較快，但在達到反應平衡的時候，相對的反應物平衡濃度會比低初始反應物濃度 (low initial reactant concentration) 的反應物平衡濃度較高，再考慮到反應物具有顏色，而生成物為無色，所以在我們的試驗中可觀察到，當 DPSMN 溶液濃度較高時 (如  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ )，不容易在氰離子加入後，看到顏色的明顯改變，而在 DPSMN 溶液濃度較低時 (如  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ )，即使加入的氰離子較少，仍可觀察到變色反應。因此，在後續的實驗中，將針對 DPSMN 溶液濃度進行研究，同時也將試驗 DPSMN 溶液濃度相對於氰離子濃度的關係。

在「DPSMN 感測器的濃度最佳化」的實驗過程中，明顯的光譜吸收特徵的變化使我們確信在一定濃度區間，DPSMN 分子的螢光發光特性會因為與氰離子之間的反應而改變，我們可發現在特定的濃度配方之下，氰離子的存在可驅使 DPSMN 溶液不論在可見光波長範

圍的顏色以及吸收光後所導致的螢光發光現象均可發生明顯的變化，這樣的實驗結果證實了我們所設計的系統確實可應用於偵測水中氰離子的存在與否。

在「利用手持式紫外燈進行螢光訊號的辨別」的實驗中，我們把在不同濃度配方之下的溶液以手持式紫外光源作為驅動光致發光螢光現象的光源，觀察到以同樣的 365 nm 波長作為螢光激發的光源時，未添加氰離子之前，DPSMN 溶液在不同濃度中均呈現黃色的螢光顏色，而在與氰離子水溶液混合後，溶液發光的顏色似乎變成近似藍綠色的顏色，若從螢光光譜的結果中我們偵測到的是一個新的螢光發光訊號在 425 nm 附近產生，並且隨著 DPSMN 溶液濃度的增加而逐漸改變到 380 nm，其代表的是主要的螢光發光能量在紫外光的區域，然而，這是人類的視覺與我們大多數採用的相機所無法偵測到的波長範圍，因此，我們看到在螢光光譜中 550 nm 至 450 nm 的區域均有螢光發光的訊號，而這也呼應了，在以人類視覺進行辨別時，看到的是近似藍綠色的顏色，更重要的是我們發現到了，利用手持式紫外燈作為螢光感測器的光源並以人類視力進行觀察時，十分容易的觀察到螢光發光顏色上的改變，此外，也比僅利用白光光源進行氰離子添加後溶液顏色的消失（或說由黃色變為無色）更加的靈敏（如與圖十的結果比較）。因此我們相信，本研究所設計的 DPSMN 分子具有發展成為水溶液中氰離子螢光感測器的潛力，並且具有便攜的優勢，相較於更複雜的分光光度計測量法，本研究方法可簡化為在實驗室外即可進行偵測，在此同時，我們也針對其偵測極限、反應時間、以及其他陰離子的干擾試驗，進行進一步的研究。

在「感測反應時間」的研究設計中，螢光變化的反應時間為極重要的指標，在設定的目標中，這個螢光感測器應具有快速反應的能力，以增加使用上的便利性，例如，可即時在所欲檢測的水源附近，即完成採樣與偵測，因此，若需數小時時間才能完成辨識，在便利性上將具有劣勢，在化學反應速率的部分可以瞭解到，反應速率定義為反應速率常數與反應物濃度變化之間的乘積，當反應物濃度的指數大於一時，反應速率會隨著反應物濃度的增加而增加，一般而言，反應物濃度的指數在反應速率方程式中均大於一，在本設計中的 DPSMN 與氰離子之間的加成反應（圖四）推測應也有類似的結果，隨著 DPSMN 或氰離子濃度的增加，反應速率應會更快。另一方面，在前述的實驗結果中了解到當 DPSMN 溶液濃度超過  $3.0 \times 10^{-5}$  M 時，不論是使用螢光光譜儀或手持式紫外燈，均容易辨識添加了氰離子後的發光變化，因此，先以 DPSMN 溶液濃度為  $3.0 \times 10^{-5}$  M 氰離子濃度為  $1.0 \times 10^{-5}$

$4\text{M}$  為基準，進行反應變化速度的量測。從實驗結果得知，當氰離子濃度降低時，所需感測的時間增長，但仍可以在十分鐘之內完成反應。然而需要特別說明的是，當 DPSMN 溶液濃度為  $3.0 \times 10^{-5}\text{M}$  而氰離子濃度分別為  $1.0 \times 10^{-5}$  與  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$  時，前者的氰離子莫耳數較 DPSMN 為低而後者則較高，因此，從反應平衡的角度來看，在前者條件中氰離子可能為限量試劑，而在後者條件中其可能是過量試劑。針對螢光感測時間與反應物濃度之間的關係進行分析，其主要的目的在於瞭解所設計的系統是否具有便捷使用的潛力，所以，並未對完整的反應時間、反應濃度、更甚是反應機構進行全面的研究與剖析。在目前的研究成果之下，五至十分鐘的螢光變化時間，應可滿足本研究所設定的目標。

在完成了可利用螢光發光顏色改變來確定 DPSMN 具有螢光感測氰離子的功能後，下一個需要確認的問題是定量的 DPSMN 可偵測那些濃度的氰離子溶液，偵測的極限為何。

在「偵測極限」得到的實驗結果是  $DL = 1.0 \times 10^{-6}\text{M}$ ，此為本試驗的偵測極限。根據世界衛生組織（WHO）的報告，飲用水中的氰離子容許量為  $1.9 \times 10^{-6}\text{M}$ （參考資料十二），所以針對氰離子濃度的感測器需要偵測出此含量以下的存在濃度才具有較好的發展潛力，而在此研究所設計的試驗中可感測至  $1.0 \times 10^{-6}\text{M}$  的氰離子濃度，如此應可符合需求。

考量到環境中的水源陰流經地表土壤，經常存在有多種的陰離子，這些陰離子有可能會影響 DPSMN 與氰離子之間的反應，因此必須確認 DPSMN 是否有可能與除了氰離子以外的其他常見陰離子也產生加成反應而改變了 DPSMN 的溶液顏色與螢光發光的波長。不論是利用鹵素類陰離子（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ ）、碳酸類陰離子（ $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ）或硫酸根與硝酸根，在加入 DPSMN 溶液後，均不會對上述溶液的螢光發光強度或波長造成明顯的影響，因此可以說，在 DPSMN 裡的碳-碳雙鍵僅對於氰離子具有加成反應的專一性，其他的陰離子並不容易與之反應而改變更個分子的共軛形質造成不論顏色與螢光發光特性的改變。

## 陸、結論

本研究設計與合成 DPSMN 螢光感測器，利用 DPSMN 中的碳-碳雙鍵結構可與氰離子進行加成反應，使碳-碳雙鍵變為碳-碳單鍵而改變了整個分子的電子結構，且分子的能隙也相對應的改變而使得 DPSMN 在與氰離子反應前，可發出接近黃色的螢光，但在與氰離子反應後，螢光的顏色變為接近藍綠光。除了螢光發光的顏色改變外，在適當的濃度條件下，也可觀察到 DPSMN 溶液由黃色變為無色。不論是溶液在白光下顏色的改變，或是光致發光後螢光顏色的改變，均可證實本系統可作為氰離子的感測器，並且，也針對兩者的相對濃度進行了研究，在試驗中可發現，螢光訊號的變化相比於吸收光顏色的改變更為靈敏。接著，為了使這個系統具有便攜可操作性，研究了其變色機制的反應時間，在所選用的濃度條件中，均能在十分鐘之內即達到反應平衡，完成感測辨識。為了避免環境水源中可能存在有其他的陰離子而影響了 DPSMN 與氰離子之間的加成反應，選用了其他六種常見的陰離子與 DPSMN 混合，在此一系列的測試中，均無發現除了氰離子以外其他種類的陰離子與 DPSMN 作用後產生螢光變色反應，因此，本系統對於氰離子的偵測專一性應是可以確定的。此外，若能收集純化 DPSMN 與氰離子反應後的生成物，則更能客觀提供這個螢光感測變色機制的過程。本科學研究的成果應能提供新一種的氰離子螢光感測器更便捷的系統設計。

## 柒、參考文獻資料

- 一、陳亭瑋 (2017)。具風險的化學物質-氰化物。行政院環境保護署-毒物及化學物質局。取自 <https://www.tcsb.gov.tw/cp-263-2727-0dc84-1.html>
- 二、黃千容、賴世杰 (2013)。彰化 10 家電鍍廠 涉埋暗管排氰廢水。公視新聞網。取自 <https://news.pts.org.tw/article/257104>
- 三、黃琬婷(翻譯) (2013)。氰化物。國家衛生研究院國家環境毒物研究中心。取自 [http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq\\_detail\\_mobile.php?id=12](http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq_detail_mobile.php?id=12)
- 四、環署授檢字第 1070000790 號公告(2018 年 2 月 9 日)
- 五、國民中學理化教科書第三冊 (2021)。國立編譯館
- 六、王博漢 (2009)。有機發光二極體。科學 Online-高瞻自然科學教學資源平台。取自 <https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=2936>
- 七、誘導效應 (2018)。維基百科。取自 <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%AF%B1%E5%AF%BC%E6%95%88%E5%BA%94>
- 八、曾信榮、許千樹 (2010 年 7 月)。發光二極體。451, 32-39
- 九、Nin, Q., Lan, L., Li, T., Guo, Z., Jiang, T., Zhao, Z., Xi, J. (2018) A highly selective turn-on fluorescence and naked-eye colorimetric sensor for cyanide detection in food samples and its application in imaging of living cells, *Sensor and Actuator B*. 276, 13-22.
- 十、Guo, Z., Hu, T., Sun, T., Li, T., Chi, H., Niu, Q. (2019) A colorimetric and fluorometric oligothiophene-indenedione-based sensor for rapid and highly sensitive detection of cyanide in real samples and bioimaging in living cells. *Dyes and Pigments*. 163, 667-674.
- 十一、Saadati, N., Abdullah, Md P., Zakaria, Z., Sany, S.B.T., Rezayi, M., Hassonizaadeh, H. (2013) Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analysis in water and sediment matrices. *Chemistry Central Journal*. 7, 63
- 十二、Sobsey, M.D., Bartram, S. (2003) Water quality and health in the new millennium: the role of the World Health Organization guidelines for drinking-water quality. *Forum of Nutrition*. 56, 396-405.

## 【評語】 030208

1. 過去文獻曾合成可和氰離子反應的有機發光分子來作為氰離子偵測，此一科展題目合成"對二苯氨基苯乙烯丙二氰 ((E)-2-(4- (diphenylamino)styryl)malononitrile)，DPSMN" 有機發光分子來作為氰離子偵測。相當不錯。
2. 實驗結果清楚，數據豐富。惟未能和過去文獻所合成的有機發光分子做適當比較，說明有何優缺點。
3. 合成 DPSMN 製成螢光感測器，檢測水中氰離子，本實驗對偵測之靈敏度和專一性有完整之探討。若能增加討論偵測技術之誤差值將更理想。

## 作品簡報



# 作品名稱：有沒有「氟」- 利用螢光感測器分析水中氟離子

科 別：化學科  
組 別：國中組

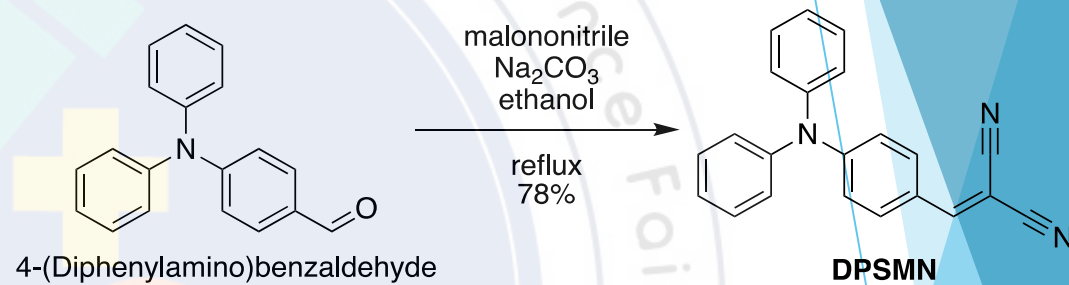
# 前言

- ▶ 本研究最初是從小說和漫畫以及新聞報導啟發心中的疑問，希望能知道水中是否存在一定量或過量氫離子，除了專業的、較繁複的分光光度計測量方式外，是否能利用氫離子與其他化學物質反應，產生肉眼可見的螢光，或利用簡易的設備，例如：紫外光燈，令螢光更容易被看見，來分析該溶液中是否含有一定濃度的氫離子。

# 研究方法(一)

## ▶ 化合物DPSMN的合成與純化

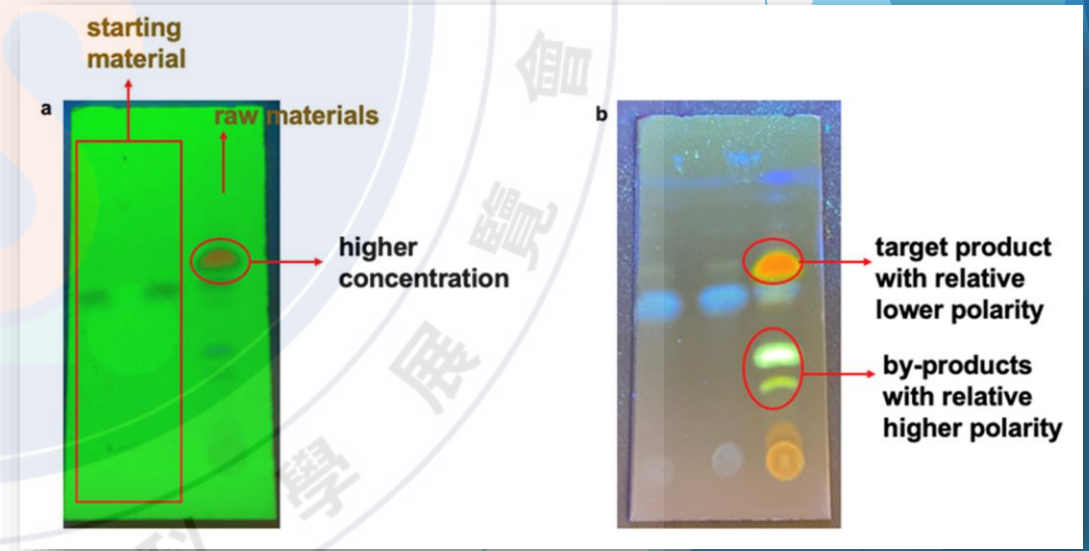
- ▶ 步驟一: 化合物DPSMN的合成路徑<sup>a</sup>
- ▶ 步驟二: 利用管柱層析法進行產物的純化<sup>b</sup>



反應裝置



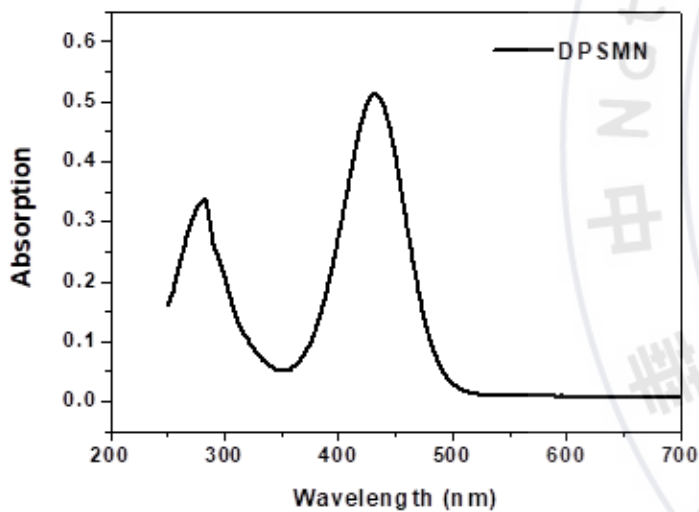
管柱層析裝置



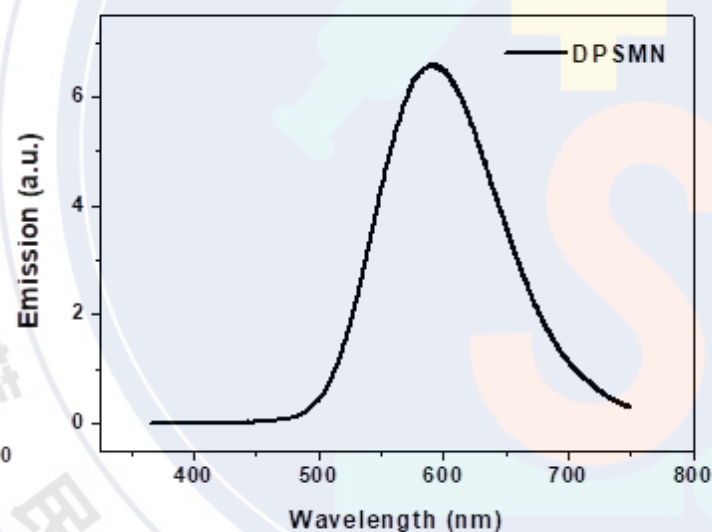
薄層層析測試結果分別在(a)254 nm波段與(b)365 nm波段

# 研究方法(二)

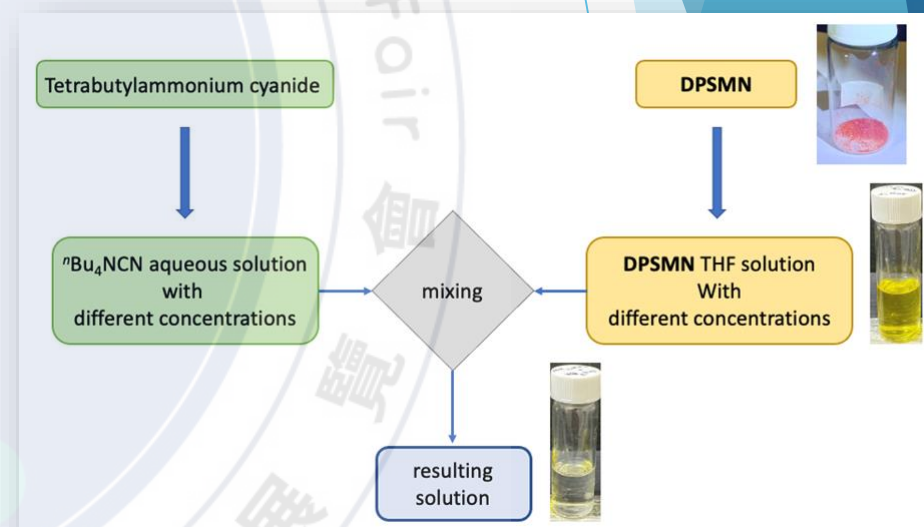
## ▶ 化合物DPSMN的光物理性質測定 和 氰離子的偵測



化合物DPSMN在四氫呋喃溶液中的吸收光譜。



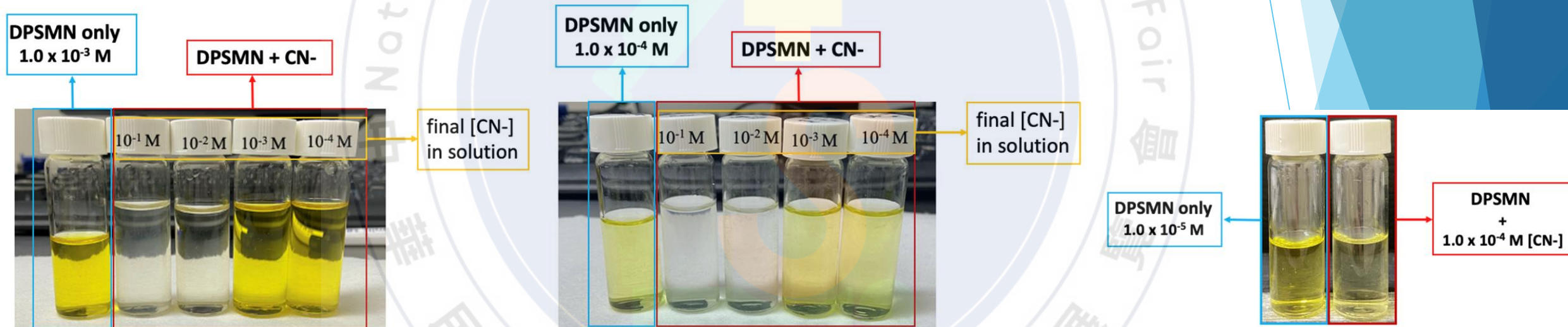
化合物DPSMN在四氫呋喃溶液中的螢光光譜 ( 激發光波長為420 nm )



水溶液中氰離子的感測流程圖

# 研究結果(一)

## ▶ 不同濃度DPSMN溶液加入氰離子水溶液的觀察實驗



濃度 $1.0 \times 10^{-3}$  M的DPSMN溶液加入不同濃度的氰離子水溶液後的顏色變化

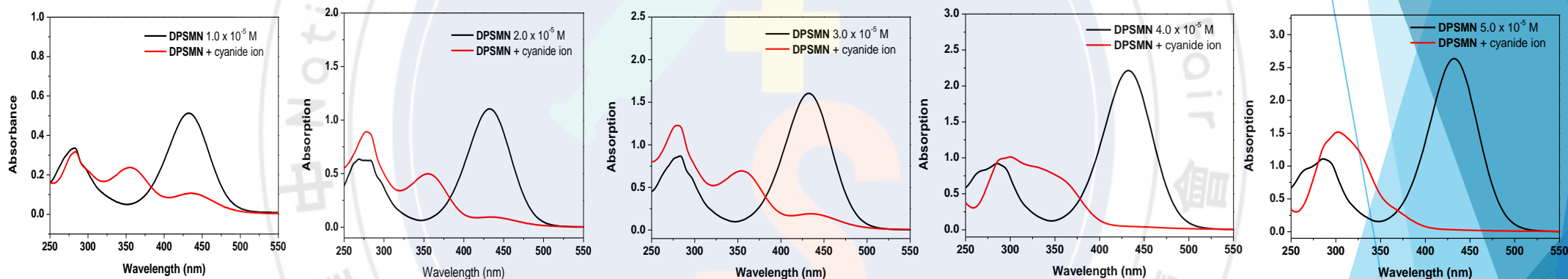
濃度 $1.0 \times 10^{-4}$  M的DPSMN溶液加入不同濃度的氰離子水溶液後的顏色變化

濃度 $1.0 \times 10^{-5}$  M的DPSMN溶液與加入 $1.0 \times 10^{-4}$  M的氰離子水溶液後的混和溶液

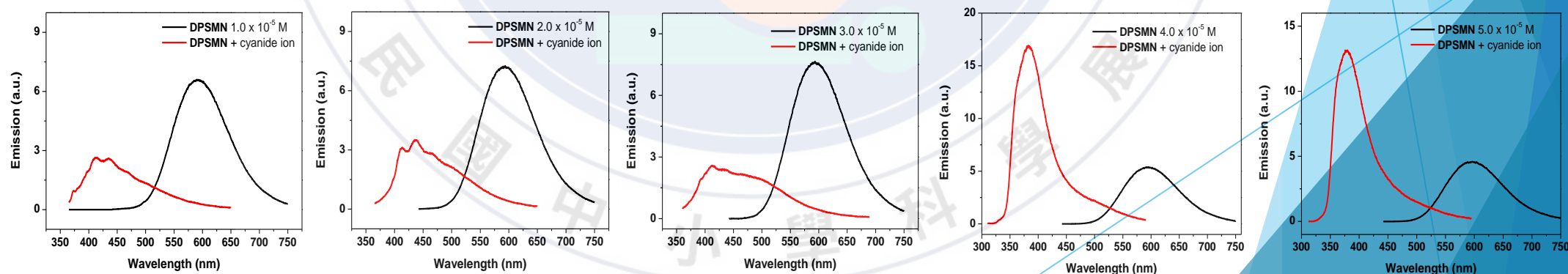
# 研究結果(二)

## ▶ DPSMN感測器的濃度最佳化

### ▶ 可見光與紫外光吸收光譜的量測

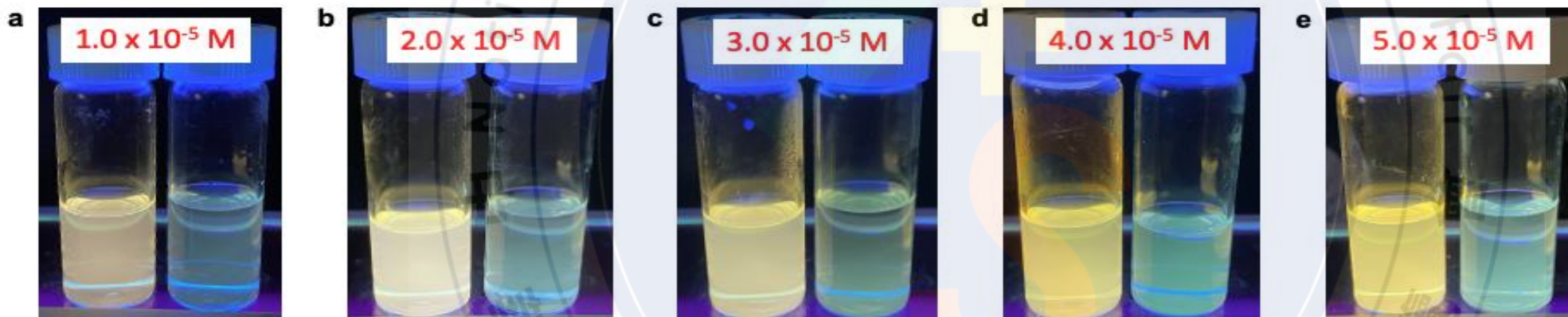


### ▶ 利用螢光光譜感測 DPSMN 與氰離子的之間的作用

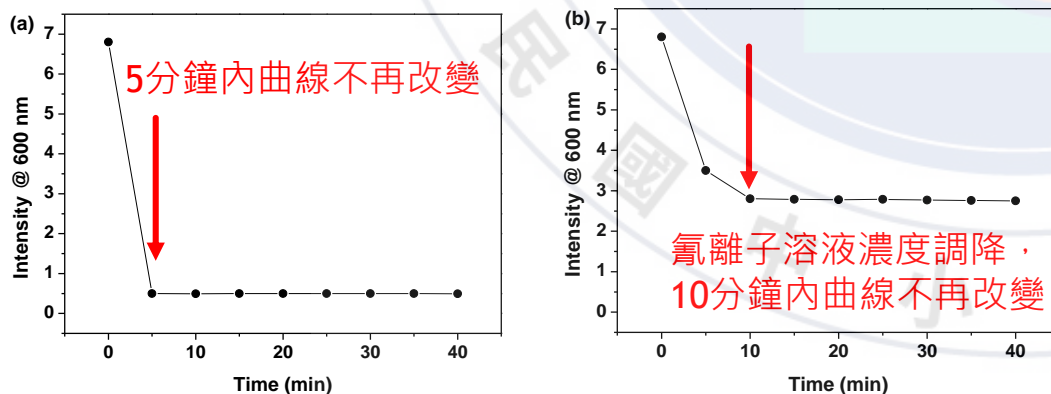


# 研究結果(三)

- ▶ 利用手持紫外燈觀察不同濃度DPSMN溶液在加入氰離子之後的螢光發光變化



- ▶ 感測反應時間(DPSMN溶液在加入氰離子之後，以螢光光譜儀量測螢光光譜的變化)



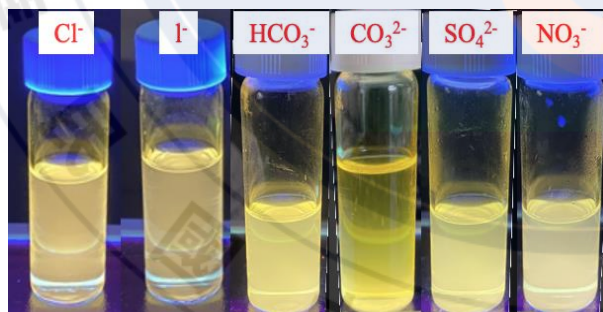
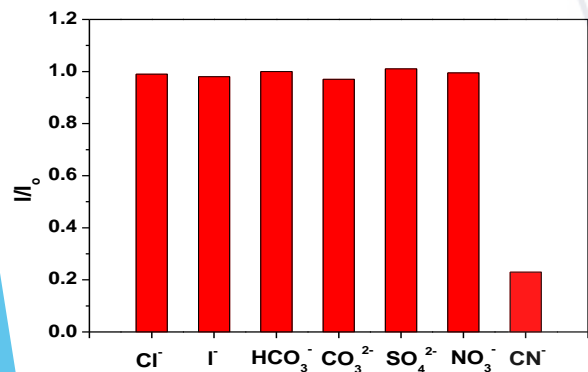
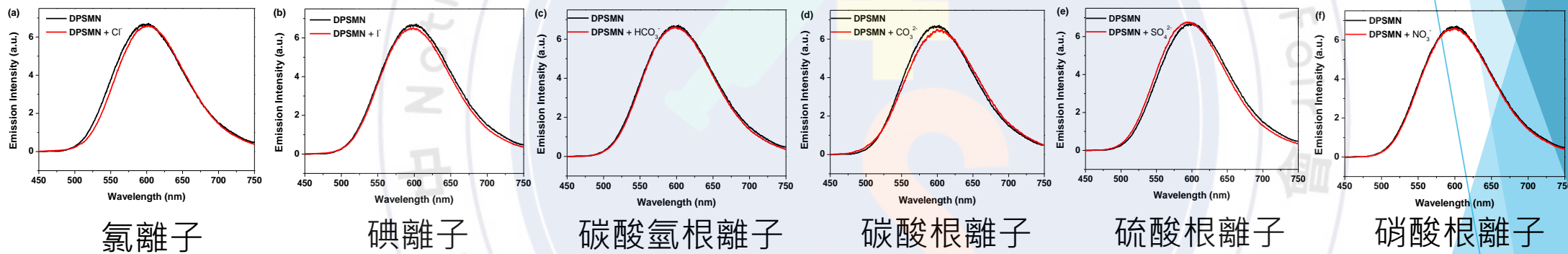
先以DPSMN溶液濃度為 $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、氰離子濃度為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 為基準，進行反應變化速度的量測。

螢光強度變化與反應時間關係圖

- (a)  $[\text{DPSMN}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $[\text{CN}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
- (b)  $[\text{DPSMN}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $[\text{CN}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

# 研究結果(四)

- ▶ 探討不同種類陰離子的影響 (六種常見的陰離子水溶液與DPSMN溶液進行混合，在相同濃度的條件之下，利用螢光光譜儀量測DPSMN的螢光發光強度是否降低)



左圖為不同陰離子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CN}^-$ ) 與DPSMN溶液混合前後的螢光強度變化 ( $I$ :加入陰離子後的螢光強度;  $I_0$ :加入陰離子前的螢光強度)。  
右圖為DPSMN溶液與不同陰離子混合後以手持式紫外燈為光源的發光影像。



# 研究結果解釋(一)

1. 在「**不同濃度DPSMN溶液加入氰離子水溶液的觀察實驗**」中，我們推測DPSMN中的碳-碳雙鍵結構可與氰離子進行加成反應，使碳-碳雙鍵變為碳-碳單鍵而改變了整個分子的電子結構，且分子的能隙也相對應的改變，而使得DPSMN在與氰離子反應前和反應後，螢光顏色可能改變。實驗結果觀察到，**DPSMN在與氰離子反應前**可發出**黃色的螢光**，但在**與氰離子反應後**，螢光的顏色變為**藍綠光**。除了螢光發光的顏色改變外，在適當的濃度條件下，也可觀察到DPSMN溶液由黃色變為無色。我們認為此實驗結果的可能原因是分子的基態與激發態之間的能隙變大，而使得不論分子的吸收光能量與放光能量均變大，導致分子不再吸收綠光甚至藍光的入色光，而變的趨近於無色。
2. 我們也觀察到，當**DPSMN溶液濃度較高時**（如 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ），不容易在氰離子加入後，看到顏色的明顯改變，而在**DPSMN溶液濃度較低時**（如 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ），即使加入的氰離子較少，仍可觀察到變色反應，此現象應與反應物濃度對於反應速率與平衡的影響所導致。
3. 在「**DPSMN感測器的濃度最佳化**」的實驗過程中，我們發現在特定的濃度配方之下，氰離子的存在可驅使DPSMN溶液不論在**可見光波長範圍的顏色**以及**吸收光後所導致的螢光發光現象**均可發生明顯的變化，這樣的實驗結果證實了我們所設計的系統確實可應用於偵測水中氰離子的存在與否。

# 研究結果解釋(二)

4.在「**利用手持式紫外燈進行螢光訊號的辨別**」的實驗中，我們把在不同濃度配方之下的溶液，以手持式紫外光源照射DPSMN溶液，觀察到DPSMN溶液在不同濃度中均呈現黃色的螢光顏色，而在與氰離子溶液混合後，溶液發光的顏色變成藍綠色，從**螢光光譜**的結果中我們偵測到一個新的**螢光發光訊號在425 nm**附近產生，並且**隨著DPSMN溶液濃度的增加**而逐漸改變到**380 nm**，代表主要的螢光發光能量落在**紫外光**的區域。利用手持式紫外燈作為螢光感測器的光源並以人類視力進行觀察時，十分容易的觀察到螢光發光顏色上的改變。

5.在「**感測反應時間**」的實驗中觀察到，DPSMN溶液濃度為 $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、氰離子濃度為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 時，感測時間為**5-10分鐘**。意思是當**氰離子濃度降低**時，所需**感測的時間增長**，但仍可以在10分鐘之內完成反應。

6.在「**探討不同種類陰離子的影響**」實驗中，環境裡常見的**6種水源土壤的陰離子**，在加入DPSMN溶液後，均**不會**對上述溶液的**螢光發光強度**或**波長**造成明顯的影響，因此可以說，在DPSMN裡的**碳-碳雙鍵**僅對於氰離子具有**加成反應的專一性**，其他的陰離子並不容易與之反應。

# 結論

- ▶ 我們在本研究中，設計與合成了一種**DPSMN**螢光感測器，去偵測水溶液中是否含有某個濃度範圍的氰離子。
- ▶ 不論是肉眼觀察溶液在白光下顏色的改變，或是紫外光照射後更容易觀察到螢光顏色的改變，均可證實本系統可作為氰離子的感測器。
- ▶ 我們針對兩者的相對濃度進行了可見光和紫外光吸收光譜對照螢光光譜的研究，發現螢光訊號的變化相比於吸收光顏色的改變更為靈敏。
- ▶ 為了使這個系統具有便攜可操作性，我們研究了其變色機制的反應時間，在所選用的濃度條件中，均能在**5至10分鐘**之內即達到反應平衡，完成感測辨識。
- ▶ 為了避免環境水源中可能存在有其他的陰離子而影響了**DPSMN**與氰離子之間的加成反應，選用了其他六種常見的陰離子與**DPSMN**混合，在此一系列的測試中，均無發現除了氰離子以外其他種類的陰離子與**DPSMN**作用後產生螢光變色反應。因此，本系統對於氰離子的偵測專一性應是可以確定的。
- ▶ 綜上，本科學研究的成果應能提供新一種的氰離子螢光感測器更便捷的系統設計。若能收集純化**DPSMN**與氰離子反應後的生成物，則更能客觀提供這個螢光感測變色機制的過程。

# 參考資料

- ▶ 一、陳亭瑋 (2017)。具風險的化學物質-氰化物。行政院環境保護署-毒物及化學物質局。
- ▶ 二、黃千容、賴世杰 (2013)。彰化10家電鍍廠 涉埋暗管排氰廢水。公視新聞網。
- ▶ 三、黃琬婷(翻譯) (2013)。氰化物。國家衛生研究院國家環境毒物研究中心。
- ▶ 四、環署授檢字第1070000790號公告(2018年2月9日)
- ▶ 五、國民中學理化教科書第三冊 (2021)。國立編譯館
- ▶ 六、王博漢 (2009)。有機發光二極體。科學Online-高瞻自然科學教學資源平台。
- ▶ 七、誘導效應 (2018)。維基百科。
- ▶ 八、曾信榮、許千樹 (2010年7月)。發光二極體。
- ▶ 九、Nin, Q., Lan, L., Li, T., Guo, Z., Jiang, T., Zhao, Z., Xi, J. (2018) A highly selective turn-on fluorescence and naked-eye colorimetric sensor for cyanide detection in food samples and its application in imaging of living cells, *Sensor and Actuator B*. 276, 13-22.
- ▶ 十、Guo, Z., Hu, T., Sun, T., Li, T., Chi, H., Niu, Q. (2019) A colorimetric and fluorometric oligothiophene-indenedione-based sensor for rapid and highly sensitive detection of cyanide in real samples and bioimaging in living cells. *Dyes and Pigments*. 163, 667-674.
- ▶ 十一、Saadati, N., Abdullah, Md P., Zakaria, Z., Sany, S.B.T., Rezayi, M., Hassonizaadeh, H. (2013) Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analysis in water and sediment matrices. *Chemistry Central Journal*. 7, 63
- ▶ 十二、Sobsey, M.D., Bartram, S. (2003) Water quality and health in the new millennium: the role of the World Health Organization guidelines for drinking-water quality. *Forum of Nutrition*. 56, 396-405.