

第十九屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA19-326

作品名稱：BLUE 是藍，普魯士藍—藍印術的反應
機構與紫外線試紙

姓名：曾俊迪

關鍵字：藍印術、紫外線、反應機構

摘要：

此研究主要探討改變三種反應物濃度—— Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ / $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / 檸檬酸根 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) / 酒石酸根 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) 對於藍印術相關反應速率的影響。根據研究結果發現，若主還原劑為 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / 檸檬酸根 / 酒石酸根時，僅有紫外光可以明確加速引發此反應的發生，可見光則完全沒有影響。在探討濃度與反應速率方面，還原能力大小為 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{檸檬酸根} \approx \text{酒石酸根}$ 。反應速率和鐵(III)離子濃度的平方成正比；和還原劑濃度呈現一次方正比，而和赤血鹽濃度無關。三者均有臨界濃度，代表濃度過低時無法反應出足量(肉眼可見)的普魯士藍沉澱。其反應機構為還原劑先和 Fe^{3+} 反應產生 Fe^{2+} ，再和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 進行氧化還原反應，生成 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ，最後結合成為普魯士藍沉澱。藉由藍印術的啟發，我自製可以檢測太陽光中紫外線量的試紙，進而發展出藍印術的另一種功能。

壹、 研究動機






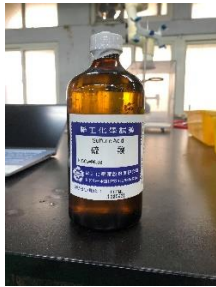




在一次的科學探究與實作課程中，老師帶領我做了藍印術，我偶然發現可見光似乎不能促使反應的發生，這引起了我的好奇。後來我也在課程上學習到了有關於普魯士藍的知識，於是我決定深入探討影響藍印術變色時間的原因為何，以及其可行的配方、藥品及濃度。由於在進行文獻查詢以及探討的時候，我發現幾乎沒有文獻提及普魯士藍生成的反應機構，因此我決定就此方面深入探討。

貳、 研究目的


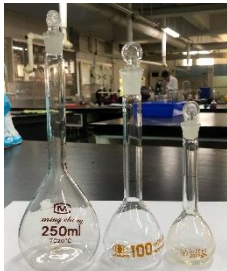
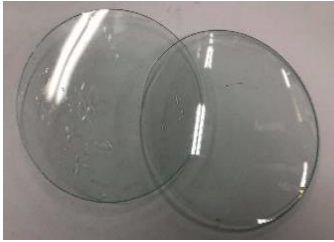
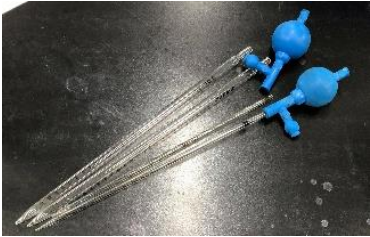

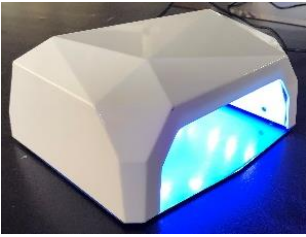
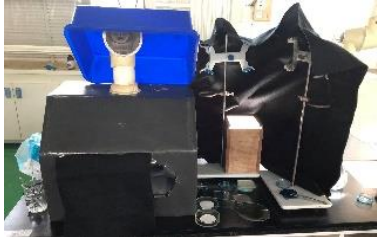
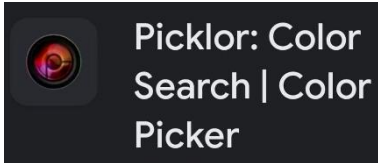
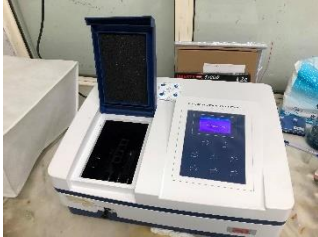





- 一、比較改良的還原劑：草酸根、硫代硫酸根、酒石酸根和檸檬酸根（傳統配方）的變化差異。
- 二、探討鐵（Ⅲ）離子、赤血鹽以及草酸根、酒石酸根、檸檬酸根濃度對反應速率的影響。
- 三、找出藍印術的最佳配方（反應速率最快的配方）。
- 四、找出藍印術中鐵（Ⅲ）離子、赤血鹽、草酸根、酒石酸根、檸檬酸根的臨界濃度（可讓藍圖變色的最低濃度）。
- 五、推論普魯士藍生成的反應機構。
- 六、測試藍印術是否能用於實際測量太陽光中的紫外線量。

參、 研究設備與器材

一、 實驗藥品

		
<p>氯化鐵 (III) FeCl_3</p>	<p>草酸鈉 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$</p>	<p>檸檬酸銨鐵 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$</p>
		
<p>赤血鹽 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$</p>	<p>鹽酸 HCl</p>	<p>硫酸 H_2SO_4</p>
		
<p>氯化亞鐵 FeCl_2</p>	<p>黃血鹽 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$</p>	<p>硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$</p>
		
<p>酒石酸鉀鈉 $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_4$</p>		

二、 實驗器材

		
50.100.250mL 燒杯	50.100.250mL 容量瓶	錶玻璃
		
安全吸球、分度吸量管	培養皿	SUN lamp 紫外線燈箱 (波長 365/405nm)
		
自製暗箱設備	色彩分析軟體	分光光度計 (ChromTech CT-2200 spectrophotometer)
		
濾紙	點滴瓶	烘箱
		
紫外光濾鏡	紫外光、可見光濾鏡	

肆、 研究過程與方法

一、前測

(一)光源的比較

先前的研究多未探討光源的差異，但是我認為光源的決定會影響我測定反應速率的準確性，因此我決定針對這方面做研究。

我在進行實驗時，發現並不是所有光源都能有效地讓反應發生。因此，我對幾種常見的光源做了比較，包含日光燈管、LED 白燈、太陽光、紫外線燈，來進行實驗，並記錄反應時間。

研究發現紫外線的效果最佳，而可見光幾乎沒有影響。為了證明僅有紫外光會引起反應，我進行了以下兩個研究：

1. 利用分光光度計，分別以 400~700 奈米波段（可見光波段）、200~400 奈米波段（紫外光波段）照射樣品，再判讀其顏色、波形，確認兩種波段是否有影響。
2. 利用濾鏡，濾除紫外光，觀察濾紙是否有變化。若濾紙沒有產生變化，則可認定僅有紫外線會催化反應。

(二) 顏色的判讀

過往的研究判斷普魯士藍的生成皆利用肉眼判斷，為了力求客觀，我決定針對顏色判讀的方式進行改良。

顏色的判斷會影響我對於是否已達到普魯士藍的判定，進而影響我記錄的變色時間。我嘗試以三種方式—肉眼觀察判斷、手機軟體辨色、分光光度計去進行顏色的判斷，並比較其優劣。

(三) 進行變色時間研究的方法

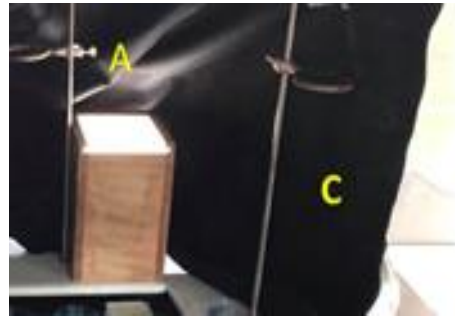
因生成普魯士藍的反應速率會受到照光量的影響，又在實驗室中沒有良好的遮光設備阻絕環境中的光線，故我決定自製暗箱設備，以降低環境中光線對我實驗結果的影響。以下詳述實驗裝置設計及實驗操作方法：

1. 暗箱：將壓克力箱周圍貼上兩層黑紙，操作口以黑布覆蓋，暗箱內部放置二台紫外線燈，以及一個 LED 燈泡。

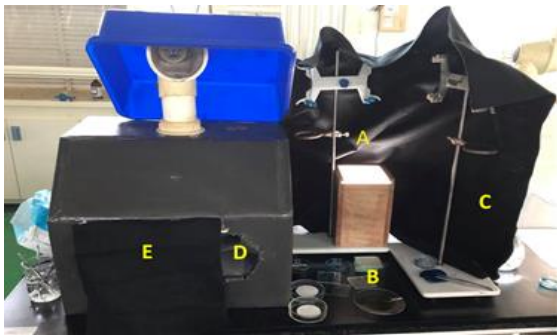
2. 外觀：D 所在的位置為操作口，E 為黑布，目的是罩住另一個操作口，防止外界光線進入影響實驗結果；A、B 為測定顏色之的裝置；C 的目的是為了阻擋環境中的光線。



暗箱



顏色測定裝置及遮光布



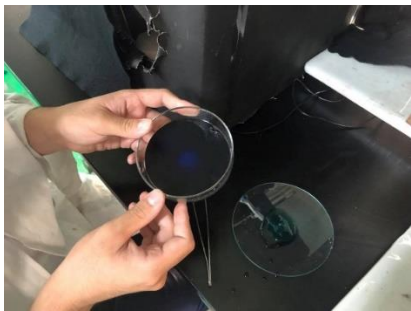
整套實驗器材



暗箱內部

3. 內部：內部配置為兩台紫外線燈，以及一顆利於觀察的 LED 燈泡。
 4. 實驗環境：將周圍所有燈光關閉，並且以黑布圍住實驗桌。
 5. 實驗操作步驟：

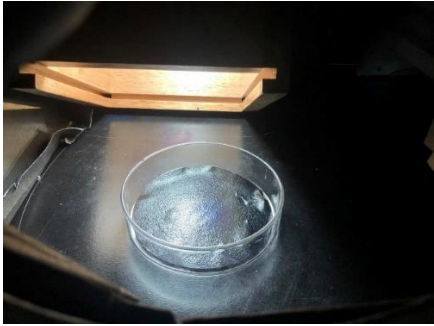
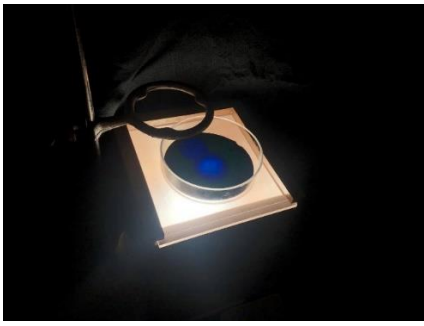
由於高中實驗室沒有較為高級的設備以測定反應速率，因此我自製了一套測定反應速率的流程，詳述如下：



將藥品於遮光區混合，浸潤濾紙，並將其放到培養皿中



將培養皿放置紫外線燈箱中，設定照射時間

	
<p>一段時間後，先在箱內初步檢視變色的情形，若已變為藍色，則再進一步拿出確認顏色</p>	<p>將已經變為藍色的濾紙連同培養皿放置燈箱上，並以手機軟體 Picklor 進一步分析之</p>

- (1) 將實驗藥品配製好並確保不被光線照到。
- (2) 各取相對溶液體積加入培養皿並搖勻，將濾紙浸潤於溶液中並取出，放入另一乾燥、乾淨的培養皿中。
- (3) 將培養皿由操作口放入並開啟紫外線燈，進行實驗。
- (4) 一段時間後先利用暗箱內光源初步判定是否已達藍色。
- (5) 經過一定時間取出，並使用手機軟體辨色以客觀決定是否完成反應。若否，則重複上述步驟(3)。

二、比較草酸根、硫代硫酸根、酒石酸根和檸檬酸根的差異

藍印術於 1842 年被發明時，採用的配方為赤血鹽以及檸檬酸銨鐵。但是檸檬酸銨鐵是較為昂貴的藥品，且並不是高中實驗室常見之藥品，因此我嘗試改用草酸根、硫代硫酸根、酒石酸根替代檸檬酸根的還原劑角色，設計實驗探討並比較四者的優劣及差異。

三、判斷各物質濃度對變色時間的影響

- (一) 改變欲測定物質的濃度，並且控制其他物質的濃度。將藥品加入培養皿，搖晃均勻後將濾紙浸潤於溶液中，使濾紙吸滿混合液，放置到另一個培養皿中。
- (二) 進行上述「變色時間的研究方法」步驟(1)~(5)。
- (三) 每一濃度做 4 組實驗，取 4 次時間平均，再去計算普魯士藍產生的反應速率。

四、找出藍印術的最佳配方

由（研究過程與方法三）中的數據，找出各種物質使得變色速率最快的濃度，此濃度即視為最佳配方。

五、找出臨界濃度

各物質的濃度在低於一定濃度後，即便照射足夠時間的紫外線，依然無法呈現出普魯士藍。在其他物質濃度不變的狀態下，我嘗試不斷降低某物質的濃度，直到該配方經長時間紫外線照射後仍無法變色為止。我最後將可使濾紙變色的最低濃度（混合於溶液中的濃度），稱為該物質對此反應的「臨界濃度」。

六、推論普魯士藍沉澱產生的反應機構

我提出了兩種可能的反應機構：

- (1) 還原劑 + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow$ 還原劑被氧化的產物 + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- (2) $4 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- (1) 還原劑 + $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ 還原劑被氧化的產物 + Fe^{2+}
- (2) $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- (3) $4 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

其中反應 2-(2) 的反應物若直接結合形成產物，在過去被視為 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ，稱為滕氏藍，但已被證實 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ （俗名為鐵氰化亞鐵）不存在，而滕氏藍和普魯士藍是同一種物質，化學式皆為 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ （俗名為亞鐵氰化鐵）。

藉由實驗數據可推論出普魯士藍的產生為（反應機構 1）或（反應機構 2）。

七、以藍印術反推測定太陽光紫外線強度

由於我在（前測一）中已發現紫外線為使藍印術發生的唯一光源，故我可以利用藍印術的變色時間反推太陽光中紫外線的強度。

市面上紫外線強度測試儀器的價格往往過於昂貴，普及率並不高。然而紫外線的強度與我的生活息息相關，暴露在過強的紫外線下，容易造成皮膚的曬傷或進一步的傷害。因此，若是能夠發展出測得紫外線強度較為簡易的方法，對於資訊科技不太方便或發達的地區民眾，可使之成為替代儀器的功能，可得知環境中的紫外線強度大約為何。根據中央氣象局的資料，目前紫外線強度可分為 0~10 以及 11+ 共 12 種強度。我的目標即是自製試紙，並且測量其變色時間與實際環境中紫外線強度的關係。

(一) 我首先將 0.01M 的赤血鹽、鐵 (III) 離子以及草酸根混合，再以乾的濾紙浸潤，使其沾滿混合液後，放入烘箱以 25°C 的低溫烘乾。烘乾後取出，遮光備用。

然而，我發現在這樣配方的試驗下，由於事先已經加入了草酸根，仍有緩慢反應的趨勢存在。因此，一段時間後（遮光環境下約 3~5 天），濾紙便會變為藍色，失去其效用，而這並不符合我製成試紙需要長期保存的目標。

(二) 經改良後，我改將濾紙沾上赤血鹽和鐵 (III) 離子的混合溶液，進入烘箱烘乾。進行紫外線強度試驗時，加入一滴 0.15M 草酸鈉溶液於濾紙上，並且以太陽光曝曬，記錄滴上部分變成藍色的時間，並對照中央氣象局的資料，建立出資料比對的數據（變色秒數及對應的紫外線等級）。



紫外線強度分級



一日當中紫外線變化圖



自行反應為藍色之試紙



滴加草酸的部分照射陽光後呈現藍色

伍、 研究結果

一、前測

(一) 比較不同光源對藍印術的影響

先前的研究多以太陽光為主要光源，但是太陽光強度不穩定，因此我採用其他強度穩定的光源做比較。

我分別使用 LED 白燈、日光燈管、紫外線燈三種不同的光源來進行此實驗，由實驗結果發現，在反應物配方濃度固定之下，使用紫外線燈照射的組別，變色速率比經 LED 白燈、日光燈管照射的組別快速許多(見下表)。

因此我最後決定創新地使用先前研究未使用過的紫外燈箱，既方便使用也能夠控制紫外線強度。

光源	LED 白燈	日光燈管	紫外線燈	太陽光
變色速度	極慢 (> 30min)	極慢 (> 30min)	快 (1~5min)	極快 (10~40sec)

關於確認紫外線以及可見光影響大小的部分，結果如下：

1. 以分光光度計的不同波段照射樣品，比較其波形及顏色差異。以下為結果：

首先是樣品照射紫外線前後的差異：



未掃描前的
初始狀況

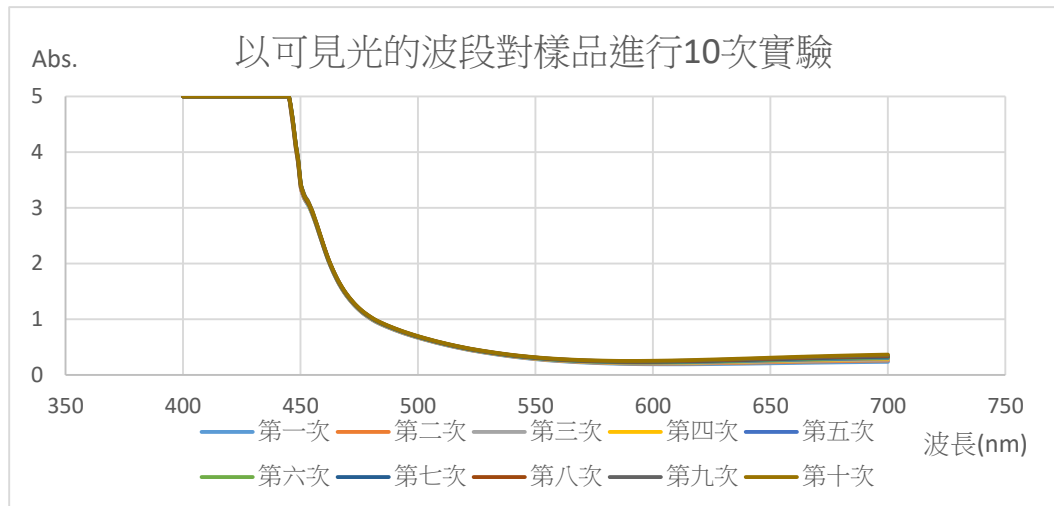


經 10 次可見光頻段
掃描照射

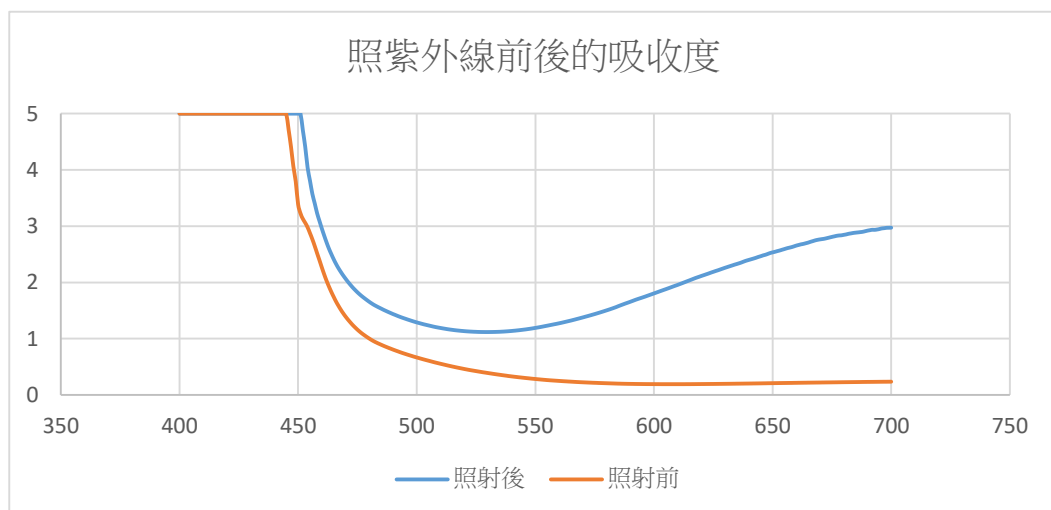


經 3 次紫外光頻段掃
描照射

可觀察到由紫外光照射的組別有明顯的變色，而由可見光照射的組別並沒有明顯的變色。然而，如同前述所言，以肉眼判斷不夠客觀，因此我將樣本以分光光度計進行可見光波長吸收度分析，來確認波形是否相近，便可確認顏色是否相同。



以可見光波段照射 10 次後的吸收度分析

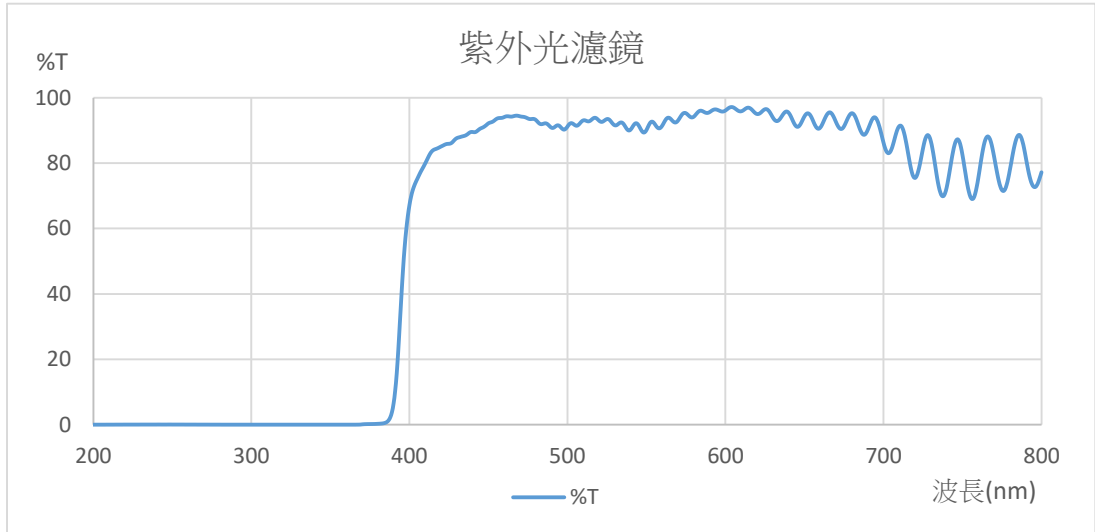


以紫外光波段照射 3 次後的吸收度分析

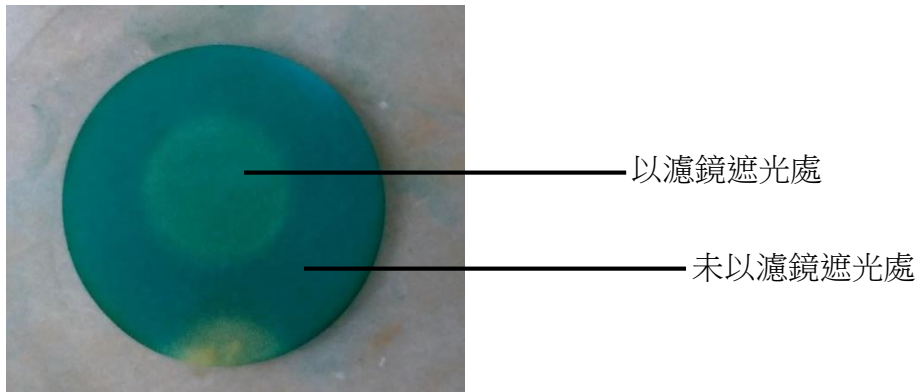
可以觀察到以可見光照射的 10 次波形幾乎完全重合，故可知顏色沒有改變；而以紫外線照射後，愈趨長波長的吸收度差異愈大，如肉眼所見，有明顯變藍綠色，因此推斷紫外線催化效果佳；而可見光無法引起藍印反應。

2. 以紫外光濾鏡濾除紫外光，觀察是否有反應發生：

濾鏡的全波長穿透度圖如下，此濾鏡可以完全濾除紫外線，而保留可見光。



經過實驗，可觀察到以下圖片

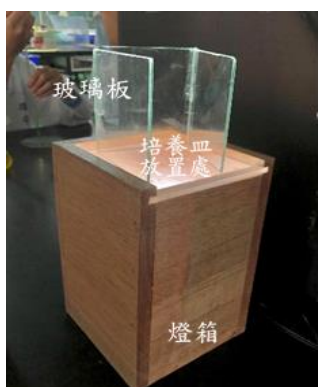


由於我使用的光源並非點光源，因此使用的濾鏡不易完全擋掉紫外光，無法直接比較有無照光的顏色。因此我另外以可以完全去除 365、405nm 波長之濾鏡，進行相同的實驗，並對於使用濾鏡遮光處的進行 RGB 值分析。結果兩個樣本的顏色分析結果完全相同，因此可確認可見光不會引起反應。

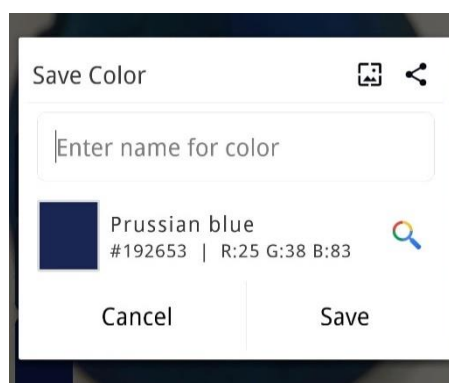
(二) 顏色的判別方式及判定標準

單純以肉眼判斷顏色，難免受到主觀顏色判斷、周遭環境光線的影響，無法每次皆客觀地做出判斷，且會大幅提高實驗的誤差率，我為了要改良先前研究的缺陷，不採用此方式；若使用分光光度計，雖然準確度最高，可以分析各個波長的吸光值，但是需要花費大量的時間在判讀顏色上，十分耗費時間。因此，我決定最後採用手機判讀顏色軟體 Picklor，搭配 LED 燈箱及玻璃板，設計出顏色判定的裝置，既不失其客觀性，又有它的簡便性、時代性，不需特殊的儀器進行實驗且容易操作。

顏色測定裝置，我以一個 LED 燈箱為底座，將反應後的濾紙連同培養皿放到燈箱上，並且將手機放置在玻璃板圍成的架子上，其目的為讓每次測量時的距離及光線一致，有效且客觀地量測顏色變化的情形。



顏色測定裝置



顏色測定實際畫面

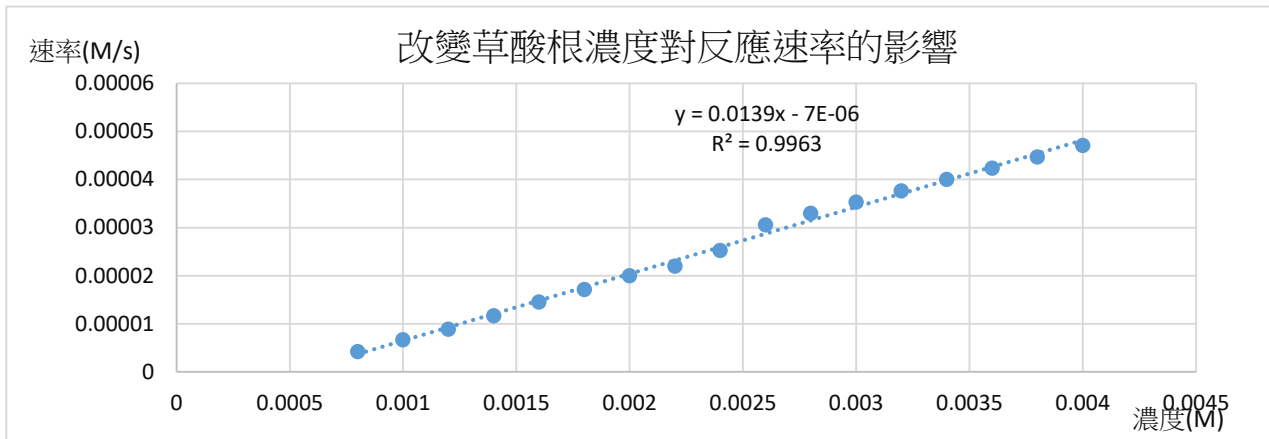
二、各種物質濃度對變色時間的影響

(一) 草酸根濃度對變色時間的影響



$$\text{反應速率} = \left(\frac{\text{草酸根濃度變化量}}{\text{變色時間平均}} \right) \div \text{草酸根在反應中的係數}$$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度 (M)	時間 1	時間 2	時間 3	時間 4	時間平均 (sec)	反應速率 (M/s)
4.0×10^{-3}	40	40	40	50	43	4.7×10^{-5}
3.8×10^{-3}	40	50	40	40	43	4.5×10^{-5}
3.6×10^{-3}	40	40	40	50	43	4.2×10^{-5}
3.4×10^{-3}	40	40	40	50	43	4.0×10^{-5}
3.2×10^{-3}	40	50	40	40	43	3.8×10^{-5}
3.0×10^{-3}	40	40	40	50	43	3.5×10^{-5}
2.8×10^{-3}	40	50	40	40	43	3.3×10^{-5}
2.6×10^{-3}	50	40	40	40	43	3.1×10^{-5}
2.4×10^{-3}	50	50	40	50	48	2.5×10^{-5}
2.2×10^{-3}	50	50	50	50	50	2.2×10^{-5}
2.0×10^{-3}	50	50	50	50	50	2.0×10^{-5}
1.8×10^{-3}	50	50	50	60	53	1.7×10^{-5}
1.6×10^{-3}	50	50	60	60	55	1.5×10^{-5}
1.4×10^{-3}	60	60	60	60	60	1.2×10^{-5}
1.2×10^{-3}	70	60	70	70	68	8.9×10^{-6}
1.0×10^{-3}	60	70	80	90	75	6.8×10^{-6}
8.0×10^{-4}	100	90	90	100	95	4.2×10^{-6}



草酸根的濃度—反應速率圖

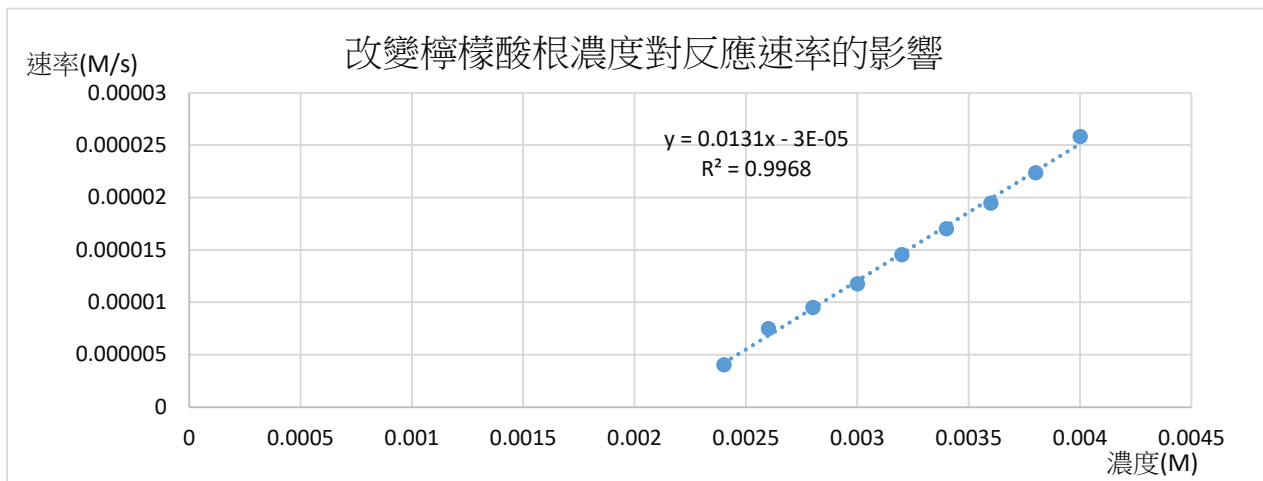
由上圖可見，草酸根的濃度—反應速率圖，草酸根濃度與變色速率之間呈現一次方正比的關係，其 $R^2=0.9963$ ，顯示實驗數據與理論上的數值差異不大。

(二) 檸檬酸根濃度對變色時間的影響



$$\text{反應速率} = \left(\frac{\text{檸檬酸根濃度變化量}}{\text{變色時間平均}} \right) \div \text{檸檬酸根在反應中的係數}$$

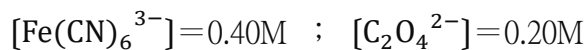
檸檬酸根濃度 (M)	時間 1	時間 2	時間 3	時間 4	時間平均 (sec)	反應速率 (M/s)
4.0×10^{-3}	80	70	80	80	78	2.6×10^{-5}
3.8×10^{-3}	90	80	80	90	85	2.2×10^{-5}
3.6×10^{-3}	100	90	80	100	93	2.0×10^{-5}
3.4×10^{-3}	100	90	110	100	100	1.7×10^{-5}
3.2×10^{-3}	110	100	110	120	110	1.5×10^{-5}
3.0×10^{-3}	120	130	130	130	128	1.2×10^{-5}
2.8×10^{-3}	150	160	140	140	148	9.5×10^{-6}
2.6×10^{-3}	175	180	170	170	174	7.5×10^{-6}
2.4×10^{-3}	300	300	290	300	298	4.0×10^{-6}



檸檬酸根的濃度—反應速率圖

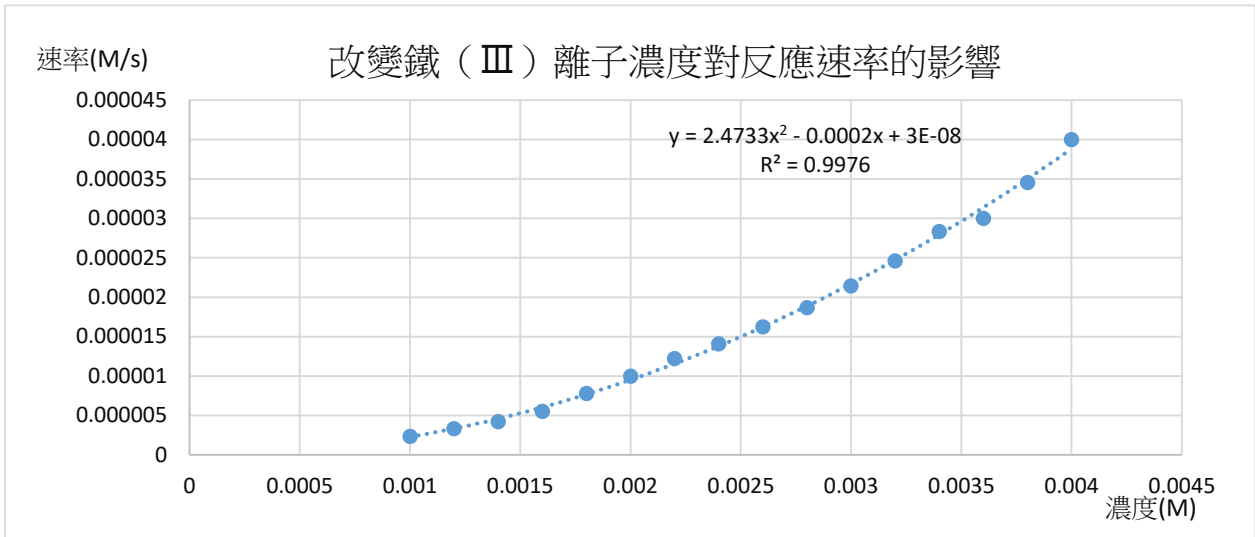
由上圖可見，檸檬酸根的濃度和變色速率呈現一次方正比的關係，其 $R^2=0.9968$ ，顯示實驗數據與理論上的數值差異亦不大，且在反應中檸檬酸根的角色和草酸根的角色應相同。

(三) 鐵(III)離子濃度對變色時間的影響

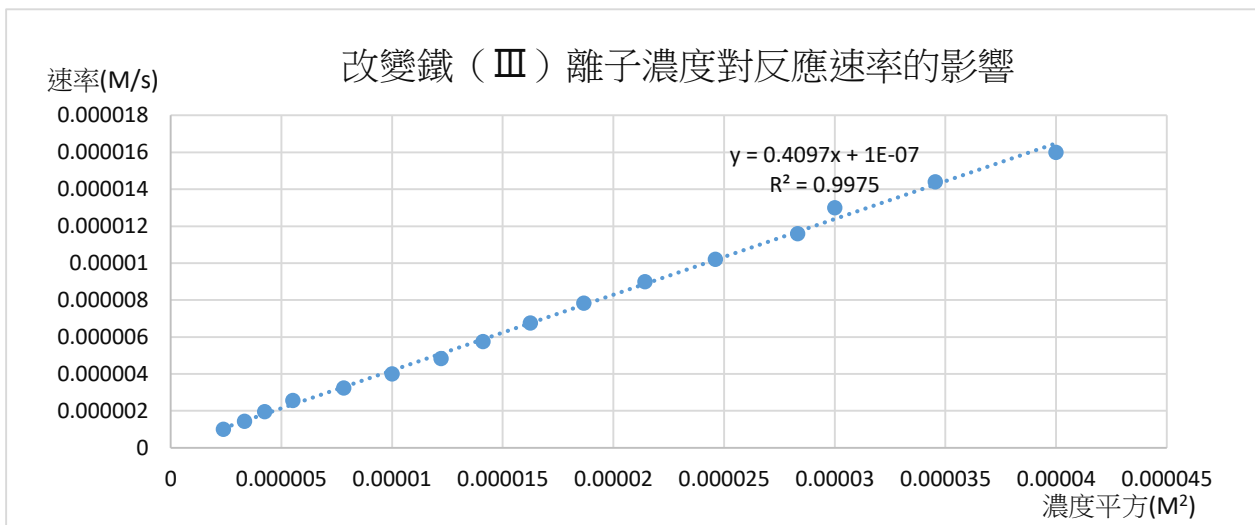


$$\text{反應速率} = \left(\frac{\text{鐵離子濃度變化量}}{\text{變色時間平均}} \right) \div \text{鐵離子在反應中的係數}$$

Fe ³⁺ 濃度 (M)	時間 1	時間 2	時間 3	時間 4	時間平均 (sec)	反應速率 (M/sec)
4.0×10 ⁻³	30	30	20	20	25	4.0×10 ⁻⁵
3.8×10 ⁻³	30	30	20	30	28	3.5×10 ⁻⁵
3.6×10 ⁻³	30	30	30	30	30	3.0×10 ⁻⁵
3.4×10 ⁻³	30	30	30	30	30	2.8×10 ⁻⁵
3.2×10 ⁻³	30	30	40	30	33	2.5×10 ⁻⁵
3.0×10 ⁻³	30	30	40	40	35	2.1×10 ⁻⁵
2.8×10 ⁻³	40	40	30	40	38	1.9×10 ⁻⁵
2.6×10 ⁻³	40	40	40	40	40	1.6×10 ⁻⁵
2.4×10 ⁻³	40	50	40	40	43	1.4×10 ⁻⁵
2.2×10 ⁻³	40	50	50	40	45	1.2×10 ⁻⁵
2.0×10 ⁻³	50	50	50	50	50	1.0×10 ⁻⁵
1.8×10 ⁻³	50	60	60	60	58	7.8×10 ⁻⁶
1.6×10 ⁻³	70	80	70	70	73	5.5×10 ⁻⁶
1.4×10 ⁻³	80	80	80	90	83	4.2×10 ⁻⁶
1.2×10 ⁻³	90	90	90	90	90	3.3×10 ⁻⁶
1.0×10 ⁻³	100	100	110	110	105	2.4×10 ⁻⁶



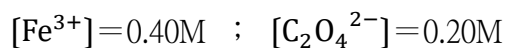
鐵(III)離子的濃度—反應速率圖



鐵(III)離子的濃度平方—反應速率圖

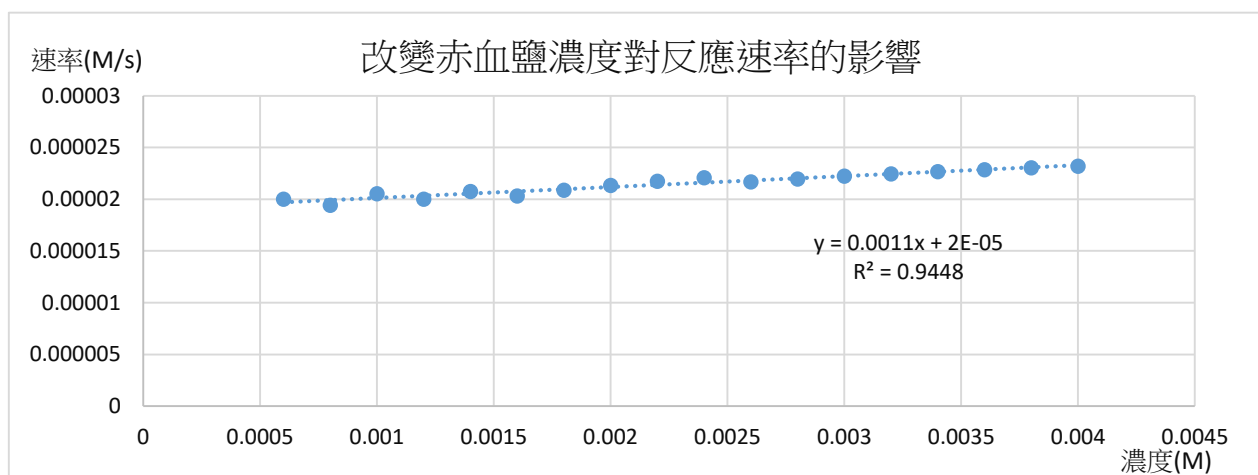
由上圖可見，鐵(III)離子和變色速率呈現二次方正比的關係，其 $R^2 = 0.9976$ ，顯示實驗數據與理論上的數值差異不大。

(四) 赤血鹽濃度對變色時間的影響



$$\text{反應速率} = \left(\frac{\text{赤血鹽濃度變化量}}{\text{變色時間平均}} \right) \div \text{赤血鹽在反應中的係數}$$

赤血鹽濃度 (M)	時間 1	時間 2	時間 3	時間 4	時間平均 (sec)	反應速率 (M/s)
4.0×10^{-3}	60	60	55	55	58	2.3×10^{-5}
3.8×10^{-3}	50	60	50	60	55	2.3×10^{-5}
3.6×10^{-3}	50	50	50	60	53	2.3×10^{-5}
3.4×10^{-3}	40	50	60	50	50	2.3×10^{-5}
3.2×10^{-3}	50	50	40	50	48	2.2×10^{-5}
3.0×10^{-3}	50	50	40	40	45	2.2×10^{-5}
2.8×10^{-3}	50	40	40	40	43	2.2×10^{-5}
2.6×10^{-3}	40	40	40	40	40	2.2×10^{-5}
2.4×10^{-3}	30	35	40	40	36	2.2×10^{-5}
2.2×10^{-3}	30	40	30	35	34	2.2×10^{-5}
2.0×10^{-3}	30	30	30	35	31	2.1×10^{-5}
1.8×10^{-3}	30	30	25	30	29	2.1×10^{-5}
1.6×10^{-3}	25	25	25	30	26	2.0×10^{-5}
1.4×10^{-3}	20	20	25	25	23	2.1×10^{-5}
1.2×10^{-3}	20	20	20	20	20	2.1×10^{-5}
1.0×10^{-3}	15	10	20	20	16	2.1×10^{-5}
8.0×10^{-4}	15	15	15	10	14	1.9×10^{-5}
6.0×10^{-4}	10	10	10	10	10	2.0×10^{-5}



赤血鹽的濃度—反應速率圖

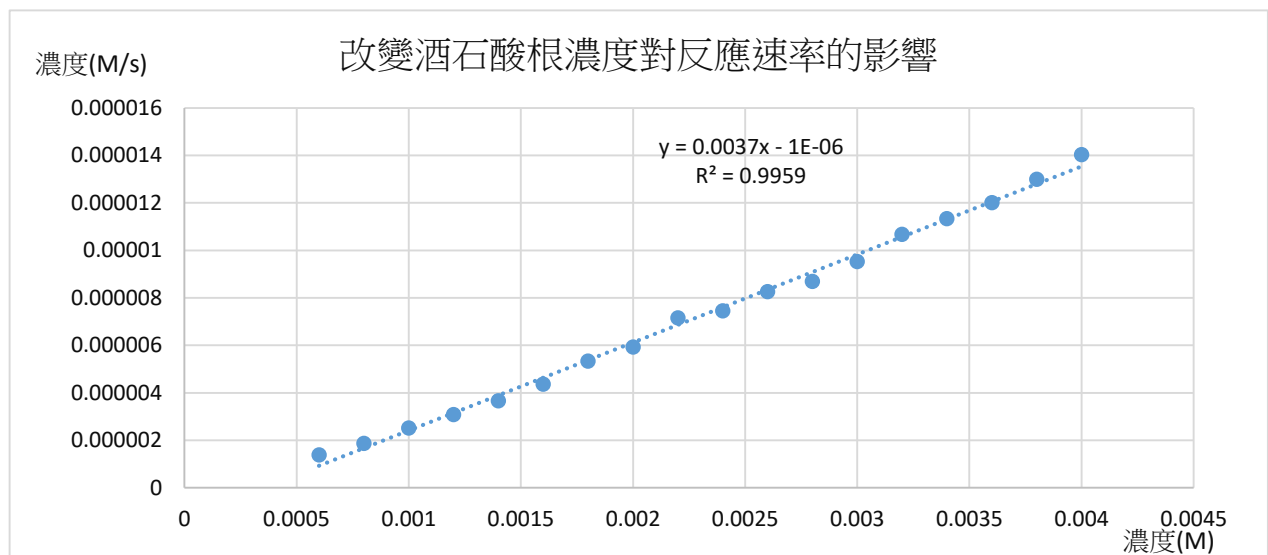
由上圖可見，在各個濃度時，反應速率皆非常地相近，代表著赤血鹽的濃度應對反應速率幾乎沒有影響。其 R^2 接近 0.95，代表實驗數據對於實際情形的擬和度良好。

(五) 酒石酸根濃度對變色時間的影響



反應速率 = $\left(\frac{\text{酒石酸根濃度變化量}}{\text{變色時間平均}} \right) \div \text{酒石酸根在反應中的係數}$

酒石酸根濃度 (M)	時間 1	時間 2	時間 3	時間 4	時間平均 (sec)	反應速率 (M/s)
4.0×10^{-3}	90	100	100	90	95	2.1×10^{-5}
3.8×10^{-3}	90	110	100	90	98	1.9×10^{-5}
3.6×10^{-3}	90	100	110	100	100	1.8×10^{-5}
3.4×10^{-3}	100	100	100	100	100	1.7×10^{-5}
3.2×10^{-3}	100	100	100	100	100	1.6×10^{-5}
3.0×10^{-3}	100	100	110	110	105	1.4×10^{-5}
2.8×10^{-3}	110	110	100	110	108	1.3×10^{-5}
2.6×10^{-3}	100	100	110	110	105	1.2×10^{-5}
2.4×10^{-3}	110	110	100	110	108	1.1×10^{-5}
2.2×10^{-3}	100	100	100	110	103	1.0×10^{-5}
2.0×10^{-3}	110	100	120	120	113	8.9×10^{-6}
1.8×10^{-3}	110	110	110	120	113	8.0×10^{-6}
1.6×10^{-3}	120	120	130	120	123	6.5×10^{-6}
1.4×10^{-3}	130	130	120	130	128	5.5×10^{-6}
1.2×10^{-3}	130	130	130	130	130	4.6×10^{-6}
1.0×10^{-3}	130	140	130	130	133	3.8×10^{-6}
8.0×10^{-4}	140	140	140	150	143	2.8×10^{-6}
6.0×10^{-4}	140	140	150	150	145	2.0×10^{-6}



酒石酸根的濃度—反應速率圖

由上圖可見，酒石酸根的濃度和變色速率呈現一次方正比的關係，其 $R^2=0.9959$ ，顯示實驗數據與理論上的數值差異亦不大，且在反應中酒石酸根的角色和檸檬酸根的角色應相同。

三、陽光的紫外線含量

曝曬級數	WHO 具體描述	紫外線指數	變色時間 (秒)	時間範圍 (秒)
低量級	對於一般人無危險	0		
		1		
		2	204、224、248	204~248
中量級	無保護暴露於陽光中有較輕傷害的風險	3	200、187、176、189、177	176~200
		4	173、132、141、162、120、154	120~173
		5	72、110、76、108、85	72~110
高量級	無保護暴露於陽光中有很大傷害的風險	6	63、67、58、68	58~68
		7	52、49、54、45	49~54
過量級	暴露於陽光中有極高風險	8	35、33、29	29~35
		9	26、27、26	26~27
		10	25	25
危險級	暴露於陽光中極其危險	11+	24、19、18、14	<24

因一日之中，紫外線等級多集中於 3~7，極端值較少出現，由於所得之實驗數據乃是依照實際天氣測得、故會出現實驗數據及次數不均的情況。

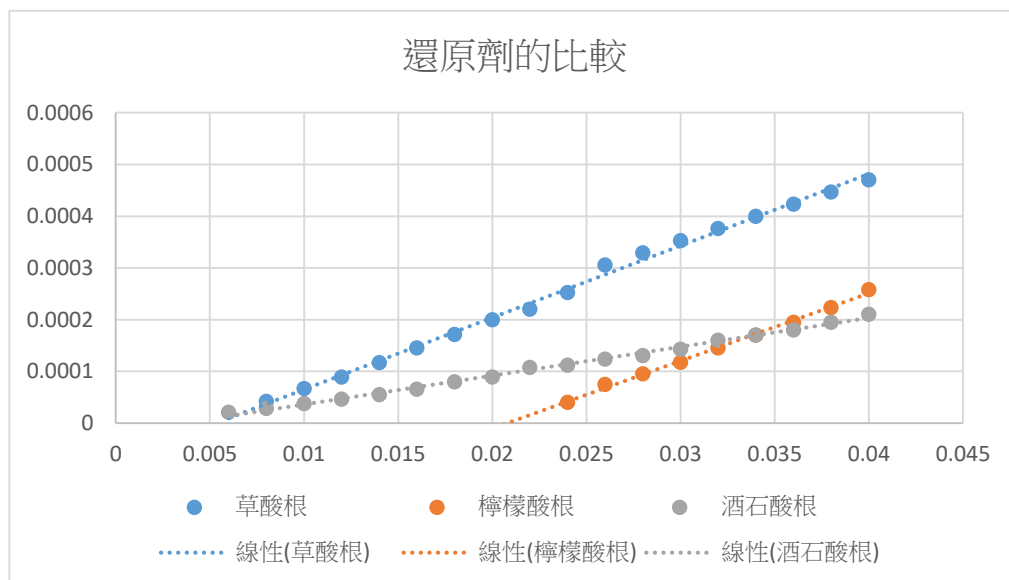
紫外線強度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11+
變色時間	無法變色		202	175	115	70	56	42	28	26	25	<24

上表之變色時間為取相鄰兩分級，較小的下界及較大的上界做平均。(例如：在 2、3 級之間，則取 2 級最短時間 204 秒，與 3 級最長時間 200 秒做平均，得 202 秒)

陸、 討論

- 一、有普魯士藍沉澱的濾紙，不易洗去上方沉澱，因此一張濾紙只能用一次，便要丟棄。此現象代表著普魯士藍難以被洗去，相當適合用來進行印刷術。
- 二、在高溫（60°C 以上）環境下，濾紙即使沒有照射到紫外線亦會變色，代表紫外線和高溫的環境皆會促使草酸根進行還原反應。故進行藍印術的地方應注意溫度不可太高，否則很容易會影響藍印品質。
- 三、日光燈管、LED 白燈對普魯士藍的生成幾乎沒有影響，代表在進行藍印術的時候，不一定要在無光環境中，只需特別避免紫外線較強的光線（如：陽光）即可。
- 四、採用新穎的紫外燈箱，可以控制紫外線量，相較於過往研究大幅提升了準確性。
- 五、經過分光光度計以及濾鏡的檢驗、測試，可推斷當主還原劑為草酸根、檸檬酸根、酒石酸根時，僅有紫外光會對反應產生影響；可見光不會引起藍印反應。
- 六、手機判讀軟體可判讀出該顏色的 RGB 值，雖然不如分光光度計可精確分析各個波長光的吸收度、穿透度，但相較於分光光度計，手機軟體較容易操作使用，而且比肉眼更為客觀。藉由具有時代性的手機，不僅革除了過往研究的失誤，也提升了我研究的客觀性。
- 七、每次實驗皆使操作變因物質的濃度<<控制變因物質的濃度，以確保反應過程中控制變因物質的量約為定值，方便進行速率定律式的推導。我大多將控制變因物質的濃度設定在超過操作變因物質濃度的 100 倍以上，惟草酸鈉會有飽和的現象，因此只能設定在 50 倍。
- 八、我嘗試利用硫代硫酸根作為還原劑的角色，但我發現硫代硫酸根的還原能力太強，溶液混合後，不需照光即可生成普魯士藍，這樣的現象不符合藍印術的需求（需要照光才反應），表示硫代硫酸根並不是對光敏感的還原劑，故後續實驗皆不繼續討論硫代硫酸根。
- 九、草酸根、酒石酸根以及檸檬酸根為對光敏感的還原劑，符合藍印術的要求。故本研究以探討此三者為主。

- 十、草酸根的濃度與變色反應速率成正比，代表反應速率對草酸根為一級反應；且其 R^2 值 >0.99 ，代表對於反應機構的擬和度相當良好。
- 十一、而在檸檬酸根的濃度與反應速率關係圖中，亦可發現和草酸根一樣的現象，普魯士藍的生成速率和其濃度的一次方成正比，代表反應速率對檸檬酸根為一級反應。這一點證明草酸根與檸檬酸根在反應中扮演的角色相同。
- 十二、在酒石酸根的濃度與反應速率關係圖中，亦可發現和草酸根、檸檬酸根一樣的現象，普魯士藍的生成速率和其濃度的一次方成正比，代表反應速率對酒石酸根為一級反應，而且 R^2 值 >0.99 ，代表對於反應機構對於實際情形的擬和度亦相當良好。
- 十三、但是我無法從以上這三個結果去討論反應機構，因為在兩個反應機構中，所得到的結果皆會和這個現象相符合，在下文我會進行詳細的解釋。
- 十四、比較檸檬酸根、酒石酸根和草酸根的濃度—反應速率圖（如下圖），可發現草酸根的反應速率較檸檬酸根的反應速率快，而酒石酸根的反應速率和檸檬酸根接近，因此可推測草酸根的還原能力較檸檬酸根的還原能力較強，而酒石酸根的還原力與檸檬酸根相近。草酸根促使普魯士藍產生的效率遠較檸檬酸根、酒石酸根佳，因此在進行後續實驗時，為了加速實驗反應速率，皆以草酸根做為還原劑。



各種還原劑的濃度—反應速率圖

- 十五、古典的藍印術方法採用檸檬酸根來作為還原劑，但根據我的研究結果，檸檬酸根反應速率較草酸根為慢，因此，我推測之所以使用檸檬酸根的原因，是因為可以

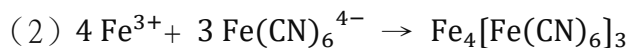
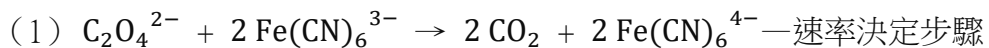
讓欲呈現不同深淺的部分能更加凸顯出色差，以增加各種深淺之間的顏色差異性，提升藍印術成像品質，符合古典藍印術的需求。而我為了加速實驗進行及利於後續探討，故我採用效率較佳的草酸根進行實驗。

十六、 利用酒石酸根來替代檸檬酸根，可以大幅度降低進行藍印術所需的價格，同時降低反應速率，達到控制色差，增加藍印成像品質的目的。因此藉由草酸根與酒石酸根的搭配，可以完全地取代掉檸檬酸根，降低進行藍印術的價格。

十七、 我發現各物質的濃度在低於一定濃度下，即使照射足量的紫外線，依然無法呈現出藍色。因此，我最後將可使濾紙變色的最低濃度（混合於溶液中的濃度），定義為該物質對此反應的「臨界濃度」。而低於臨界濃度即不變色的原因，我推論應為無法產生足量的普魯士藍沉澱，即便有變色，也是肉眼、手機軟體無法判斷的。

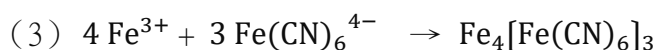
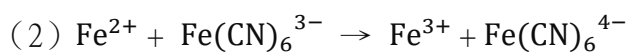
十八、 反應機構的推論：

(一) 我將反應機構（一）的兩步驟分開來進行，而我以下的反應機構皆以本實驗所採用的 $C_2O_4^{2-}$ 來代表還原劑。



經由研究發現，第一步驟達平衡所需要的時間遠大於第二步驟達平衡所需要的時間，因此第一步為速率決定步驟。

(二) 同樣地，我也進行了反應機構（二）三步驟的比較



我發現第一步達平衡所需要的時間遠大於第二步、第三步達平衡的所需時間，因此第一步為速率決定步驟。

(三) 承上，若實際情形為反應機構（一），則此反應的反應速率定律式（Rate law）應該如下：

$$Rate = k [C_2O_4^{2-}] \times [Fe(CN)_6^{3-}]^2$$

而若實際情形為反應機構(二)，則此反應的反應速率定律式(Rate law)應為：

$$Rate = k [C_2O_4^{2-}] \times [Fe^{3+}]^2$$

兩者的差異在於固定 $C_2O_4^{2-}$ 濃度時，變色反應速率會與 $Fe(CN)_6^{3-}$ 或 Fe^{3+} 的濃度平方成正比。

十九、 草酸根的濃度與變色反應速率成正比，但由於其他物質濃度固定時，兩反應機構所推得的速率定律式皆和草酸根的濃度成正比，因此無法由此現象去判斷反應機構為何。

二十、 對於檸檬酸根而言，反應速率和檸檬酸根的濃度成正比，但和(十九)同，兩反應機構所推得的速率定律式皆和檸檬酸根的濃度成正比，無法由此現象去反推反應機構為何。

二十一、 對於酒石酸根而言，反應速率和酒石酸根的濃度成正比，但和(十九)同，兩反應機構所推得的速率定律式皆和酒石酸根的濃度成正比，無法由此現象去反推反應機構為何。

二十二、 變色反應速率和鐵(III)離子的濃度平方成正比，代表高濃度的鐵(III)離子有助於普魯士藍的產生。而且，在其他物質濃度固定下，變色的反應速率和 $[Fe^{3+}]^2$ 成正比，此結果符合反應機構(二)。其 R^2 值超過0.99，代表此反應機構對實際情形的擬合度十分良好。由鐵(III)離子的濃度—反應速率圖，我可以確認普魯士藍的生成是符合反應機構(二)。

二十三、 在赤血鹽的濃度—反應速率圖中，其圖形約為一水平線，代表赤血鹽濃度對於反應速率幾乎沒有影響，這一點再一次地佐證了反應機構(二)較貼近實際情形。

二十四、 根據文獻資料， Fe^{3+} 的標準還原電位為+0.77V，而 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的標準還原電位為+0.36V，因此 Fe^{3+} 較 $Fe(CN)_6^{3-}$ 容易被還原，由文獻資料的佐證，亦可判斷反應機構(二)較符合實際情形。

二十五、 考量如何利用藍印術測陽光中紫外線含量時，我嘗試了兩種方式。第一種為將鐵離子與赤血鹽混和後，以減壓濃縮機，將普魯士黃製成粉，再進行測試；另一種為利用濾紙沾染普魯士黃，再烘乾保存。實驗發現，如果使用減壓濃縮機，不

容易將普魯士黃中的水份完全抽乾，而使其呈現泥狀，放置於空氣中很容易變色，因此予以淘汰；而使用濾紙烘乾具有保存期限較長的優點，因此最後以此方式製作紫外線濾紙。

二十六、 在進行紫外線試紙製作前，我測試了幾種不同的紙張，包含影印紙、圖畫紙、濾紙。而我最終決定選用濾紙的原因，是濾紙的吸水能力遠遠超過其他種類的紙張，且其有一定的厚度，較不容易在操作過程中破碎。

二十七、 在進行測試紫外線量時，我發現若赤血鹽、鐵(Ⅲ)離子濃度高濃度(0.20M)時，以濾紙沾上赤血鹽和鐵(Ⅲ)離子的混合溶液(普魯士黃溶液，即鐵氰化鐵，其化學式為 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)，烘乾後滴上草酸鈉溶液後，該區域呈現藍色，而其他區域不會變成藍色；但是若赤血鹽、鐵(Ⅲ)離子低濃度(0.01M)時(註)，滴上草酸鈉溶液的區域反而呈現白色。

註：雖然此濃度低於鐵(Ⅲ)離子的臨界濃度，但是臨界濃度是在未烘乾濾紙的情況下所測量的，而烘乾後只需考慮莫耳數，因此不受臨界濃度影響。

對此，我推測濾紙變成白色的原因有兩種：

(一) 滴下草酸鈉溶液後，普魯士黃先被還原為普魯士藍，再被還原為普魯士白(亞鐵氰化亞鐵鉀，其化學式為 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

(二) 滴下的溶液將附著於濾紙上的普魯士黃推開而呈現濾紙原先的顏色。

針對以上兩種推論，我進行以下試驗：

以水代替草酸鈉溶液，卻發現滴下處的濾紙並沒有變白色；但改以硫代硫酸根代替草酸根，卻可立即觀察到變白色的現象；滴下草酸鈉溶液時不會直接變白，而是先變藍色再轉為白色。以上諸多實驗讓我可以知道濾紙變為白色的原因是因為普魯士黃被還原為普魯士白，而不是溶液將普魯士黃推開，結果較符合(一)的推論。

另外，我推論在赤血鹽、鐵(Ⅲ)離子濃度不同時，所呈現顏色不同乃是因為在低濃度時草酸根的量遠遠大過鐵氰化鐵的量，因此滴上草酸鈉溶液區域上的普魯士黃會直接被還原為普魯士白，而周圍由於接受到的草酸根較少，因此不會變成普魯士白，僅會變成普魯士藍。

相較於高濃度者，由於鐵氰化鐵的量較多，草酸根不易將其還原為普魯士白，而僅僅能夠還原為普魯士藍，而周圍能接受到的草酸根的量遠遠小於滴下草酸鈉溶液處，因此連普魯士藍都無法形成，只能繼續保持普魯士黃。

二十八、 我最後決定以濾紙呈現藍色的時間為測量紫外線量的標準，而非呈現白色。主要原因是濾紙上普魯士黃的量可能會隨著濾紙而有所不同，也意味著濃度低時，造成的誤差就容易變大；而且經過測試後，不同紫外線的強度所得到的時間皆相近。相較於高濃度者，高濃度的普魯士黃可以減少因濾紙差異而造成誤差的百分率（因為濾紙上鐵氰化鐵的相對較多，濾紙造成的誤差便可忽略），而且在不同紫外線強度下曝曬時得到的時間差異也較低濃度者為大。因此，我最後採用的是使高濃度鐵氰化鐵濾紙變為藍色的時間作為判斷紫外線量的依據。

二十九、 而關於還原劑選用的部分，最終，我採用草酸根作為還原劑。為了能夠準確的量測陽光中的紫外線量，我希望滴下草酸鈉溶液後，到呈現藍色的時距不要太長，才能使量測時間內的紫外線量約為定值；若變色時間過長，則紫外線量容易因天氣因素而改變。因此我採用了還原力最佳的草酸根做為還原劑的來源。

三十、 由於草酸根照光容易分解，因此我用點滴瓶（容易取得且可控制滴出溶液的量）分裝後，再將點滴瓶用黑色的紙張包住，以避免草酸根分解影響濃度，導致測量紫外線量時造成誤差。

用黑色紙張包住的草酸鈉溶液，放置兩周之後，經過錳酸鉀測定濃度後，發現草酸根濃度由原本的 0.150M 轉為 0.145M，誤差率約為 3.3%。由前述結果，利用黑紙來遮光防止草酸根的分解效果尚佳，能有效避免草酸根受光分解為二氧化碳。因此我在往後皆以此方式保存草酸根。

三十一、 我可以由變色時間反推太陽光中的紫外線強度。當環境中紫外線量過低(0、1 級)時，自製的試紙無法變色，無法利用此方式測試該強度的紫外線量。

柒、 結論

- 一、還原能力：硫代硫酸根 > 草酸根 > 檸檬酸根 = 酒石酸根。
- 二、草酸根比檸檬酸根更能快速產生普魯士藍，而且草酸鈉的價格比檸檬酸銨鐵低很多，故採用低濃度的草酸鈉可以大幅降低進行藍印術的價格，且能夠增加其反應速率；如果欲提升藍印術的品質，想控制藍印速率不要太快，則可以採用酒石酸根，可達到和檸檬酸根同樣的效果，且亦能降低藍印價格。
- 三、不管是草酸根、酒石酸根抑或是檸檬酸根，其所發生的氧化反應大致上可受兩種外在條件—「高溫」、「紫外線」而加速，故若能有效的控制紙張上各個位置的溫度，便能以另一種方式進行藍印術，但是控制溫度相較於控制遮光困難許多，因此通常採用遮光的方式來進行藍印術。
- 四、以草酸根、檸檬酸根或酒石酸根為主還原劑時，可見光無法使藍印術發生，只有紫外線能夠引起反應。
- 五、藍印術的最佳配方（最高反應速率者）為 $[\text{Fe}^{3+}] = 6.8 \times 10^{-1}\text{M}$ ， $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 在各濃度的反應速率皆相近， $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-2}\text{M}$ ， $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}] = 0.18\text{M}$ ；但是工業上並非僅僅講求反應速率快，而是講求顏色對比明顯且均勻，因此最佳配方不一定適用於藍印術。
- 六、在其他物質濃度固定下，各物質對此反應的臨界濃度分別為： $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ ； $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 8.0 \times 10^{-3}\text{M}$ ； $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 6.0 \times 10^{-3}\text{M}$ ； $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = 2.4 \times 10^{-2}\text{M}$ ； $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 。表示在進行藍印術時，各種物質的濃度一旦低於此濃度，即不會呈現出肉眼可見的普魯士藍。
- 七、藍印術的產生的反應機構為（以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 代表還原劑）：
 - (1) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{Fe}^{2+}$
 - (2) $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
 - (3) $4 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- 八、可由濾紙變藍色的時間反推太陽光中的紫外線含量，時間—紫外線量對照表如下表：

紫外線強度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11+
變色時間	無法變色		202	175	115	70	56	42	28	26	25	<24

捌、 未來展望

- 一、嘗試尋找是否還有其他不同的試劑組合可進行類似藍印術的呈色變化。
- 二、本研究並未對紙張進行遮光測試，並不符合實際上藍印術的操作方式，未來希望能夠嘗試更符合藍印術的方式，並比較各種物質的遮光效果，以提升藍印術品質。
- 三、嘗試以更加精細的方式來劃分紫外線量，而不是只將其粗略地分為 0~11+共 12 個等級，並建立一套轉換系統，以提升精準度。
- 四、在兩個反應機構中，最後一步皆為 7 粒子的反應，為一步反應（One Step Reaction）的可能性極低。因此我希望能夠利用更先端且精密的儀器，深入完成藍印術的相關動力學探討，方能得到其真正的反應機構。

玖、 參考資料及其他

- 一、高中基礎化學（一）（二）（三）、選修化學（上）（下）課本（泰宇出版）
- 二、藍印術的另類實驗與探討檸檬酸根的反應／施建輝
- 三、微量化學實驗：小綠綠晶體與藍印術微量實驗／周芳妃、李盈萱、陳靜瑋
- 四、維基百科—普魯士藍
- 五、中央氣象局之紫外線觀測數據