

第十九屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA19-339

作品名稱：真相永遠只有一個—探討漂白水的有無
對鐵離子和魯米諾發光反應的影響

姓名：林佳妤

關鍵字：魯米諾、漂白水、抑制劑

摘要

在魯米諾檢測血跡的實驗中，常見犯人用漂白水擦拭現場以干擾檢測，我們利用分光光度計測量亮度隨時間變化的關係，並求出反應速率定律式，藉由反應亮度及速率可以區分漂白水與鐵離子。在進一步的實驗中，我們利用碘化鉀（KI）和氧化亞銅（Cu₂O）以不同組合作為抑制劑，希望能有效抑制漂白水與魯米諾的發光反應，且不影響鐵離子的發光，在多次實驗後我們發現同時加入這兩種藥品最能達到效果，並可藉由反應後溶液的顏色區分漂白水與鐵離子。

壹、 研究動機

名偵探柯南是一部老少皆知的推理漫畫，主角身在何處，案件就發生在何處。身為柯南迷的我，興趣是一邊看著動畫一邊跟著解謎。當鑑識人員要在案發現場尋找血跡時總會進行「魯米諾檢測」。在好奇心的驅使下，我查詢了有關魯米諾發光與血液關係的資料，發現魯米諾不只會和血液中的鐵離子發生反應，還有許多會與其發光並干擾檢測的物質及因素，其中以漂白水最為廣泛使用。因此希望藉由一系列實驗降低或去除這些干擾，使得案發現場的血跡鑑定可以更為準確。

貳、 研究目的

- 一、探討鐵離子和漂白水分別和魯米諾反應後的差異。
- 二、探討不同濃度的漂白水與魯米諾反應發光程度的差異。
- 三、研究具潛力之抑制劑對於漂白水與魯米諾反應發光程度的影響。

參、 研究器材與藥品

一、 實驗藥品

硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	碘化鉀 (KI)
硫酸 (1M H_2SO_4)	雙氧水 (3% H_2O_2)
可溶性澱粉	魯米諾 (Luminol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$)
氫氧化鉀 (KOH)	赤血鹽 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	酒石酸鉀鈉 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
氫氧化鈉 (NaOH)	葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
新奇牌漂白水 (次氯酸鈉, NaClO)	魚血 (吳郭魚)

二、 實驗器材

燒杯	容量瓶
錐形瓶	滴管、玻棒
比色管	試管
滴定管	分度吸量管及安全吸球
電子秤 (Precisa XS365M-SCS)	電磁加熱攪拌器 (C-MAG HS7)
UV-Vis 分光光度計 (T80) (圖一)	微量吸量管 (圖二)



圖一：T80 分光光度計

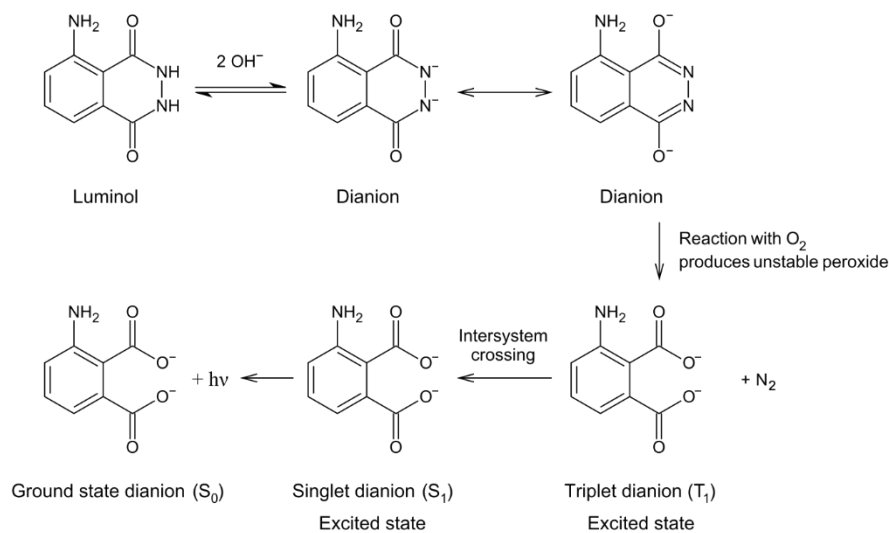


圖二：微量吸量管

肆、 實驗原理

一、魯米諾發光原理

魯米諾（luminol），又稱 3-胺基鄰苯二甲醯肼，是本次實驗用以檢測鐵離子的指示劑。將魯米諾溶於氫氧化鉀水溶液，產生帶有兩個負電荷的雙陰離子。另在過氧化氫中加入赤血鹽（鐵氰化鉀），以鐵離子作為催化劑，催化過氧化氫分解放出氧氣，並以此氧氣作為氧化劑。氧氣可將雙陰離子加以氧化成不穩定的過氧化物，而放出氮氣，並將原雙陰離子轉變為激發態的 3-胺基鄰苯二甲酸。當由激發態轉換至基態時便會放出波長 425nm 位於可見光譜中的藍光(何姍姍, 2011)，如圖三。

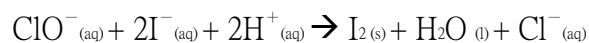


圖三：魯米諾發光原理（摘自維基百科）

漂白水主要成分為次氯酸鈉（ NaClO ），在溶液中會解離成鈉離子（ Na^+ ）與次氯酸根離子（ ClO^- ）。其中次氯酸根離子為強氧化劑，會氧化魯米諾溶液中的雙陰離子進而產生發光的現象，並影響案發現場血跡的檢測。

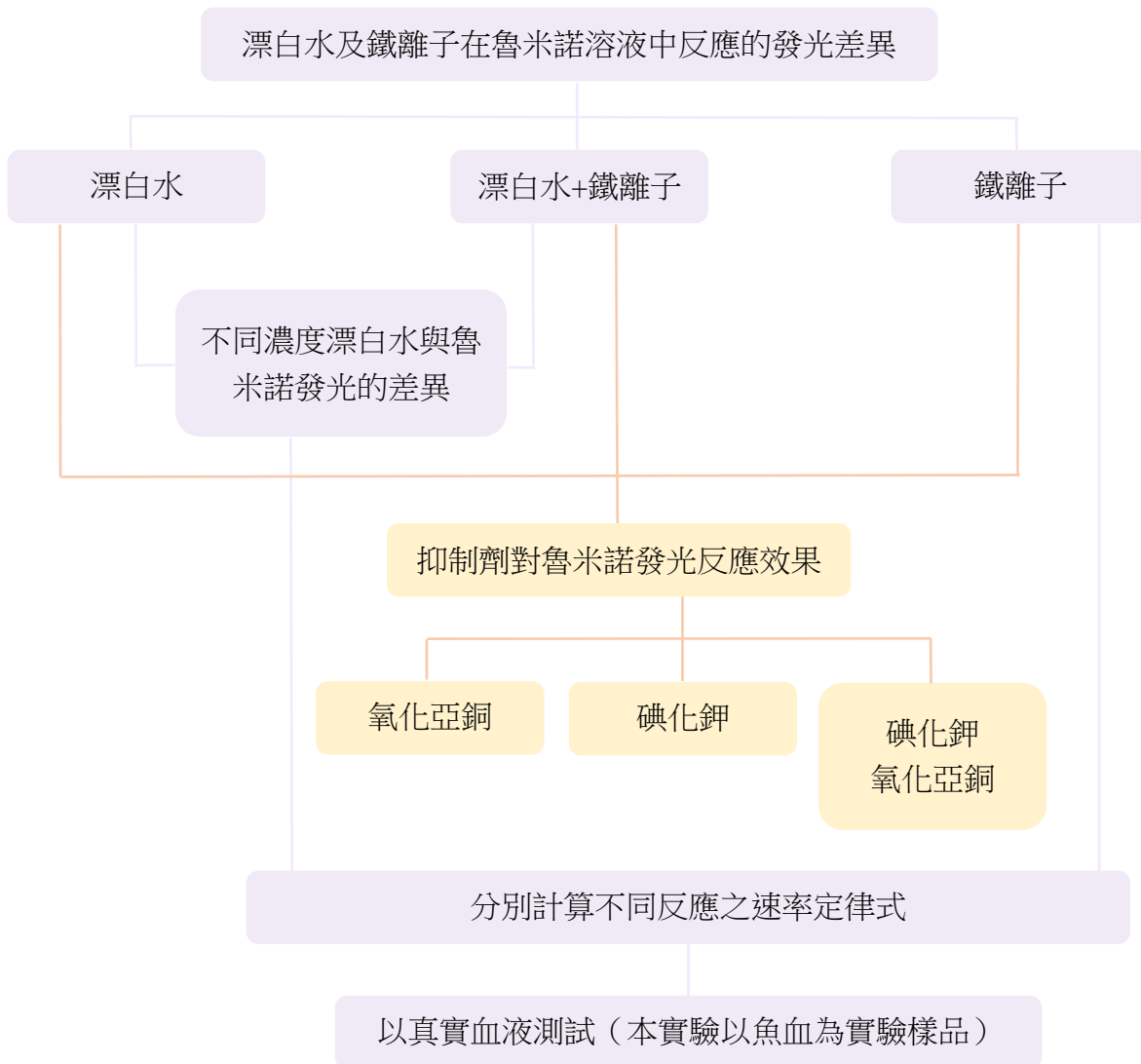
二、抑制劑（KI、 H_2SO_4 ）抑制原理

為了將漂白水中 ClO^- 對於魯米諾的影響去除，因此我們加入 KI 與 H_2SO_4 ，利用氧化還原反應將 ClO^- 還原為 Cl^- ，反應式如下：



當 ClO^- 與 KI 和 H_2SO_4 完全反應後，溶液中就沒有氧化劑會和魯米諾反應，使魯米諾發光。

伍、 研究過程與方法



一、量測漂白水有效氯含量

1. 先假設漂白水之有效氯為 20%，將漂白水稀釋 10 倍後，計算所含 ClO^- 的莫耳數，秤量相對應的 KI 9.3g、 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 18ml 溶於少量水中。
2. 配製 $0.5\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 100ml。
3. 將 KI 、 H_2SO_4 與漂白水加至錐形瓶中混合均勻，以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。

4. 滴定至溶液顏色變為淡黃色後，加入澱粉繼續滴定，直到溶液無色。

二、配製魯米諾溶液

1. 甲液：魯米諾 0.2g + KOH 1.4g 混合後加水至 25ml

乙液：雙氧水 3% 25ml

2. 將甲和乙以體積比 1:1 的比例混合。

三、探討漂白水與鐵離子對魯米諾溶液發光程度的影響

以下均以稀釋 1000 倍的漂白水作為實驗基準。

(一)鐵離子 ($K_3[Fe(CN)_6]$)

秤量 0.1g $K_3[Fe(CN)_6]$ 加入 50ml 的水中，吸取 2ml，加入 1ml 魯米諾溶液後，用分光光度計測量兩者反應亮度隨時間變化的關係。

(二)漂白水

吸取 2ml 的漂白水，加入 1ml 魯米諾溶液後，用分光光度計測量兩者反應亮度隨時間變化的關係。

(三)鐵離子 ($K_3[Fe(CN)_6]$) 加漂白水

1. 秤量 0.2g $K_3[Fe(CN)_6]$ 加入 50ml 的水中，吸取 1ml。

2. 吸取 1ml 稀釋 500 倍的漂白水。

3. 加入 1ml 魯米諾溶液後，用分光光度計測量兩者反應亮度隨時間變化的關係。

四、探討不同濃度的漂白水對魯米諾溶液的發光程度影響

1. 吸取無稀釋、稀釋 10 倍、100 倍與 1000 倍的漂白水各 2ml。

2. 分別加入 1ml 魯米諾溶液後，用分光光度計測量這四個濃度漂白水與魯米諾溶液反應亮度隨時間變化的關係。

五、探討抑制劑 (KI 與 H_2SO_4) 加入漂白水對魯米諾溶液發光程度的影響

1. 配製 1M KI。

2. 取 KI、 H_2SO_4 與稀釋 250 倍的漂白水以體積比 2:1:1 的比例，共取 2ml 均勻混合形成黃色溶液。

3. 滴入 1ml 魯米諾溶液觀察其反應的發光現象。

六、探討抑制劑與 Cu_2O 加入漂白水對魯米諾溶液發光程度的影響

因為上述步驟五無法讓魯米諾溶液無發光現象，因此我們加入 Cu_2O ，希望能改善此結果，詳細請見結果五及討論六。

(一) 抑制劑與 Cu_2O 和漂白水與魯米諾溶液反應

1. 製作 Cu_2O

- (1) A 液：取 3.4g CuSO_4 配製成 50ml 溶液
 - (2) B 液：取 17.3g 酒石酸鉀鈉與 6g NaOH 配製成 50ml 溶液
 - (3) 混合 A 液及 B 液可得深藍色斐林試劑 (Fehling's Reagent)。
 - (4) 將 3.6g 葡萄糖溶於少許水中，加入步驟(3)的溶液均勻混合。
 - (5) 加熱溶液至由藍色變為紅色。
 - (6) 過濾出 Cu_2O 固體並烘乾。
2. 取 KI 、 H_2SO_4 與稀釋 250 倍的漂白水以體積比 2 : 1 : 1 的比例，共取 2ml，再加入少許 Cu_2O ，搖晃使其均勻反應。
 3. 滴入 1ml 魯米諾溶液觀察其反應的發光現象。
 4. 取稀釋 25 倍的漂白水，重複步驟 2~3。

(二) Cu_2O 和漂白水與魯米諾溶液反應

1. 取 2ml 漂白水加入少許 Cu_2O ，搖晃並待沉澱後，取上層澄清溶液。
2. 滴入 1ml 魯米諾溶液觀察其反應的發光現象。

七、探討魚血和魯米諾溶液的反應效果

(一) 魚血與魯米諾溶液反應

1. 待魚血中混濁物沉澱後，取上層魚血約 2ml。
2. 加入 1ml 魯米諾溶液後，觀察反應的發光現象。

(二) 魚血和漂白水與魯米諾溶液反應

待魚血中混濁物沉澱後，取上層魚血約 1ml，加入稀釋 1000 倍的漂白水 1ml 並重複步驟 2。

(三) 魚血和漂白水加入不同抑制劑組合與魯米諾溶液反應

1. 待魚血中混濁物沉澱後，取上層魚血約 1ml 加入稀釋 250 倍的漂白水。
2. 分別單獨加入抑制劑、抑制劑與 Cu_2O 。
3. 加入 1ml 魯米諾溶液後，觀察反應的發光現象。

陸、 研究結果

一、新奇牌漂白水有效氯濃度滴定結果

為了確認以下實驗所用的漂白水濃度，我們利用間接碘滴定法以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定漂白水，經三重複得出漂白水中有有效氯含量，結果如表一。

表一：漂白水有效氯測定結果

	體積變化(ml)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (mole)	ClO^- (mole)	有效氯(%)
第一次	3.10	1.55×10^{-3}	7.75×10^{-4}	3.99
第二次	3.20	1.60×10^{-3}	8.00×10^{-4}	4.10
第三次	3.20	1.60×10^{-3}	8.00×10^{-4}	4.10
平均	3.17	1.58×10^{-3}	7.92×10^{-4}	4.06

經滴定後，我們測得漂白水平均有效氯濃度為 4.06%，依此可推算實驗中漂白水稀釋後濃度（為了閱讀方便，下列之實驗結果皆以稀釋 10 倍、稀釋 100 倍、稀釋 1000 倍稱之）。





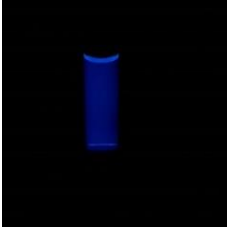




二、鐵離子和漂白水對魯米諾溶液的發光程度影響

(一)反應前後溶液的變化

我們將鐵離子、漂白水與鐵離子加漂白水（此處漂白水均以稀釋 1000 倍為實驗樣品）分別與魯米諾溶液反應，觀察並拍攝反應前後溶液的變化，結果如表二。

根據表二中的圖可觀察到，第 i 組只含有鐵離子的溶液發光程度最大，第 iii 組為含有鐵離子的漂白水溶液，亮度明顯比第 ii 組增加。第 i 組和第 iii 組的溶液在與魯米諾溶液反應後，顏色皆由原本的黃色變成無色。

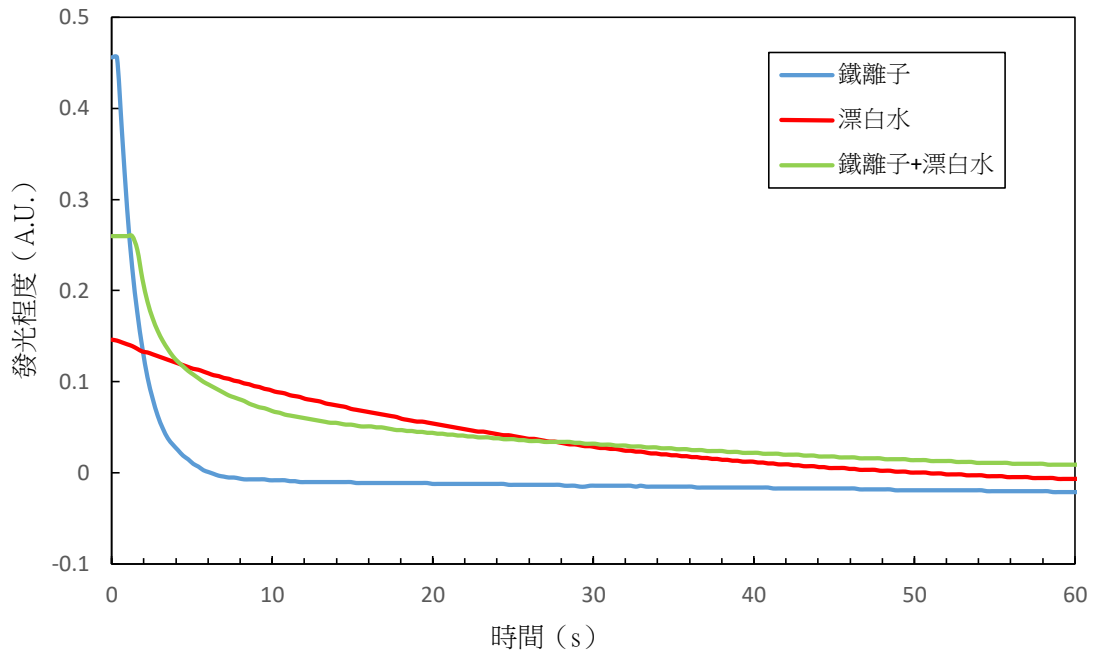
表二：鐵離子和漂白水與魯米諾溶液反應前後變化

	反應前	反應中	反應後
i：鐵離子			
ii：漂白水			
iii：鐵離子 +漂白水			

(二)鐵離子和漂白水與魯米諾溶液反應亮度與時間關係

以分光光度計測量鐵離子和漂白水與魯米諾溶液反應之吸光度，因反應為放光，吸光值為負，我們將吸光值乘以負號，定義為以下的發光程度。其中我們將時間 0 的發光亮度視為魯米諾溶液滴下瞬間的亮度值，結果如圖四。

由下圖可觀察到，滴入魯米諾溶液後，鐵離子的最大亮度為 0.456，發光時間約可維持 5 秒。稀釋 1000 倍的漂白水最大亮度為 0.146，接下來亮度即持續呈現小幅度的下降。鐵離子和漂白水一起與魯米諾溶液反應時，最大亮度為 0.260，最大亮度約可維持 1.3 秒，之後亮度隨時間不斷下降。



圖四：鐵離子和漂白水與魯米諾溶液反應亮度與時間關係圖

根據圖四的結果，我們利用反應速率方程式推算出此反應的相關數據，速率應為 $r = k[A]^m[\text{魯米諾}]^n[\text{OH}^-]^p$ ， k 是此反應之速率常數， A 在不同實驗中分別代表鐵離子或是漂白水的濃度， m 、 n 、 p 則分別為 A 、魯米諾以及 OH^- 的反應級數，為了簡化方程式，我們假設體積具有加成性，且在滴入魯米諾溶液後，溶液為均勻混合的狀態，接著經計算及實驗後發現，實驗所用溶液之間 pH 值沒有太大的變化，對吸光值影響不大，又魯米諾的濃度遠大於 A 所要探討的濃度，所以我們將魯米諾溶液和氫氧根離子的濃度併入速率常數中一起探討，簡化後得到反應式 $r = k_1[A]^{m_1}$ ，並將此方程式取 \log ，即為 $\log(r) = \log(k_1) + m_1 \log([A])$ ，依此數據以 $\log(r)$ 為縱軸、 $\log([A])$ 為橫軸做回歸直線，得斜率 m_1 為反應級數，再以截距 $\log(k_1)$ ，求出速率常數，結果如表三。

表三：鐵離子和漂白水與魯米諾溶液反應之反應級數、速率常數與 R^2 值





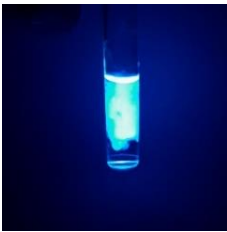





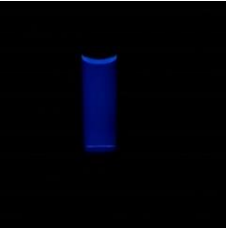

	m_1 (反應級數)	k_1 (速率常數)	R^2
鐵離子	1.37	2.097	0.987
漂白水	0.61	0.073	0.993

三、不同濃度的漂白水對魯米諾溶液的發光程度影響

(一)反應前後溶液的變化

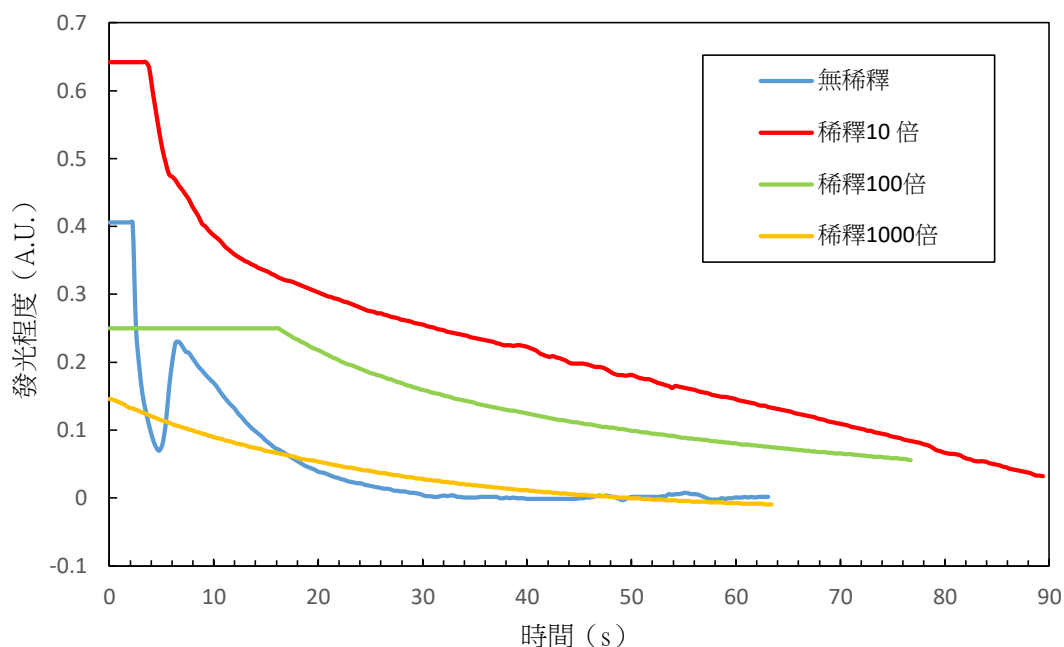
根據表四中的圖可觀察到魯米諾溶液與稀釋 10 倍的漂白水反應發光的亮度最大，與稀釋 1000 倍的漂白水反應發光的亮度最小。反應後稀釋 100 倍、10 倍與無稀釋的漂白水溶液會依序由深到淺的棕黃色，且無稀釋的漂白水在溶液上層有明顯氣泡，如圖上紅色標示處。

表四：不同濃度的漂白水與魯米諾溶液反應前後變化

稀釋倍數	反應前	反應中	反應後
無稀釋			
10 倍			
100 倍			
1000 倍			

(二)不同濃度漂白水與魯米諾溶液反應亮度與時間關係

以下我們分別用無稀釋、稀釋 10 倍、100 倍與 1000 倍的漂白水，測量不同濃度漂白水與魯米諾溶液反應亮度與時間的關係，結果如圖五。



圖五：不同濃度漂白水與魯米諾溶液反應亮度與時間關係圖

由圖五可知各濃度漂白水與魯米諾溶液反應亮度均隨時間增加而降低。反應時，無稀釋漂白水之最大亮度為 0.406，後數值瞬間下降至 0.07，接著往上升至 0.23 再逐漸回到 0。稀釋 10 倍漂白水最大亮度為 0.642，後維持原數值約 5 秒才開始逐漸下降。稀釋 100 倍漂白水最大亮度為 0.25，反應中亮度維持原數值約 15 秒才開始緩慢下降。稀釋 1000 倍漂白水最大亮度為 0.146，自反應開始亮度即緩慢下降。

根據圖五數據，我們以漂白水濃度為變因，將反應式簡化用與實驗二相同的方法探討與魯米諾溶液的反應速率，反應式為 $r = k_2[\text{漂白水}]^{m_2}$ ，結果如表五。

表五：不同濃度漂白水與魯米諾溶液反應之反應級數，速率常數與 R^2 值


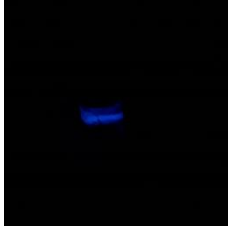





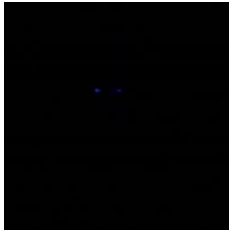

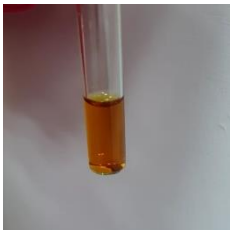


稀釋倍數	m_2 (反應級數)	k_2 (速率常數)	R^2
無稀釋	0.72	0.121	0.923
10 倍	0.52	0.092	0.966
100 倍	0.58	0.061	0.963
1000 倍	0.61	0.073	0.998

四、抑制劑 (KI 與 H₂SO₄) 加入漂白水對魯米諾溶液發光程度的影響

(一) 加入抑制劑反應前後溶液的變化

以下實驗我們將稀釋 100 倍、1000 倍漂白水、僅有鐵離子和稀釋 1000 倍漂白水+鐵離子加入抑制劑分別與魯米諾溶液反應並觀察其變化，結果如表六。

表六：抑制劑加入漂白水 and 鐵離子與魯米諾溶液反應前後變化

	反應前	反應中	反應後
A： 稀釋 100 倍 漂白水			
B： 稀釋 1000 倍 漂白水			
C： 鐵離子			
D： 稀釋 1000 倍 漂白水 +鐵離子			

根據表格中的圖可觀察到反應中 A 溶液只有上層會發出微光，其餘溶液上層發出的光則較 A 溶液更加微弱，幾乎無法用肉眼觀察，且由於魯米諾發出的光極弱，即使用分光光度計測量，測量出的數值變化很小，也難以用上述的速率定律式定量討論，因此這裡僅以肉眼觀察並拍攝。加入魯米諾溶液後，B 溶液上層產生黑色與白色沉澱，其餘在上層產生黑色沉澱。

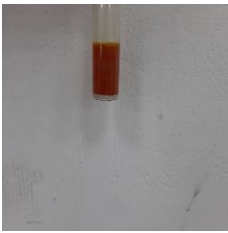


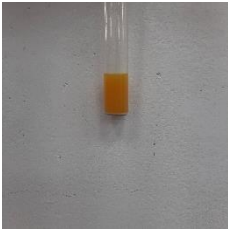






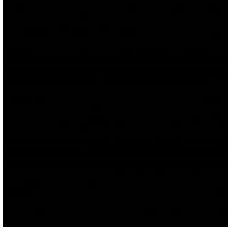

五、抑制劑與 Cu₂O 加入漂白水對魯米諾溶液發光程度的影響

最初我們加入抑制劑 (KI、H₂SO₄) 希望能藉由一系列的氧化還原反應讓 ClO⁻ 變成 Cl⁻，去除它對魯米諾溶液發光的影響。但實驗四的結果為抑制劑加入漂白水與魯米諾反應仍會發光，抑制效果不佳。經查詢文獻(倪行健, 2014)，I⁻ 可以做為雙氧水的分解的催化劑，促使魯米諾溶液發光，因此我們利用 Cu⁺ 與 I⁻ 會沉澱的原理，加入 Cu₂O，希望能去除 I⁻ 對發光現象的影響，所以才做了實驗五，作更進一步的研究。

(一)加入抑制劑與 Cu₂O 反應前後溶液的變化

以下實驗我們將抑制劑和 Cu₂O 加入稀釋 100 倍、1000 倍漂白水、僅有鐵離子和 1000 倍漂白水+鐵離子與魯米諾反應並觀察其變化，結果如表七。

表七：抑制劑與 Cu₂O 加入漂白水 and 鐵離子與魯米諾溶液反應前後變化

	反應前	反應中	反應後
a： 100 倍漂白水			
b： 1000 倍漂白水			
c： 鐵離子			
d： 1000 倍漂白水 +鐵離子			

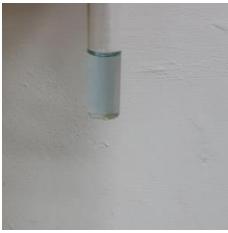
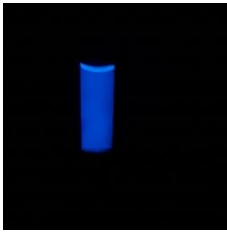


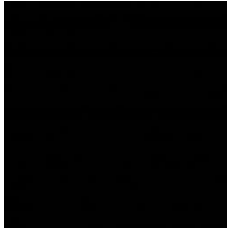

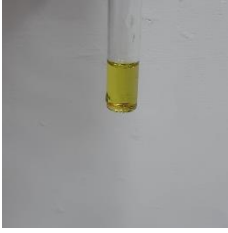


由表格中的圖可觀察到，加入抑制劑和 Cu₂O 的樣品在與魯米諾溶液反應前 b、d

呈橘色， α 、 γ 呈紅棕色，且底部都有白色沉澱，滴入魯米諾溶液後四種溶液皆不發光，反應後 γ 呈現黑色。

(二) Cu_2O 加入漂白水對魯米諾溶液發光程度的影響

以下實驗我們嘗試將 Cu_2O 單獨加入溶液中並觀察其是否能讓魯米諾溶液無發光現象，結果如表八。

表八： Cu_2O 加入漂白水 and 鐵離子與魯米諾溶液反應前後變化

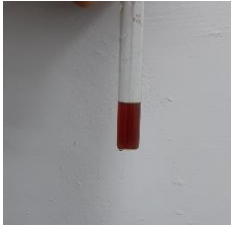
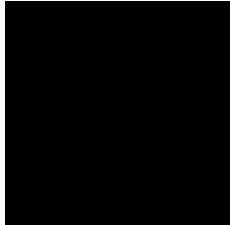
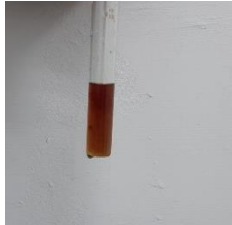

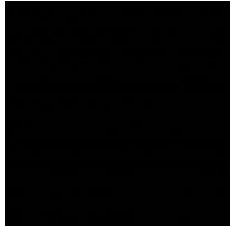

	反應前	反應中	反應後
α ： 100 倍漂白水			
β ： 1000 倍漂白水			
γ ： 鐵離子			

根據表格中的圖可觀察到，加入 Cu_2O 後 γ 溶液發光程度最大， α 溶液仍會發出微光， β 溶液則不會發光。反應後 γ 溶液由黃色變成無色， β 溶液反應前後顏色並無太大的變化。

六、魚血和魯米諾溶液的反應效果

在前幾個實驗中，都是以赤血鹽來模擬血液，因此在此實驗我們嘗試以動物血液取代赤血鹽，測試是否能實際應用於生活中，而我們以同樣具有會催化雙氧水的鐵離子，且較容易取得的魚血為樣本 (Towers, 2013)，觀察其與魯米諾溶液反應的發光效果，結果如下表九。


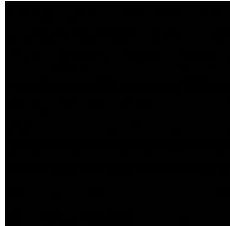


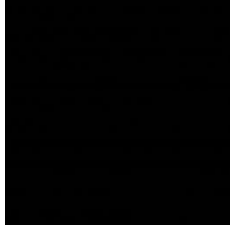

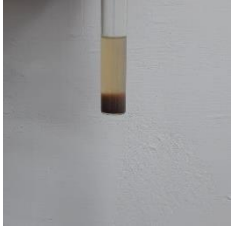
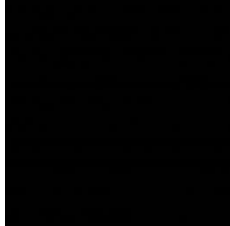
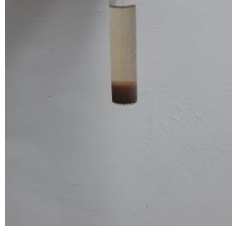
表九：魚血和漂白水與魯米諾溶液反應前後變化

	反應前	反應中	反應後
I：魚血			
II：魚血+漂白水			

根據表格中的圖可以觀察到兩組溶液在滴入魯米諾溶液後，並無明顯的沉澱物或顏色改變的情形。在滴入魯米諾溶液的瞬間，魚血可以肉眼觀察出非常微弱的藍光，但因為亮度不如前面幾組強，無法在照片中呈現，魚血和漂白水的混合溶液則幾乎不發光，所以也無法用分光光度計去定量發光程度隨時間變化的關係。

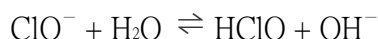
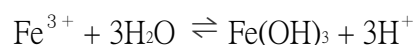
接著我們想探討抑制劑在受漂白水干擾的魚血中，是否仍可以透過發光程度或反應後的產物達到區分的效果，所以在魚血和漂白水的混合溶液中分別加入抑制劑和 Cu_2O ，結果如表十。根據表十的圖可以發現三組溶液與魯米諾溶液反應均未發光，且反應完並沒有顯著的顏色變化以判斷是否含有漂白水，無法得出如表七所預期顏色改變的結果。

表十：魚血加入漂白水、抑制劑、Cu₂O 等藥品後和魯米諾溶液反應前後變化

	反應前	反應中	反應後
ㄅ： 魚血+抑制劑			
ㄆ： 魚血、漂白水 +抑制劑			
ㄇ： 魚血、漂白水 +抑制劑、Cu ₂ O			

柒、 討論及應用

- 一、在實驗二的圖四中，鐵離子和漂白水的亮度有顯著差異，可作為區分兩者的依據。含有鐵離子和漂白水的溶液亮度並非最亮的，因為鐵離子和次氯酸根存在於同一杯溶液時，都會發生水解反應，反應式如下：



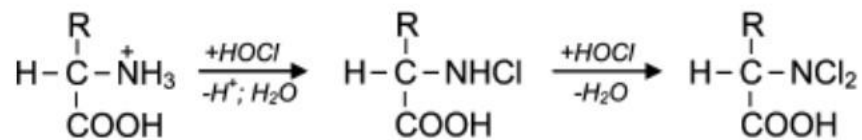
鐵離子和次氯酸根離子水解後所產生的 H⁺和 OH⁻會產生酸鹼中和反應，促使反應不斷向右進行，而在稀釋 500 倍的漂白水加鐵離子溶液中，次氯酸根為限量試劑，且反應達平衡後，鐵離子已有一部份水解，在漂白水為低濃度的情況下，此時鐵離子和魯米諾溶液可產生較亮的光，推測含鐵離子的漂白水溶液亮度沒有加成效果，即是因為水解反應的影響，使次氯酸根離子提前消耗完，僅利用剩下的鐵離子和魯米諾溶液反應，因此亮度介於兩者之間。

二、表二中，鐵離子溶液反應完由黃色變無色，經後續實驗及資料（維基百科）得出赤血鹽本身為強氧化劑，和魯米諾反應後，會變成黃血鹽離子，且不再反應發光。我們測得的發光亮度為赤血鹽本身與魯米諾反應及赤血鹽中鐵離子催化雙氧水與魯米諾反應後的結果。

三、實驗三針對不同濃度漂白水與魯米諾溶液的反應，探討反應級數與速率常數，由於稀釋 100 倍與 1000 倍漂白水進行反應時，魯米諾溶液為過量，稀釋 10 倍和無稀釋漂白水則相反，因此我們分為兩組討論，且 pH 值對實驗結果影響不大，這裡暫時不考慮。前者的反應趨勢差不多，反應級數分別為 0.58、0.61，速率常數則為 0.061 與 0.073，平均速率定律式為 $r = 0.595[\text{漂白水}]^{0.067}$ ；後者漂白水濃度高於魯米諾溶液的濃度，因此在漂白水稀釋 10 倍和無稀釋的實驗中，我們探討的反應速率變因為魯米諾的濃度，反應速率應該為 $r = 0.092[\text{魯米諾}]^{0.52}$ ，但濃度高的漂白水在與魯米諾反應時會產生大量氧氣，比色管壁上的氣泡會影響分光光度計的判讀造成誤差，尤其無稀釋漂白水受到的干擾最大，如圖五藍色曲線約五秒時出現的一個峰，所以這裡不採計此數據。在套用此模型時，我們假設滴入魯米諾溶液後為均勻混合的狀態，但真實情況並非一定如此，利用分光光度計測量時，光線穿透之處可能並非魯米諾溶液作用濃度最大的位置，所以只偵測到某部分的螢光，因此測量得吸光值會有誤差。

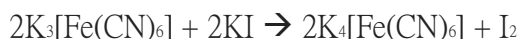
四、在推算速率定律式時，由於吸光值正比於反應速率，我們直接將分光光度計測量出的吸光值視為速率，計算出反應級數及速率常數。然而實際上兩者相差了特定倍數的關係，實驗結果的速率常數只是一個相對值，因此在合併實驗三的結果時，僅將速率常數以 k 來表示，反應式如下： $r = k[\text{漂白水}]^{0.595}[\text{魯米諾}]^{0.52}$ 。

五、表四中，無稀釋，稀釋 10 倍與 100 倍漂白水在與魯米諾溶液反應後由無色變成棕黃色，可能是漂白水或魯米諾的產物又與其他物質發生反應。查詢文獻(Panasenko, 2013)發現胺基酸加入過量次氯酸後會形成 NCl_2 取代基，反應式如下圖六。而反應完的魯米諾也包含了胺基，因此推測漂白水反應後產生的氯離子取代了魯米諾反應完產物上的胺基形成 NCl_2 取代基，又 NHCl_2 為黃色氣體， NCl_3 為黃色液體而做出此判斷。



圖六：胺基酸與次氯酸反應機制

六、當抑制劑與 Cu_2O 加入漂白水時會產生白色沉澱，為 CuI ，因此加入魯米諾溶液時沒有 I^- 催化雙氧水的干擾而不會發光，有良好的抑制效果。當抑制劑與 Cu_2O 加入鐵離子時不會發光，是因赤血鹽本身會與 KI 反應產生黃血鹽與 I_2 （如下列反應式）在反應中 KI 相對於赤血鹽來說過量，所以剩餘的 I^- 會繼續與 Cu_2O 反應產生沉澱，無法達到抑制漂白水與魯米諾溶液發光而維持鐵離子催化的效果。



七、表八中，除了稀釋 1000 倍的漂白水外，其餘加入 Cu_2O 皆會發亮，推測溶液中有微量的 Cu_2O 溶解並和 ClO^- 發生下列反應： $\text{ClO}^- + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ ，反應後的生成物 Cl^- 無法氧化魯米諾，因此溶液不發光。稀釋 100 倍漂白水與鐵離子則因為 Cu_2O 溶解度低，溶於水中的量不足以影響整個反應，所以與魯米諾溶液反應仍會發光。

八、經過比較，利用分光光度計作出的圖，計算出反應級數 m 及速率常數 k 可以區分漂白水或鐵離子與魯米諾的反應。以實驗二為例，漂白水反應的 m 值為 0.61、 k 值為 0.073，鐵離子反應的 m 值為 1.37、 k 值為 2.097，其數值的差距讓我們足以辨別兩者的反應。

九、根據實驗四及實驗五的結果，可以發現抑制效果佳且能分辨兩者的方法為：同時加入抑制劑（ KI 、 H_2SO_4 ）與 Cu_2O 。雖然兩者都不會發光，但可藉由反應後溶液的顏色區分兩者差異，漂白水反應後呈現褐色，鐵離子則呈現黑色。

十、在實驗六中，魚血和抑制劑實驗結果並非如討論九提到，能利用反應後溶液的顏色有效區分，且含魚血的溶液在與魯米諾溶液反應時幾乎不發光，此部分需要更多的實驗作深入探討。

捌、 結論

- 一、在漂白水與魯米諾溶液反應的實驗當中，我們利用分光光度計測得反應的速率定律式為 $r = k[\text{漂白水}]^{0.595}[\text{魯米諾}]^{0.52}$ ；而在鐵離子與魯米諾反應的實驗中，魯米諾為過量，反應的速率定律式為 $r = k'[\text{鐵離子}]^{1.37}$ 。使用此數學模型時我們做了很多假設，在真實情況下，有更多變因要考量。
- 二、許多參考實驗中，都以赤血鹽模擬血液中的鐵離子當作反應的催化劑，但是經實驗結果發現，赤血鹽也可以做為氧化劑與魯米諾反應，反應中有雙重變因，並非最佳的選擇。
- 三、漂白水加入抑制劑（KI、H₂SO₄）可將 ClO⁻ 還原成 Cl⁻，但反應物中的 I⁻ 仍有催化雙氧水的作用，無法有效抑制漂白水與魯米諾的反應。
- 四、同時加入抑制劑（KI、H₂SO₄）與 Cu₂O，不但可以抑制漂白水與魯米諾發光，還能藉由反應後漂白水與鐵離子分別呈現褐色及黑色的結果，區分是否有鐵離子。

玖、 未來展望

- 一、試驗出能有效抑制漂白水，且不影響鐵離子作為催化劑作用的方法。
- 二、製作出更專業的數學模型，以快速判斷是否有漂白水干擾鐵離子與魯米諾的反應。
- 三、能將實驗二的方法實際應用於鑑識科學中，並使測量更準確。
- 四、藉由實驗計算出的速率定律式，預測魯米諾的最大發光亮度和發光的持續時間，並以此結果推測和魯米諾反應的物質是否為血跡。
- 五、進一步研究魚血與魯米諾的反應機制，以更深入的了解實驗六中尚未釐清的結果。

壹拾、 參考資料

- 一、何姍珊（民 100 年）。Luminol-Zn²⁺-KIO₄ 系統之化學發光性質探討與應用。國立台灣大學化學研究所碩士論文。
- 二、卓宛樺、林倩如（民 95 年）。閃閃發亮。中華民國第四十六屆高中化學組科展作品。

- 三、黃冠維、張原嘉（民 107 年）。暗箱來找「茶」—利用自製暗箱偵測溶液的抗氧化能力。
中華民國第五十八屆高中化學組科展作品。
- 四、魯米諾維基百科。<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%B2%81%E7%B1%B3%E8%AF%BA>。
- 五、鐵氰化鉀維基百科。
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%93%81%E6%B0%B0%E5%8C%96%E9%92%BE>。
- 六、倪行健（民 103 年）。「大象牙膏」變成「碘沖天泡」。民 109 年 1 月，
取自 <http://chemed.chemistry.org.tw/?p=4187>。
- 七、Panasenko(2013).Hypochlorous Acid as a Precursor of Free Radicals in Living Systems.Retrieved
January, 2020 ,from <http://protein.bio.msu.ru/biokhimiya/contents/v78/full/78130195.html>
- 八、Lucy Towers(2013). Hematology and Blood Chemistry for Fish Species. Retrieved August,
2020 ,from <https://thefishsite.com/articles/hematology-and-blood-chemistry-for-fish-species>