

KNÆKLYS MED ATU

REAKTIONSHASTIGHED OG EMISSIONSSPEKTRE



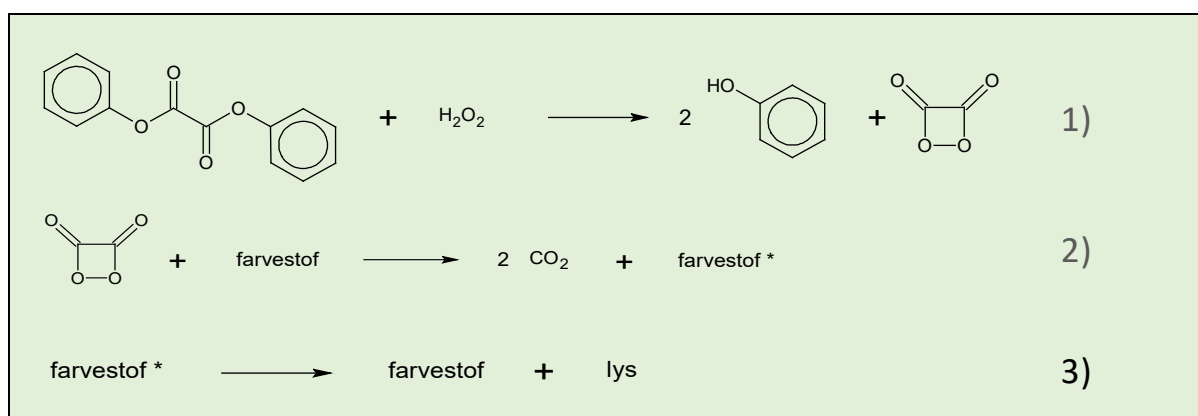
AARHUS
UNIVERSITET
INSTITUT FOR KEMI



Baggrund

Kemiluminescens er udsendelsen af synligt lys ved en kemisk reaktion. I et knæklys sættes reaktionen i gang ved at knæklyset knækkes, hvorved to væsker bliver blandet. Den ene væske indeholder hydrogen-peroxid (H_2O_2). Den anden væske indeholder diphenyloxalat-ester og farvestof. Reaktionen mellem hydrogenperoxid og diphenyloxalat-ester (reaktion 1 herunder) er exoterm, dvs. der afgives energi fra reaktionen til omgivelserne.

Energien fra reaktion 1 kan blive optaget af farvestoffet, der bliver exciteret (reaktion 2 herunder). Farvestofmolekylerne i et knæklys afgiver hurtigt energien igen ved at udsende synligt lys (reaktion 3 herunder). Det er dette lys vi ser, når knæklyset lyser.



I reaktionsskemaerne betyder *, at molekylet befinder sig i et højere energiniveau, dvs. det er exciteret. Lysudsendelsen kaldes **fluorescens**. Når excitationen af molekylet sker som følge af en kemisk reaktion kaldes fluorescensen for **kemiluminescens**.

Kemiluminescens har en lang række teknologiske og videnskabelige anvendelser, og i denne øvelse vil I se hvordan kemiluminescens kan undersøges i **to forskellige deløvelser**, der giver os grundlæggende viden om kemiske reaktioner.

LABORATORIESIKKERHED

Når I befinder jer i et laboratorium på Aarhus Universitet, **SKAL** I bære sikkerhedsbriller og kittel (dette er til rådighed på universitet) **hele tiden**. I skal ligeledes arbejde inde i stinkskebene, og kun prøver som er forsejlet med prop må tages ud af stinkskebene. I skal ligeledes bære handsker, når I forbereder jeres prøve, husk at skifte dem jævnlige!

DELØVELSE 1 - ABSORPTION OG EMISSION

Her undersøges det lys som absorberes og udsendes af jeres knæklys. Hvilken bølgelængde, energi og farve har lyset? – og hvordan kan vi bruge den viden til at forstå energitilstande i molekyler?

EKSPERIMENTELT: FORBEREDELSE AF KNÆKLYS

I denne øvelse har I tid nok til at arbejde med mindst tre forskellige farvestoffer.

I har følgende farvestoffer til rådighed:

Farvestof	$\lambda_{\text{Absorption}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Emission}}^{\text{max}}$
Rhodamine B (ethanol)	545 nm	565 nm
Rhodamine 6G (ethanol)	528 nm	570 nm
9,10-Diphenylanthracen (DPA) (50% ethanol/50% ethyl acetat)	373 nm	433 nm
9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA) (50% ethanol/50% ethyl acetat)	450 nm	504 nm

Til optagelse af emissionsspektre (altså en oversigt over det lys som farvestoffet udsender i et knæklys) forberedes knæklysblandingerne som beskrevet i del 2, side 5. **Husk at sætte prop på kuvetten!**

Til optagelse af absorptionsspektra (altså en oversigt over det lys, som farvestoffet optager) skal I forberede to opløsninger: 1) Farvestof i opløsningsmiddel og 2) kun opløsningsmiddel. Sidstnævnte er en reference, der kan fungere som et nulpunkt for vores målinger. I denne øvelse skal knæklyset ikke lyse selv, da vi ikke ønsker at excitere farvestoffet vha energi fra en kemisk reaktion, men ved hjælp af lys fra et spektrofotometer. Farvestoffet skal dog fortyndes for ikke at mætte spektrofotometeret. I skal bruges yderst lidt farvestof, ca. et par dråber pr. kuvette. Absorbansen skal helst være under 1.

EKSPERIMENTELT: MÅLING AF EMISSIONS- OG ABSORPTIONSSPEKTRE

Emission:

Her anvendes et fluorimeter til at optage emissionsspektret. I får her en fremgangsmåde til at bruge udstyret, da det er første år vi bruger dette udstyr, så må I meget gerne komme med forslag til forbedringer, hvis I lægger mærke til noget undervejs.

1. Programmet BL Studio bruges til at udføre analysen og kontrollere udstyret. Hvis det ikke allerede er startet op, så tag fat i os.

2. Man kan så begynde opsætningen, hvor vi allerede har opsat method filer, givet ved XXX.mth, hvor XXX er bølgelængden med maksimal absorbans for de enkelte stoffer. Hvis det er opsat korrekt, så kan man under acquisitions se scan parametrene, som på billedet nedenunder (selvfølgelig afhængigt af hvilket farvestof, der er valgt) Vi scanner ikke nødvendigvis

Scan type	Emission	Start [nm]	380	End [nm]	650	
Ex. WL [nm]	365	Speed [nm/min]	1000	Gain	Medium	
Ex. Slit [nm]	10,0	Em. Slit [nm]	10,0	Auto Lamp	Off	
Show Details						
Ex. WL. [nm]		365,0	Em. WL. [nm]	380,0	Intensity [#]	0,906

henover excitationsbølgelængden, da den så kan vise sig som et ekstra peak.

[Info]

Created 19-03-2020 16:41:31
by Lab user

NoStds 0
NoSamples 4
NoScanDims 1
NoScanPoints(1) 541

[Setup]

CalibType None
StartOn Keyboard
Scan Type Emission
Scan Start 380
Scan End 650
Scan Speed 1000
AutoLampOff Off
WLFixed 366
Lamp On
LumMode Fluor
PhosDelay 1
PhosGate 1
PhosCycle 20
PhosFlash 1
ExCorr On
ExWI 366
EmWI 380
ExSlit 10
EmSlit 10
EmCutFilter Clear
EmMirror
ExFilter Clear
EmFilter Clear
Voltage 775

Header

[Sample Info]

SamplePos	1	2	3	4
SampleID	CNA-1	CNA-DPE1	CNA-DPE2	CNA-DPE3
Required	false	false	false	false

[SampleData]

EmWI	Int(CNA-1)	Int(CNA-DPE1)	Int(CNA-DPE2)	Int(CNA-DPE3)
380.0	1.3600	1.3050	1.4590	1.3310
380.5	1.1824	1.1650	1.2715	1.2271
381.0	0.9905	1.0175	1.1094	1.0532
381.5	0.8294	0.8724	0.9479	0.8858

Data-section

3. I kan så placere jeres knæklys (opløsningsmiddel + farvestof) i fluorometeret, og trykke på hvorefter I vil få muligheden for at give jeres prøve et beskrivende navn. Den vil dukke op hver gang den påbegynder en ny måling. Efter sidste målinger trykker man bare på stop knappen.

4. Programmet gemmer data som en .res fil som standard, som dog kun kan åbnes af BL Studio programmet. I skal stadig gemme det som en .res fil (i tilfælde af at eksporteringen giver fejl) men man kan så eksportere data ved også at gemme det som "ASCII data" dvs. en .txt fil. I skal være opmærksomme på at programmet bruger punktum, som decimal separator. Jeres data kommer til at se ud som på billedet til venstre.

Absorption:

Til at optage absorptionsspektre anvendes et spektrofotometer og programmet VISIONlite. Indstil det ønskede bølgelængdeområde I ønsker at scanne over (forskelligt fra farvestof til farvestof) og



navngiv jeres prøve. Når målingen er færdig, skal I huske at gemme spektret som en tekstfil, før I går videre med den næste.

DATABEHANDLING

Plot spektrene i f.eks. Excel, sammenlign absorptions- og emissionsspektre for det samme farvestof, og sammenlign emissionsspektre på tværs af farvestofferne.

ARBEJDSSPØRGSMÅL

- A. I hvilket bølgelængde-område emitterer knæklyset?
- B. I hvilket bølgelængde-område absorberer knæklyset?
- C. Beregn Stokes skiftet, givet som energiforskellen mellem absorbansmaksimum og emissionsmaksimum for de forskellige knæklys.

DELØVELSE 2 – REAKTIONSHASTIGHED

Her undersøges, hvordan forskellige parametre påvirker reaktionshastigheden. Hvad sker der hvis man ændrer reaktanternes koncentration, hvilken effekt har det hvis man tilsætter en base eller en syre?

FORBEREDELSE AF KNÆKLYS

I har følgende stamopløsninger til rådighed:

TCPO (i ethanol/ethylacetat)	22.3 mM
• Farvestof (opløsningsmiddel: se tabellen)	10 – 15 mM
• Natriumsalicylat (i 50%ethanol/50% ethyl acetat)	12.5 mM
• Hydrogenperoxid (i ethanol)	10%
• NaOH	10 mM
• HCl	10 mM

Derudover har i en mørkekasse og et ur på jeres telefon.

I har følgende farvestoffer til rådighed:

Farvestof	$\lambda_{\text{Absorption}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Emission}}^{\text{max}}$
Rhodamine B (ethanol)	545 nm	565 nm
Rhodamine 6G (ethanol)	528 nm	570 nm
9,10-Diphenylanthracen (DPA) (50%ethanol/50% ethyl acetat)	373 nm	433 nm
9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA) (50%ethanol/50% ethyl acetat)	450 nm	504 nm

Tag udgangspunkt i at blandingsforholdene til et knæklys er følgende – men i denne øvelse er det meningen I skal undersøge, hvad der sker når man ændrer på forskellige parametre ved denne grundopskrift.

- 1 mL TCPO
- 1 mL Farvestof
- 0.5 mL Katalysator
- 0.5 mL Hydrogenperoxid



Reaktionen starter, så snart hydrogenperoxiden tilsættes, så her er det vigtigt at være klar. Fremgangsmåden er som følger:

- Hæld farvestofopløsningen og katalysator op i en kuvette
- Derefter tilsættes TCPO opløsningen ved at pipetten med opløsning føres ned under væskeoverfladen og tilføres.
- Gør klar til at starte målingen lige så snart I har tilsat hydrogenperoxiden.
- Tilsæt hydrogenperoxid og bland godt ved pipetering.

METODEUDVIKLING

Noter, hvilke parametre I vil undersøge. I skal derefter skitsere en metode, hvorpå I kan undersøge hvordan de valgte parametre påvirker reaktionshastigheden. Et lille hint: Tænk i levetider og sammenligning af prøver.

Vi udfører denne del af øvelsen med TCPO opløst i ethanol/ethylacetat i stedet for DCM af sikkerhedsmæssige årsager. Knæklyset lyser dog mindre kraftigt i denne opløsning, hvilket I skal være opmærksomme på.

Der er ”fri leg” i denne del, så anvend jeres metode, skriv ned undervejs og dokumenter evt. ændringer ved at tage billeder med jeres mobiltelefon.

ARBEJDSSPØRGSMÅL

- A. Hvad er en katalysator?
- B. Er reaktionen syre- eller base-katalyseret? Hint: er hydrogenperoxid en syre eller base?
- C. I hvilket reaktionstrin (se side 1) påvirker syre/base reaktionen?
- D. Er natriumsalicylat en syre eller base?
- E. Overvej, hvilke egenskaber det optimale knæklys har.
- F. Kan vi påvirke reaktionshastigheden og designe det optimale knæklys?
- G. Hvorfor lyser de kommercielle knæklys længere end vores knæklys?