



Universiteit Utrecht

Faculteit
Bètawetenschappen
Scheikunde

Luminescentie

lesbrief vwo



Lesbrief Luminescentie

Versie 2 april 2012

Gepubliceerd en gedistribueerd door

Universiteit Utrecht
Departement Scheikunde
Onderwijsinstituut Scheikunde
Padualaan 8
3584 CH Utrecht
Nederland
Telefoon: 030-2539339
Fax: 030-2537342
E-mail: science.vwo.chem@uu.nl

Deze opdracht was een stageopdracht voor de OCEP cursus 2009
Orientatie op Communicatie en Educatieve Praktijk
Stagiare/ontwikkelaar: Kimry Els, Linda van Leest
Stagebegeleider: Iris Caris, Onderwijsinstituut Scheikunde
Omslag: Jenny Smit

© 2012 Onderwijsinstituut Scheikunde, Universiteit Utrecht, Nederland
Mits deze bron wordt vermeld is het toegestaan om zonder voorafgaande toestemming van bovenstaande uitgever deze uitgave geheel of gedeeltelijk te kopiëren dan wel op andere wijze te verveelvoudigen. Het Onderwijsinstituut Scheikunde stelt het op prijs geïnformeerd te worden over het gebruik van deze uitgave en de ervaringen die ermee zijn opgedaan.

Inleiding

Heb je ooit van Glowsticks gehoord? Het zijn staafjes die je kunt buigen waarna ze licht gaan geven, maar hoe zou dat werken? Een simpele verklaring is dat er binnenin de flexibele buis een tweede glazen buisje zit. In beide buisjes zitten chemicaliën, die wanneer ze bij elkaar komen (dus als het glazen buisje breekt) een reactie aangaan waarbij licht vrijkomt. Het vrijkomen van licht bij een chemische reactie heet chemoluminescentie. In deze lesbrief zal worden uitgelegd hoe (chemo)luminescentie werkt en hoe je kwalitatieve en kwantitatieve metingen aan luminescentie kunt doen.



Figuur 1: Stapeltje glowsticks van verschillende kleuren

Luminescentie

Wanneer een gloeidraad in een gloeilamp warm wordt gaat deze licht uitzenden. Dit is een voorbeeld van gloeien of met een moeilijk woord incandescentie: licht dat uitgezonden wordt door een 'heet' materiaal. Sommige 'koude' materialen zijn eveneens in staat om licht uit te zenden, dit uitzenden van licht door een 'koud' materiaal wordt luminescentie genoemd.

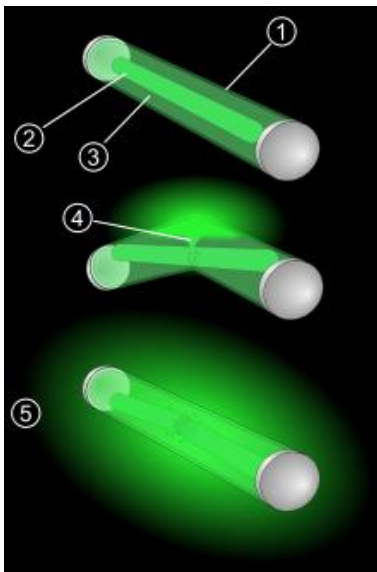
Luminescentie wordt veroorzaakt doordat een deeltje (molecuul, atoom, elektron) vanuit een aangeslagen toestand terugvalt naar de grondtoestand. Je zult je nu misschien afvragen wat een grondtoestand en een aangeslagen toestand precies zijn. Waarschijnlijk weet je wel dat de elektronen in een atoom zich in een bepaalde schil bevinden en dat naarmate je vordert in het periodiek systeem er steeds meer schillen gevuld worden. Dat laatste heeft een reden, de elektronen in een schil verder van de kern hebben een hogere energie dan die in een schil dichterbij de kern. In een atoom in de grondtoestand zitten de elektronen in de banen die de laagste energie hebben. Elektronen in een atoom kunnen worden aangeslagen, dat wil zeggen dat een elektron energie opneemt waardoor het naar een baan verder van de kern gaat. We zeggen dan dat het elektron zich in een aangeslagen toestand bevindt. Elektronen vinden het echter helemaal niet fijn om in een aangeslagen toestand te zitten. Ze zullen dan ook weer terug naar de grondtoestand willen. Bij deze terugval wordt energie uitgezonden. In het geval van luminescentie wordt de energie uitgezonden in de vorm van licht. Ook voor moleculen is er een grondtoestand met de laagste energie en de elektronen in een molecuul kunnen tevens naar een aangeslagen toestand gebracht worden. Hoe dit precies werkt valt echter niet meer uit te leggen met de "schillentheorie"¹.

¹ Hiervoor is orbitaaltheorie nodig, als je geïnteresseerd bent geven [1], [2] en [3] meer informatie.

Atomen en moleculen kunnen op verschillende manieren worden aangeslagen. Een van de bekendste methoden is het aanslaan door het gebruik van licht oftewel fotoluminescentie. Een voorbeeld hiervan is 'glow in the dark' verf. Een andere mogelijkheid is een chemische reactie waarbij een van de producten in de aangeslagen toestand gevormd wordt. Dit heet chemoluminescentie en het wordt bijvoorbeeld gebruikt bij glowsticks. Bioluminescentie is een bijzondere vorm van chemieluminescentie. Hierbij vindt er in een organisme een reactie plaats waar licht bij vrijkomt. Vuurvliegjes zijn hier een voorbeeld van.

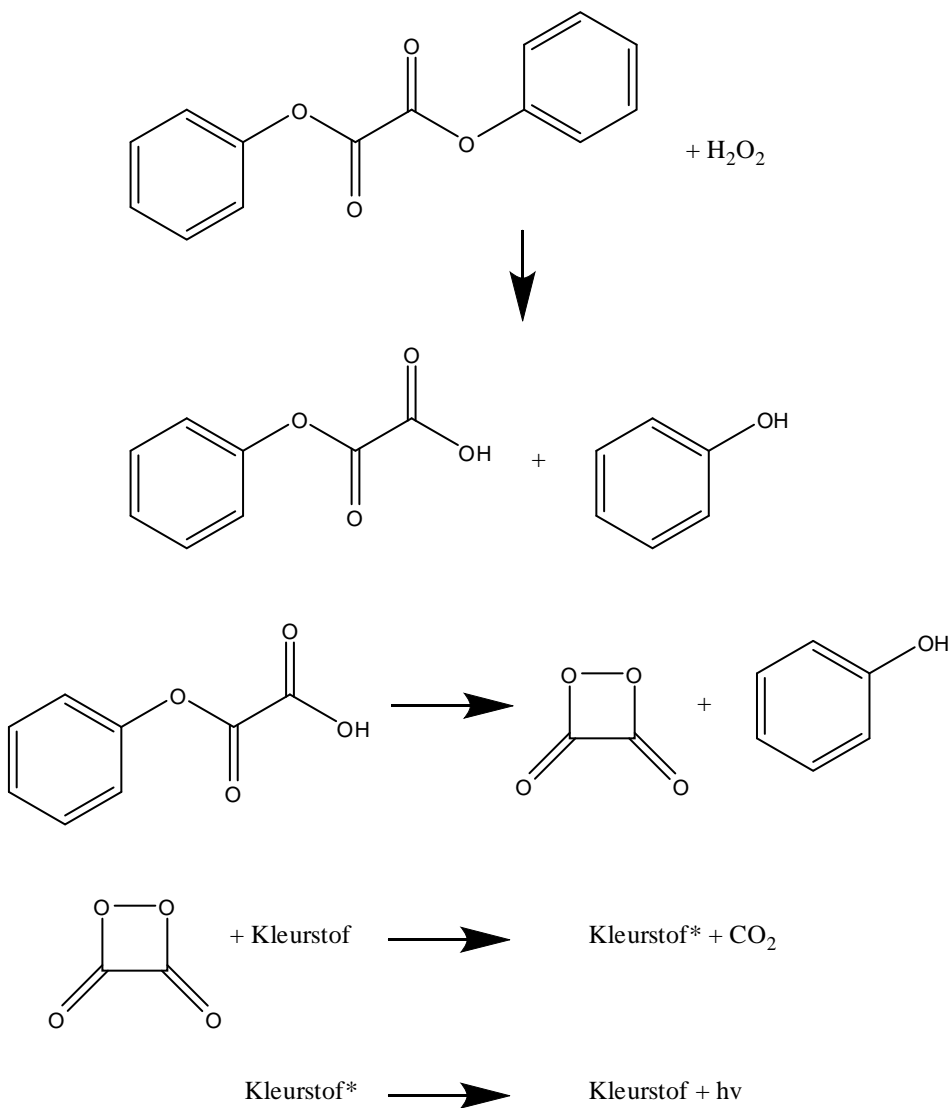
In deze lesbrief zullen we ons bezig gaan houden met chemieluminescentie. Daarvoor gaan we de reactie met luminol onderzoeken.

De Chemie van Glowsticks



Glowsticks bestaan uit een glazen buisje met daarin een oplossing van waterstof peroxide in een ftalzuurester, om het glazen buisje zit een plastic omhulsel met daarin een oplossing met een fenyloxalaatester en een fluorescente kleurstof. Wanneer het glazen buisje gebroken wordt kunnen de chemicaliën in de glowstick gaan reageren. De waterstof peroxide reageert met de fenyloxalaat ester en daarbij worden fenol en CO_2 gevormd. Bij deze reactie wordt een tussenproduct gevormd dat bij verval in staat is energie over te dragen aan de kleurstof, die hierdoor in een aangeslagen toestand komt. Wanneer de kleurstof terugvalt naar de grondtoestand wordt licht uitgezonden ($h\nu$). In figuur 2 en figuur 3 worden de werking en het reactiemechanisme schematisch weergegeven.

Figuur 2 : De werking van een Glowstick [4]



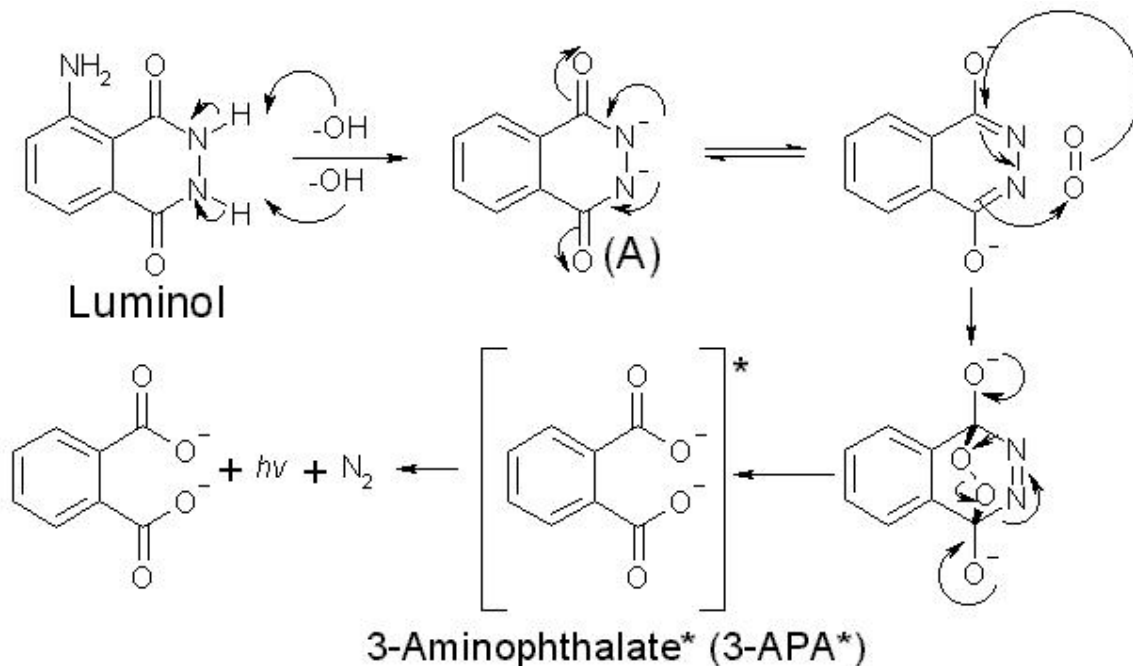
Figuur 3: Reactie mechanisme van Glowsticks

Helaas is het gebruik van met name de kleurstoffen die in deze reacties gebruikt worden duur en niet geheel zonder risico. De echte glowstick reactie kan beter niet op school worden uitgevoerd. Er zijn echter wel andere manieren om in het practicumlokaal op school luminescentie te maken en te meten, een daarvan is de luminolreactie waar we in deze lesbrief op zullen inzoomen.

De Luminolreactie

Tijdens de reactie van luminol met een zuurstofdonor komt er energie vrij in de vorm van licht. Dit gebeurt op de volgende manier:

In een basische oplossing kunnen de aminogroepen (-NH) van luminol gedeprotoneerd worden. Dit betekent dat de OH^- ionen in de oplossing de H atomen van de aminogroepen afhalen. Dit gedeprotoneerde molecuul kan vervolgens met zuurstof reageren als dat in de oplossing aanwezig is. Bij de reactie met zuurstof ontstaat een molecuul genaamd 3-aminoftalaat dat zich in een aangeslagen toestand bevindt. Dit wordt vaak aangeduid met een sterretje. Wanneer dit molecuul terug gaat naar zijn grondtoestand, wordt daarbij energie uitgezonden in de vorm van een foton oftewel een lichtdeeltje ($h\nu$). In figuur 4 is dit proces schematisch weergegeven.



Figuur 4: Het mechanisme van de Luminol reactie

Waterstofperoxide kan als zuurstofdonor functioneren, de reactie van luminol met waterstofperoxide is echter traag, waardoor het nodig is om een katalysator te gebruiken die de reactie kan versnellen. Enkele katalysatoren die de reactie versnellen zijn koper(II)sulfaat, kobalt(II)nitraat, kaliumhexacyanoferraat (wordt ook wel roodbloedloozout genoemd) en ijzer(III)nitraat. In plaats van waterstofperoxide kan ook een hypochloriet (ClO^-) oplossing worden gebruikt. Bij deze reactie is geen katalysator nodig.

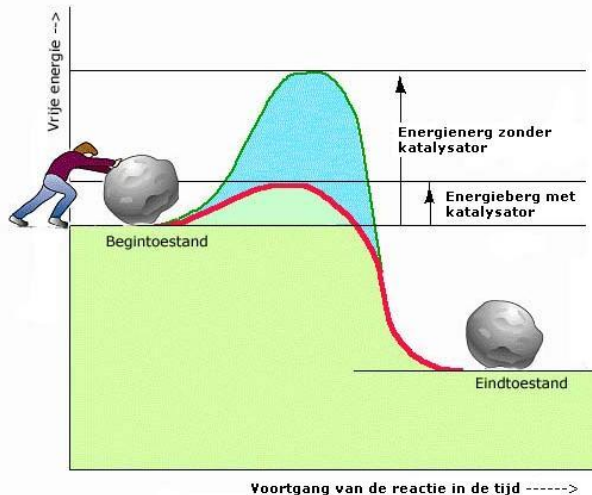
In deze lesbrief zullen we onderzoeken welk effect concentratie en temperatuur op de luminol reactie heeft. Daarvoor is het belangrijk dat je het een en ander van reactiekinetiek begrijpt.

De reactiesnelheid en het "botsende deeltjes model"

Een simpel model om het optreden van reacties te verklaren is het botsende deeltjes model. Als moleculen met een zodanige snelheid op elkaar botsen dat er een hergroepering van de atomen optreedt, dan heb je te maken met een reactie. Een dergelijke botsing noem je een effectieve botsing. De reactiesnelheid van een reactie hangt af van het aantal effectieve botsingen per seconde. De definitie van de reactiesnelheid is de concentratieverandering van een stof per seconde. De eenheid is dan $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Factoren van invloed op de reactiesnelheid

De snelheid van een chemische reactie wordt door veel factoren beïnvloed. Enkele van deze factoren zijn de soort stoffen en hun fasen, de concentratie van deze stoffen, de temperatuur en de aanwezigheid van een katalysator. In dit geval zijn tijdens de proeven de stoffen (luminol en waterstofperoxide) en hun fasen telkens hetzelfde. Door een van de andere factoren te variëren, terwijl de rest constant wordt gehouden, kun je invloed van deze factor op de reactiesnelheid onderzoeken.



Door een katalysator toe te voegen aan je reactie verlaag je de activeringsenergie van de reactie. Met een katalysator verlaag je als het ware de 'energieberg' waarover je uitgangsstof A heen moet brengen om tot product B te komen. Deze 'energieberg' is de activeringsenergie. Bij een reactie met katalysator kun je de snelheid nog beïnvloeden door een hogere of lagere concentratie katalysator toe te voegen. De katalysator wordt bij dit proces gebruikt, maar niet verbruikt.

Figuur 5 : Het effect van een katalysator

Door de temperatuur van een reactie te verhogen bewegen de moleculen heviger en sneller. Hierdoor zijn er steeds meer botsingen tussen deze moleculen. Het aantal effectieve botsingen, waarbij de stoffen een reactie met elkaar aangaan, neemt dus toe. Daardoor verloopt de reactie sneller. Wanneer je de temperatuur verlaagt, vertraag je de reactie ook. Het werkt beide kanten op.

Bij een hogere concentratie, zijn er meer deeltjes in het reactiemengsel aanwezig. Dat betekent dat er meer botsingen plaats kunnen vinden. Ook nu neemt het aantal effectieve botsingen toe, waardoor de reactie sneller verloopt.

Om in de praktijk metingen te kunnen verrichten aan de reactiesnelheid wordt er gebruik gemaakt van het begrip orde. Deze orde hangt af van de concentratie en zal hier verder worden uitgelegd.

De reactiesnelheid, aangeduid met v , hangt vaak af van de concentratie van de uitgangsstoffen oftewel de reactanten. Wanneer bijvoorbeeld een reactiesnelheid afhangt van de concentratie van de twee reactanten A en B, krijg je de volgende snelheidswet

$$v = k[A][B] \quad (1)$$

waarbij de coëfficiënt k de reactiesnelheidsconstante is. Deze constante is niet afhankelijk van de concentratie maar van de temperatuur. Een snelheidswet is een vergelijking die de reactiesnelheid (v) als functie van de concentraties van alle componenten stelt. In dit geval is dat dus $[A]$ en $[B]$. Bij veel reacties zie je dat de snelheidswet een vorm aanneemt met exponenten:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (2)$$

De exponent waartoe de concentratie wordt verheven geeft op papier de orde van de reactie aan. Bijvoorbeeld als $a = 2$ en $b = 1/2$, dan is de totale orde van de reactie $2 + 1/2 = 2\frac{1}{2}$. De totale orde van de reactie is dus de orde a + de orde b , dus $2 + 1/2 = 2\frac{1}{2}$. De reactieorde is een experimenteel vastgestelde relatie tussen de reactiesnelheid en de concentraties van de uitgangsstoffen. De meeste reacties hebben een totale orde van 1 of 2. In de praktijk komt het vaak voor dat een reactie uit meerdere stappen bestaat. Het kan dan zo zijn dat de langzaamste stap zo langzaam is dat het niet meer uitmaakt hoe snel de andere stappen zijn. De orde van deze langzaamste stap bepaalt dan de reactieorde. Hiervan kun je gebruik maken. Door zelf een langzame stap in je reactie te creëren kun je net doen alsof je met een eerste orde reactie te maken hebt. Dit wordt dan een pseudo-eerste orde reactie genoemd. Waarom zou je dit willen doen? De reden is dat het rekenen aan eerste orde reacties redelijk eenvoudig is. Berekeningen aan reacties met een hogere orde worden al snel moeilijker! En waarom moeilijker doen, als het makkelijk kan?

Je kunt je misschien voorstellen dat tijdens een reactie stoffen worden gevormd, terwijl de beginstoffen verdwijnen. Laten we eens kijken hoe de concentraties van de stoffen in het reactiemengsel veranderen tijdens de reactie. Neem een reactie van de vorm $A + 2B \rightarrow 3C + D$. De reactiesnelheid waarmee de reactanten (A en B) reageren op een bepaalde tijdstip wordt gegeven door de afgeleide $-d[R]/dt$, waarbij $[R]$ de concentratie reactant is. De snelheid waarmee de producten (C en D) ontstaan wordt gegeven door $d[P]/dt$. Zie dat de verschillende vergelijkingen verschillende tekens hebben. Doordat de producten worden gevormd en de concentratie zal toenemen is het teken positief. Per tijdseenheid (dt) komt er immers telkens een beetje product bij ($d[P]$). Doordat de reactanten worden omgezet in de producten zullen deze echter verdwijnen. Hierdoor krijgt de afgeleide een negatief teken. Door de stoichiometrie (leer van de verhoudingen volgens welke de stoffen op elkaar inwerken) kun je voor de reactie $A + 2B \rightarrow 3C + D$ zeggen dat:

$$d[D]/dt = 1/3 d[C]/dt = -1/2 d[B]/dt = -d[A]/dt \quad (3)$$

Theorieopdracht 1

- a. Een waterstofperoxide-oplossing ontleedt door licht in water en zuurstof. Geef de reactievergelijking (met toestandaanduidingen) van deze reactie.
- b. Deze reactie is een 1^e orde reactie. Welke formule hoort hierbij volgens de snelheidswet?
- c. De snelheidsconstante $k = 0,041 \text{ min}^{-1}$. De beginconcentratie van H_2O_2 is 0,5M. Wat is de eenheid van v ?
- d. Wat zal de concentratie H_2O_2 zijn na 3 minuten?

De tijd waarin de concentratie van de waterstofperoxide-oplossing tot de helft afneemt, noemt men de halfwaardetijd van de reactie.

Exponentieel verval [6]

Het begrip halfwaardetijd is nauw verbonden met eerste-ordeprocessen. In zo'n proces is de afnamesnelheid van een hoeveelheid, dA/dt , op ieder moment evenredig met de hoeveelheid A op dat moment: $d[A]/dt = -k \cdot [A]$. Dit is een differentiaalvergelijking is door integratie op te lossen is:

$$d[A]/[A] = -k \cdot dt$$

Integratie van tijd 0 tot tijd t levert:

$$\ln([A_t]/[A_0]) = -kt$$

ofwel:

$$[A_t] = [A_0] \cdot e^{-kt}$$

Theorieopdracht 2

Ga na hoe je vanuit de snelheidswet tot de formule voor exponentieel verval kunt komen.

Hint: Voor het beantwoorden van deze vraag kun je de uitwerkingen van de antwoorden uit opdracht 1 gebruiken.

Theorieopdracht 3

Bereken de halfwaardetijd voor de ontleding in deze waterstofperoxide-oplossing.

Reactiesnelheidmetingen aan de luminol reactie

Onderzoeksvraag 1: Wat is de invloed van de concentratie H_2O_2 op de intensiteit en duur van het licht?

Opdracht 1

Je gaat verschillende percentages H_2O_2 testen. Bedenk hiervoor een verdunningsreeks waarmee je deze verschillende concentraties H_2O_2 zou willen testen. Deze verdunningsreeks moet wel aan een aantal eisen voldoen:

- Tijdens onderzoek wordt er altijd gebruik gemaakt van een 'nulmeting'. Ook nu zal er in het eerste bekeerglas een H_2O_2 percentage van 0% bevinden. **Bedenk waarom dit belangrijk is.**
- Je houdt dus nog 5 bekeerglazen over. Voor de ondergrens moet het percentage H_2O_2 uit oplossing B 10x verdund worden.
- Voor de bovengrens raden we aan om oplossing B onverdund te gebruiken.

Ga nu voor jezelf na wat een logische verdunningsreeks zal zijn. Maak dan vervolgens een pipetteerschema waarin duidelijk staat hoeveel mL van oplossing B je in elk bekeerglas pipetteert en in hoeveel mL demiwater je dit moet oplossen om een bepaalde concentratie H_2O_2 te verkrijgen. De uiteindelijke H_2O_2 concentratie moet dus ook worden uitgerekend.

Benodigdheden:

- een bak (om de bekeerglazen te kunnen vervoeren)
- 12 bekeerglazen van 20 mL
- 6 bekeerglazen 50 mL
- bekeerglas van 100 mL met demiwater
- finnpipet 1-5 mL
- pipetpunten
- marker
- de standaardoplossingen:
 - Oplossing A (met de koper katalysator volgens het voorschrift)
 - Oplossing B (H_2O_2 -oplossing)
- LabQuest
- donkere kamer of een zelf gemaakte donkere ruimte

Uitvoering:

- Pipetteer in 6 bekeerglazen van 20 mL 10 mL van oplossing A
- Nummer deze bekeerglazen bijvoorbeeld A1 t/m A6, je mag natuurlijk ook zelf een nummering verzinnen.
- Nummer de andere 6 bekeerglazen bijvoorbeeld B1 t/m B6
- Pipetteer op de juiste manier de verdunningsreeks die je hebt berekend door gebruik te maken van oplossing B en demiwater.
- Plaats de bekeerglazen in een bak, ga vervolgens met de bak en de 6 bekeerglazen van 50 mL naar de donkere kamer.
- Voeg in de donkere kamer oplossingen A en B met dezelfde nummer aan elkaar toe (dus bijvoorbeeld A1 en B1) in het bekeerglas en meet de intensiteit met LabQuest

Het is belangrijk dat je de meting start net voordat de stoffen aan elkaar worden toegevoegd en het licht in de donkere kamer uit gaat. Op die manier kun je de juiste intensiteit meten die het licht bij de start van de reactie heeft. Probeer een vaste tijd aan te houden voor de meting van elke reactie die je uitvoert.

Opdracht 2

Beschrijf je waarnemingen; wat zie je?

- a.** Beschrijf welke oplossing het felste licht geeft en welke het minst fel is.
- b.** Wat gebeurt er na een tijdje met de intensiteit van het licht? Beschrijf welke oplossing het snelste uitdooft en welke nog het langste licht blijft geven.

Opdracht 3

Bedenk een conclusie die je op basis van je waarnemingen kunt trekken.

Onderzoeksvraag 2: Wat is de invloed van de temperatuur op de intensiteit en duur van het licht?

Opdracht 1

Om onderzoeksvraag 2 te kunnen beantwoorden gaan we dezelfde meting uitvoeren bij verschillende temperaturen. Bedenk bij welke temperaturen je zou willen meten en verwerk dit in een schema. Om de oplossingen op de juiste temperatuur te brengen heb je tot je beschikking:

- Een ijsbad van 0 °C
- Een waterbad rond de 100 °C

Let op! Het is belangrijk dat de oplossingen de juiste temperatuur hebben. Gebruik daarom een thermometer. Stel dat je de meting wilt uitvoeren bij 70 °C. Je kunt daarvoor de oplossingen in het hete waterbad zetten. Als je gebruik maakt van een thermometer, kun je op die manier bijhouden wanneer de oplossingen 70 °C hebben bereikt. *Je zou de oplossingen ook iets verder kunnen verwarmen tot bijvoorbeeld 75 °C in plaats van 70 °C. Op die manier geef je jezelf de tijd om naar de donkere kamer toe te lopen. Je kunt dan daar wachten totdat de oplossing is afgekoeld naar 70 °C zodat je de meting kunt starten.*

Benodigdheden:

- een bak (om de bekerglazen te kunnen vervoeren)
- 12 bekerglazen van 20 mL
- 6 bekerglazen 50 mL
- finnpipet 1-5 mL
- pipetpunten
- marker
- de standaardoplossingen:
 - Oplossing A (met de koper katalysator volgens het voorschrift)
 - Oplossing B (H₂O₂-oplossing)
- 100 °C waterbad
- 0 °C ijsbad
- thermometer(s)
- LabQuest
- donkere kamer of een zelf gemaakte donkere ruimte

Uitvoering:

- Pipetteer in 6 bekerglazen van 20 mL 10 mL van oplossing A
- Nummer deze bekerglazen bijvoorbeeld A1 t/m A6, je mag natuurlijk ook zelf een nummering verzinnen.
- Nummer de andere 6 bekerglazen bijvoorbeeld B1 t/m B6
- Pipetteer in deze 6 bekerglazen van 20 mL 10 mL van Oplossing B
- Plaats de bekerglazen op de juiste manier (dus volgens het gemaakte schema) in het ijs- of waterbad zodat de oplossingen gekoeld of verwarmd kunnen worden.
- Als de oplossingen de gewenste temperatuur hebben bereikt, haal ze uit het water- of ijsbad, plaats ze in een bak met de bekerglazen van 50 mL en breng ze snel naar de donkere kamer.
Doe dit snel, anders bestaat er de kans dat de oplossingen teveel zijn afgekoeld.
- Noteer voor de meting de exacte temperatuur van de oplossing. **Bedenk voor jezelf waarom dit handig zou kunnen zijn.**

- Voeg in de donkere kamer oplossingen A en B met dezelfde nummer aan elkaar toe (dus bijvoorbeeld A1 en B1) in het bekeerglas en meet de intensiteit met LabQuest.

Het is belangrijk dat je de meting start net voordat de stoffen aan elkaar worden toegevoegd en het licht in de donkere kamer uit gaat. Op die manier kun je de juiste intensiteit meten die het licht bij de start van de reactie heeft. Probeer een vaste tijd aan te houden voor de meting van elke reactie die je uitvoert.

Opdracht 2

Beschrijf je waarnemingen; wat zie je?

- a. Beschrijf welke oplossing het felste licht geeft en welke het minst fel is.
- b. Beschrijf welke oplossing het snelste uitdooft en welke nog het langste licht blijft geven.

Opdracht 3

Bedenk een conclusie die je op basis van je waarnemingen kunt trekken.

Een kwalitatieve vergelijking tussen katalysatoren

Onderzoeksvraag 3: Welke katalysatoren katalyseren de reactie van luminol met H_2O_2 ?

Opdracht 1

Je gaat de invloed van verschillende katalysatoren testen. Tot nu toe heb je de keuze gekregen om de metingen uit te voeren met een kobalt katalysator of/en met een koperkatalysator. **Wat hebben deze twee katalysatoren met elkaar gemeen? Bedenk voor jezelf welke andere katalysatoren er zouden kunnen zijn en welke je zou willen onderzoeken.** Om je op weg te helpen heb je de volgende katalysatoren tot je beschikking:

- Kopersulfaat pentahydraat
- Kobaltnitraat hexahydraat
- Kaliumhexacyanoferraat (wordt ook wel roodbloedloogzout genoemd)
- IJzernitraat nonahydraat

Tip: Het is natuurlijk leuker om zelf een katalysator te vinden/verzinnen die je zou kunnen onderzoeken. Je moet er dan wel rekening mee houden dat je dan zelf moet uitzoeken bij welke concentratie(s) je de metingen wilt uitvoeren. Daarvoor moet je weten hoeveel je van de katalysator moet oplossen om die juiste concentratie(s) te bereiken.

Benodigdheden:

- een bak (om de bekeerglazen te kunnen vervoeren)
- 12 bekeerglazen van 20 mL
- 6 bekeerglazen 50 mL
- finnpipet 1-5 mL
- pipetpunten
- marker
- de standaardoplossingen van de verschillende katalysatoren:
 - Oplossingen A (zie voorschrift)
 - Oplossingen B (zie voorschrift)
- LabQuest
- een donkere kamer of een zelf donker gemaakte ruimte

Uitvoering:

- Pipetteer in een bekeerglas van 20 mL 10 mL van oplossing A van een bepaalde katalysator.
- Nummer dit bekeerglazen bijvoorbeeld A1, je mag natuurlijk ook zelf een nummering verzinnen.
- Nummer het andere bekeerglas bijvoorbeeld B1
- Pipetteer in dit bekeerglas van 20 mL 10 mL van oplossing B.
- Plaats de bekeerglazen in een bak samen met een bekeerglas van 50 mL en ga vervolgens met de bak naar de donkere kamer.
- Voeg in de donkere kamer oplossingen A en B aan elkaar toe in het bekeerglas en kijk wat er gebeurt.
- Herhaal de proef voor de volgende katalysator. Meet eventueel de intensiteit met LabQuest.

Niet alle katalysatoren zorgen voor luminescentie die sterk genoeg is om eraan te kunnen meten. Daarom is het vooral belangrijk om te kijken of je andere verschillen ziet in het luminescentieproces dan de intensiteit en de duur van het licht. Elke katalysator is immers anders en zal dus een ander effect hebben op de luminolreactie. De nadruk ligt hier dus vooral op het kwaliteit (wat je ziet) in plaats kwantiteit (hoe lang je iets ziet)

Opdracht 2

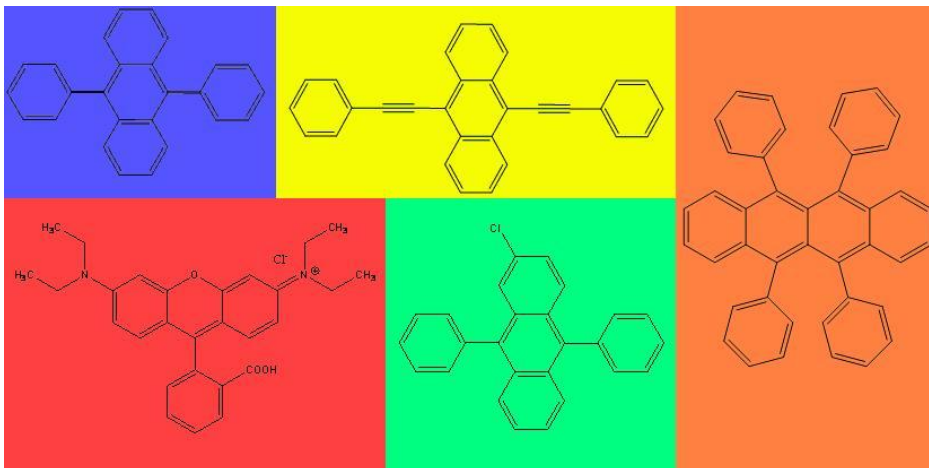
Beschrijf je waarnemingen; wat zie je?

- a. Beschrijf welke oplossing het felste licht geeft en welke het minst fel is.
- b. Beschrijf welke oplossing het snelste uitdooft en welke nog het langste licht blijft geven.
- c. Beschrijf welke eventuele andere verschillen je ziet in het luminescentie proces wanneer je andere katalysatoren gebruikt.

Opdracht 3

Bedenk een conclusie die je op basis van je waarnemingen kunt trekken.

Casus: Kwalitatief meten aan Glowsticks



Figuur 6 : Kleurstoffen die in Glowsticks worden gebruikt

In Figuur 6 zie je een aantal kleurstoffen die in Glowsticks gebruikt worden namelijk 9,10 difenylantraceen (blauw), 2-Chloor-9,10 difenylantraceen (blauwgroen), 9,10-Bis-(Difenylethynyl)antraceen (geelgroen), Rubreen(oranje) en RhodamineB(Rood). De gebruikte kleuren geven aan welke kleur licht de glowsticks uitzenden.

Vraag 1: Wat valt je op als je naar de structuren van deze kleurstoffen kijkt?

(Kijk ook eens naar de structuur van luminol of naar andere organische kleurstoffen)

Vraag 2: Zou je een reden aan kunnen geven waarom bepaalde organische stoffen gekleurd zijn of kunnen luminesceren?

Benodigheden:

- Ijsbad
- Waterbad (Temperatuur van ca. 55°C)
- Glowsticks (liefst allemaal 1 kleur)
- Donkere ruimte

Uitvoering:

Voer dit experiment uit in een verduisterde ruimte. Breng een glowstick in het ijsbad en een in het waterbad en laat ze op temperatuur komen. Laat ook een glowstick op kamertemperatuur. Breek de glowsticks en observeer wat er gebeurt.

Vraag 3: Wat valt je op aan de luminescentie van de verschillende glowsticks.

Vraag 4: Hoe kun je dat verklaren en welke aanname heb je daarbij gedaan?

Tip: Je kunt altijd met meer temperaturen werken, zorg alleen dat de temperatuur van je waterbaden nooit hoger is dan 70°C, omdat anders het plastic gaat smelten. Eventueel kun je ook een paar (gloeiende) glowsticks in de diepvriezer leggen en kijken hoe lang je nog luminescentie kunt zien.

Bronvermelding

Bassam Z. Shakiri, Chemical Demonstrations, A handbook for Teachers of Chemistry, Volume 1, The University of Winconsin Press, ISBN 0-299-08890-1

Casus: Bloed aantonen met Luminol?

Forensisch onderzoek

In televisieseries zoals Crime Scene Investigation (CSI) zie je het tegenwoordig steeds vaker. Er is een moord gepleegd en de technische recherche komt langs om de plaats delict te onderzoeken. Kogels worden gezocht, haren worden verzameld om het DNA van de mogelijke dader te achterhalen. Het lichaam van het slachtoffer wordt meegenomen en onderzocht. De bloed- en andere sporen worden gefotografeerd. Nu zijn de beelden die je in CSI ziet natuurlijk ietwat gedramatiseerd, maar de technieken die je ziet worden wel degelijk ook in het echt gebruikt door bijvoorbeeld de technische recherche of het Nederlands Forensisch Instituut. Een van deze technieken is gebaseerd op de chemieluminescentie van luminol.

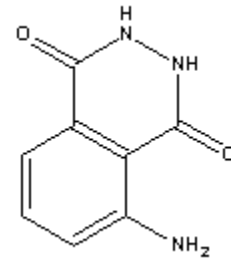


Figuur 1 : Luminescentie op een crimescene

Luminol licht namelijk ook op wanneer het in contact komt met bloed. Dit gebeurt al als er een heel kleine hoeveelheid bloed aanwezig is. Hierdoor kan bloed tevens op oppervlakken, die op het oog schoon lijken te zijn, zichtbaar worden gemaakt. Je kunt je wel voorstellen dat het voor de technische recherche nuttig is om te weten waar er op een 'plaats delict' bloed terecht is gekomen.

Luminolmethode

Door een basische oplossing van luminol samen te voegen met waterstofperoxide, ontstaat er een reactie waarbij licht vrijkomt. Deze reactie is alleen zo langzaam, dat je niet kunt zien dat dit gebeurt. Door een katalysator toe te voegen, wordt deze reactie versneld en wordt het licht zichtbaar. Het ijzerion uit hemoglobine in bloed is zo'n katalysator.



Figuur 2 : Structuur luminol

Betrouwbaarheid

Bij forensisch onderzoek is het belangrijk dat de methode goed werkt en betrouwbaar is. Als het luminol bijvoorbeeld ook op andere stoffen reageert of onder bepaalde omstandigheden helemaal niet reageert terwijl er wel bloed aanwezig is, dan kun je de methode niet goed gebruiken. Je zult er dus rekening mee moeten houden dat je een vals positief of vals negatief resultaat kunt krijgen. In deze lesbrief gaan we kijken naar de betrouwbaarheid van deze luminolmethode.

Laten we even teruggaan naar de beginsituatie. Er is dus een moord gepleegd maar de dader wil natuurlijk niet gepakt worden. Voordat de technische recherche de plaats delict betreden, zal deze dus proberen om zijn sporen te wissen. De bloedvlekken op de crime scene maakt hij schoon met een bleekmiddel in de hoop dat de politie geen bloedvlekken zal vinden. Zal het hem lukken om de moord te verbergen?

Het effect dat bleekmiddel heeft op de luminescentie van luminol gaan we in deze casusstudie onderzoeken.

Opdracht 1

Formuleer een hoofdvraag en bijbehorende deelvragen met een hypothese op basis van deze tekst.

Opdracht 2

Bedenk hoe je een antwoord op deze vragen kunt vinden en stel een werkplan op. Je kunt hiervoor je kennis gebruiken die je hebt opgedaan bij de vorige experimenten.

Nadat het werkplan is goedgekeurd kun je beginnen met de uitvoering van de experimenten.

Vorbereidingen

Hieronder zijn voorschriften te vinden waarmee voor verschillende katalysatoren twee oplossingen gemaakt kunnen worden die, wanneer ze bij elkaar worden gevoegd, voor luminescentie zorgen.

Kopersulfaat pentahydraat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Oplossing A

4 g natriumcarbonaat
oplossen in 500 mL gedestilleerd water

voeg vervolgens de volgende stoffen toe:
0,2 g luminol
24 g natriumwaterstofcarbonaat
0,5 g ammoniumcarbonaat
0,4 g kopersulfaat pentahydraat
en vul aan tot 1 L met gedestilleerd water

Oplossing B

50 mL 3% waterstofperoxide
oplossen in 1 L gedestilleerd water

Kobalt(II)nitraat hexahydraat $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Oplossing A

11 g natriumcarbonaat
8 g natriumwaterstofcarbonaat
oplossen in 1 L gedestilleerd water

Voeg vervolgens de volgende stoffen toe:
0.2 g luminol
0.16 g cobaltnitraat hexahydraat

Oplossing B

25 mL 3% waterstofperoxide
oplossen in 1 L gedestilleerd water

Kaliumcyanoferraat $K_3Fe(CN)_6$

Oplossing A

0,2 g luminol
4 g natriumhydroxide (100 mL 1 M natronloog)
oplossen in 1 L gedestilleerd water

Oplossing B

0,5 g roodbloedloogzout ($K_3Fe(III)(CN)_6$)
50 mL 3% waterstofperoxide
oplossen in 1 L gedestilleerd water

IJzernittraat nonahydraat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Oplossing A

11 g natriumcarbonaat
8 g natriumwaterstofcarbonaat
oplossen in 1 L 3% waterstofperoxide oplossing

Voeg vervolgens de volgende stof toe:
0,2 g luminol

Oplossing B

0.5 g ijzernittraat nonahydraat
25 mL 3% waterstofperoxide

Bleek(Hypochloriet oplossing), ClO^- in water

Oplossing A

0,46 g luminol
4 g natriumhydroxide (100 mL 1 M natronloog)
oplossen in 1 L gedestilleerd water

Oplossing B

5% bleekoplossing, dat is 5 g natriumhypochloriet ($NaClO$) opgelost in 100 mL (demi)water.

Materiaal:

Welk glaswerk en welke chemicaliën je nodig hebt is afhankelijk van welke hier beschreven experimenten je precies wilt gaan uitvoeren. Je kunt in ieder geval denken aan reageerbuizen, bekersglazen, erlenmeyers en de chemicaliën die nodig zijn voor het maken van de oplossingen.

Om kwantitatief de intensiteit van de luminescentie te bepalen heb je een lichtmeter nodig. De experimenten zijn getest met een Labquest meter met lichtsensor (meetgebied 0-600 Lux). Daarnaast zou meten met IPcoach en een lichtsensor met meetgebied 0-200 Lux ook mogelijk moeten zijn.

Om de luminescentie goed te kunnen zien en om betrouwbare metingen te kunnen doen is een donkere ruimte vereist, als er geen donkere ruimte voorhanden is kun je altijd zelf een opstelling in elkaar knutselen.

Veiligheid

Let op! Omdat er met zware metalen gewerkt wordt, is het niet toegestaan om de oplossingen door de gootsteen te spoelen. Chemicaliën moeten in een basisch anorganisch afvalvat gedeponeerd worden!

Chemicaliën kunnen gevaarlijk zijn en mogen niet altijd zomaar door de gootsteen, zorg dat je bekend bent met de gevaren die de chemicaliën met zich mee kunnen brengen voor je er mee gaat werken. Bedenk vooraf ook hoe de chemicaliën opgeruimd moeten worden na afloop van je experiment.

Het roodbloedloogzout vormt in combinatie met zuren het giftige blauwzuurgas! Let dus goed op als je hiermee wilt gaan werken en zeker ook bij het verwerken van het afval (niet door de gootsteen dus!)



Naam stof	Molecuulformule	Molgewicht (g)	R-/S-zinnen	Gevaren symbolen
Luminol	$C_8H_7N_3O_2$	177,16	R: 36/37/38 S: 26, 36/37	Irriterend
Waterstofperoxide	H_2O_2	34,01	R: 22, 41 S: 26, 39	Schadelijk
Bleek (natriumhypochloriet)	$NaClO$	74,44	R: 31, 34, 50 S: 28, 45, 50, 61	Corrosief Gevaar voor het milieu
Kopersulfaat pentahydraat	$Cu(II)SO_4 \cdot 5H_2O$	249,69	R: 22, 36/38, 50/53 S: 22, 60, 61	Schadelijk, Gevaar voor het milieu
Cobaltnitraat hexahydraat	$Co(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03	R: 8, 22, 40, 43, 50/53 S: 17, 36/37, 60, 61	Oxiderend Schadelijk Gevaar voor het milieu
IJzernitraat nonahydraat	$Fe(III)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	R: 8, 36/37/38 S: 17, 26, 36	Oxiderend Irriterend
Roodbloedloogzout (kaliumhexacyanoferraat)	$K_3Fe(III)(CN)_6$	329,24	R: 32 S: 50A	-
Natriumhydroxide	$NaOH$	40,00	R: 34 S: 26, 37/39, 45	Corrosief
Natriumcarbonaat	Na_2CO_3	105,99	R: 36 S: 22, 26	Irritant
Natriumwaterstofcarbonaat	$NaHCO_3$	81,04	R: - S: 24/25	-
Ammoniumcarbonaat	$(NH_4)_2CO_3$	96,09	R: 22 S: 24/25	Schadelijk

Relevante R zinnen:

- R 8: Bevordert de verbranding van brandbare stoffen.
- R 22: Schadelijk bij opname door de mond.
- R 31: Vormt giftige gassen in contact met zuren.
- R 32: Vormt zeer giftige gassen in contact met zuren.
- R 34: Veroorzaakt brandwonden.
- R 36: Irriterend voor de ogen.
- R 37: Irriterend voor de luchtwegen.
- R 38: Irriterend voor de huid.
- R 40: Carcinogene effecten zijn niet uitgesloten. (vervangen door R-zin 68)
- R 41: Gevaar voor ernstig oogletsel.
- R 43: Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid.
- R 50: Zeer giftig voor in het water levende organismen.
- R 53: Kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.
- R 68: Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten.

Relevante S zinnen:

- S 17: Verwijderd houden van brandbare stoffen.
- S 22: Stof niet inademen.
- S 24: Aanraking met de huid vermijden.
- S 25: Aanraking met de ogen vermijden.
- S 26: Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen.
- S 28: Na aanraking met de huid onmiddellijk wassen met veel... (aan te geven door fabrikant).
- S 36: Draag geschikte beschermende kleding.
- S 37: Draag geschikte handschoenen.
- S 39: Een bescherming voor de ogen/ voor het gezicht dragen.
- S 45: In geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen en het etiket tonen.
- S 50: Niet vermengen met ... (Aan te geven door de fabrikant).
- S 60: Dit materiaal en zijn verpakking moeten als gevaarlijke afval ontgaan worden.
- S 61: Voorkom lozing in het milieu. Vraag om speciale instructies/veiligheidskaart.

Bronvermelding

- [1] Scheikunde voor Dummies, J.T. Moore, Wiley Science
- [2] Algemene Chemie, Lucien Viaene, Lannoo Campus
- [3] Fundamentele Begrippen van Algemene Chemie, Karel Bruggemans; Yvette Herzog, Uitgeverij De Boeck
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Glowstick.svg>
- [5] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/fleming/mechanism.htm>
- [6] <http://nl.wikipedia.org/wiki/Halfwaardetijd>
- [7] Chemiekaarten