

Chemoluminescentie

*Een eerste onderzoek naar
de maakbaarheid van meerkleurige lightsticks*

Pelle Koster & Bram van Slooten



*Profielwerkstuk scheikunde
6 VWO Natuur & Techniek
Montessori Lyceum Herman Jordan*

Dit werkstuk had niet gemaakt kunnen worden
zonder de belangeloze en intensieve medewerking
van de

UvA  UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM

Montessori Lyceum
Herman Jordan

Jordanlaan 3
3706 TE Zeist

telefoon: 030 695 47 08
fax: 030 695 50 46
e-mail: info@hermanjordan.nl

Inhoud

Samenvatting • 1

Inleiding • 3

Uitvoering en resultaten • 6

Discussie • 11

Samenvatting

De lightstick is ontwikkeld in het Amerikaanse leger om special forces in de gelegenheid te stellen licht te maken in het donker zonder dat ze daarmee de aandacht van terroristen op zich vestigen. In de burgermaatschappij worden lightsticks gebruikt door duikers. Als gadget spelen ze een bescheiden rol in de jeugdcultuur.

Onze interesse voor het onderwerp werd gewekt door een bezoek aan de website van een Nederlandse universiteit. Maar onderzoek naar lightsticks is te gecompliceerd –en vooral ook te duur– voor een middelbare school. Het verschijnsel berust op chemoluminescentie. Daarmee wordt bedoeld dat bepaalde verbindingen in een aangeslagen toestand kunnen komen en bij terugval naar de grondtoestand licht uitzenden. Zulke stoffen zijn duur.

Mensen van de subfaculteit scheikunde van de Universiteit van Amsterdam bleken al in het schooljaar 2003-2004 leerlingen van een middelbare school te hebben geholpen bij het werk aan een profielwerkstuk over lightsticks. Daarom hebben wij contact gezocht met de universiteit en als begeleider Dhiredj Jagesar toegewezen gekregen. We besloten in overleg met hem iets te gaan doen aan meerkleurige lightsticks.

Op de universiteit had een aantal studenten al eens vluchtig onderzocht hoe je het beste een meerkleurige lightstick kon maken maar dat had niet meer opgeleverd dan wat aanzetten tot nader onderzoek. Wij besloten dit werk voort te zetten en te proberen een meerkleurige lightstick te produceren.

Vooraf aan de bouw hebben we vijf stoffen getest op hun geschiktheid voor toepassing in een meerkleurige lightstick. Twee van de vijf vertoonden sterke en langdurige chemoluminescentie. Bij de andere drie werd aan één van deze twee voorwaarden niet voldaan.

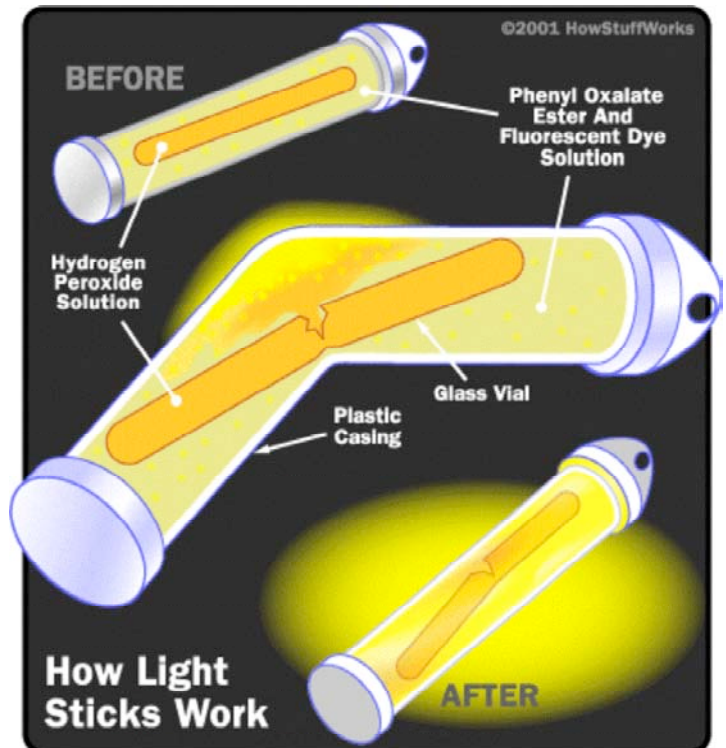
Het grote probleem bij de bouw van zo'n lightstick is de ma-

nier waarop de twee stoffen die voor de twee kleuren van het licht verantwoordelijk zijn, gescheiden moeten worden gehouden. We hebben daarvoor een hand vol methodes bedacht en uiteindelijk twee daarvan uitgevoerd. In de ene hield een apolaire vloeistof de polaire vloeistoffen met de kleurstoffen gescheiden, in de andere werden de kleurstoffen gescheiden gehouden door glas. De tweede methode heeft het grote voordeel dat de stick vervoerd kan worden en verdient dus de voorkeur.

Het resultaat van ons werk was een prototype dat aan de verwachtingen voldeed maar nog een lange weg heeft te gaan voordat het in massaproductie kan worden genomen en we binnen lopen.

bouw lightstick

bron: internet



Inleiding

De werking van een lichtstick berust op chemoluminescentie. Een scheikundige reactie levert de energie om een daarvoor geschikt molecuul in aangeslagen toestand te brengen waarna het molecuul terugkeert naar de grondtoestand onder uitzending van een lichtdeeltje. In de aangeslagen toestand is een elektron in de verbinding naar een hoger energieniveau gegaan. Bij terugval van dat elektron neemt de betrokken energie de vorm van een foton aan met een zeer bepaalde golflengte.

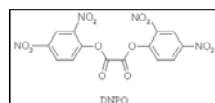
In het geval van de lichtstick kan de reactie van een stof als bis(2,4-dinitrophenyl)oxalaat, DNPO, met H_2O_2 de energie leveren om een derde, fluorescerende, stof in aangeslagen toestand te brengen. Die derde stof wordt de kleurstof genoemd.

Het peroxide zet het DNPO om in twee moleculen 2,4-dinitrofenol en twee moleculen CO_2 . Tijdens die reactie ontstaan tijdelijk tussenproducten die de kleurstof in een aangeslagen toestand kunnen brengen.¹ Die tussenproducten worden cyclische peroxy-verbindingen genoemd.²

Een lichtstick is een plastic buisje waarin het DNPO en de fluorescerende kleurstof zitten opgelost in een mengsel van acetonitril en ethylacetaat. Daarin zit een kleiner glazen buisje met verdund H_2O_2 . Om de lichtstick 'af te laten gaan' buig je het plastic buisje zover dat het glazen buisje breekt en de H_2O_2 bij het DNPO en de kleurstof komt waarna de stoffen gaan reageren.²

We vroegen ons af of je ook een meerkleurige lichtstick zou kunnen maken, om te beginnen een tweekleurige. De twee kleurstoffen moeten dan ieder een eigen plek hebben in de lichtstick. Het grote probleem is in dat geval hoe je ze van elkaar gescheiden kunt houden. Je kunt natuurlijk gewoon twee lichtsticks aan elkaar plakken maar dan heb je niet echt één lichtstick. Dus hebben we drie manieren bedacht om er

dpno



1 www.chem.leeds.ac.uk/de-lights/texts/expt_26.html
2 science.howstuffworks.com/light-stick2.htm

‘chemisch’ voor te zorgen dat de kleurstoffen niet mengen:

- 1 Twee verschillende oplosmiddelen voor de kleurstoffen gebruiken die niet mengen
- 2 Een stof tussen de twee oplossingen aanbrengen die de twee oplossingen gescheiden houdt.
- 3 Zorgen dat de diffusie van de stoffen klein blijft.

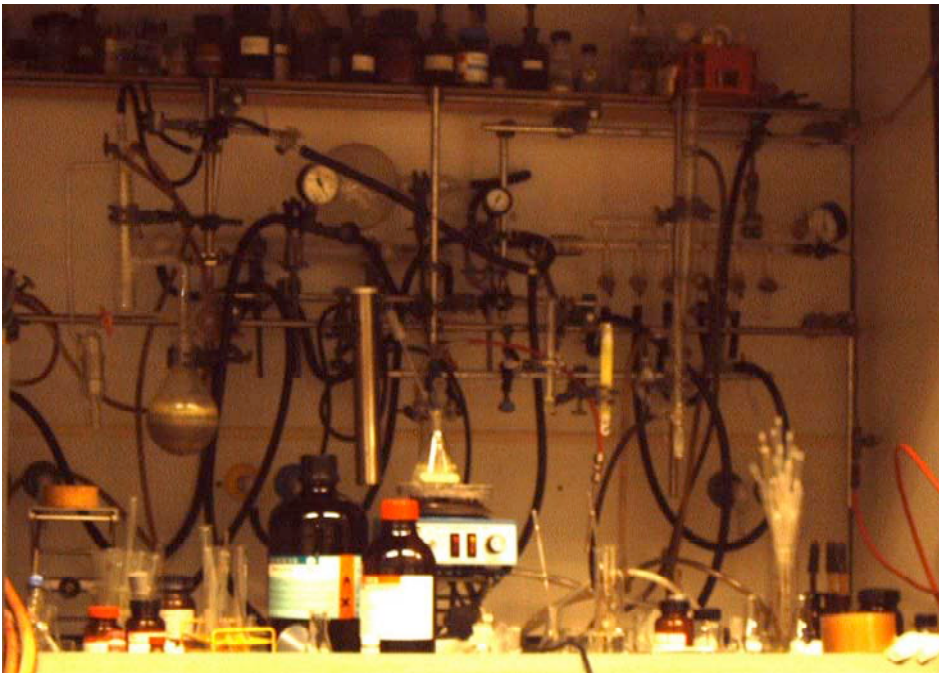
Maar aan alle drie de oplossingen kleven bezwaren:

- 1 Het is lastig, zo niet onmogelijk, twee oplosmiddelen te vinden waarin DNPO, H_2O_2 en de kleurstoffen kunnen oplossen die onderling niet mengen. En al zouden die zijn te vinden, dan zullen ze na verloop van tijd toch door elkaar gaan lopen of misschien een emulsie vormen.
- 2 Als zo'n stof al te vinden is, is de vraag waar je het buisje met de H_2O_2 -oplossing moet plaatsen. Er dwars doorheen? Dan heb je hetzelfde probleem als bij de vorige oplossing. Twee buisjes? Dat is onhandig. Deze mogelijkheid viel ook af.
- 3 Als je de diffusie zo laag houdt dat de stoffen niet gaan mengen, is het gevolg ook dat de H_2O_2 niet goed meer bij de DNPO kan om te gaan reageren. Als je de diffusie hoger maakt, gaan de oplossingen met de twee kleurstoffen ook weer mengen. Dit werkt dus ook niet.

Uiteindelijk bedachten we twee nieuwe mogelijkheden.¹ De eerste was gebaseerd op de tweede en derde ‘oude’ mogelijkheden. De oplossingen met de twee verschillende kleurstoffen en DNPO zouden we proberen te verdikken met een polair polymeer, namelijk polymethacrylonitril, maar niet zo dik dat de reactie niet meer kon plaatsvinden. Om deze twee oplossingen van elkaar te scheiden zouden we een derde oplossing als tussenstof maken, een apolaire oplossing van polystyreen in toluen. Deze oplossing mengt niet met de polaire oplossingen waar de kleurstoffen zich in bevinden. Om ervoor te zorgen dat de apolaire tussenoplossing tussen de twee oplossingen met de kleurstoffen blijft zitten zouden we de dichtheid ervan kleiner maken dan de oplossing van de ene kleurstof en groter dan die van de andere, zodat zij tussen de twee zou blijven ‘hangen’. Het grote nadeel van deze mogelijkheid is dat je de lightstick niet ondersteboven kunt hou-

¹ met dank aan Dhiredj Jagesar

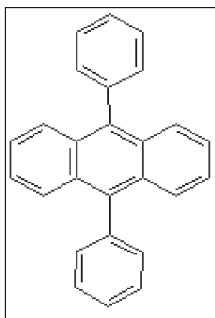
den. Daarom verzonnen we nog een tweede mogelijkheid. Het buisje met de H_2O_2 -oplossing zouden we in twee segmenten scheiden, elk met een andere kleurstof erin opgelost. In de grote buis zou alleen een DNPO oplossing zitten, verdikt met hetzelfde polaire polymeer om de reactie te vertragen en tijdens de reactie de kleurstoffen nog steeds van elkaar gescheiden te houden.



Uitvoering en resultaten

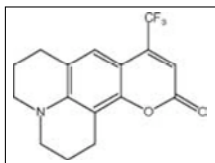
De kleurstoffen

Eerst hebben we gekeken welke kleurstoffen het meeste en het langste licht gaven. De energie die de reactie van DNPO met H_2O_2 levert is in alle gevallen gelijk. Maar de energie van de fotonen die de verschillende kleurstoffen uitzenden is niet gelijk. De energie van een foton is te berekenen met de formule $E_f = h \cdot f = h \cdot c / \lambda$ waarin E_f de energie van het foton is, h de constante van Planck ($= 6,6 \cdot 10^{-34}$ Js), f de frequentie van het foton, c de lichtsnelheid ($= 3,0 \cdot 10^8$ ms⁻¹) en λ de golflengte van het licht. Zo is dus bijvoorbeeld de energie van een foton dat uitgezonden wordt door Coumarine 540 A: $6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8 / (540 \cdot 10^{-9}) = 3,7 \cdot 10^{-19}$ Joule. Bij lagere frequenties heeft een foton minder energie en kunnen met de energie van de energieleverende reactie in principe meer fotonen worden geproduceerd. We zouden dus bij kleurstoffen die licht uitzenden met een lagere frequentie, rhodamine bijvoorbeeld, feller licht kunnen waarnemen en omgekeerd. Uit onze resultaten blijkt dit verband echter niet zo eenvoudig te liggen.



9,10-difenylnatraceen

coumarine 540 A



Stof	Kleur	Sterkte
9,10-difenylnatraceen	blauw	fel
rhodamine B	rood	fel, maar heel kort
coumarine 540 A	groen	fel
fluoresceen 548	groen	zwak
2,5-difenyloxazol	paars	zwak

Aangezien we maar twee kleurstoffen nodig hadden, kozen we de twee beste uit, difenylnatraceen en coumarine 540 A. Hierbij hebben we niet gelet op de esthetiek, het samengaan van de kleuren.

De polymeeroplossing

Hierna hebben we gekeken of een polymeeroplossing invloed

had op de reactie. Zoals te verwachten verliep de reactie trager en minder fel, maar snel en fel genoeg om op de ingeslagen weg voort te gaan. Verder hebben we bepaald hoeveel polymeer we in de oplossing konden brengen. We hoopten op basis van eerdere ervaringen op de UvA te kunnen werken met:

34,6 g	<i>Ethylacetaat</i>	80 %
8,7 g	<i>Acetonitril</i>	20 %
<hr/>		
43,3 g	<i>Oplosmiddel</i>	
5,0 g	<i>Polymeer (polair)</i>	
48,3 g	Totaal	
<hr/>		
10,4 %	Massapercentage polymeer	

Het polymeer loste niet volledig op. We hebben meer acetonitril toegevoegd omdat het daar beter in oploste dan in ethylacetaat. Uiteindelijk kwamen we op een oplossing van:

34,6 g	<i>Ethylacetaat</i>	58,2 %
25,3 g	<i>Acetonitril</i>	41,8 %
<hr/>		
59,9 g	<i>Oplosmiddel</i>	
6,0 g	<i>Polymeer (polair)</i>	
65,9 g	Totaal	
<hr/>		
9,1 %	Massapercentage polymeer	

Met deze concentratie polymeer was de oplossing zo goed als verzadigd. We hebben hier 100 mg DNPO aan toegevoegd, een massapercentage van 0,15 %. Ook hebben we een apolair tussenoplossing gemaakt van polystyreen opgelost in toluen. We moesten er rekening mee houden dat de dichtheid van die oplossing lager moest zijn dan die van de onderste kleurstofoplossing. Dit was niet moeilijk omdat de oplosmiddelen praktisch dezelfde dichtheid hadden en we alleen rekening hoefden te houden met het massapercentage polymeer:

22,4 g	<i>Tolueen</i>	80 %
2,0 g	<i>Polymeer (apolair)</i>	20 %
<hr/>		
24,4 g	Totaal	
<hr/>		
8,2 %	Massapercentage polymeer	

Hierna was het een kwestie van verdunnen van de eerste oplossing met 58,2 % / 41,8 % ethylacetaat/acetonitril mengsel

om de laatste oplossing te maken waar de tweede kleurstof in zou worden opgelost:

46,2 g	<i>Ethylacetaat</i>	80 %
33,7 g	<i>Acetonitryl</i>	20 %
<hr/>		
79,9 g	<i>Oplosmiddel</i>	
6,0 g	<i>Polymeër (polair)</i>	
<hr/>		
85,9 g	Totaal	

7,0 % **Massapercentage polymeër**

Deze oplossing zou dus op de apolaire tussenlaag blijven drijven. Dit bleek te kloppen.

Nu hadden we twee oplossingen waar we vervolgens twee verschillende kleurstoffen aan toevoegden. We konden de eerste lichtstick gaan bouwen.

Lightstick #1

Als plastic buisje namen we een lichtstick uit de winkel die we uit elkaar gehaald hadden. Een pasteur pipet smolten we om tot een glazen buisje waarin we de H_2O_2 -oplossing stopten. Met een glassnijder kerfden we het glazen buisje zodat het zou breken op de juiste twee punten en niet midden in het glazen buisje. Dan zou de H_2O_2 namelijk in de tussenlaag terecht komen en dus relatief ver van de kleurstoffen.

Hierna hebben we het plastic buisje gevuld met eerst de zwaarste kleurstofoplossing, daarna een centimeter tussenoplossing en daarna de lichtste kleurstofoplossing. Even de bovenkant dichtmaken en uittesten maar.

De lichtstick deed het. Helaas maar voor ongeveer een halve minuut maar je zag wel goed dat de twee kleurstoffen niet gingen mengen. Een succes.

Verbeteringen

Vervolgens hebben wij een aantal experimenten gedaan om te kijken wat van invloed was op de lengte van de fluorescerentie. We hebben de concentratie H_2O_2 gevarieerd, daarna de concentratie DNPO en ook nog de viscositeit gevarieerd door het massapercentage polymeër te variëren.

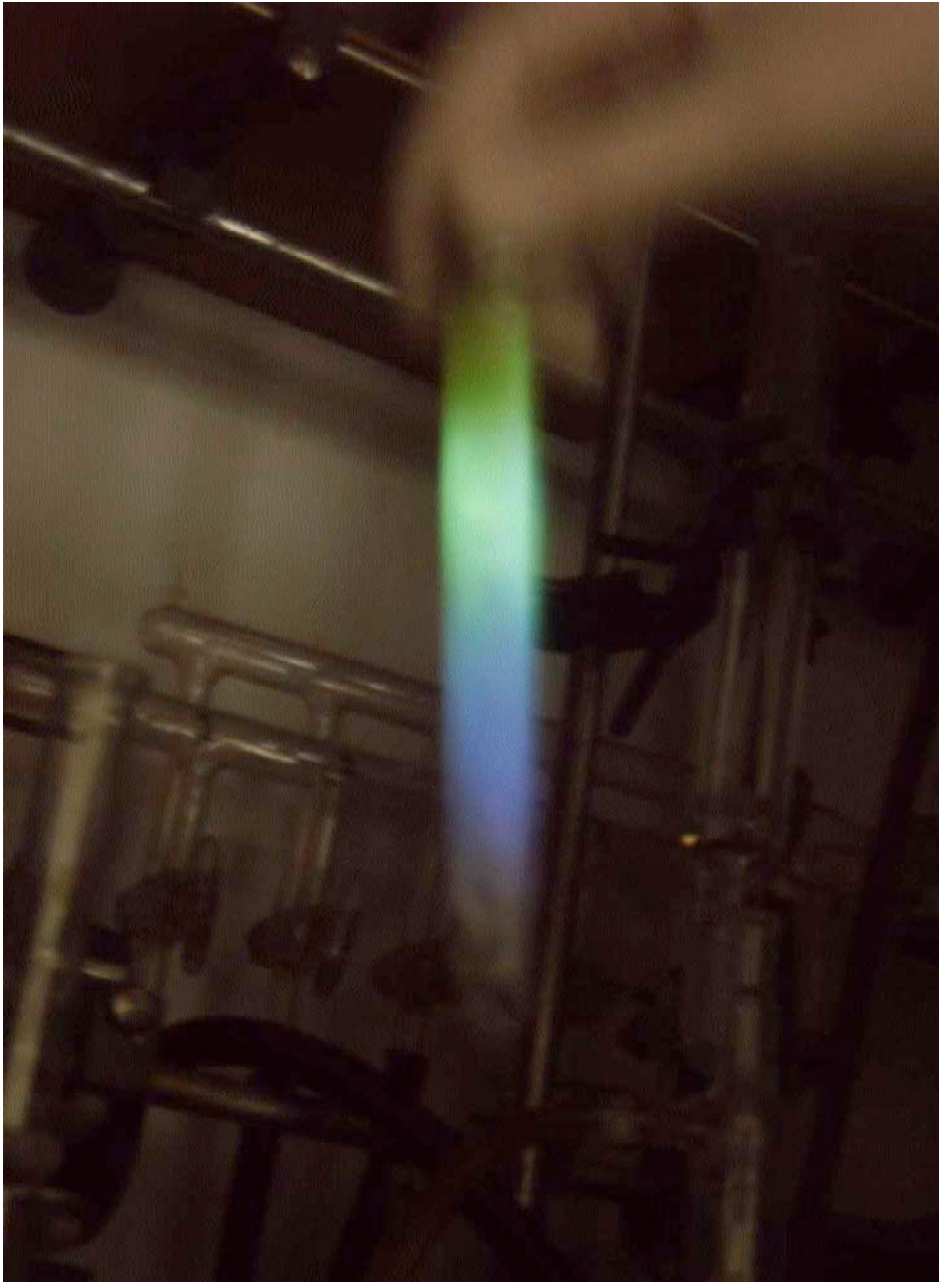
We boekten de volgende resultaten:

massapercentage H₂O₂	tijdsduur van de reactie
0,33 %	39 sec
0,50 %	38 sec
1,00 %	38 sec
concentratie DNPO	tijdsduur van de reactie
1/3 van de gebruikte oplossing	flits
1/2 van de gebruikte oplossing	7 sec
oorspronkelijke concentratie	33 sec
mengsamenstelling	tijdsduur van de reactie
2,0 ml polymeeroplossing	14 sec
1,5 ml polymeeroplossing + 0,5 ml oplosmiddel	16 sec
1,0 ml polymeeroplossing + 1,0 ml oplosmiddel	11 sec

Uit onze experimenten bleek dat een hogere concentratie DNPO van belang was voor een langere duur van het effect. Een hoge viscositeit zou ook een rol kunnen spelen, maar we hielden de viscositeit sowieso zo hoog mogelijk maken om de kleurstoffen gescheiden te houden. Nu waren we klaar om een tweede lightstick te maken.

Lightstick #2

Bij deze lightstick hebben we van twee pasteur pipetten twee kleine glazen buisjes gemaakt die we aan elkaar bevestigden met een stukje slang. Deze vulden we met een H₂O₂-oplossing en we deden in elk buisje een beetje van een andere kleurstof. Dit deden we weer in het plastic buisje dat we ook hadden gebruikt voor de eerste lightstick en zorgvuldig schoon hadden gemaakt. Deze vulden we met de polymeer-DNPO-oplossingen, die dit keer iets geconcentreerder waren dan bij de vorige lightstick, namelijk 150 mg, goed voor een massapercentage van ongeveer 0,2%. Nu was het weer een kwestie van de bovenkant van het plastic buisje dichtmaken en de glazen compartimenten breken. Zie de foto voor het resultaat.



Discussie

De tweede lightstick was het beste. Niet alleen kon je die gewoon vervoeren zonder dat de kleuren gingen mengen, ook was de DNPO concentratie in de lightstick optimaal. Helaas kon geen van beide lightsticks na het in gang zetten van de reactie ondersteboven gehouden worden of te wild worden geschud.

Er moet er nog veel vervolgonderzoek plaatsvinden, wil deze lightstick in de praktijk bruikbaar worden. De nadelen van deze lightstick zijn nog groot. Hij is niet goed te vervoeren en niet handig in gebruik. Bovendien duurt de reactie niet echt lang. Ook zijn de kosten hoog. Dhiredj vertelde ons dat 1 gram DNPO € 150 kostte, vooral omdat het heel zuivere DNPO was. In de industrie wordt DNPO gesynthetiseerd aan polymeren, het meeste geld gaat zitten in het losmaken van deze DNPO en het zuiveren. Voor de lightstick is het losmaken niet nodig, dit drukt de productiekosten. Voor het maken van lightsticks is dit ook nog eens gunstig aangezien het DNPO dan niet meer beweegt in de oplossing en de reactie dus langer duurt omdat het H_2O_2 nu naar het DNPO toe moet. Wij zijn er echter pas later achtergekomen dat we het DNPO het beste aan het polymeer gekoppeld konden laten en toen had de UvA de zuivere DNPO al besteld.

Wij zijn zeker tevreden met hetgeen we bereikt hebben, en zijn een aardig eind opgeschoten met de lightstick al moet er nog wel het een en ander gebeuren voor we er rijk van worden.

Met dank aan

drs. Dhiredj Jagesar, assistent in opleiding aan de faculteit scheikunde van de Universiteit van Amsterdam

drs. Fred Dijs, docent scheikunde aan het Montessori Lyceum Herman Jordan te Zeist

