

Emissionsmessungen von Knicklicht in Partyarmbändern

Marion Egelkraut-Holtus

Shimadzu Europa GmbH

Sie dürfen nicht bei Großveranstaltungen fehlen, wie Konzerten, Karnevalssitzungen oder Silvesterpartys – und selbst nicht bei Geburtstagsfeiern. Höherwertig verarbeitet, werden sie in professionellen Tauchprozessen zur Ausleuchtung eingesetzt oder generell als Lichtquelle, wenn keine andere zur Verfügung steht. Sie machen buntes Licht und gute Laune, sie leuchten kontinuierlich oder flackern, ihre Leuchtkraft hält mal kürzer, mal länger: Leuchtstäbe.



Abb. 1: Leuchtstäbe als Basis von Leuchtarmbändern (Foto: Lucky Lynda/ flickr.com/photos/olsenart/)

All diesen Leuchtstäben ist gemein, dass sie dank der Kraft einer Chemilumineszenz leuchten und keine externe Energie (Steckdose) benötigen.

Von Chemi- oder Chemolumineszenz wird geredet, wenn durch das Zusammenbringen von Chemikalien eine Lichtreaktion (Lumineszenz) ausgeht. Üblicherweise bestehen einfache Leuchtstäbe (Knacklichter) aus einem Polymerschlauch, der mit Farbe und Lösemittel gefüllt ist. In dieser Füllung befindet sich der Glaskörper mit weiteren Chemikalien, die als Auslöser für die chemische Reaktion benötigt werden.

Welche Substanzen und Chemikalien befinden sich in den Leuchtstäben; welche Eigenschaften haben sie; könnten sie gefährlich sein, wenn sie in Kinderhände geraten?

Reaktionsflüssigkeiten mit Spektroskopie identifiziert

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnte mit wenig Aufwand das Polymer als Polyethylen-Hülle identifiziert werden. Dazu wurde die abreagierte Flüssigkeit eines Leuchtstabs auf das ATR-Messzubehör gebracht. Die gelbliche, ölige Flüssigkeit wurde mit einer Einfach-Reflexionseinheit gemessen. Die Suche in Infrarotspektren-Bibliotheken identifizierte als besten Treffer für dieses Öl ein Dimethylphthalat für das rechte und, der Vollständigkeit halber, den Polymerschlauch als Polyethylen im linken Spektrum, wie es in der Abbildung 2 zu sehen ist.

Als Lösungsmittel für die Ester, wie Butylbenzoat (Benzoessäurebutylester), werden Phthalsäureester verwendet (zum Beispiel Dimethylphthalat). Dies stimmt mit der Identifikation der öligen Flüssigkeit überein, wie mit FTIR gefunden. Die untersuchten Leuchtstäbe sollen nach Packungsangabe den Stoff Butylbenzoat enthalten. Diese Substanz ist ein Ester der Butylbenzoessäure und damit eine der Chemikalien für den hier diskutierten chemischen Prozess. Für die Lumineszenz wird nur eine geringe Menge dieses Ausgangsstoffs benötigt. Lumineszenzen sind sehr intensiv.

Was passiert in den Leuchtstäben?

Nach Anweisung knickt man den Polymerstab. Das dabei entstehende Knack-Geräusch verursacht der Glaskörper im Inneren. Danach leuchtet der Polymerstab intensiv.

Je nach eingesetzten fluoreszierenden Chemikalien können unterschiedliche Farben erhalten werden. Es läuft eine chemikalische Umsetzung ab; diese Reaktion wird als „Peroxyoxalat-Chemilumineszenz“ bezeichnet. In Abbildung 3 wird diese Reaktion an dem Beispiel von Diphenyloxalat gezeigt.

Der Ester setzt sich mit Wasserstoffperoxid zu Phenol und einem kurzlebigen und energiereichem 1,2-Dioxetanendion um, das angesichts der fluoreszierenden Farbe zu CO₂ reagiert. Ein Elektron bewegt sich dabei in das nächste unbesetzte Molekülorbital der fluoreszierenden Chemikalie. Dieser Vorgang wird möglich, da das Elektron auf die π -Elektronenwolke der Farbe trifft.

Die Farbe reagiert, indem in der Elektronenwolke ein Elektron auf ein energetisch höheres unbesetztes Orbitalniveau gehoben wird

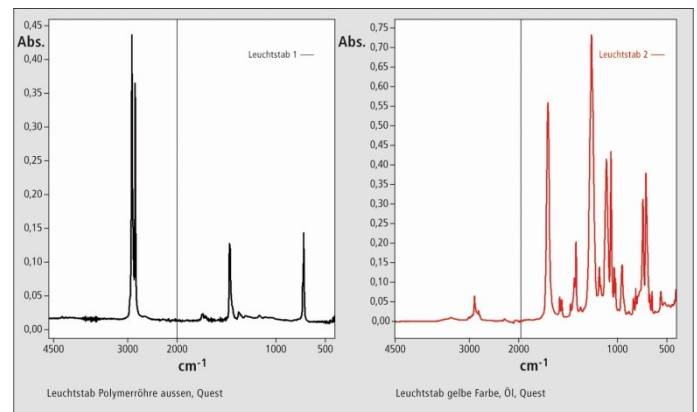


Abb. 2: Infrarotspektren der Polymerröhre und der abreagierten öligen Flüssigkeit

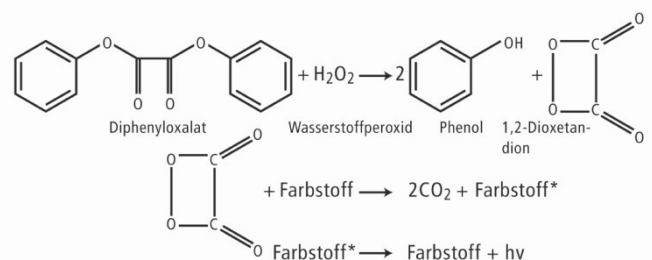
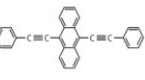
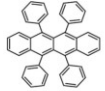
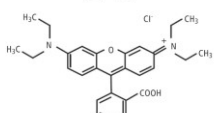


Abb. 3: Chemische Reaktion der Substanzen in einem Leuchtstab

(angeregter Singulett-Zustand). Von dieser energetischen Ebene fällt es in den Grundzustand unter Aussendung von Photonen ($h \times \nu$) zurück [1]. Dieser Lumineszenzeffekt kann mit Hilfe der Emissionsmessung im sichtbaren spektralen Bereich analysiert werden. In Tabelle 1 sind einige der Farbstoffe für diese Anwendung aufgelistet.

Stoff	Struktur	Farbe
9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen		Grün
Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalen)		Gelb
Rhodamin B		Rot

Tab: 1: Fluoreszierende Farbstoffe
Beispiele für rot, grün und gelb, die Ringsysteme und die Mehrfachbindungen, sind Quellen für energie-reiche π -Elektronenwolken

Wie kann man die Chemilumineszenz erfassen?

Mit dem Fluoreszenz-Spektralphotometer RF-6000 lassen sich diese Emissionen aus chemischen Reaktionen messen. Es können die Lumineszenzen qualifiziert sowie zeitabhängig beobachtet werden.

Zu diesem Zweck wird der Lichtquellenbereich auf der Anregungsseite der Optik des RF-6000 ausgeblendet. Die zweite Optik zur Emissionsmessung kann nun eingesetzt werden, um die Lichtemission des Leuchtstabes zu messen. Da die Leuchtstäbe sehr intensiv sind, wird die Emissionsoptik mit optischen Filtern (Mesh-Filter) abgeschwächt,

um den Detektor mit der Lichtintensität nicht zu stark zu belasten. Weil die in dieser Applikation verwendeten Knicklichter höher sind als der Probenraum, wurde in diesem ein kleiner Deckel oberhalb der Probenposition entfernt. Um Fremdlichteinfall während der Messung zu vermeiden, wurde die Öffnung mit einem schwarzen Tuch abgedeckt.

Es sind nacheinander alle in einem Paket vorhandenen Armbänder (hier fünf) gemessen worden, in den Farben blau, gelb grün, rot, und pink-lila. Die Zuordnung der Farben ist subjektiv; daher ist es ratsam, die erhaltenen Spektren aus dem sichtbaren Spektralbereich mit einer Farbbestimmungssoftware zu verarbeiten. Danach sieht man die Farbe pink-lila eindeutiger, beurteilt nach normgerechten Farbskalen.

Die Emissionsspektren der fünf Leuchtstäbe sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Farben der Spektren wurden gemäß dem Erscheinungsbild der Lumineszenz gewählt.

Lumineszenzabklingkurve eines Leuchtstabs

Beworben mit einer Leuchtdauer von ca. acht Stunden, wurde eine entsprechende kinetische Untersuchung gestartet. Hierzu wurde ein Knicklicht direkt nach der Aktivierung der Lumineszenz bei bekannter Lumineszenzwellenlänge (629 nm für Rot) zur Messung in den Probenraum gegeben. Es zeigte sich, dass innerhalb der ersten Sekunden und Minuten die höchste Leuchtkraft erreicht wird. Die Emission nimmt zunächst sehr stark ab und geht in ein schwaches Leuchten über, das kontinuierlich über die Zeit bis zu einem konstanten Wert (Abbildung 5, Gesamtzeit acht Stunden) nach ca. 170 Minuten abnimmt.

Fazit

Die Leuchtstäbe, die unter anderem als Partyarmbänder eingesetzt werden, sollten nicht in Kinderhände fallen. Die in den Polyethylenschläuchen enthaltenen Chemikalien riechen stark und färben Textilien ein. Außerdem befinden sich in dem Polymer-schlauch nach dem Knicken Glassplitter. Der Polymerschlauch selber ist sehr dick, lässt sich aber mit einer Schere aufschneiden. Unter normalen Bedingungen bleibt alles in dem Schlauch und kann nach der Benutzung entsorgt werden. Die Farben der Chemilumineszenz lassen sich mit dem RF-6000 bestimmen und die Leuchtzeit stimmt mit den Zeiten auf der Verpackungsangabe überein. Hier eine Zeitspanne von ca. acht Stunden, wobei die Intensität, wie die Zeitkurvenmessung – die Kinetik – zeigt, in den ersten Minuten deutlich abnimmt.

Literatur

- [1] C.V. Stevani, S.M. Silva, W.J. Baader, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 4037
- [2] Shimadzu LAAN-A-RF-E003, *application News No. 493*, „Measuring Peroxyoxalate Chemiluminescence Using a Spectrofluorophotometer“



Fluoreszenz-Spektralphotometer RF-6000

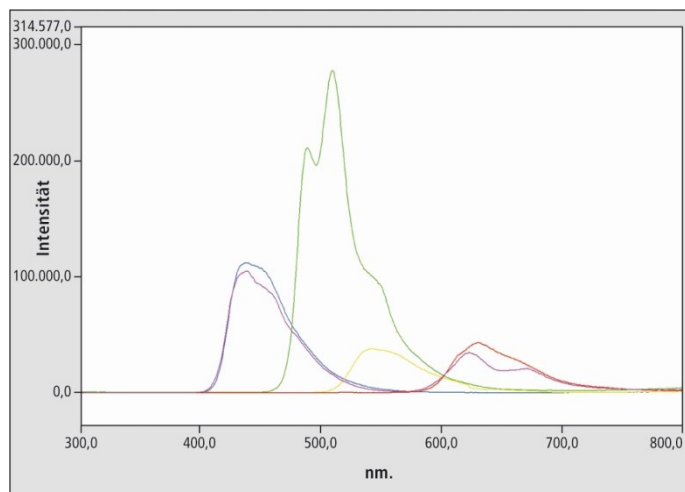


Abb: 4: Emissionsspektren von fünf Knickbändern, die Spektren sind in der Zielfarbe dargestellt

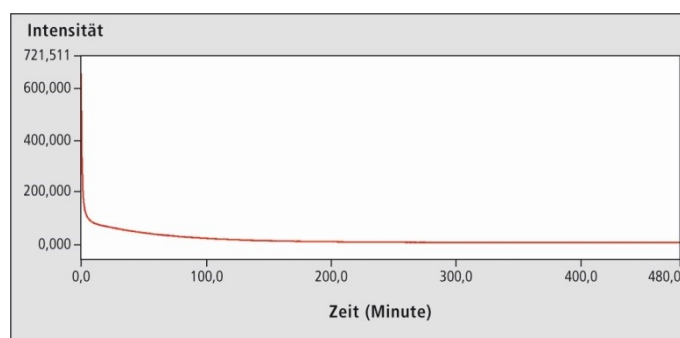


Abb: 5: Kinetik der Lumineszenz eines roten Leuchtstabs, betrachtet über die Zeit von acht Stunden. Der Kurvenverlauf zeigt die Abnahme der Intensität gegen die Zeit