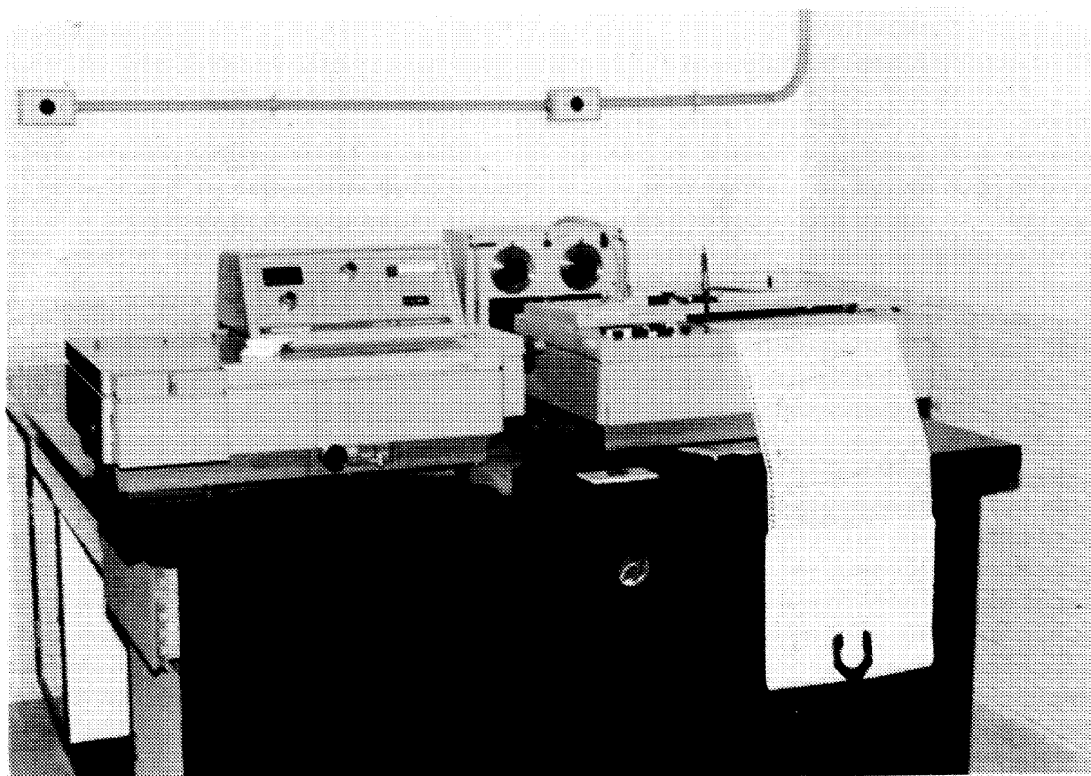


# 廢物利用—呔喃甲醛的探討

## 國中教師組化學科第一名

台北縣立江翠國民中學

作者：林月霜  
指導老師：許順吉、呂美芳



### 一、研究動機

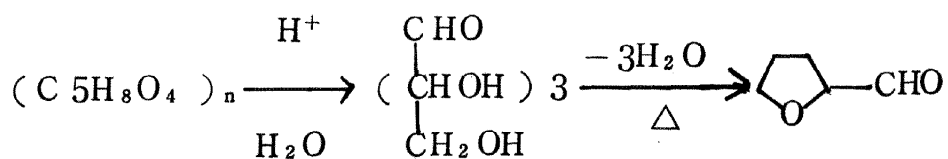
節約能源不僅要「當省則省」更應「廢物利用」，根據資料所載，呔喃甲醛能與多數物質形成縮合物，可當耐隆原料，硝化纖維用溶劑，合成樹脂，照相雕刻法，保存劑，製備呔喃甲酸脂及其衍生物……等諸多用途；而一般廢棄不用的農作物，如玉米穗軸、穀殼、麥殼、蔗渣……等均可經酸水解後再脫水產生呔喃甲醛，中國向來以農立國，稻米、甘蔗產量尤其豐富，若能進一步加以利用則更顯其重要性，故着手研究。

### 二、研究目的

本實驗主要研究那些農作物可提煉出呋喃甲醛，且各樣品在何種反應條件下，可產生最大量的呋喃甲醛，並對各樣品的產量做一個比較。

### 三、研究方法

樣品中若含五碳聚糖，可加酸將其水解成五碳糖，然後加熱脫去三分子水即可得呋喃甲醛，反應式如下：



五碳聚糖

五碳糖

呋喃甲醛

所得呋喃甲醛可用藤黃酚 (Phloroglucinol)，巴比酸 (Barbituric acid)，或硫巴比酸 (Thiobarbituric acid) 來使呋喃甲醛沈澱，亦可用溴水或苯肼 (Phenylhydrazine) 溶液來滴定而加以定量；但其他一些具雙鍵的物質和溴水亦可發生反應，具酮基 (Ketone group) 和苯肼 (phenylhydrazine) 也有反應，故可能產生很大的誤差，因此我們思索是否有其他更方便準確的方法，呋喃甲醛因有一醛基又有共軛雙鍵所以其紫外光吸收光譜應當有一很強的吸收；先以試藥級呋喃甲醛以水當溶劑測出紫外光吸收光譜，結果在波長 279 nm 有一很強的吸收，再將黃色玉米穗軸與酸共熱後所得的溶液測紫外光吸收光譜，結果在波長 270 ~ 280 nm 附近也有一很強的吸收，且此吸收峯沒有重疊 (overlap) 現象，於是本實驗決定利用紫外光光譜儀，依據 Beer-Lambert 定律 ( $A = \epsilon bc$ ) 測知樣品反應後溶液中呋喃甲醛的含量。

根據公式  $A = \epsilon bc$

$A =$  吸收度

$$C = \frac{\text{Wt}}{V} \times \frac{1}{\text{稀釋倍數}}$$

$\epsilon =$  吸光係數

$c =$  濃度 (mole / l)

$b =$  長度使用相同容器

$$Wt = \frac{A \times V \times 96.08 \times \text{稀釋倍數}}{\epsilon} \quad \text{時 } b \text{ 爲定值。}$$

$$Wt \% = \frac{Wt}{\text{樣品重}} \times 100 \%$$

$Wt =$  樣品溶液中呋喃甲醛之重量 (克)  
 $96.08 =$  呋喃甲醛的分子量

先以試藥級呋喃甲醛求出吸光係數 ( $\epsilon$ )，各樣品反應完後再測吸收度 ( $A$ ) 即可求出呋喃甲醛的重量 ( $Wt$ )。

#### 四、待測樣品

- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1. 黃色玉米穗軸        | 2. 穀殼——1 ( 蓬萊米 ) |
| 3. 穀殼——2 ( 再來米 ) | 4. 穀殼——3 ( 糯米 )  |
| 5. 米糠            | 6. 蔗渣            |
| 7. 蜀黍            | 8. 小米殼           |
| 9. 白瓜子殼          |                  |

以上各樣品使用前先曬乾搗碎。

#### 五、使用藥品

1. 呋喃甲醛 ( furfural ) 試藥級
2. 乙醚 ( Ether ) 試藥級
3. 硫酸
4. 鹽酸
5. 蒸餾水

#### 六、使用儀器

1. 紫外光光譜儀—Beckman model 25 spectrophotometer
2. 電動天平
3. 加熱攪拌器
4. 量瓶、量筒
5. 錐形瓶、蒸餾瓶
6. 冷凝管
7. 搗碎機
8. 溫度計
9. 橡皮塞

#### 七、實驗過程

1. 呋喃甲醛吸光係數 ( $\epsilon$ ) 之測定

(1) 以電動天平稱取 0.1288 克之呋喃甲醛溶於水成 10 ml 之備

- 用溶液，以藥用滴管先後取出備用溶液 1.0 ml，0.5 ml，0.7 ml，分別加水稀釋至 100 ml，測得吸收度為 1.850，0.928，1.343 (入 max = 279 nm) 見圖 1-1
- (2) 稱 0.700 克之呋喃甲醛溶於水成 100 ml 之備用溶液，先後取出備用溶液 1.0 ml，2.0 ml，4.0 ml 分別加水稀釋至 100 ml，250 ml，250 ml，測得吸收度為 1.058，0.807，1.670，(入 max = 279 nm) 見圖 1-1
- (3) 稱 0.0695 克之呋喃甲醛溶於乙醚成 50 ml，取出 0.5 ml，稀釋成 10 ml 之備用溶液，先後取出 0.4 ml，0.6 ml，0.8 ml，1.0 ml 之備用溶液分別加乙醚稀釋至 10 ml，測得吸收度為 0.446，0.646，0.854，1.102 (入 max = 271 nm) 見圖 1-2。
- (4) 以吸收度(A)對濃度(C)作圖求得吸光係數(ε)分別為  $1.404 \times 10^4$  (溶劑為 H<sub>2</sub>O) 及  $1.502 \times 10^4$  (溶劑為 ether) 圖 1-3，1-4)。

2. 以黃色玉米穗軸(以下以樣品—1代稱)為例找最好的反應條件：

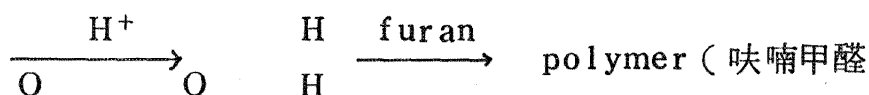
- (1) 方法一：稱取樣品—1 10 g，加入不同濃度的酸，在不同溫度下於油浴中攪拌回流若干時間後，將其抽濾所得溶液測其吸收度依公式 
$$Wt = \frac{A \times V \times 96.08 \times \text{稀釋倍數}}{\epsilon}$$
 求反應後溶液中呋喃甲醛的含量(Wt)。(裝置見圖—A)

討論：此反應和酸的種類、濃度、溫度，及反應時間有關，當溫度和加熱時間相同時(105 ± 5°C，2 hr) 2 NHCl 產量比 6 NHCl 高，6 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 比 10 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 高；12 N 的 HCl 反應太快，馬上變成紫黑色從冷凝器散失(可能因為 12 N 濃鹽酸含水量太少的關係)；當酸濃度和溫度相同時(10 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，105 ± 5°C) 加熱 1 hr 的產量比 2 hr 的產量高，12 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，120 ± 5°C 時加熱 0.25

0.25 hr 產量較加熱 2 hr 的產量高，又從圖 2 - 1，2 - 2 顯示濃度太大 ( 12N ) 或溫度太高 (  $140 \pm 5^\circ\text{C}$  ) 很大差別，由此推測濃度大或溫度高會有副反應產生。爲了進一步探討濃度、溫度、時間等因素對產量的影響作以下實驗。

(2)方法二：裝置如圖一A，稱取樣品 1 10 g，加入不同濃度的酸，在不同溫度下攪拌回流每隔一段時間測一次光譜，看看是否到達一定時間後，反應完全，而得一個最大值。

討論：反應達一定時間後得到一個最大值，但若繼續反應則量又減少，可見加熱時間不能太久；又濃度較大 (  $12\text{NH}_2\text{SO}_4$  ) 或溫度較高 (  $140 \pm 5^\circ\text{C}$  ) 雖在很短時間內就得最大值，但其光譜圖改變，由表 2 - 4，2 - 5 顯示酸濃度相同時 (  $6\text{NH}_2\text{SO}_4$  )  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  比  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  好，因此反應時溫度要達沸騰，但不得太高 ( 最好在  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  左右 )，溫度高，濃度大，或加熱時間太久，皆有副反應產生，會將已產生的呋喃甲醛分解或形成聚合物：



應有類似的反應)；因此，若將產生出來的呋喃甲醛利用和水形成共沸混合物，將其蒸餾出來，使其不再繼續受熱亦不和酸接觸就不會有副反應產生。又此法在每隔一段時間欲測光譜，吸取溶液時，因溶液和固體混合在一起，必須在藥用滴管下接一段內裝玻璃絨的橡皮管以免吸入固體，操作極爲不易，故作以下方法之改進。

(3)方法三：因爲呋喃甲醛對水的溶解度不大 (  $8.3\% 20^\circ\text{C}$  )，熔點又低 ( 常溫下爲液態 ) 故可利用它和水形成共沸混合物，將它帶出來另外收集和酸分離以防發生副反應。裝置如圖一B，稱取樣品 - 1 10 g，

加入不同濃度的酸，溫度控制使溶液達沸騰即可（ $99 \pm 1^\circ\text{C}$ ），每隔一段時間測蒸出溶液中呋喃甲醛含量，當其含量百分比增加量在  $0.05\% \sim 0.1\%$  時即可中止反應。

討論：2N NC1 分別為  $2.299\%$ （方法一） $4.933\%$ （方法二） $19.68\%$ （方法三），此法較為方便且效果比前二個方法好得多，可見呋喃甲醛和酸易起副反應；實驗結果以 2N NC1 產量最多（ $19.682\%$ ），12N 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  雖反應很快，但產量低，可比較出來的酸的濃度愈大，殘餘溶液的光譜圖和圖 1 - 2（圖表從略）差別愈大吸收峯不明顯入 max 向低波長移動。但在實驗過程中，一部份的水被蒸出來，因此溶液中酸的濃度愈來愈大，所以試看看以下的方法是否較為理想。

(4)方法四：製置如圖一B，稱取樣品 - 1 10 g 加入不同濃度的酸，加熱使溶液達沸騰（ $99 \pm 1^\circ\text{C}$ ），將產生出來的呋喃甲醛經過冷凝器另外收集，每當蒸出  $20 \sim 30$  ml 溶液時，就加相當量的水入蒸餾瓶中，以保持溶液的濃度，所收集的溶液測吸收度求 Wt 當增加量為  $0.05\% \sim 0.1\%$  時即可終止反應。

討論：此法較費事，產量亦沒有方法三的產量為高，6H<sup>1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分別為  $15.213\%$ （方法三） $13.155\%$ （方法四），再做以下的改進。

(5)方法五：利用特殊的裝置如圖一C，此裝置左邊瓶子內裝水及乙醚分為兩層，水層在下，有二管子和右邊蒸餾瓶相通，反應時產物呋喃甲醛和水形成共沸混合物，被蒸出來，由上面管子流到左邊瓶子，一部份溶在乙醚，一部份溶在水中，達分佈平衡；當左邊瓶子體積增大時，下層的水會流到右邊去，如此即可保持溶液的濃度。反應完分別測水層、乙醚層、以及瓶中殘留溶液的吸收度即可。

三、總結論：

1. 吾人所取九個樣品，經與酸共熱後皆可產生呋喃甲醛，其中以黃色玉米穗軸產量最高（19.230%），其次為穀殼—3（糯米）（11.893%），白瓜子殼最低（2.740%）。
2. 同為穀殼，但種類不同，則呋喃甲醛產量稍有差異，糯米（11.893%）再來米（10.319%）蓬來米（9.563%）。
3. 九個樣品中，除白瓜子殼外，皆屬平行動脈植物，因此可再做廣泛研究，探討是否大部份的平行脈植物都可產生呋喃甲醛。
4. 將各樣品與2N HCl共熱（方法三）後使產物與酸分離，然後使用減壓蒸餾即可製得較純的呋喃甲醛；因為本方法所使用的儀器、藥品皆為常見、成本低的物質，故若欲從農作物中提煉出呋喃甲醛，應有其可資利用的經濟價值。
5. 本實驗由於加熱時間很長（8~10 hr）有些樣品時間上不能配合，經過夜後再繼續，但呋喃甲醛產生後即被蒸出，應不致產生定量上的誤差。
6. 圖3-1~3-9為各樣品反應後蒸出溶液之紫外光光譜圖，和試藥級呋喃甲醛（圖1-1）幾乎相同。

## 八、參考資料

1. Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. De Jongh, Carl R. Johnson, Norman A. Lebel, Calvin L. Suevens, "Organic chemistry" Second Edition P 36, 歐亞臺北(1977)
2. Morrison and Boyd "Organic Chemistry" 3rd edition P 1007 美亞、臺北(1973)
3. 何芳陔, 張為憲, 丁一倪合著"生物化學實驗"第三版P 96 環球書社(1971)

評語：1 從廢穀物中，以簡單的儀器、藥品提煉用途極廣的呋喃甲醛，可收極高之廢物利用價值。

2 利用紫外光吸收光譜，雖可定性所得產品，但此項探討，在定量上不無商榷之實，建議應進一步研究一有效的方法，確實分離純產品，並定量之。