

以氧化反應法檢測飲用水中醛類之研究

Determination of a series of aldehydes in drinking water by oxidation reaction

李宗勳* 史慶瑜**

摘 要

醛類因為反應性高，來源不受限制且價格低廉，因此，許多化學合成反應均有醛類之參與。再者，許多家用產品與建築材料中常添加醛類以做為防腐劑與殺菌劑，說明醛類已成為與人們生活息息相關的污染物。近來高濃度甲醛已發現於室內空氣，微量醛類也見於飲用水、油脂、蔬菜、香煙、飲料等，因此其污染備受關注。

有關醛類檢測的方法很多，本實驗所採用者為溫和且又簡單之氧化反應法，使醛類經氧化轉換成對應之有機酸，再直接以火焰偵測器予以定性定量。亞氯酸鈉 (Sodium Chlorite) 為本實驗採用的系列氧化劑中較溫和的一種，研究中除逐步探討氧化反應時之溫度、反應時間、pH值等控制條件外，亦考慮過氧化氫清除劑、亞硫酸鈉還原劑及亞氯酸鈉最佳使用量等條件。由本研究的數據顯示，氧化反應法適用於飲用水中醛類之檢測。

壹、前言

一、醛類化學性質、用途及危害

醛類可視為飽和烴之衍生物，亦即在結構式為 C_nH_{2n+2} 中的二氫原子為氧所取代，而形成羰官能基 ($C=O$)。由於羰基俱有偶極矩，故醛類之沸點較同分子量的烷類為高，但卻比俱分子間氫鍵的醇類為低。醛類中，以羰基上只有二個氫原子的甲醛為首，其化性卻與其他醛類迥然不同，因為其他醛類則為羰基上僅有一氫原子為通性，另一氫原子鍵結之位置則依取代物種之種類而將醛類區分為脂肪醛 (aliphatic aldehydes) 與芳香醛 (aromatic aldehydes) 二類 (見表一)。脂肪醛中，分子量較小之醛類通常以氣態存在，當分子量逐漸增加時，則以液態或固態存在於常溫下；就氣

*輔仁大學化學研究所碩士

**輔仁大學化學研究所副教授

味特徵而言，凡甲醛(formaldehyde)、乙醛(acetaldehyde)、丙醛(propionaldehyde)、丁醛(butyraldehyde)、戊醛(n-pentanal)等五種醛均具有刺激臭，當脂肪長碳鏈在六個碳以上時如己醛(n-hexanal)、庚醛(n-heptanal)、辛醛(n-octanal)、壬醛(n-nonanal)、癸醛(n-decanal)等則具有水果香味⁽¹⁾。

依水溶性而言，少於五個碳之脂肪醛異於所對應之烷類，俱有優異之水溶性；但六個碳以上之醛類則出現類似烷類之疏水性質，且水溶性依碳數增加而遞減。

醛類為重要之工業化學原料，醛類經還原反應所形成之各種醇類，可做為樹脂、染料、填充劑與酒品等製程時之重要原料。就以工業上酚醛樹脂(Phenolic Resin)的製造為例⁽²⁾，Resol型樹脂為不溶不融的固體物，其用途包括塗料、接著劑(adhesive)，注模劑，積層品用的清漆等，製程中其所用之醛類即為甲醛。另一種Novolak型樹脂則為可溶可融物，主要用於成形材料及結合劑(binder)等，製程中所用之醛類即為乙醛。此外，醛類亦為多種香水與食品添加香料的主要成份⁽³⁾。

日常生活上應用到醛類的例子尤其廣泛，如市售福馬林(Formalin)實為35%~40%之甲醛水溶液，應用於標本保存，殺菌劑，蛋白質凝固劑及建築材料。而乙醛則被應用於中樞神經麻醉劑等用途^(4,5)。

醛類危害人體之方式依醛分子之化學性質不同而不同；一般而言，低碳數脂肪醛極易侵入如眼睛，前呼吸系統粘液膜等潮濕組織；而高碳數者更俱穿透細胞膜的能力而引起內呼吸系統如肺臟之病變。若醛類不慎經由飲食進入人體，不僅造成蛋白質凝固，酵素催化不正常，且引起細胞突變，而發生如肺水腫，短期記憶喪失，焦慮增加等相關病症⁽⁶⁾。

此外高揮發性脂肪醛類，如Acrolein與Malonaldehyde等，其中以Acrolein之蒸氣對人體眼睛造成強烈刺激性，同時造成動物，植物與單細胞有機體等直接中毒。而Malonaldehyde則可能涉及組織衰老，加速老化及老人癱呆症等病變。

醛類除可見於化學製程外，於生物代謝過程中不僅以重要產物(primary products)，如葡萄糖；且以最終天然物(secondary products)，如揮發性的 anisic aldehydes 以招引昆蟲的聚集。日本高橋伸也等，在天然物變異源之研究中，曾針對咖啡中所含之致突變活性物質做詳細調查，他們發現並懷疑某些醛類，如乙二醛(glyoxal)、甲基乙醛(methylglyoxal)及雙乙醛(diacetyl)等為突變之來源⁽⁷⁾。因此，醛類為致突變(mutagenic)及致癌(carcinogenic)之重要污染物^(3,4)。

二、醛類一般化學檢測方法

由於醛類應用的範圍很廣，產量很大且對人體健康俱危害性，因此，有關醛類的檢測方法為數甚多。在早期的醛類檢測多以比色法進行^(8,9)(1961,M.Dalene；1964,T.R.hanser)；近年來由於高科技儀器的不斷更新，造就了一些新的檢測方法。這類新儀器的檢測報導包括有氣相層析法^(10,11,12)(1981,S.P.Levine；1982,E.R.Kenney；1987,H.G.William)、液相層析法⁽¹³⁾(1992,M.Dalene)、氣相質譜分析法^(14,15)(1989,W.H.Glaze；1993,R.M.Lacheur)等。

綜合上述對於醛類的檢測，多以先行製備醛類附加發色團或附加鹵化物等衍生物之方法，以期偵測極限能達超微量程度；但是，衍生藥劑於使用時其缺點歸納如下：

1. 價格昂貴。
2. 選擇性差，反應當中常造成太多副產物之干擾。
3. 具有高毒性，造成對人體的傷害及環境污染。
4. 分離效果不佳，且變數多。
5. 無法直接配於水中，不適用本研究。

因此，本研究發展不經繁複衍生反應仍可同時偵測多種醛類之方法，亦即探討以氧化劑來氧化飲用水中之醛類使成爲可層析之對應酸以達檢測與分析醛類之目的。

三、氧化醛類所使用之氧化劑

醛類的氧化反應會緩慢的在空氣中自然發生，若將醛類置於氧氣中，同時再以紫外光線照射時，其氧化反應便極爲快速⁽¹⁾。

用來氧化醛類之氧化劑爲數眾多，較爲一般常用的氧化試劑及反應條件如下表所示⁽¹⁶⁾：

醛類	氧化劑	反應條件	有機酸
RCHO ArCHO	(1) KMnO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, 15-20^\circ\text{C}$	RCOOH
	(2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4, 100^\circ\text{C}$	
	(3) AgNO_3	$\text{KOH}, \text{EtOH}, \text{cooling with ice}, 1\text{h}$	ArCOOH
	(4) 90% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{SeO}_2$	$60^\circ\text{C}, 1.75\text{h}$	

過錳酸鉀(Potassium permanganate, KMnO_4)可改變其pH值，而可設計出不同之反應過程。例如，pH值在7-7.5之間時適合去氫(dehydrogenation)反應將 stearolic acid 轉成 9,10-diketo-stearic acid；若配合其他氧化劑如過碘酸鈉(sodium periodate)共同使用，可將烯類(alkenes)轉成羰基化合物(carbonyl compounds)⁽¹⁷⁾。此種氧化劑之缺點為全程反應條件控制困難，可能會造成實驗的複雜化及變異性，故不為本實驗所採用。

重鉻酸鉀(Potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)為強氧化劑，一般必須配製於酸性溶液下，由於選擇性差，可同時氧化一級醇⁽¹⁸⁾與二級醇⁽¹⁹⁾，因此副產物太多使產率下降。

氧化銀(Silver nitrate, Ag_2O)為醛類氧化成酸之傳統藥劑，反應時須將強氧化劑的硝酸銀(silver nitrate)與鹼性氫氧化物溶液混合作用⁽²⁰⁾。然而硝酸銀有毒，對皮膚與組織有刺激性，且價格昂貴是為其缺點。

過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)於氧化反應時可依需要調整濃度為30%或90%；高濃度之90%過氧化氫水溶液可在低壓(18mm-Hg)條件下製得，其方法是將30%過氧化氫水溶液中之多餘水分去除即可。若以30%過氧化氫水溶液與甲酸(formic acid)或乙酸(acetic acid)反應時，個別會產生過氧酸(peroxy acid)，於不同之鹼性pH值條件下，可得到不同之產物。反應中若有過渡金屬參與做為催化劑時不僅可增加反應速率，且易於控制產物之立體結構有利於選擇性的提高⁽²¹⁾。

四、以亞氯酸鈉(Sodium Chlorite)為氧化劑之探討

本研究的主要目的在選擇一水溶性氧化劑可同時氧化碳數由一到十的脂肪醛。表二顯示醛類經由氧化反應可改變沸點較低的醛類成較穩定的有機酸，以利於層析管柱之檢測分析。

以亞氯酸鈉為氧化劑之優點是本氧化劑可在室溫下將醛類氧化成有機酸，且一般氧化反應所產生之不必要副產物，可由清除藥劑(scavenger)的使用將其副產物如次氯酸(hypochlorous acid, HOCl)和二氧化氯(chlorine dioxide, ClO_2)移去⁽²²⁾。此外，亞氯酸鈉對於醛類之氧化反應有非常高之選擇性，因此，大大的降低了不必要的干擾，由於試劑本身可直接配製於水溶液中，更是符合本實驗檢測飲用水的要求；其他若考慮價格因素，本試劑比一般常使用於醛類之氧化劑便宜甚多。氧化反應時如(1)式：



除了生成有機酸外，另有次氯酸之產生，由於HOCl / Cl⁻半反應比ClO₂⁻ / HOCl之氧化能力強，因此將亞氯酸根還原產生副產物二氧化氯，而造成分析上之干擾，其作用如(2)式。



因此(1)式中次氯酸之生成應愈少愈好以避免上述(2)式之發生；清除藥劑的使用其目的即在去除或轉換干擾之產物使其影響降低；雖然有以2-methyl-2-butene⁽²³⁾為清除劑的報導，但是必須使用相當大的量，將造成環境污染以及費用的提高。若以resorcinol為藥劑時，會形成如4-chloro-1,3-dihydroxy-benzene⁽²³⁾化合物的二次干擾。因此，必須多花一次手續將其分離。本實驗乃利用過氧化氫將次氯酸依(3)式還原成無機產物以去除干擾；其作用方程式如下。



可見(3)式中之反應決定醛類氧化反應中有機酸干擾之程度，且由於次氯酸轉換成無反應性之氯酸，可以保住亞氯酸根的存在，有機酸的產率因而提高。因此，pH值的條件決定亞氯酸根的形態將會影響(1)式反應是否完全。

貳、實驗部份

一、儀器設備及藥品

1、儀器設備

(1) 氣相層析儀(GC)：

型號為Hewlett Packard 5890 series II.

(2) 層析分離管柱為J&W DB-WAX (1.00um film thickness) fused-silica capillary column (15m×0.53mm I.D.).

(3) 偵測器為Flame Ionization Detector.

(4) 積分器為Hewlett Packard 3395.

(5) 去離子水裝置：Millipore (U.S.A.)

(6) 攪拌器 / 加熱器：Corning.

(7) 微量天平：Precisa 100M-300C.

(8) 單頸圓底瓶：100ml.

(9) 分液漏斗：100ml.

(10) 反應瓶：Sun Brokers (U.S.A.) 40ml.

2、藥品：

(1) 脂肪醛：

Formaldehyde, Acetaldehyde, Propionaldehyde, Butyraldehyde, n-pentanal, n-Hexanal, n-Heptanal, n-Octanal, n-Nonanal, n-Decanal 等醛類標準品分別購自於 **J.T.Baker, Aldrich, Riedel-de Haen** 等化學公司。

(2) 脂肪酸：

Formic acid, Acetic acid, n-Propionic, n-Butyric acid, n-Pentanoic acid, n-Hexanoic acid, n-Heptanoic acid, n-Octanoic acid, n-Nonanoic acid, n-Decanoic acid, mixture Fatty Acids 等酸類標準品分別購自於 **Riedel-de Haen, Supelco** 等化學公司。

(3) **Sodium Chlorite** 為氧化劑：採用日本和光試藥之特級品。

(4) **Sodium Sulfite** 為還原劑：採用日本和光試藥之特級品。

(5) **Hydrogen peroxide** 為氧化時之清除劑：購自於 **Riedel-de Haen** 化學公司。

(6) 有機溶劑如 **Acetonitrile, Dichloromethane** 均購自於 **Mallickrodt** 化學公司。

二、標準品及試劑之配製

2.1 醛類標準溶液之配製

2.1.1 儲備標準溶液(Stock standard solution, 20000ppm)

本實驗十種醛類儲備標準溶液配製，是依據個別醛類其不同之純度、密度及選定適當之體積經計算轉換成重量單位，再依此數據計算需添加氘甲烷(acetonitrile)量之多寡。

2.1.2 混合標準溶液(Standard mixture solution, 1000ppm)

將已配妥之上述儲備標準溶液共十種，各取0.2mL於定量瓶中混合，並以氘甲烷將混合液稀釋至4ml後密封冷藏備用。

2.2 酸類標準溶液之配製

2.2.1 儲備標準溶液(Stock standard solution, 20000ppm)

本實驗之十種酸類標準品中，壹至柒個碳之混合標準溶液，其濃度皆為10mM。若改換以ppm為單位時，因各酸分子量不同其數值分別為甲酸460ppm，乙酸601ppm，丙

酸741ppm，丁酸881ppm，戊酸1021ppm，己酸1162ppm，庚酸1302ppm。捌至拾個碳之辛、壬、癸三種酸乃依循上述醛類之方法先分別配製儲備標準溶液，以供混合稀釋。

2.2.2 混合標準溶液(Standard mixture solution,1000ppm)

將已配妥之上述儲備標準溶液(辛、壬、癸)共三種各取0.1mL於定量瓶中混合，最後再加1.5mL之Supelco混合標準溶液，並以甲醇(methanol)將混合液稀釋至4mL。

2.3 亞氯酸鈉(NaClO_2 , 0.04M)水溶液之配製

精稱79%之亞氯酸鈉(Sodium chlorite)粉末0.45g以去離子水稀釋至100mL密封冷藏備用(由於本試劑屬強氧化劑，在空氣中不易保持良久，因此，配置好之後需迅速使用)。

2.4 亞硫酸鈉(Na_2SO_3 , 0.2M)水溶液之配製

精稱75%之亞硫酸鈉(Sodium sulfite)粉末1.68g以去離子水稀釋至50mL密封冷藏備用。

2.5 磷酸二氫鉀(KH_2PO_4 , 0.2M)緩衝溶液之配製

精稱70%之磷酸二氫鉀(Potassium phosphate)晶體2.50g以去離子水稀釋至100mL密封冷藏備用。

2.6 人工水樣的配製

為了製備含甲醛等十種醛類皆為10mg/L之水樣，乃將上述之1000ppm的醛類標準混合溶液4mL以去離子水稀釋至400mL，並且迅速分裝於40mL之密閉式採樣瓶中，密封冷藏備用。

三、人工水樣以亞氯酸鈉為氧化劑之檢測

取內含甲醛等十種醛類標準品之人工水樣10ml(濃度各為10ppm)。置於40mL之密閉式反應瓶中，瓶中已事先加入5mL之0.2M鄰酸二氫鉀緩衝溶液(pH=4)與10uL 35%之過氧化氫水溶液。氧化反應之開始以加入10mL 0.04M之亞氯酸鈉水溶液於反應瓶中為計時之零點，反應過程控制在15°C恆溫下使其反應1.5小時。反應之停止則以加入5mL 0.2M Na_2SO_3 而結束，氧化後形成之酸需以5mL 0.6M HCl加入反應瓶中使溶液酸化至pH≤2。質子化之酸則以5mL二氯甲烷進行微萃取，並取有機相注入氣相層析儀中檢測。

四、氧化反應之定性定量

4.1 酸類標準品之層析

取 50ppm 之壹至拾個碳的混合酸類標準溶液 1 μ L 注入氣相層析儀 (GC) 以決定滯留時間。儀器之溫度及相關控制條件如下：

(1) Carrier gas : N₂ flowrate : 5.83ml/min.

(2) Hydrogen gas : 30ml/min.

(3) Air : 400ml/min.

(4) Makeup (N₂) : 20ml/min.

(5) Injection amount : 1.0 μ l.

(6) Opration Conditions :

Injection port : 200°C

Detector : 250°C

Column oven temperature :

init value : 60 °C

init time : 2min.

rate : 6 °C /min

final value : 170 °C

final time : 10min.

4.2 檢量線之製備：

酸類為本實驗的生成物，故定量時需將上述酸類混合標準溶液連續稀釋，配製成一系列五種之不同濃度，其中當做起點之最低濃度，應稍高於氧化反應之方法偵測極限，最高濃度則應接近但不得大於線性範圍之上限。檢量線之坐標點，由每一濃度之積分面積對該濃度作圖；並利用統計方法以最小平方方法 (least-squares method) 計算各種醛類五個濃度點之相對係數 R 值以評估其線性關係，如此，真實樣品的濃度在線性範圍內每 24 小時需以中間濃度做校正工作，以確定實驗時試樣檢測之再現性與準確性，使實驗符合品保/品管之要求。

4.3 校正因子 (Calibration Factor, CF)

當五濃度點之線性關係存在時，該直線之斜率即為校正因子 (CF)。

$$CF = \frac{\text{標準品波峰面積值}}{\text{標準品注射濃度(ppm)}}$$

由此，五個濃度點共可得五個不同之CF值，其相對標準偏差百分比(Percent

Relative Standard Deviation % RSD)之計算如下

$$\%RSD = \frac{\text{CF之標準偏差}}{\text{CF之平均值}} \times 100$$

參、結果與討論

一、酸類標準品之氣相層析

取前述已配妥之酸類混合標準溶液0.5mL，置入分液漏斗中以去離子水稀釋至10mL同時以0.6N HCl 將該溶液酸化至pH 為2，再以二氯甲烷5mL，將酸類萃取至有機相中注入氣相層析儀，其層析圖如圖一所示。

其中每一波峰經過仔細驗證、比對，包括個別標準品單獨層析與個別標準品添加，分別決定了由乙酸至十個碳的癸酸之滯留時間。雖然，本實驗以極性管柱為層析工具，但是仍然無法滯留混合標準溶液中之甲酸，其原因可能是因為甲酸之揮發性大，且在溶劑沖洗效應下隨載送氣體沖提而出；為證明此種說法，曾以注射針抽取甲酸溶液之飽和蒸氣進行分析，發現其滯留時間為0.82 分鐘。

二、標準品檢量校正表

酸類混合標準溶液之五個濃度經連續層析後，其數據整理如表三所示。由於各酸的線性迴歸係數，即R平方值皆在0.99以上，因而在計算未知濃度時，可採用平均校正因子(CF)予以計算。

於校正表中亦明顯看到乙酸的線性範圍與其他酸類比較為最窄，且其偵測極限亦較其他酸類為高，其原因可能是由於揮發性大，以致在萃取過程中大部分以氣態方式逸散，造成偵測極限較高碳數之酸為大。若依酸之解離常數來判斷，發現低碳數的酸其解離常數較大(如HCOOH， $K=1.77 \times 10^{-4}$ ； CH_3COOH ， $K=1.75 \times 10^{-5}$ ； $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ， $K=1.34 \times 10^{-5}$)，因此，在水相中均以游離狀態存在，較不易為有機溶劑萃取。反之，在這一列的酸中高碳數者其線性範圍的上限較高，可達80ppm。

三、亞氯酸鈉氧化法條件

反應方法之背景值計有方法及儀器空白實驗，其結果如圖二、圖三所示。同時，在此氧化條件的探討是以己酸為對象，其氣相層析圖如圖四所示。圖五是己醛經氧化成對應己酸之氣相層析圖。

3.1 pH值之影響

pH 值之影響可由等量之醛類與亞氯酸鈉於不同pH 環境下反應，若設pH=4 時所得之己酸面積為100，與其他酸鹼條件下所得之己酸面積比如圖六所示。可見醛於弱酸環境中氧化效率較高。圖七則為pH=10時所得之氣相層析圖。明顯看出產率降低約為45%，同時干擾也增加。

3.2 溫度與反應時間之影響

在溫度設定上最主要的考量因素是酸形成後的揮發性與干擾兩項問題；因而選擇反應時的溫度為0°C，10°C，15°C以及室溫四種。以0°C進行實驗時發現反應之速率極為緩慢，且反應不完全；然而，在室溫時又因過氧化氫極易與亞氯酸(HClO₂)作用形成次氯酸，進而干擾層析。因此，溫度控制設定在10°C與15°C之間，由於10°C的溫度條件較不易維持，故以15°C為反應之最佳溫度。

反應時間之長短共分爲0.5小時，1小時，1.5小時，2小時，3小時五階段測試，其中以在0.5小時所獲得之產率最低，此時，反應尚未完成醛類特有之氣味仍濃，但是，當反應時間增長至1小時以上時又發現產率皆極為接近，因此，爲求完全反應，反應所需之時間皆以1.5小時爲準。

3.3 干擾物質的去除

在醛類被氧化之同時，亞氯酸鈉被還原而成次氯酸，次氯酸可造成一些副反應的產生。當實驗步驟在不添加過氧化氫情況下進行，其氧化反應之氣相層析圖如圖八所示，發現不但產率下降且分別在滯留時間爲5.639、12.255、15.542分鐘處有明顯的三個多餘干擾波峰生成，干擾的情形尤以真實水樣爲甚，若未添加過氧化氫產率大降且干擾大增。

3.4 Sodium sulfite (Na₂SO₃) 之使用

亞硫酸鈉是一種商業上常用的重要還原劑，於一般食物中做爲之防腐與抗氧化劑之用。在本實驗中利用其還原及抗氧特性來終止氧化反應之進行。此外，當醛類完成氧化反應時尚有部份剩餘未作用之亞氯酸鈉以及過氧化氫，以致造成層析干擾，如圖九所示。

四、人工水樣分析結果

水樣中添加之各種醛類標準品(10ppm)以亞氯酸鈉為氧化劑經上述之氧化反應最佳條件將醛氧化成對應的酸，其氣相層析圖，如圖十所示。

五、回收率

以亞氯酸鈉為氧化劑之檢測方法，其可行性則以配製各種酸類標準品以接近校正曲線中點之濃度進行四次分析實驗。如此所得四次回收率計算其相對標準偏差以評估精密度(見表四)。

肆、結論

本研究的氧化反應法為的是配合快速、簡便檢測飲用水為主要之目的。過程中証明了亞氯酸鈉氧化劑的可行性。

在文中利用亞氯酸鈉氧化劑將壹至拾個碳的直鏈飽和脂肪醛氧化成相對應之直鏈有機酸，用以分析醛類污染物，並且建立檢量線做為定量上偵測，並且利用氣相層析及火焰離子化偵測器做定性上之鑑定。

在實驗結果中發現酸鹼值的不同與清除藥劑的有無對於偵測極限與副反應的干擾各有不同之結果，在過程中可知當pH值在弱酸下時副反應較不明顯，探其原因當是醛類與亞氯酸鈉水溶液行氧化反應時所產生之次氯酸根在調整為弱酸下使其以質子化不具反應性之次氯酸存在，因而避免溶液中具有較強反應性的次氯酸根與醛類反應使回收率下降的缺點。同時，質子化後之次氯酸較有利於以過氧化氫清除藥劑去除之。

伍、展望

人口的密集與產業的發達於無形中一直不斷地威脅著人們賴以生存的水源；在人類日趨注重生活品質的現在，對於環境檢測方法實用性的需求更是日新月異。本研究僅在初步研究飲用水中醛類污染物，希望發展出一種可以大量、快速、簡捷的分析方法，以進行例行監測分析的工作。

研究結果中顯示亞氯酸鈉可選擇性地對直鏈系列的醛類進行氧化反應。各種醛類之偵測極限介於0.22-2.67 ppm 之間，雖不及其他方法靈敏，但已足以符合目前環保署所定之規範。未來將利用本方法運用於水源進水口之原水以及飲用水淨化中各階段的水質進行可行性的探討。

參考文獻

1. 朱文照 "有機化學精要" 徐氏基金會 1989.
2. 洪純仁 "芬醛樹脂" 復文書局 1981.
3. 楊正獲, 林高塚 "食肉化學之最新發展" 藝軒圖書出版社 1990.
4. B. Meyer, B. A. Kotters and R. M. Reinhardt, "Formaldehyde Release from Wood Products" American Chemical Society, Washington, D.C. 1985.
5. V. Turoski, "Formaldehyde Analytical Chemistry and Toxicology" American Chemical Society, Washington, D.C. 1985.
6. A. Yasubara and T. Shibamoto, "Analysis of Aldehydes and Ketones in Headspace of Heated Pork Fat" *J. Food Sci.* 54(1989) 1471-1474.
7. 林松洲 "食物與癌症" 豪峰出版社 1922.
8. T. R. Hauser and R. L. Cummins, "Increasing Sensitivity of 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Test for Analysis of Aliphatic Aldehydes in Air" *Anal. Chem.* 37 (1964) 679-681.
9. I. R. Cohen and A. P. Altshuler, "A New Spectrophotometric Method for the Determination of Acrolein in Combustion Gases and in the Atmosphere" *Anal. Chem.* 33(1961) 726.
10. S. P. Levine, T. M. Harvey, T. J. Waeghe and R. H. Shapiro, "O-Alkyloxime Derivatives for Gas Chromatographic and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Determination of Aldehydes" *Anal. Chem.* 53(1981) 805-809.
11. E. R. Kenney and R. H. Hill, "Determination of Formaldehyde in Air as an Oxazolidine Derivative by Capillary Gas Chromatography" *Anal. Chem.* 54 (1982) 1739-1742.
12. H. G. William, "Drinking-Water Treatment with Ozone" *Environ. Sci. Technol.* 21(1987) 224-230.
13. M. Dalene, P. Persson and G. Skarpling, "Determination of Formaldehydes in Air by Chemisorption on Glass Filters Impregnated with 2,4-Dinitrophenylhydrazine Using Gas Chromatography with Thermionic Specific detection" *J. Chromatogr.* 626 (1992) 284-288.
14. W. H. Glaze, M. Koga and D. Cancilla, "Ozonation Byproducts: Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds formed by the Ozonation of Drinking Water" *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 838-847.
15. R. M. Lacheur, L. B. Sonnenberg, P. C. Singer, R. F. Christman and M. J. Charles, "Identification of Carbonyl Compounds in Environmental Samples" *Environ. Sci. Technol.* 27(1993) 2745-2753.
16. M. Hudlicky, "Oxidation in Organic Chemistry" American Chemical Society, Washington, D.C. 1990.
17. H. P. Jensen, K. B. Sharpless, "An Improved Procedure for the Direct Oxidation of Olefins to α -Diketones by Potassium Permanganate in Acetic Anhydride" *J. Org. Chem.* 39(1974) 2314.
18. D. Pletcher, S. J. Tait, "Structure de la Pandoline: Nouveau Type d'Alcaloïde Indollique" *Tetrahedron Lett.* (1974) 1601-1604.
19. C. D. Hurd, J. W. Garrett and E. N. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.* 55(1933) 1082.
20. I. A. Pearl, "Silver Catalyzed Reactions of Phenolic Aldehydes" *J. Org. Chem.* 12 (1947) 85-89.
21. G. B. Payne, P. H. Deming and P. H. Williams, "Reaction of Hydrogen Peroxide. VII. Alkali-Catalyzed Epoxidation and Oxidation Using a Nitrile as Co-reactant" *J. Org. Chem.* 26 (1961) 659-663.
22. G. Vries and A. Schors, "Oxygenation of Organic Compounds: A Novel Oxidative Cleavage of 1,2-Glycols" *Tetrahedron Lett.* (1968) 5689-5690.
23. E. Dalcanele and F. Montanari, "Selective Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acid with Sodium Chlorite-Hydrogen Peroxide" *J. Org. Chem.* 51(1986) 567-569.

表一、醛類的分類

分類	名稱	分子式
脂肪醛	Formaldehyde	CH ₂ O
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO
	Propionaldehyde	C ₂ H ₅ CHO
	Butyraldehyde	C ₃ H ₇ CHO
	n-Pentanal	C ₄ H ₉ CHO
	n-Hexanal	C ₅ H ₁₁ CHO
	n-Heptanal	C ₆ H ₁₃ CHO
	n-Octanal	C ₇ H ₁₅ CHO
	n-Nonanal	C ₈ H ₁₇ CHO
	n-Decanal	C ₉ H ₁₉ CHO
芳香醛	Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO
	p-Tolualdehyde	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO
	Phenylacetaldehyde dimethylacetal	C ₆ H ₅ CH ₂ CH(OCH ₃) ₂
	Vanillin	(CH ₃ O)(OH)C ₆ H ₃ CHO

表二

醛類之物理性質

Chemistry	分子量	密度(g/cm ³)	沸點(°C)	水溶性 ^(註)
Formaldehyde	30	1.09	-19	可溶於水
acetaldehyde	44	0.78	21	可溶於水
Propionaldehyde	58	0.81	49	可溶於水
Butyraldehyde	72	0.80	75	可溶於水
Pentanal	86	0.81	103	略溶於水
Hexanal	100	0.81	130	略溶於水
Heptanal	114	0.81	153	略溶於水
Octanal	128	0.82	171	難溶於水
Nonanal	142	0.82	192	難溶於水
Decanal	156	0.83	209	不溶於水

酸類之物理性質

Chemistry	分子量	密度(g/cm ³)	沸點(°C)	水溶性 ^(註)
Formic acid	46	1.22	101	可溶於水
Acetic acid	60	1.05	118	可溶於水
Propionic acid	74	0.99	141	可溶於水
Butyric acid	88	0.96	164	可溶於水
Pentanoic acid	102	0.94	186	可溶於水
Hexanoic acid	116	0.93	205	略溶於水
Heptanoic acid	130	0.92	223	略溶於水
Octanoic acid	144	0.91	237	略溶於水
Nonanoic acid	158	0.91	252	難溶於水
Decanoic acid	172	0.88	270	難溶於水

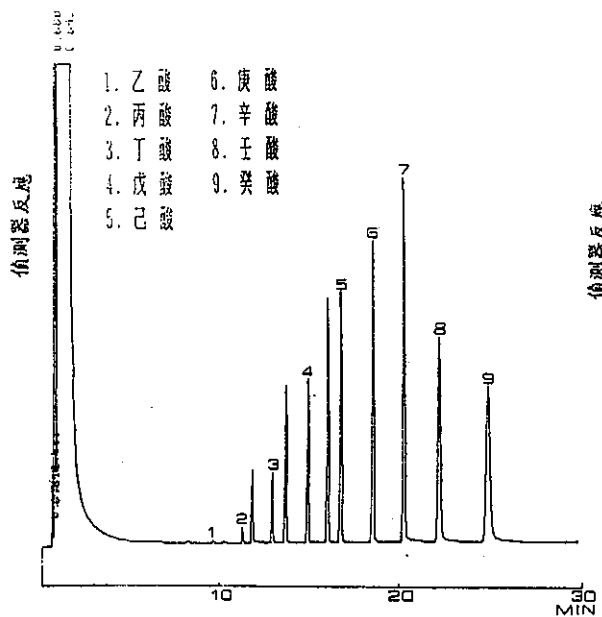
- 【註】：1) 可溶於水：濃度 > 10⁻¹M
 2) 略溶於水：濃度介於 10⁻³~10⁻¹M
 3) 難溶於水：濃度介於 10⁻⁴~10⁻³M
 4) 不溶於水：濃度 < 10⁻⁴M

表三、酸類標準品校正曲線表

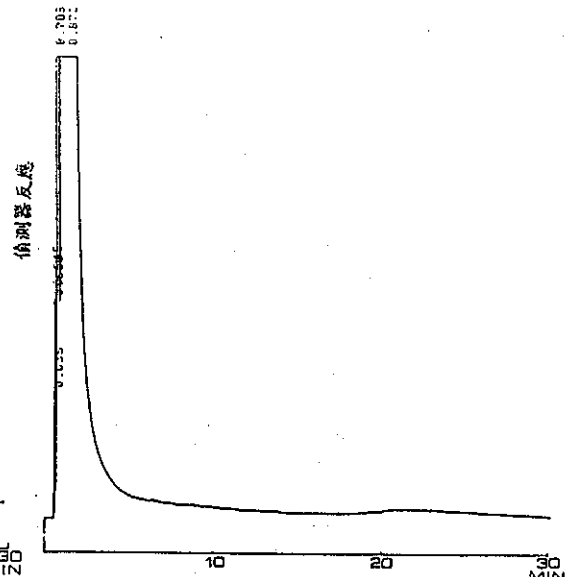
Analyte	濃度					R平方	平均CF	RSD%	線性方程式	線性範圍(ppm)
	1	2	3	4	5					
CONC. (ppm)	13.5	18	22.5	27	36					13.5-36
Acetic acid	1810	2461	3096	3729	5004	0.99	137.10	1.36	Y = 141.74X - 96.75	
CONC. (ppm)	5.6	16.7	22.2	33.3	44.4					5.6-44.4
Propionic acid	2362	7313	9584	14332	19200	0.99	430.84	1.28	Y = 432.26X - 6.34	
CONC. (ppm)	2.64	13.2	26.4	39.6	52.8					2.64-52.8
Butyric acid	4296	22669	43863	65632	88504	0.99	1667.6	1.98	Y = 1667.78X + 82.83	
CONC. (ppm)	1.53	15.3	30.6	45.9	61.2					1.53-61.2
Pentanoic acid	5663	55012	111129	166864	226084	0.99	3651.6	1.22	Y = 3686.78X - 993.17	
CONC. (ppm)	3.5	8.7	26.1	52.2	69.6					3.5-69.6
Hexanoic acid	14998	42375	128628	256476	338423	0.99	4748.6	5.64	Y = 4900.61X - 937.65	
CONC. (ppm)	1.0	7.5	22.5	45	60					1.0-60
Heptanoic acid	5325	37902	113180	232348	321309	0.99	5185.5	3.66	Y = 5325.43X - 2838.9	
CONC. (ppm)	1.0	10	20	40	80					1.0-80
Octanoic acid	6256	63860	125599	242708	502225	0.99	6253.6	1.85	Y = 6251.42X - 663.21	
CONC. (ppm)	1.0	10	30	60	80					1.0-80
Nonanoic acid	5934	58001	173563	350072	469217	0.99	5843.8	1.00	Y = 5861.99X - 846.67	
CONC. (ppm)	1.0	10	20	40	60					1.0-60
Decanoic acid	6655	66742	134101	269875	401305	0.99	6693.8	0.52	Y = 6703.12X + 113.94	

表四、回收率

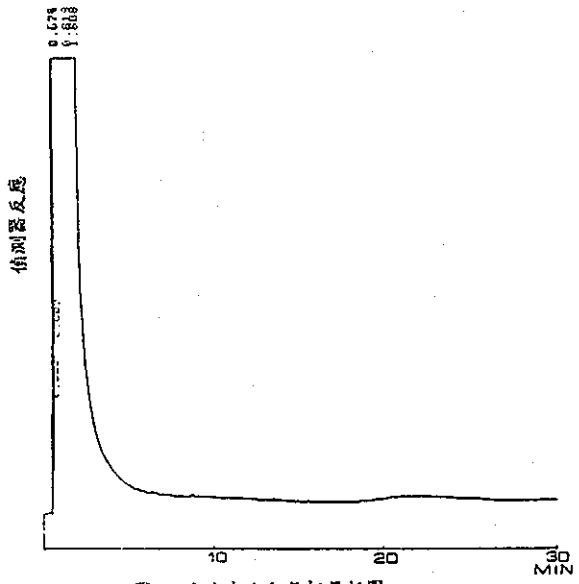
Analyte	平均回收率 (%)	回收率RSD (%) (n=4)
Acetaldehyde	96.85	3.78
Propionaldehyde	64.95	2.17
Butyraldehyde	64.83	0.87
Pentanal	68.96	1.92
Hexanal	70.53	1.87
Heptanal	54.16	2.03
Octanal	81.32	1.41
Nonanal	81.12	1.77
Decanal	76.15	1.56



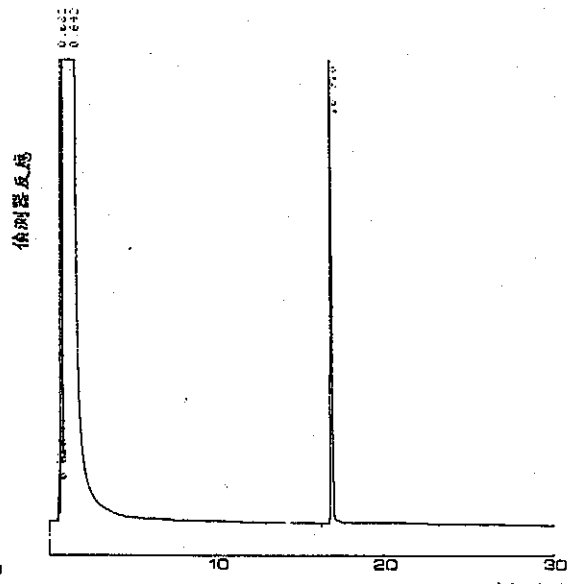
圖一 酸類標準品之氣相層析圖 滯留時間



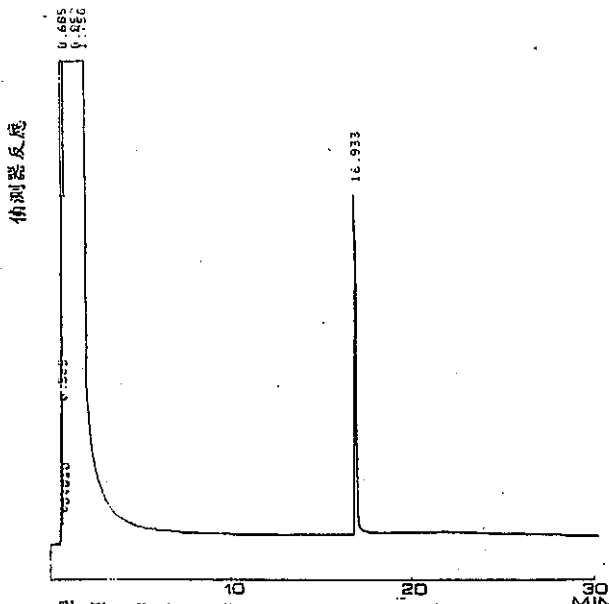
圖二 儀器空白之氣相層析圖 滯留時間



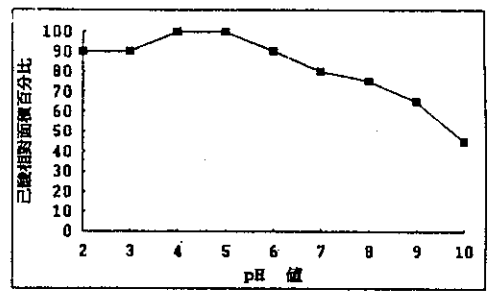
圖三 方法空白之氣相層析圖 滯留時間



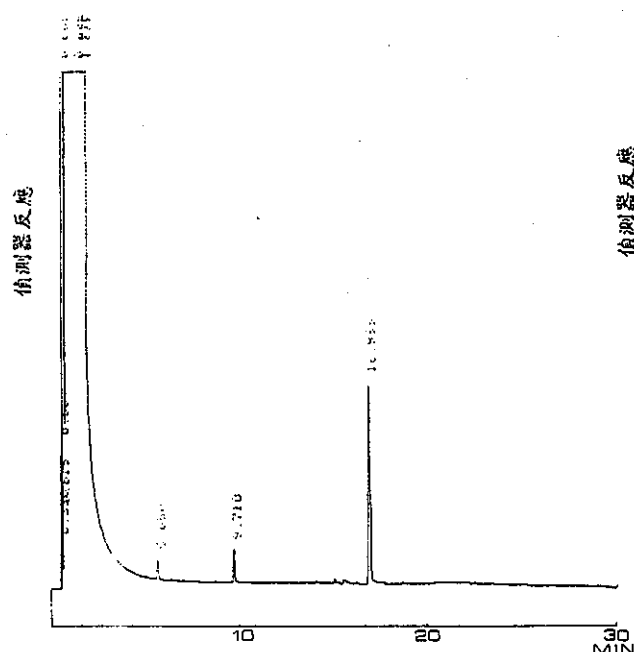
圖四 己酸標準品之氣相層析圖 滯留時間



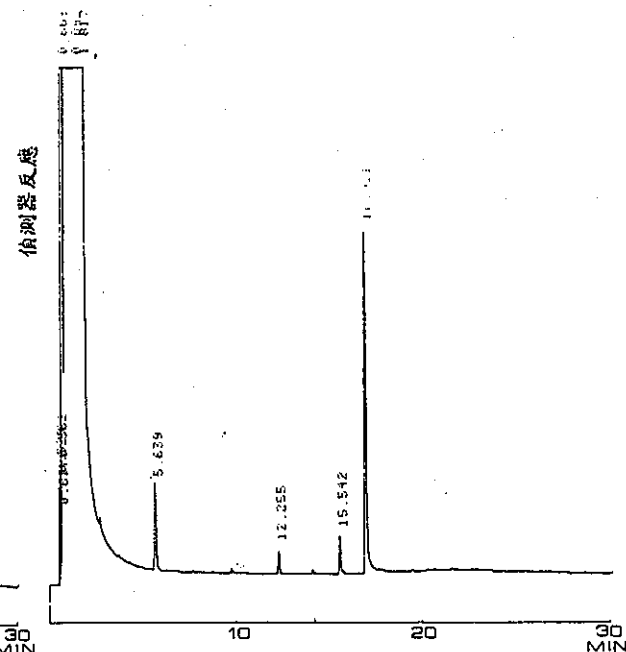
圖五 己醛以亞氯酸的氧化後之氣相層析圖 (pH=4, 溫度15°C, 反應時間1.5小時)



圖六 pH 值影響



圖七 己醛以亞氯酸的氧化後之氣相層析圖 (pH=10, 溫度15°C, 反應時間1.5小時)



圖八 己醛以亞氯酸的氧化後之氣相層析圖 (未添加過氧化氫)

