

熱裂解氣相層析質譜儀(Py-GC-MS)及應用於漿料木質素含量分析之介紹

◎林業試驗所木材纖維組·何振隆(chenlung@tfri.gov.tw)、徐光平

紙漿是一種稠狀物質，由木材或其他植物體分離出來之植物纖維，利用機械製漿、化學製漿、半化學製漿或有機溶劑製漿等方法製造而成。其用途非常廣泛，包括：造紙、人造纖維玻璃紙及其他化工原料商品(如：硝化纖維素、醋酸纖維素、羧甲基纖維素等)。紙漿之漿料組成包括纖維素、半纖維素、木質素、抽出成分與灰分等。前三者屬於高分子量之物質，是構成木質纖維素之主要組成分，後二者屬於低分子量之物質。纖維素為一長鏈狀高分子化合物，為葡萄糖單體組合而成之長鏈狀聚合物。半纖維素是一種由不同之單糖體單元，以 β -1,4或 β -1,3-glucosidic linkage聚合而成之複雜碳水聚合物，具有高度分枝、且較短之鏈狀結構。木質素為三度立體結構之天然高分子聚合物，廣泛地存在於較高等的維管束植物中，於針葉樹(裸子植物)中，木質素含量約25~35%；闊葉樹(被子植物中的雙子葉植物)之木質素含量約達20~25%；單子葉植物中禾本科植物一般含量約為15~25%。製漿造紙之原料主體為植物纖維，而植物纖維原料種類非常多，不同的植物纖維原料應用於製漿造紙方面，其所得漿料品質、紙張物理及光學性質亦會不同。所以紙漿的化學組成分析，對於製漿造紙生產和確定紙張品質具有重大的影響。然而木材化學學者John R. Obst於1993年指出「對於分析細胞壁化學組成成分上，沒有任何方法可提供很精確且完整之定量方法」，顯示出木質纖維素分離之定量困難。再者，現今紙漿化學組成分析之傳統標準試驗方法，

所需樣本量多，且非常複雜及費時，此對於製漿原料及紙漿分析是非常不利的。熱裂解氣相層析質譜儀(pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, Py-GC-MS)為近年來發展的一種可快速分析高分子化合物的方法，其可應用於非常多之領域。於林木方面，主要應用於檢測木質素單體中之S/G比(syringyl/guaiacyl ratios)，但鮮少學者著墨於利用此儀器分析木質素含量(定量)之研究。因此，本篇報告闡述Py-GC-MS之介紹、應用及本實驗室所開發出之Py-GC-MS應用於漿料木質素含量分析實例等，使製漿工業有一簡單且可靠之漿料化學組成分析測定方法。

Py-GC-MS之介紹

熱裂解氣相層析質譜儀為一種可以微量檢測且可快速分析高分子化合物的分析法，此儀器為由熱裂解儀、氣相層析儀及質譜儀所組合而成。其基本原理為於氣相層析儀上之注射孔部位裝置熱裂解儀，再將樣品(高分子)置於熱裂解儀內，於無氧狀態、一定高溫下瞬間加熱(350~1,000°C)，使樣品迅速裂解成可揮發的小分子，而這些具揮發性的小分子，經由氣相層析儀中之管柱分離，再進入質譜儀，可得到許多裂解碎片並予以記錄，形成裂解圖譜。再者，我們可從裂解譜圖的特徵，結合滯留時間，來判斷樣品的組成、結構和性質，此即為熱裂解氣相層析質譜法。

於熱裂解氣相層析質譜法，最早為1954年，Davison學者等人所發明。直至今今，因熱裂解及氣相層析質譜技術不斷地進步、



熱裂解氣相層析質譜儀組成圖：(1)為熱裂解儀、(2)為氣相層析儀、(3)為質譜儀。(徐光平 攝)

創新及快速發展，使得此儀器已可應用於氣相層析法所不能分析的固體及大分子物質，如：高分子聚合物材料(塑膠、橡膠、合成纖維、塗料、膠黏劑等)、石油、食品、菸草、礦物中的非揮發性有機物質、刑事案件偵測的有機及固體樣品等。因此，熱裂解氣相層析質譜法分析技術已成為高分子材料剖析方面的主要儀器方法之一。

Py-GC-MS之應用

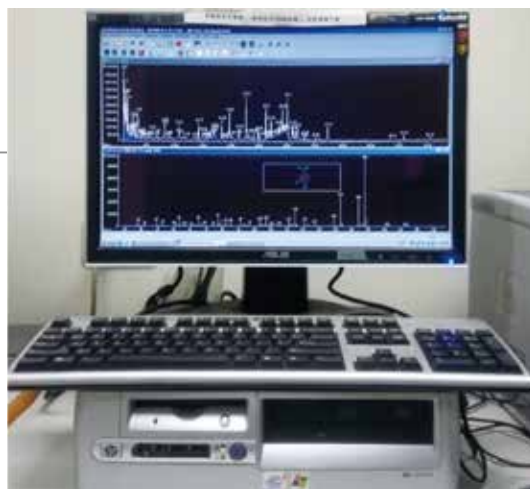
Py-GC-MS之主要特點為：

1. 樣品前處理簡易：樣品前處理方面，非常簡單，只需經乾燥及磨粉程序。
2. 分析時間短：只要數分鐘或至1.5 hr，故可節省相當多之時間。
3. 樣品相當微量：所分析之樣品非常微量，只需1~200 μg 。

因此，Py-GC-MS於高分子化合物檢測中之應用：

(1) 刑案現場證物之偵測

於刑案現場中，所遺留之化學物證非常多樣化，有些物證可以利用氣相層析儀、液相層析儀等光譜化學儀器分析，進行定性及定量分析。但於現場中，所出現之物證若為高分子聚合物，如：油



利用裂解譜圖特徵及結合滯留時間，判斷樣品組成、結構和性質。(徐光平 攝)

漆、橡膠、塑膠、纖維等聚合物，則必須採用Py-GC-MS(因可直接以固體進樣分析)，直接對此高分子聚合物進行分析及鑑定，以利破案證據之獲得。

(2) 歷史文物及藝術品保護之應用

歷史文物及藝術品所用的材料大多是天然高分子物質，因此，了解材料之高分子組成，對於歷史、文物修復及保護學者、藝術家等都是極為重要。故現今可應用Py-GC-MS分析材料之高分子組成，此一分析技術對於歷史文物及藝術品保護等提供了便利有效的措施。近年來，Py-GC-MS已在壁畫黏合劑、藝術品保護塗層、材料及顏料分析等得到多方面應用。

(3) 林木研究之應用

Py-GC-MS應用於林木領域上，可測定木質素單體，即愈瘡木基丙烷單位(G type)、紫丁香基丙烷單位(S type)及對羥基苯基丙烷單位(H type)之定性及定量，評估偏心生長木材對木質素S/G比影響；於木材細胞及細胞片段木質素單體分析，從不同製漿及漂白過程中，分析紙

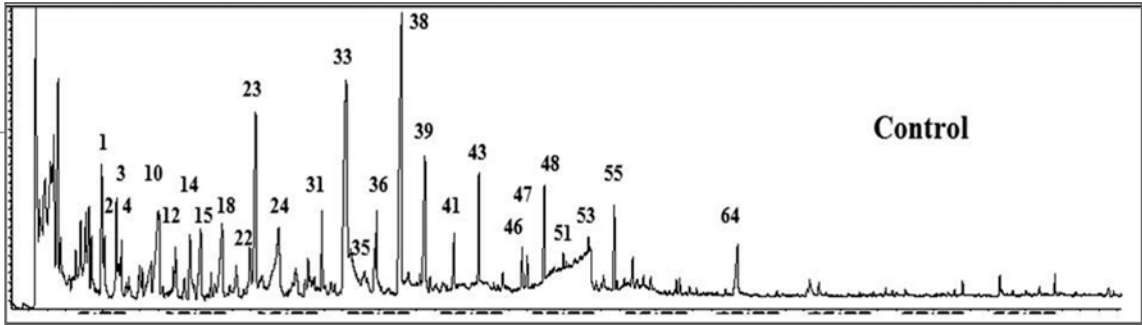


圖1 稻草之熱裂解氣相層析圖。

漿中所殘留木質素單體組成變化；檢測樹木遭腐朽菌侵蝕後木質素S及G變異及測定植物體揮發性成分等多方面應用。

Py-GC-MS應用於漿料木質素含量分析實例

本實驗室使用稻草、柳杉及桉樹等三材料，以各種不同蒸煮條件之四氫呋喃醇有機溶劑製漿法予以製漿，所得漿料利用Py-GC-MS之氫氧三甲基苯胺(trimethylanilinium hydroxide, TMAH)衍生化方法，再以面積百分率法，應用於漿料中之木質素含量組成分析，並與傳統試驗方法所得之木質素含量比較，即以Py-GC-MS建立木質素含量之分析方法，使製漿工業上有一簡單且可靠之漿料木質素含量之組成分析測定方法。

首先為利用Py-GC-MS檢測漿料組成，為以四氫呋喃醇有機溶劑製漿法所得桉樹、柳杉及稻草等漿料，利用Py-GC-MS檢測所得之碳水化合物及木質素裂解單體分析，所得鑑定化合物，分成五大類型，其主要成分，如下所述(請對照圖1之各波峰編號)：

1. 碳水化合物：

主要成分有furfural(為圖1之波峰編號(1))、2-cyclopenten-1-one (2)、2-furanmethanol (3)、2,3-dihydro-5-

methyl-2-furanone (10)、5-methyl-2-furfuraldehyde (12)、4-hydroxy-5,6-dihydro-(2h)-pyran-2-one (15)、corylon (18)、dimethyl-dihydropyranone (24)、1,6-anhydro- β -d-glucopyranose (51)等化合物。

2. 木質素單體中之G type化合物：

主要成分有guaiacol (23)、homoguaiacol (31)、3-methoxycatecol (35)、4-ethylguaiacol (36)、4-vinylguaiacol (38)、vanillin (41)、4-methylsyringol (43)等化合物。

3. 木質素單體中之S type化合物：

主要成分有syringol (39)、4-ethyl-2,6-dimethoxyphenol (46)、guaiacylacetone (47)、4-vinylsyringol (48)、syringaldehyde (53)、trans-4-propenylsyringol (55)等化合物。

4. 木質素單體中之H type化合物：

主要成分有phenol (14)、4-methyl-phenol (22)、4-vinyl phenol (33)等化合物。

5. 其餘之化合物：

主要成分有acetol acetate (4)、*n*-hexadecanoic acid (64)等化合物。

再者，以Py-GC-MS-TMAH衍生化建立木質素含量測定法，以各種不同條件之四氫呋喃醇有機溶劑製漿法所得之桉樹、柳杉及稻草等漿料，利用Py-GC-MS並加入TMAH

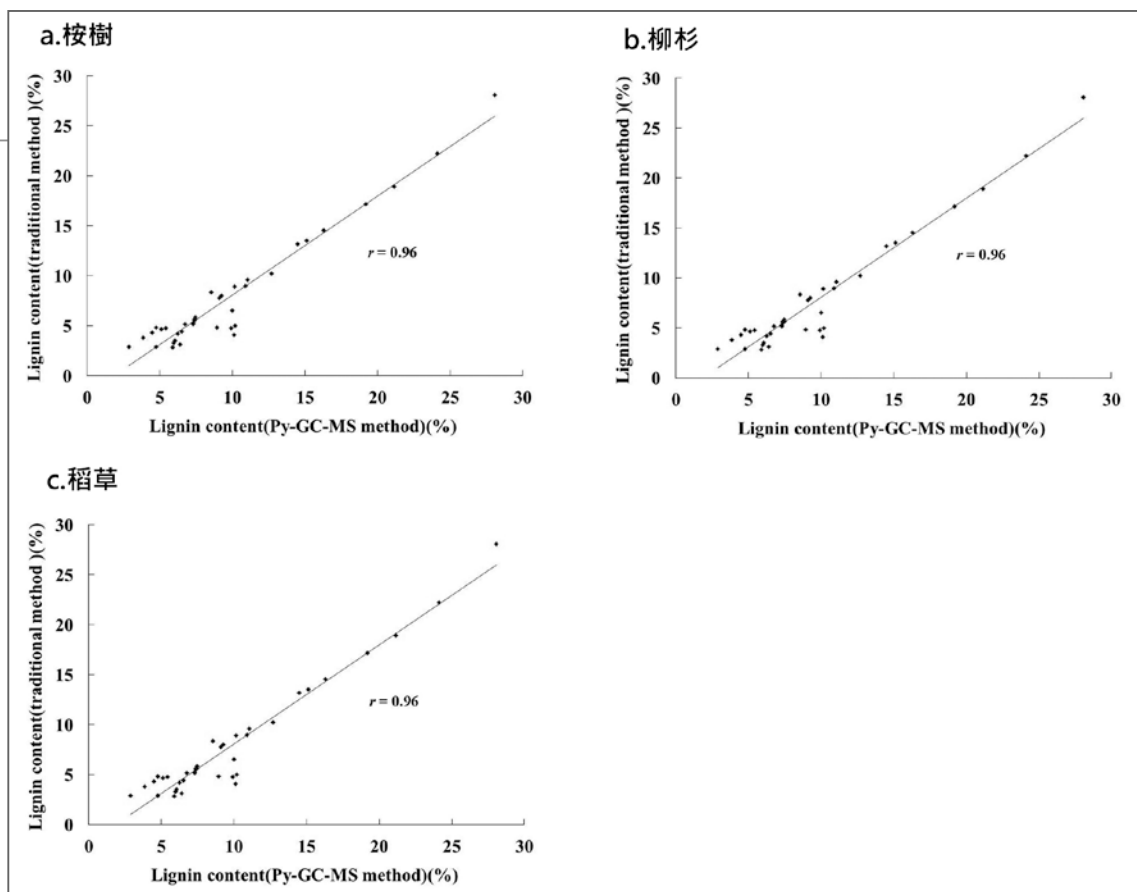


圖2 a.桉樹、b.柳杉及c.稻草之利用面積百分率定量法施作所得之木質素含量與傳統試驗方法所得木質素含量進行迴歸分析圖。

衍生化藥劑後，其定量方法，為以面積百分率法予以檢測，即以定量各漿料之熱裂解氣相層析圖之木質素裂解產物總面積再除以總面積，即為木質素含量。利用Py-GC-MS之TMAH衍生化施作所得之木質素含量再與傳統方法所得木質素含量予以進行迴歸，並檢測其r值。所得結果，於三種材料中，其r值皆大於0.95以上(圖2)。再者，我們以稻草施作未加入TMAH衍生化藥劑，所得之r值為0.91，較有添加TMAH衍生化藥劑為差。因此，於熱裂解儀若添加TMAH衍生化藥劑，其與木質素含量之相關性更高。其原因為加入TMAH衍生化藥劑後，於高溫之進樣口下將苯環中之羥基、羧基等極性官能基轉變成其相對應的甲基化

衍生物，使衍生後之化合物揮發性更佳，一方面於鑑定化合物更簡易，另一方面各化合物易於Py-GC-MS中顯現出來，而應用於定量方面更為準確，故與利用傳統化學試驗法中所測得木質素含量更具相關性。因此，Py-GC-MS可應用於漿料木質素含量分析。

Py-GC-MS為近年來發展之高科技產物，現今，我們實驗室已開發出利用Py-GC-MS檢測漿料木質素含量分析方法，此法為從漿料中取一微量樣品進行裂解分析，而後以面積百分率法予以定量，可節省一般傳統化學分析中之繁雜程序及時間冗長等不利因素，所以，此法可使製漿工業上有一簡單、可靠及非常便利之漿料木質素含量組成分析測定方法。☼