

Py-GCMS 分析考古漆膜样品

GCMS-434

摘要： 本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX，检测了 4 份考古漆膜样品。分别采用直接裂解法与衍生化裂解法对样品进行了处理。通过分析直接裂解法谱图中的烷基苯酚推断这几个漆膜均来源于中国或日本漆树，通过分析衍生化裂解法谱图中的脂肪酸成分推断这几个漆膜均添加了干性油成分。Py-GCMS 方法样品前处理简单，获得信息丰富，是分析漆膜等有机考古样品的一种有效手段。

关键词： 热裂解 气相色谱质谱联用仪 考古 漆膜

漆器是指用漆涂在各种器物的表面所制成的日常器具及工艺品、美术品等。漆器具有耐潮、耐高温、耐腐蚀等特殊功能。由于漆可以配制出不同的颜色，这使得漆器非常美观，一些考古出土的漆器，虽历经千年依然光彩夺目。

制作漆器所用的漆是来源于一类叫做漆树的植物。割取这种植物就可以得到其天然液汁，这就是生漆。世界上的漆树种类繁多，但主要分布在东亚以及东南亚地区，不同种类的漆树所产漆其主要成分是不同的，例如生长在日本、中国和韩国的漆树所产漆的主要成分是漆酚，生长在越南的漆树所产漆的主要成分是虫漆酚，生长在缅甸、泰国、老挝和柬埔寨的漆树所产漆的主要成分是緬漆酚。

为了增加漆器的色泽度、提高漆膜的硬度在制作漆器时往往会加入干性油。干性油具有较高的不饱和度，易于在空气中氧化从而形成较硬的漆膜，通常干性油包括桐油、亚麻籽、紫苏籽油等。

对漆的种类与成分的鉴定和差异化分析，有助于理解古代的漆器文化与贸易。此外，同其他文物一样漆器文物也会发生老化，为保护与恢复漆器需要使用与当初制造时相同的材料。因此，对考古遗迹中的漆器样品进行分析鉴定，就很有必要。

漆膜是一种天然聚合物，热裂解气相色谱质谱法（Py-GCMS）是一种适合于分析漆膜的方法，该方法只需要少量样品，也基本不需要前处理。漆膜中一些极性较高化合物由于容易在色谱系统中发生吸附，从而影响检测灵敏度。为解决这一问题，可以向样品中加入四甲基氢氧化铵（TMAH）作为衍生剂，这样就能降低目标物极性提高检测灵敏度。

本文采用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX 对 4 份考古漆膜样品进行了检测，通过裂解产物的分析得到了漆膜样品的一些信息。

■ 实验部分

1.1 仪器

PY-3030D 热裂解进样器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

PY 条件

裂解炉温度：600°C (0.2 min)

GCMS 条件

色谱柱：Ultra ALLOY+-5

(30 m×0.25 mmID×0.25 μm)

进样口温度：300°C

柱温程序：40°C (3 min)_20°C / min_ 320°C (14 min)

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：31.2 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：300°C

采集方式：Scan

扫描范围：29~800 amu

■ 样品前处理

2.1 直接裂解法

称取样品约 0.25 mg，放入裂解杯中，然后放入热裂解自动进样器分析。

2.2 衍生化裂解法

称取样品约 0.25 mg，放入裂解杯中，各加入 20 μ L 的 20% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液，然后放入热裂解自动进样器分析。

■ 结果与讨论

3.1 直接裂解法总离子流图

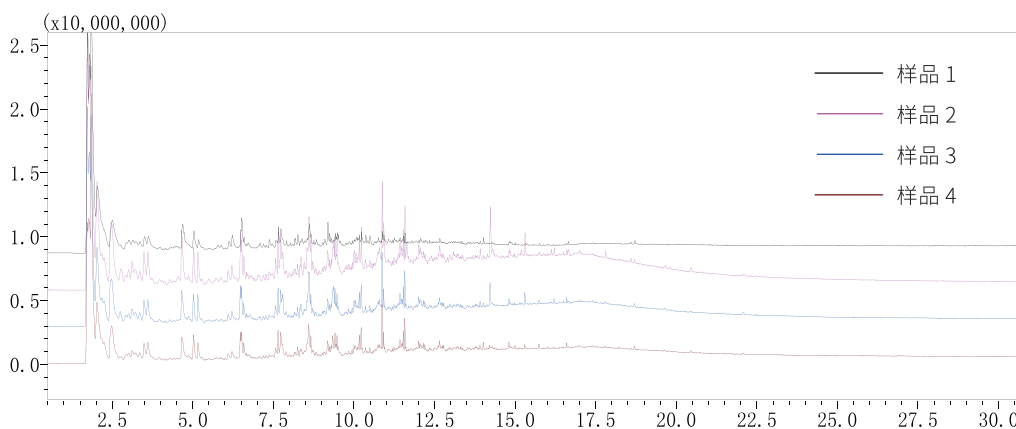


图 2 四个漆膜样品的直接裂解法总离子流图

3.2 烷基苯酚分析

烷基酚类物质是漆裂解后的特征物质，该物质的结构为苯酚的间位有一个烷基取代基，不同产地的烷基种类是有区别的，从 TIC 图中提取烷基酚的特征离子 m/z 108 可以得到烷基酚类物质的特征谱图。图 3 是文献^[1]中中国、日本、越南、缅甸漆的烷基苯酚特征谱图，图 4 为四份漆膜样品的烷基苯酚特征谱图。这四个样品均检测出 P15 (十五烷基苯酚)，通过对比，可以推断这四份漆膜样品的漆液来源可能是中国或日本漆树。

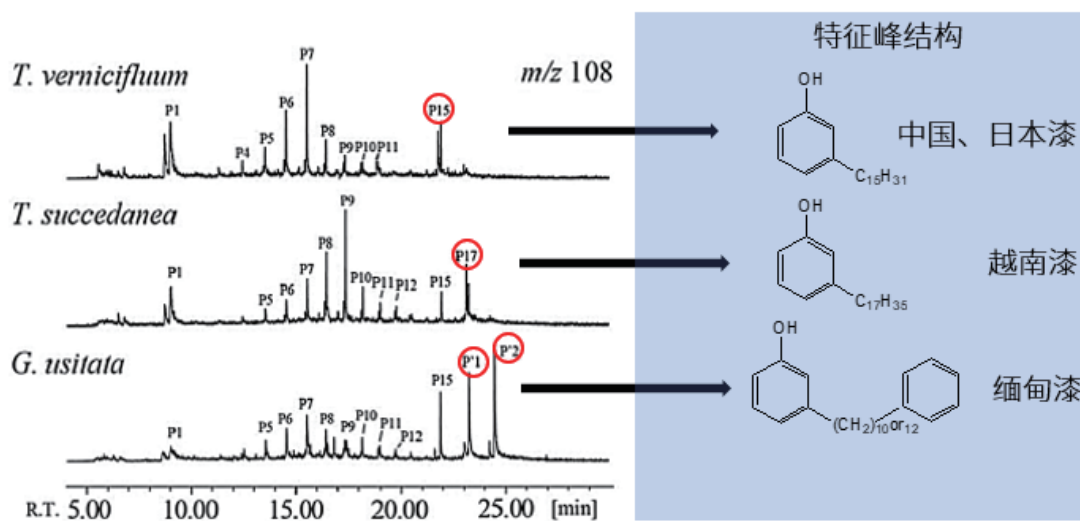


图 3 文献^[1]中中国、日本、越南、缅甸漆的烷基苯酚特征谱图

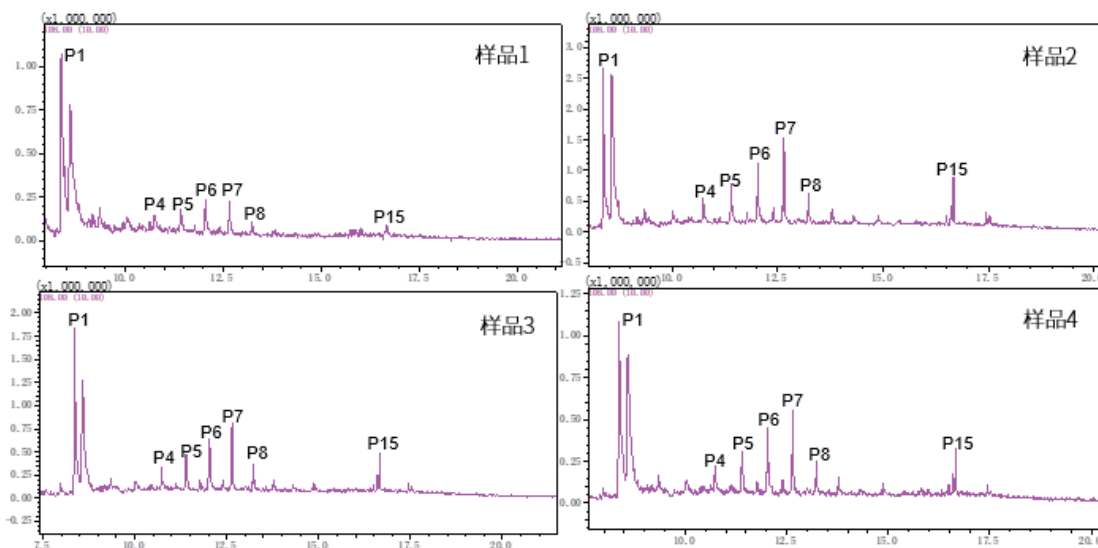


图 4 四份漆膜样品的烷基苯酚特征谱图 (Pn 表示烷基苯酚, n 表示烷基碳数)

3.3 衍生化裂解法总离子流图

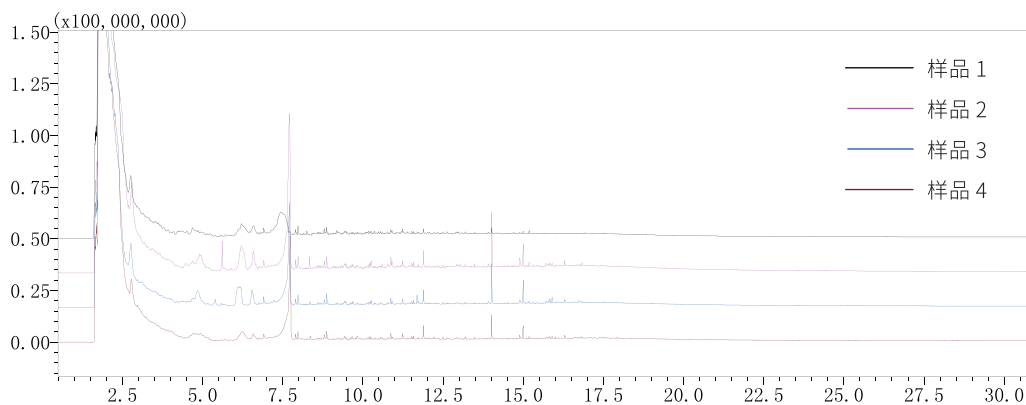


图 5 四个漆膜样品的衍生化裂解法总离子流图

3.4 脂肪酸分析

脂肪酸类物质是油脂裂解后的特征物质, 不同油脂裂解产生的脂肪酸种类是不同的, 从 TIC 图中提取脂肪酸的特征离子 $m/z74$, 可以得到脂肪酸类物质的特征谱图。图 6 为四份漆膜样品的脂肪酸特征谱图, 表 1 为各样品的脂肪酸组成。这四个样品均检测出一些短链脂肪酸以及二元脂肪酸, 根据相关文献^[2]这是干性油的特征裂解产物, 推测这些漆膜中均添加了干性油。

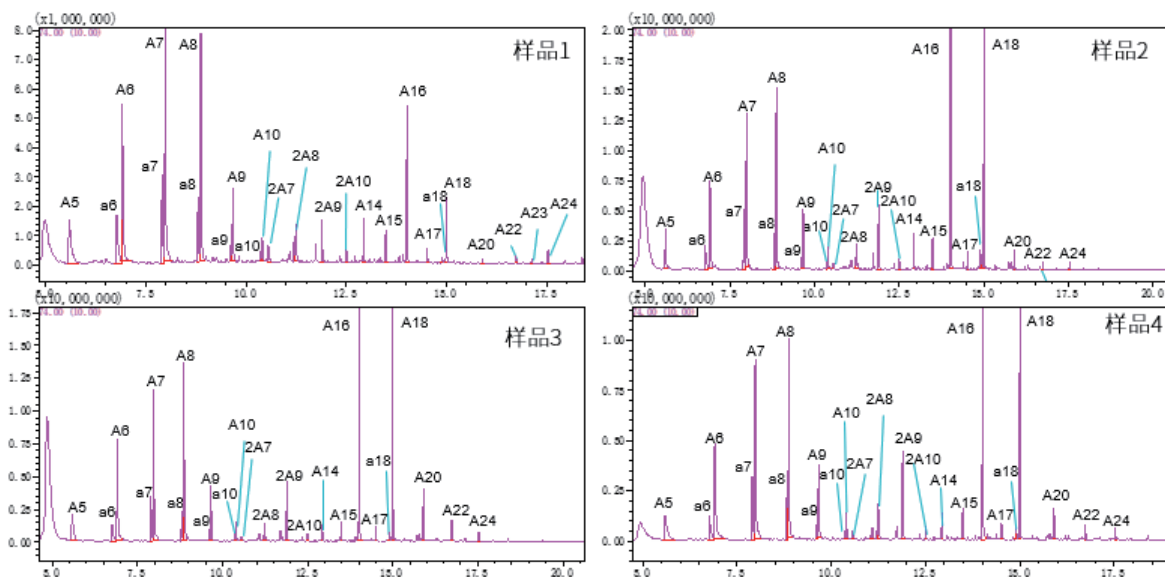


图 6 四份漆膜样品的脂肪酸特征谱图 (An 代表烷基酸, an 代表烯基酸, 2An 代表二元酸, n 代表碳数)

表 1 漆膜样品裂解产物的脂肪酸组成

| No. | 脂肪酸种类 | | 保留时间 (min) | 面积百分含量 (%) | | | |
|-----|-------|-------|---------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | | M218 | 棺 1-1 | 棺 8 | MS:81 |
| 1 | A5 | 戊酸 | 5.586 | 8.55 | 3.58 | 4.09 | 5.01 |
| 2 | a6 | 己烯酸 | 6.765 | 7.05 | 2.97 | 2.14 | 2.92 |
| 3 | A6 | 己酸 | 6.905 | 13.67 | 7.61 | 9.18 | 10.3 |
| 4 | a7 | 庚烯酸 | 7.897 | 6.37 | 3.57 | 3.13 | 4.23 |
| 5 | A7 | 庚酸 | 7.976 | 16.66 | 8.87 | 10.22 | 11.64 |
| 6 | a8 | 辛烯酸 | 8.796 | 3.65 | 2.14 | 2.08 | 3.07 |
| 7 | A8 | 辛酸 | 8.867 | 13.47 | 9.34 | 9.92 | 10.32 |
| 8 | a9 | 壬烯酸 | 9.604 | 1.04 | 0.68 | 0.65 | 0.82 |
| 9 | A9 | 壬酸 | 9.662 | 4.16 | 3.19 | 3.35 | 3.85 |
| 10 | a10 | 癸烯酸 | 10.348 | 0.67 | 0.43 | 0.45 | 0.37 |
| 11 | A10 | 癸酸 | 10.398 | 1.36 | 1.04 | 1.07 | 1.3 |
| 12 | 2A7 | 庚二酸 | 10.550 | 1.17 | 0.28 | 0.23 | 0.49 |
| 13 | 2A8 | 辛二酸 | 11.241 | 2.11 | 1.51 | 1.3 | 2 |
| 14 | 2A9 | 壬二酸 | 11.887 | 2.47 | 3.54 | 3.75 | 4.66 |
| 15 | 2A10 | 癸二酸 | 12.498 | 0.68 | 0.52 | 0.43 | 0.67 |
| 16 | A14 | 十四烷酸 | 12.930 | 2.07 | 1.57 | 0.76 | 1.2 |
| 17 | A15 | 十五烷酸 | 13.484 | 1.46 | 1.49 | 0.97 | 1.37 |
| 18 | A16 | 棕榈酸 | 14.012 | 7.7 | 32.66 | 26.93 | 21.65 |
| 19 | A17 | 十七烷酸 | 14.515 | 0.7 | 0.82 | 0.71 | 0.73 |
| 20 | a18 | 油酸 | 14.892 | 0.29 | 0.98 | 0.76 | 0.57 |
| 21 | A18 | 硬脂酸 | 14.998 | 3.14 | 11.42 | 13.48 | 10.22 |
| 22 | A20 | 二十烷酸 | 15.902 | 0.29 | 0.97 | 2.75 | 1.38 |
| 24 | A22 | 二十二烷酸 | 16.736 | 0.3 | 0.39 | 1.08 | 0.63 |
| 25 | A23 | 二十三烷酸 | 17.131 | 0.28 | — | — | — |
| 26 | A24 | 二十四烷酸 | 17.529 | 0.69 | 0.4 | 0.57 | 0.59 |

■ 结论

本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX，检测了 4 份考古漆膜样品。分别采用直接裂解法与衍生化裂解法对样品进行了处理。通过分析直接裂解法谱图中的烷基苯酚推断这几个漆膜均来源于中国或日本漆树，通过分析衍生化裂解法谱图中的脂肪酸成分推断这几个漆膜均添加了干性油成分。Py-GCMS 方法，样品处理简单，获得信息丰富，是分析漆膜等有机考古样品的一种有效手段。

参考文献

- [1] Soichiro Igo, Takayuki Honda, et al. Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 114(2015):302-307
- [2] 付迎春, 魏书亚, 等. 应用热辅助水解甲基化裂解气相色谱质谱技术对古代漆器漆膜的分析研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2018, 30(4):53-59

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司 – 分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center