

# LCMS-Q-TOF 快速定性筛查古代纺织物中的 16 种染料成分

## LCMS-QTOF-051

**摘要：** 本文利用岛津超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间串联质谱仪，建立了古代纺织物中 16 种染料成分的鉴别和确认方法。使用 LabSolutions insight 建立了 16 种染料成分的高分辨二级质谱库，根据精确质量数进行鉴别，并使用二级质谱库及典型二级碎片离子丰度比进行确认。通过一针进样，同时完成目标物的定性筛查，可快速确认古代纺织物中可能含有的染料类别。

**关键词：** LCMS-Q-TOF 古代纺织物 染料

### 技术特点：

- ❖ 对微量古纺织物检材中的天然染料成分进行快速筛查。
- ❖ 数据基于 LabSolutions insight Explore 软件的高效库检索和多元化比对进行快速筛查。

多种多样的古代纺织品是珍贵的文化遗产，对于它们的染料成分的分析、染色技艺的推断，不仅是纺织品文物保护研究的重要内容之一，也是其作为文物的历史研究，年代断定及真伪鉴别的重要依据。此外，对于研究者们发掘我国印染艺术的历史，提供重要历史线索。

在合成染料诞生之前，全世界染色都是以天然染料为原料，而其中植物染料为最。我国是世界上最早

开始利用植物染料的国家之一，也是最早掌握植物染色技术的国家。染料植物至少在夏代就已被驯化，逐渐成为我国古代很重要的一种经济作物。

本文使用岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间串联质谱仪，建立了一种对古代纺织品中 16 种染料进行定性分析的方法。该方法准确可靠，可为古代纺织品染料研究提供帮助。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	柱温箱：	CTO-20AC
输液泵：	LC-30AD×2	飞行时间质谱仪：	LCMS-9030
自动进样器：	SIL-30AC		
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.99; LabSolutions Insight Ver. 3.7		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ (100 mm x 3.0 mm I.D., 3 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N:227-30722-05)

流动相：A-0.05% 甲酸水 +5 mM 乙酸铵溶液；B-0.05% 甲酸乙腈

进样体积：5 μL 柱温：40°C

流速：0.3 mL/min 洗针液：甲醇/水 =1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 3%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
1.00	泵	B Conc	3
8.00	泵	B Conc	85
13.00	泵	B Conc	85
13.01	泵	B Conc	3
16.00	控制器	STOP	

#### 质谱条件

离子化模式：	ESI+ / ESI-	雾化气流速：	3.0 L/min
接口电压：	4.5 kV(+)/-3.5 kV(-)	干燥气流速：	10.0 L/min
接口温度：	350°C	碰撞气：	氩气
接口温度：	250°C	加热模块温度：	400°C
扫描模式：	MS Scan(m/z 100 -1000)& DDA MS/MS (m/z 100 -1000)		

## ■ 样品前处理

称取适量样本，加入 1 mL 的 5% 甲酸甲醇溶液，70°C 水浴超声密封提取 30 min，6000 rap/min 离心 5 min，取上清溶液，氮吹干后加入 200  $\mu$ L 乙腈溶液复溶，经 0.22  $\mu$ m 滤膜过滤后，配置成待测溶液。

## ■ 结果与讨论

本文基于已建立的染料 QTOF 质谱库，对未知样品进行定性分析。基本流程是：样本经前处理后上机分析，采用 MS+DDA 模式同时获取样本的一级与二级质谱数据；利用 Labsolution Insight Explore 软件，先批量提取一级质量数，借助一级质谱库进行批量筛查分析，初步判断可能存在的染料成分，然后导入二级质谱库进行谱库搜索，进一步判定染料成分，进而确认最终可能的染料成分。

### 3.1 高分辨二级质谱库建立

配制 16 种染料成分的单标溶液，逐一上机分析。进行一级 MS 扫描，以及 MS/MS(DDA) 扫描，获得不同碰撞能 (10 V、20 V、30 V、40 V、50 V、10-50 V) 下的二级质谱图，使用 LabSolutions insight 软件进行二级质谱库的建立。16 种染料成分的高分辨二级质谱库收录了 96 张二级质谱图，以及化合物的中英文名、分子式，一级高分辨质荷比等信息，其成分信息如表 1 所示，二级质谱库截图如图 1 所示：

表 1 16 种染料成分信息

No.	中文名称	化学式	CAS 号	Theory MW	Precursor Ion
1	巴西苏木素	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	474-07-7	286.0841	285.0769
2	靛玉红	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	479-41-4	262.0742	263.0815
3	黄芩素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	491-67-8	270.0528	271.0601
4	甲基异茜草素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	117-02-2	254.0579	253.0506
5	芦荟大黄素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	481-72-1	270.0528	271.0601
6	木犀灵素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	491-70-3	286.0477	287.0550
7	漆黄素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	528-48-3	286.0477	285.0405
8	芹菜素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	520-36-5	270.0528	271.0601
9	桑色素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	480-16-0	302.0427	303.0499
10	山奈酚	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	520-18-3	286.0477	285.0405
11	苏木素	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	517-28-2	302.0790	301.0718

12	盐酸药根碱	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> .ClH	6681-15-8	374.1159	338.1392
13	杨梅素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	529-44-2	318.0376	317.0303
14	指甲花酮	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	83-72-7	174.0317	175.0390
15	紫铆花素	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	487-52-5	272.0685	271.0612
16	盐酸巴马汀	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	10605-02-4	387.1237	352.1543

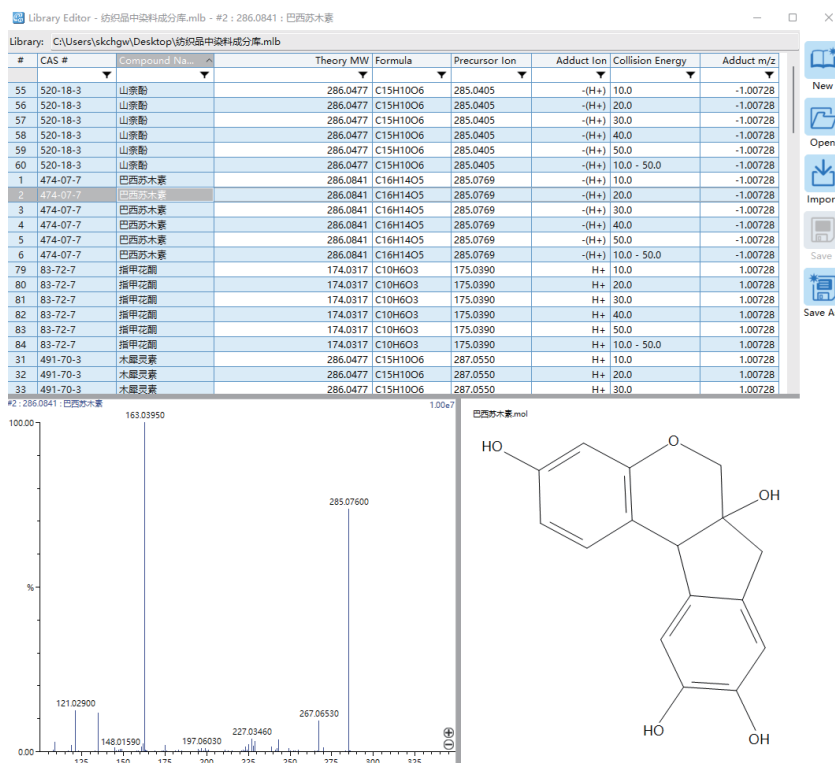
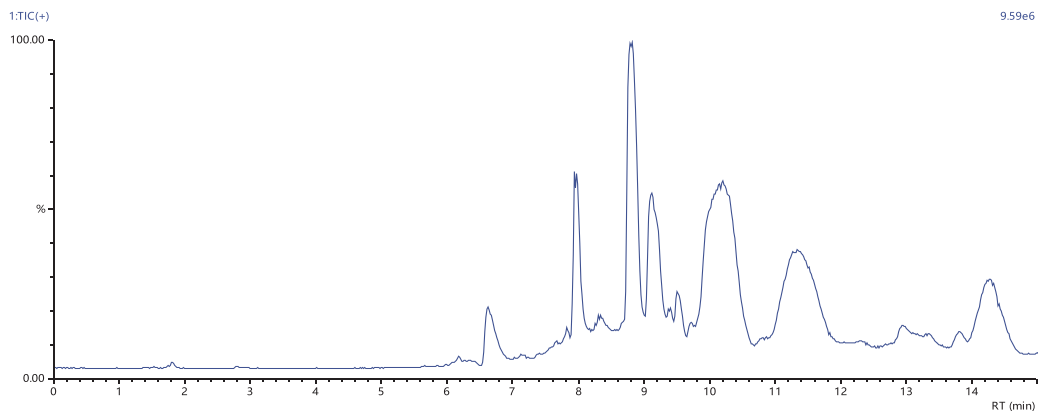


图 1 Q-TOF 的二级质谱库截图

### 3.2 样本分析色谱图

对古代纺织物样本采用 MS+DDA 模式同时获取样本的一级与二级质谱数据，并基于已建立的 16 种染料成分质谱库，对该纺织物中所含的染料成分进行筛查。该样本的 TIC 色谱图如图 2 所示：



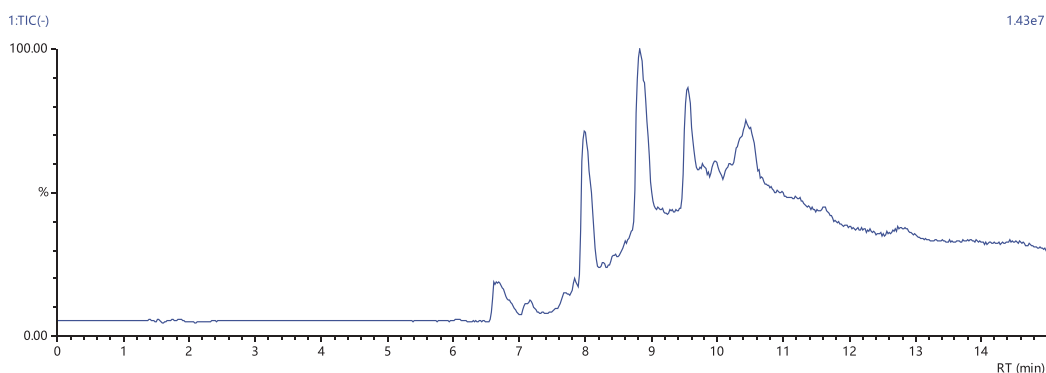


图2 样本 TIC 色谱图 (上图为 ESI+, 下图为 ESI-)

### 3.3 一级质谱定性分析

使用“LabSolutions insight explore”中“Analyze”模块提取 TIC 采集的质谱信息，并通过一级质谱库进行检索，筛选相对误差低于 2 ppm 的结果，比对同位素分布情况，推测该样本中可能含有的成分。结果显示，该样本中可能含有黄芩素、芦荟大黄素和芹菜素成分，其实测与理论同位素分布匹配度均为 99.41%。三种可能成分的分子式相同，需通过二级质谱图进一步判断。一级质谱定性结果如图 3 所示，同位素分布比对结果如图 4 所示：

#	RT	m/z	Response	Target Name	Target Formula	Target m/z	Diff. (mDa)	Diff. (ppm)	Iso Score
98	7.810	271.06028	1311258	黄芩素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	271.06010	0.18	0.664	99.41
99	7.810	271.06028	1311258	芦荟大黄素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	271.06010	0.18	0.664	99.41
100	7.810	271.06028	1311258	芹菜素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	271.06010	0.18	0.664	99.41

图3 一级质谱定性分析

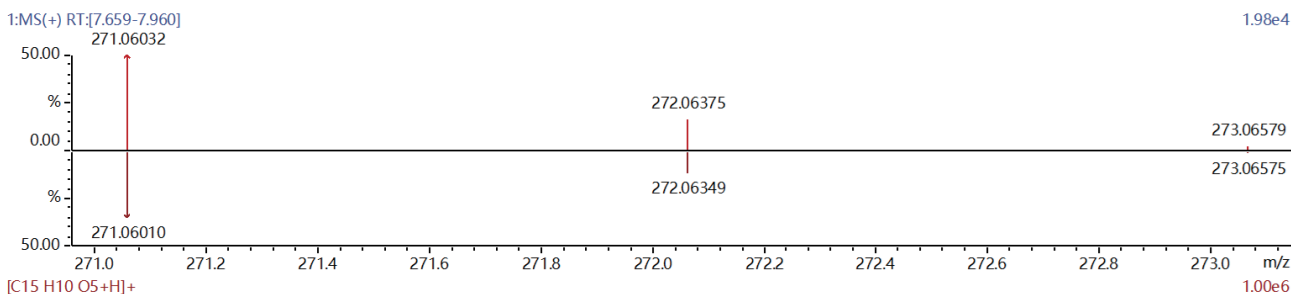


图4 同位素分布比结果

### 3.4 二级质谱定性分析

基于一级质谱分析推测结果，对样本中可能含有的黄芩素、芦荟大黄素和芹菜素成分进行二级质谱库检索。其结果显示黄芩素的比值为 96%，芦荟大黄素和芹菜素均为 90%。结合其他信息，对三种可能结果进一步分析，推测该样本中含有黄芩素成分。其比对结果如图 5 所示：

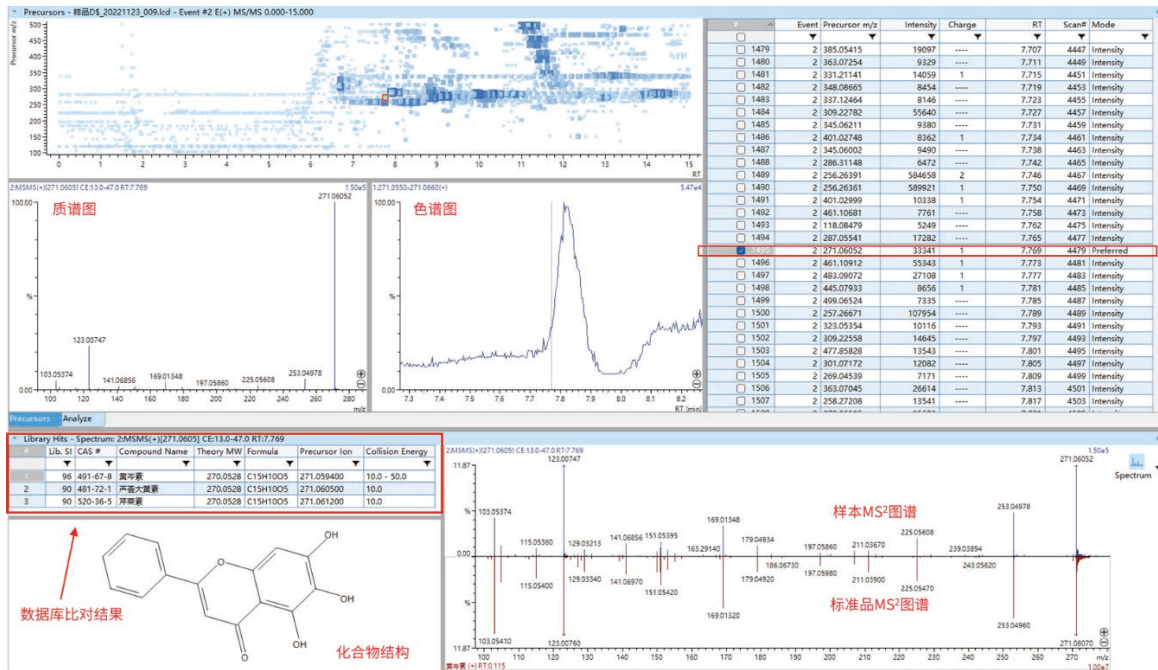


图5 二级谱库比对结果

## ■ 结论

本文利用岛津公司 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了一种快速定性筛查古代纺织物中含有天然染料成分的方法。结果显示：该方法分析速度快，定性能力强，质量数准确性优异，一级质谱质量数准确度小于 2 ppm，同位素分布真实准确，二级谱库匹配度高。可快速完成目标物的定性筛查，判定古代纺织物中可能含有的染料类别，具有实际应用价值。

岛津应用云

