

# 科技考古与文物保护 分析专刊

涉及仪器分析在陶瓷器、金属、  
玉器宝石、纸质、漆器、纺织品、  
出土残留物及博物馆环境等  
方面的应用案例



# 前言

我国是一个具有悠久历史的文明古国，在人类发展的历史长河中，先民们留下了无数历史遗迹和遗物。这些珍贵的文物真实地反映了当时的政治、经济、科技、文化艺术的发展状况，为文物科学研究提供了丰富生动的实物资料。我国对文物保护工作非常重视，近期国务院办公厅发出关于印发《“十四五”文物保护和科技创新规划》的通知。这次，文物领域发展规划首次升级为国家级专项规划，而且，“科技创新”一词首次直接写入了规划题目。

“十四五”规划对文物科技创新也提出了具体规划：1. 建设国家文化遗产科技创新中心，分布式建设各种综合性实验平台，提升考古测年和冶金、陶瓷、纺织品、竹木器、考古残留物等分析检测能力。2. 建设文物科技资源共享服务平台，依托高校及科研机构，建设人骨、动物、植物、冶金、陶瓷、纺织品、书画、漆木器等文物科研标本库以及石窟寺、土遗址、木结构建筑和重要可移动文物保护科学数据中心。

文物科技创新离不开各类高精端的仪器，应用仪器分析方法对古代文物进行研究、分析和鉴定，可以使考古信息大量增多。例如用  $^{14}\text{C}$  和其他同位素技术可以确定文物的绝对年代或相对年代；利用红外、紫外、X 射线衍射等方法可以研究文物性质及晶体结构；利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱、X 射线荧光光谱仪可以确定文物的元素组成含量；利用热膨胀分析、差热分析、X 射线衍射等方法可以测定陶瓷的烧结温度，研究当时的烧制工艺；利用热裂解-气相色谱质谱仪、液相色谱质谱仪可以对古代遗址和遗物中没有特定的形态、肉眼无法识别的固体或液体残留物进行定性定量分析等。通过多仪器手段的使用，可以发掘出古代遗物遗迹中的“潜信息”，从而获得研究考古学问题的新视角。

岛津自 1875 年创立以来，秉承“以科学技术向社会做贡献”的公司宗旨，在分析测试仪器、医疗仪器、航空产业机械等领域，以光技术、X 射线技术、图像处理技术这三大核心技术为基础不断推陈出新，始终向时代的尖端技术挑战，已经牢牢树立了作为世界知名综合精密仪器生产厂家的地位。岛津联合国内外重点大学的考古系及国家级博物馆文物保护中心，推出了《科技考古与文物保护分析专刊》，涉及仪器分析在陶瓷器、金属、玉器宝石、纸质、漆器、纺织品、出土残留物及博物馆环境等方面的应用案例。

知识水平所限，文中难免存有不妥之处，恳请读者批评指正。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第 1 章 科技考古与文物保护概述.....</b>	<b>1</b>
<b>第 2 章 陶瓷器文物 .....</b>	<b>6</b>
EPMA 分析古瓷器残片 .....	7
SMX-225CT 观察钧瓷内部结构.....	11
<b>第 3 章 金属类文物 .....</b>	<b>16</b>
EPMA 在洛阳王作鼎修复中的应用.....	17
EDX 分析青铜器成分.....	21
EDX 鉴别真假银元.....	24
X 射线透视装置破解鎏金佛像内部的奥妙.....	27
<b>第 4 章 玉石宝石类文物 .....</b>	<b>31</b>
EDX 在红宝石、蓝宝石、合成宝石、处理红宝石鉴定中的应用.....	32
EDX 鉴别一种仿制绿松石.....	36
琥珀内部结构解析.....	41
<b>第 5 章 纸质文物 .....</b>	<b>48</b>
PY-GC/MS 结合多元数据分析鉴定东亚传统手工纸 .....	49
PY-GC×GC/MS 对东亚传统手工纸的分析表征 .....	57
LC-MS/MS 用于古代纸张染料的定性分析.....	62
PY-GC/MS 和 PY-GC×GC/MS 分析西藏桑耶寺的古藏纸残片 .....	68
<b>第 6 章 漆器文物 .....</b>	<b>75</b>
PY-GC×GC/MS 在亚洲漆鉴定中的应用.....	76
PY-GC/MS 分析考古漆膜样品 .....	81
PY-GC/MS 分析彩绘颜料层中胶结材料 .....	86
<b>第 7 章 纺织品文物 .....</b>	<b>94</b>
LC-MS/MS 用于古代纺织品染料的定性分析.....	95
LC-MS/MS 用于古代绢织物染料的定性分析.....	101
LCMS-Q-TOF 快速定性筛查古代绢织物的染料 .....	107
显微红外系统分析古代纺织品.....	113

<b>第 8 章 出土残留物 .....</b>	<b>115</b>
LC-MS/MS 法测定考古残留物中的 9 种有机酸.....	116
离子色谱法检测考古样品残留物中的 7 种阴离子.....	121
<b>第 9 章 博物馆环境 .....</b>	<b>125</b>
TD-GC/MS 法测定室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) .....	126
离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸.....	134
<b>附录 1 文物样品检测项目和岛津仪器应对一览表.....</b>	<b>137</b>



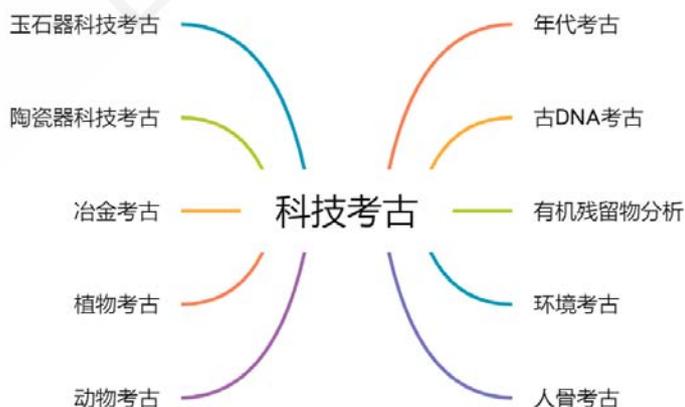
# 第 1 章 科技考古与文物保护概述

考古学与文物保护是密不可分的关系。考古学可以为文物保护提供重要的历史背景和文化价值，而文物保护也是考古学的重要任务之一。工欲善其事，必先利其器，很多人对考古和文物的印象还停留在“手铲释天书”与“妙手修国宝”，但随着科学的发展和社会的变迁，越来越多的现代科学技术在这两个行业中被广泛应用。利用现代科学仪器分析手段，综合多种学科开展考古与文物的研究有助于更详细、准确地揭秘考古遗物及文物的年代、产地和功能等信息，并借此还原历史文化，修复保护文物。



## 1. 科技考古研究内容

考古学是通过田野考古工作获取研究资料，以各种遗迹和遗物的形态、性质作为切入点开展研究，探讨人类社会的发展历史。在国际上，科技考古的提出，是以碳十四测年方法的应用与牛津大学考古与艺术史研究实验室的建立为标志的。科技考古按照其研究方法和研究内容分为两大类。一类是利用专门的仪器设备，对某类肉眼看不到的特定对象进行探测、测试和分析，按照科学的依据提出科学结论。例如，对地下遗迹和遗物的勘探、年代测定、古DNA 研究、同位素研究及有机残留物分析等。另一类是对与古代人类活动相关的对象进行研究，得出比较客观的推测或结论。这类研究往往包括多种学科、技术与方法，如环境考古、人骨考古、动物考古、植物考古、冶金考古、陶瓷器科技考古、玉石器科技考古等。



## 2. 文物保护研究内容

文物是历史上各个时代的人们在生产、生活和社会实践中产生并遗留下来的具有重要历史、科学和艺术价值的遗物和遗迹，从不同侧面揭示出一定的历史现象，直观地反映古代社会的真实面貌。文物保护主要包括四个方面的内容：一是研究各类文物的组成，材质的结构、性质、损害的原因。二是研究文物保存环境对文物的影响。三是研究文物保护和文物修复的技术与工艺。四是研究文物保护的新材料。在文物保护研究中，文物材料大体可分为无机材料文物与有机材料文物，具体如下：



## 3. 现代仪器分析在科技考古与文物保护的分析应用

近期国务院办公厅发出关于印发《“十四五”文物保护和科技创新规划》的通知。这次，文物领域发展规划首次升级为国家级专项规划，而且，“科技创新”一词首次直接写入了规划题目，同时指出要运用生物学、分子生物学、化学、地学、物理学等前沿学科的最新技术分析我国古代遗存的文物。随着现代仪器技术的发展，新的仪器设备、新的观察手段和分析方法不断涌现，为科技考古与文物保护更好的保驾护航。针对文物材质的不同，本文选取部分文物材料进行分析方法的介绍。

### 3.1 无机材料文物

无机材料文物主要包括各种陶瓷器、金属、玉石等材质的文物。对于无机材料的分析，分析多关注于材料的元素组成、晶体结构、元素价态等方面的信息。

#### 3.1.1 陶瓷器类文物

目前常用的陶瓷器文物分析内容大致可以归纳为化学组成分析、显微结构与物相分析、物理性能测试与烧成温度分析、痕迹观察及模拟试验研究等方面。化学组成分析主要测定样品的主、次量元素和微量元素，采用有损和无损两种分析方式。有损分析取样方法主要使用

陶瓷器碎片样品,检测仪器有电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等。无损分析可以保证样品的完整性,常用的方法有能量色散X射线荧光光谱仪(EDX)和X射线光电子能谱仪(XPS)等手段。显微结构分析常用电子探针(EPMA)对瓷器残片胎釉的微观结构、微区成分及元素分布特征进行了表征。陶瓷器的烧成温度是陶瓷质量和各项性能的重要决定因素之一,可以使用高温膨胀仪进行测定。陶瓷器痕迹观察可以使用X射线照相和工业CT检查,工业CT可以检查陶瓷内部结构,观察杂质及气泡缺陷。

### 3.1.2 金属类文物

金属文物包括金、银、铜、铁、锡等材质,还包括这些材质组成的合金。其分析内容包括金相分析、成分分析、形态分析等。金相分析使用的主要仪器为光学显微镜与电子显微镜。成分分析采用的分析手段有电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、能量色散X射线荧光光谱仪(EDX)和X射线光电子能谱仪(XPS)等手段,其中ICP-AES与ICP-MS为有损方法,适合于检测考古现场的金属碎片,EDX与XPS为无损方法适合于各种考古与文物样品。形态分析包括表面形态与内部形态,表面形态可采用扫描电子显微镜(SEM)与电子探针显微分析(EPMA),内部形态可采用X射线照相和工业CT等分析手段。

### 3.1.3 玉石类文物

玉石类文物分析的重点与难点内容是产地的溯源分析,这首先需要确定玉器的化学成分与矿物结构。玉器的化学成分分析可以分为无损和有损两类,无损检测主要使用X射线荧光分析(XRF)、电子探针显微分析(EPMA)等技术,对研究对象没有损伤。有损检测必须在研究对象上取样,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等进行检测。通过这些检测,能够获知玉器的主要成分和微量元素成分,通过与不同产地玉器的成分比较就能确定其产地。

## 3.2 有机材料文物

有机材料文物或遗存包括纸质、漆器、纺织品等文物,和无机材料文物相比,有机材料文物或遗存易于降解,不易保存,传统的研究难以从中取得有效信息,必须借助仪器分析进行研究。

### 3.2.1 纸质文物

纸质文物的分析对象不仅包括纸张纤维,还包括施胶材料、填料、墨、印泥、颜料等纸张生产与使用过程中涉及的材料。显微分析法是纸质文物常用的分析方法,利用染色剂制备纤维试片,在显微镜下观察纤维呈色、形态,结合测量相应纤维的长度、宽度,可判断纤维种类,进而做出纸张原料的判定。但该法非常依赖分析者的经验,对于结构类似植物纤维的辨别比较困难。红外光谱分析法可以反映纸张的纤维素、半纤维素和木质素等化学组分,通过老化前后纸张红外光谱数据的对比,则可以定性探讨纸张内部化学结构的变化。对于纸张及相关材料更为精细的化学成分,则可采用气相色谱质谱与液相色谱质谱法,这两种方法具有较好的分离能力与较高的检测灵敏度,同时将热裂解装置与气相色谱质谱联用则可大大简化样品的前处理,同时只需微量样品实现微损分析。

### 3.2.2 漆器文物

漆器文物的分析不仅包括到漆膜本身，还包括漆器制作工艺涉及到的地仗层、颜料、干性油以及一些装饰用金银等成分，这些成分既包含有机成分也包含无机成分。检测这些成分涉及到的检测仪器包括：观察微观形态用的光学显微镜、扫描电镜，分析元素组成的 X 射线能谱仪、X 射线荧光光谱仪，分析有机成分的拉曼光谱仪、红外光谱仪等，这些仪器都可以实现对样品进行无损检测。近年来一些学者将热裂解-气相色谱质谱法 (Py-GC/MS) 用于漆器文物的分析，热裂解 (Py) 的原理是将样品在高温下瞬间裂解，裂解产生的小分子可以通过气相色谱质谱 (GC/MS) 进行分析，此方法仅需要微量样品，操作简单，对文物样品实现微损分析，同时可以得到更丰富的样品信息。

### 3.2.3 纺织品文物

纺织品文物按照纺织纤维大类可分为植物纤维与动物纤维。植物纤维包括种子纤维的棉花与茎纤维的苧麻、大麻、黄麻、亚麻；动物纤维包括丝纤维的蚕丝与毛纤维的羊毛、兔毛、牛毛、驼毛等。纺织品文物的分析包括纤维结构分析、纤维材质分析、织物染色剂分析。纤维结构分析一般采用常规显微镜分析，纤维材质分析可采用红外光谱仪分析纤维的成分信息，对于植物纤维纺织品可以类似于纸质文物采用 Py-GC/MS 分析，对于动物纤维则可采用蛋白质分析仪、生物质谱、液相色谱质谱等手段进行分析，织物染色剂分析一般采用液相色谱 (HPLC) 或液相色谱质谱 (LC-MS/MS) 进行分析。

表 不同类型文物的分析方法

材质大类	材质类型	分析项目	检测方法
无机材料	陶瓷器	化学组成分析	电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、能量色散X射线荧光光谱仪 (EDX)、X射线光电子能谱仪 (XPS)
		显微结构分析	电子探针 (EPMA)
		烧成温度	高温膨胀仪
		痕迹观察	X射线照相、工业CT
	金属	金相分析	光学显微镜、电子显微镜
		成分分析	电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、能量色散X射线荧光光谱仪 (EDX)、X射线光电子能谱仪 (XPS)
玉石	形态分析	扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针显微分析 (EPMA)、X射线透视、工业CT	
有机材料	纸质	产地溯源	X射线荧光分析 (XRF)、电子探针显微分析 (EPMA)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)
		纤维结构及形态	光学显微镜
	漆器	纸张及相关材料成分	红外光谱仪、热裂解-气相色谱质谱法 (Py-GC/MS)
		微观形态	光学显微镜、扫描电镜
		元素成分	电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、能量色散X射线荧光光谱仪 (EDX)、X射线光电子能谱仪 (XPS)
	纺织品	有机成分	红外光谱仪、热裂解-气相色谱质谱法 (Py-GC/MS)
纤维结构		光学显微镜	
纤维材质		红外光谱仪、热裂解-气相色谱质谱法 (Py-GC/MS)、蛋白质分析仪、生物质谱、液相色谱质谱 (LC-MS/MS)	
	织物染色剂	液相色谱 (HPLC)、液相色谱质谱 (LC-MS/MS或LC-Q-TOF)	

#### 4. 科技考古与文物保护的研究方法

整体而言，我国考古无机质材料分析发展较早，研究的也较为全面、系统，而有机质材料分析则相对滞后。我国的古陶瓷、古冶金等领域的研究处于国际领先地位，但有机质分析方面与国际上还有一定的差距。如何将更多的仪器分析方法应用到科技考古和文物保护中，从应用的方式角度简单来说可分为三种。

第一是原始创新（研究思路）。我们发现问题，制定研究思路，自主设计实验，而形成的一套分析方法。第二是方法的移植（研究技术），将自然科学前沿的分析方法，合理的移植到科技考古领域。在自然科学领域，仪器分析是我们研究的重要手段，同样的在科技考古和文物保护中，材料“是什么、有多少”往往也是研究的起点以及必须获取的基本信息。第三是国外先进方法的引进（吸收和改造），在科技考古和文物保护方面，国外起步比较早，探索和形成了相关的分析方法，如植硅体、淀粉粒、孢粉等分析方法，这就为我国开展相关工作提供了有益的借鉴。

## 第 2 章 陶瓷器文物

陶瓷器科技考古是探讨陶瓷器的起源、原料、制作工艺及技术发展过程，认识新石器时代陶器的发明和使用对人类生活产生的影响、瓷器的发明与不断创新对社会进步的作用，研究陶瓷器的起源、原料和制作工艺反映的人类行为特征，更好地揭示古代陶瓷器的科技与文化内涵。

目前常用的陶瓷器科技考古研究方法大致可以归纳为化学组成分析、显微结构与物相分析、物理性能测试与烧成温度分析、痕迹观察及模拟试验研究等方面。化学组成分析主要测定样品的主、次量元素和微量元素，采用有损和无损两种分析方式。有损分析取样方法主要使用陶瓷器碎片样品，检测仪器有电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等。无损分析可以保证样品的完整性，常用的方法有能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDX)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)等手段。显微结构分析常用电子探针(EPMA)对瓷器残片胎釉的微观结构、微区成分及元素分布特征进行了表征。陶瓷器的烧成温度是陶瓷质量和各项性能的重要决定因素之一，可以使用高温膨胀仪进行测定。陶瓷器痕迹观察可以使用 X 射线照相和工业 CT 检查，工业 CT 可以检查陶瓷内部结构，观察杂质及气泡缺陷。



# EPMA 分析古瓷器残片

**摘要：**古瓷器具有极高的艺术、人文及科研价值。本文利用岛津电子探针对某地出土的古瓷器残片胎釉的微观结构、微区成分及元素分布特征进行了表征，并依据釉层的分层现象及Na、K元素的富集特征，对其施釉工艺进行了讨论，测试结果对于古瓷器时代、窑口的溯源、烧制工艺的探究具有重要的指导意义。

**关键词：**文物 古陶瓷 残片 EPMA

## 技术特点：

- ❖ 岛津电子探针作为一种无损、原位分析手段适合于古瓷器等珍稀文物的分析；
- ❖ 通过Na、K元素富集特征讨论了瓷器施釉工艺。

中国古瓷器以其造型精美、釉如凝脂、温润如玉的特色闻名遐迩，其卓越的制瓷技术和辉煌的艺术成就对许多国家的瓷器生产均产生过深远影响。古瓷器不仅具有极高的艺术价值，还具有极高的人文、社科价值，如扬州唐城遗址曾出土过几件唐代巩县窑的青花瓷片，虽然仅有几件残片，但对研究青花的起源有重要的意义。

釉，常被形象的称做“瓷器之衣”，是矿物原料按一定配比混合并细磨成浆，施于胎体表面，经窑火焙烧后形成的玻璃质薄层。随着社会审美观的变迁及制瓷技术的发展，不同时期的瓷器在胎质、釉质、釉彩及纹饰方面有着明显的时代特征。如南宋时期龙泉窑青瓷胎薄釉厚，釉色深且青，但因为产品胎骨细薄、厚釉失透，因而北宋时期盛行的刻、划花装饰不再适用，取而代之的是堆塑和浮雕技法。同一时期，不同窑口，因胎、釉原料及烧制工艺不同，也有着各自的特征，如钧窑系产品，山西浑源窑的红斑在碗内多为对称的十字形，其他窑口的红斑则不规则，而浙江铁店窑则胎薄坚硬，与其他窑口的疏松的灰白胎有明显区别。

传统的古瓷器鉴定，即是鉴定者利用自身对古瓷器长期研究得出的经验，通过对胎釉、造型、纹饰的“目测手摸”，对瓷器的时代、窑口、真伪进行鉴定，但难免受到鉴定者经验、水平等主观因素影响，加之目前尚无统一明确的鉴定标准，甚至常常出现不同的鉴定者会给出截然相反的鉴定结论。因此，结合先进的分检测仪器进行科学的测定、分析，尤为必要。

岛津电子探针显微分析仪，利用压缩到纳米尺度的电子束在样品上激发出电子及特征 X 射线等物理信号，从而实现原位显微形貌观察及微区成分分析，并且测试过程对样品无损伤，因此，可以作为古陶瓷鉴定、溯源、研究的有效分析手段。

## 1. 仪器

岛津EPMA-1720H电子探针显微分析仪



## 2. 结果与讨论

利用岛津电子探针广域扫描模式对某地出土的古瓷器残片部分截面进行成像（区域大小为 $5.3 \times 4.0\text{mm}$ ），见图1（二次电子像、SEI）。

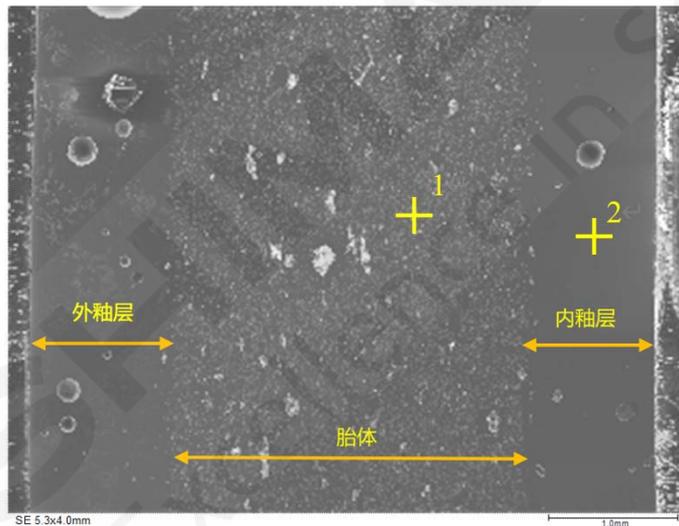


图1 残片横截面二次电子像

图1显示，残片外釉层厚度约为1.1mm，胎体厚度约为2.7mm，内釉层厚度约为1.0mm，较外釉层略薄。釉层中明显可见大小不一的圆坑，尺寸介于 $60\sim 200\mu\text{m}$ 之间，应为釉层中的气泡，胎釉在高温烧制过程中诸如有机物质分解、碳酸盐分解、水分蒸发等产生的气体因来不及从釉液中逸出，从而以气泡的形式被包裹于釉层中。

釉层中的气泡的形态、大小、疏密、分布会使进入釉层的光线发生不同的散射效应，从而在外观上呈现出不同的质感。在不同的历史时期、不同的釉层厚度、不同的窑口、不同的烧制工艺、不同的燃料火焰氛围，釉层中气泡的具有不同的特征，即使是同一窑甚至同一件瓷器由于在窑中所处位置的不同以及朝向的不同也都足以导致气泡大小的不同。因而，气泡的特征对断定瓷器的年代和品质有一定的帮助和作用。如Tian Wang等人通过对耀州窑不同时代的青瓷釉层中气泡尺寸进行统计对比，得出了宋、元时代青瓷釉层中的气泡相对于唐代尺寸更大的结论<sup>[1]</sup>。

分别在胎体及釉层选点（图 1 中黄色十字星标识处）进行微区成分分析，定性谱图分别见图 2、图 3，定量结果汇总于表 1。

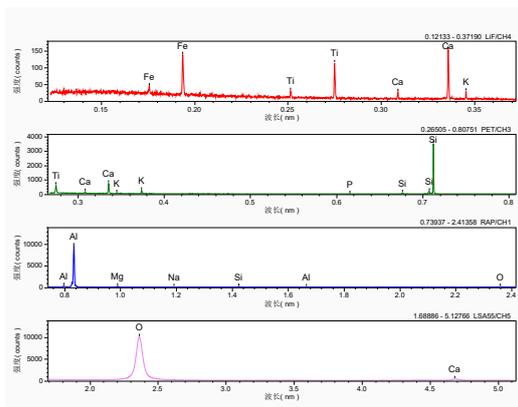


图 2 胎体微区成分定性谱图

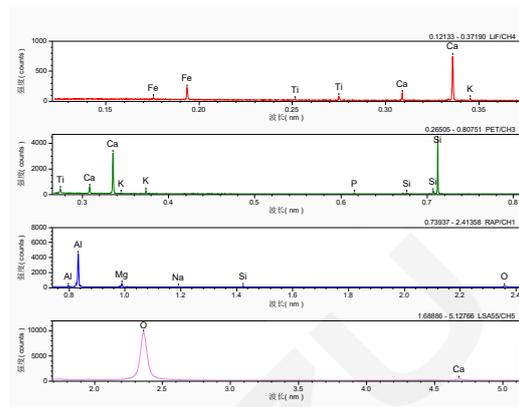


图 3 釉层微区成分定性谱图

表 1 胎体及釉层微区成分定量结果 (mass%)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO
位置 1	0.08	0.92	44.9	47.87	0.16	0.74	2.16	1.74	1.43
位置 2	0.46	2.86	22.22	57.98	1.43	1.09	10.4	1.07	2.48

釉层的成分组成主要取决于其原料配方，而不同地区、不同时代的瓷釉由于使用的原料配方案具有一定的差异性和规律性，因此对胎釉中的元素组成进行可靠有效的分析对于探究古瓷器的来源、工艺和演变规律具有重要的指导意义。如黄义军<sup>[2]</sup>通过北方唐宋白瓷、南方五代宋白瓷和青白瓷化学组成进行对比测试，发现南方白瓷与宋代青白瓷在釉料化学组成上比较接近，但与北方白瓷存在较大的区别，主要表现在前者釉中氧化钙的含量普遍比后者高。李国桢、叶宏明<sup>[3]</sup>等对通过南宋龙泉窑青瓷的釉料成分、釉面呈色的研究工作，厘清了该时期青瓷釉料的化学组成与制釉原料的来源，并通过工艺实验还原了南宋时期龙泉青瓷施釉、烧制等工艺。

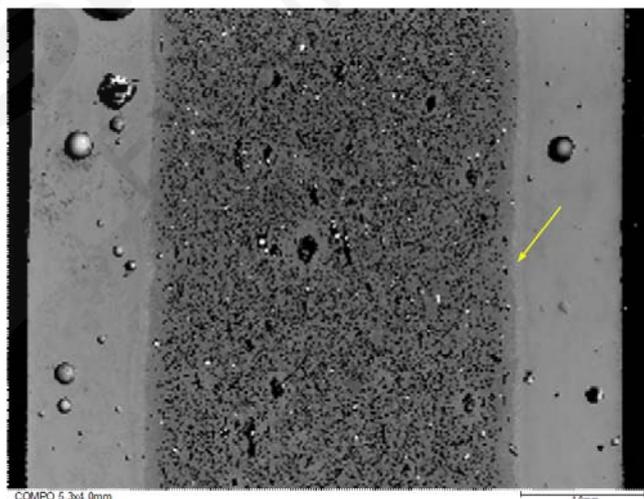


图 4 残片横截面背散射电子像

背散射电子像上明暗程度不同的衬度代表平均原子序数的差异，图 4 横截面背散射电子像显示釉层中明显存在分层现象，如近胎体处更为明亮的薄层（图 4 黄色箭头标示处），结合图 5 元素面分布图，可知该薄层富集更高含量的 K 元素，而 Na 元素富集区与则与 K 元素富集区以及与 Al 元素在釉层中的富集区基本

重合，推测瓷釉原料中可能添加有钠、钾共生长石，建议结合其它手段进一步确认，本文不再展开。

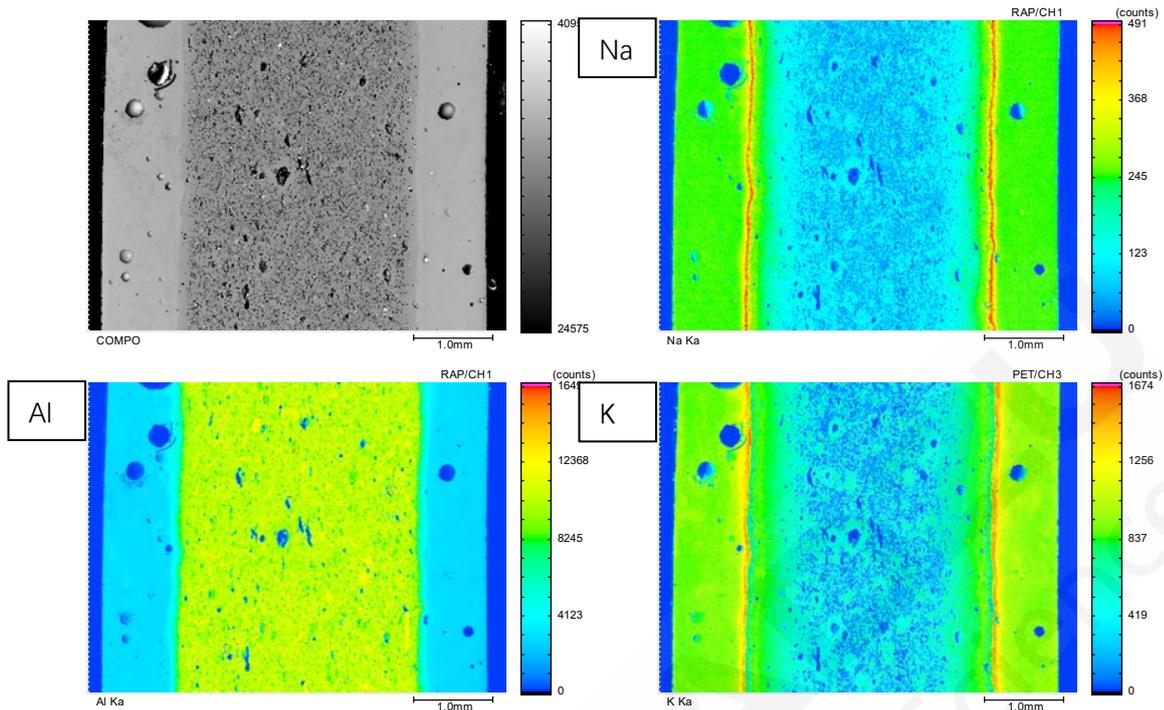


图5 残片横截面元素面分布图

当前，学界对长石釉的起源仍存在分歧，部分学者认为早在唐宋时期中国就已经用长石制釉，而部分学者认为唐宋时期的釉料中虽然含有长石矿物成分，但并不是有意引入而是伴随其它基础釉料混入的<sup>[4]</sup>。而本文中，Na、K 元素富集区薄层近乎平直、平行于胎体的规则分布特征，表明该层应为人为、有意的制备而成，即可能采用了将富含长石矿物的釉料首先涂覆于胎体作为始层釉的多次施釉工艺，这对探究长石釉工艺起源及发展历史无疑具有重要的指导意义。

### 3. 结论

本文利用岛津电子探针对某地出土的古瓷器残片进行了分析，微观结构观察结果表明，残片外釉层厚度约为1.1mm，胎体厚度约为2.7mm，内釉层厚度约为1.0mm，釉层中分布有尺寸介于60~200 $\mu\text{m}$ 之间的气泡；元素面分析结果表明，釉层存在分层现象，Na、K元素的富集薄层表明该瓷器可能采用了将富含长石矿物的釉料首先涂覆于胎体作为始层釉的多次施釉工艺。岛津电子探针集成有兼具高分辨率和高灵敏度的电子成像系统及波谱成分分析系统，可实现无损、原位的显微形貌观察及微区成分分析，相较于配置于扫描电镜上的能谱仪，岛津电子探针具有更好的灵敏度、更低的检出限以及更高的定量准确度，可以为古陶瓷的鉴定、溯源、深入研究提供更为科学、可靠的数据支撑。

### 4. 参考文献

- [1] T. Wang, P. Chen, M. Wang, et al. Micro-structural study of Yaozhou celadons (Tang to Yuan Dynasty): probing crystalline and glassy phases[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(13).
- [2] 黄义军. 唐宋之际南方的白瓷生产与青白瓷的产生[J]. 华夏考古, 2008(01):113-119.
- [3] 李国桢等. 龙泉青瓷釉的研究[J]. 《硅酸盐学报》, 1964(01).
- [4] 毛晓沪. 古陶瓷釉质鉴定[J]. 《收藏家》, 2009(05).

# SMX-225CT 观察钧瓷内部结构

**摘要:** 本文介绍了一个运用 inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置检查钧瓷内部结构, 针对瓷器的内部能够清晰观察, 使用 CT 选配装置可观察杂质及气泡缺陷。

**关键词:** 微焦点X射线CT装置 CT 钧瓷 瓷器

钧窑, 是宋代五大窑之一, 位于河南许昌禹州神垕镇, 境内大龙山、风翅山秉天地之灵气, 得自然之造化, 自成五色瓷土、十色釉药, 所烧制的钧瓷胎质精纯, 坚实细腻, 釉色浑然天成, 乳光晶莹, 绚丽多彩, 极富诗情画意。钧瓷始于唐盛于宋, 中国传统陶瓷烧制工艺的稀世珍品, 钧窑为中国著名的五大名瓷之一, 是中国历史上的名窑奇珍, 距今已有

一千三百多年的历史, 被誉为“国之瑰宝”。

通过对钧瓷瓷片, 使用工业CT 进行解析, 可以发现其内部的结构分布, 接口部分的情况和正常胎体的结构。我们实验通过inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus可以无破坏性的快速检查钧瓷的内部结构并发现缺陷。本文介绍了一个运用inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus对钧瓷瓷片的实例观察。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

InspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置



### 1.2 分析条件

X 射线透视检查分析条件:

测试电压:90KV

测试电流: 160 $\mu$ A

观察角度: 0°

CT 测试时间: 20 分钟

## 2. 结果与讨论

### 2.1 X 射线透视观察

图 1 显示了一个钧瓷瓷片外观图, 通过 inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置垂直观察, 可以得到图 2 的透视图, 从图片中可以观察整个样品的大致轮廓, 还有其密度不同而显示的不同的黑白颜色色差。密度大的显示颜色比较深, 密度小的显示颜色浅。



图1 钧窑瓷片外观图

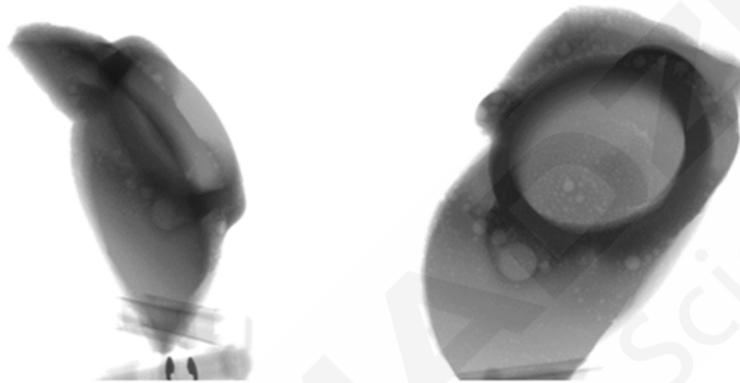


图2 钧瓷瓷片 X 射线透视图（水平观察）

## 2.2 X 射线 CT

使用CT功能,可对钧瓷瓷片进行CT测试,观察产品内部结构,图3-1可观察钧瓷瓷片的内部状态三维图,也就是正视图,俯视图和侧视图,三维图可以直接显示出内部的结构构造,还有可以调整绿色线位置,可以观测到不同层的内部结构;图3-2 可观察钧瓷瓷片的VG软件处理不同层间的效果图;图3-3 钧瓷瓷片底部透明的效果;图3-4 是把瓷片的底部,进行切割成断面图;图3-5 钧瓷瓷片的局部截图。

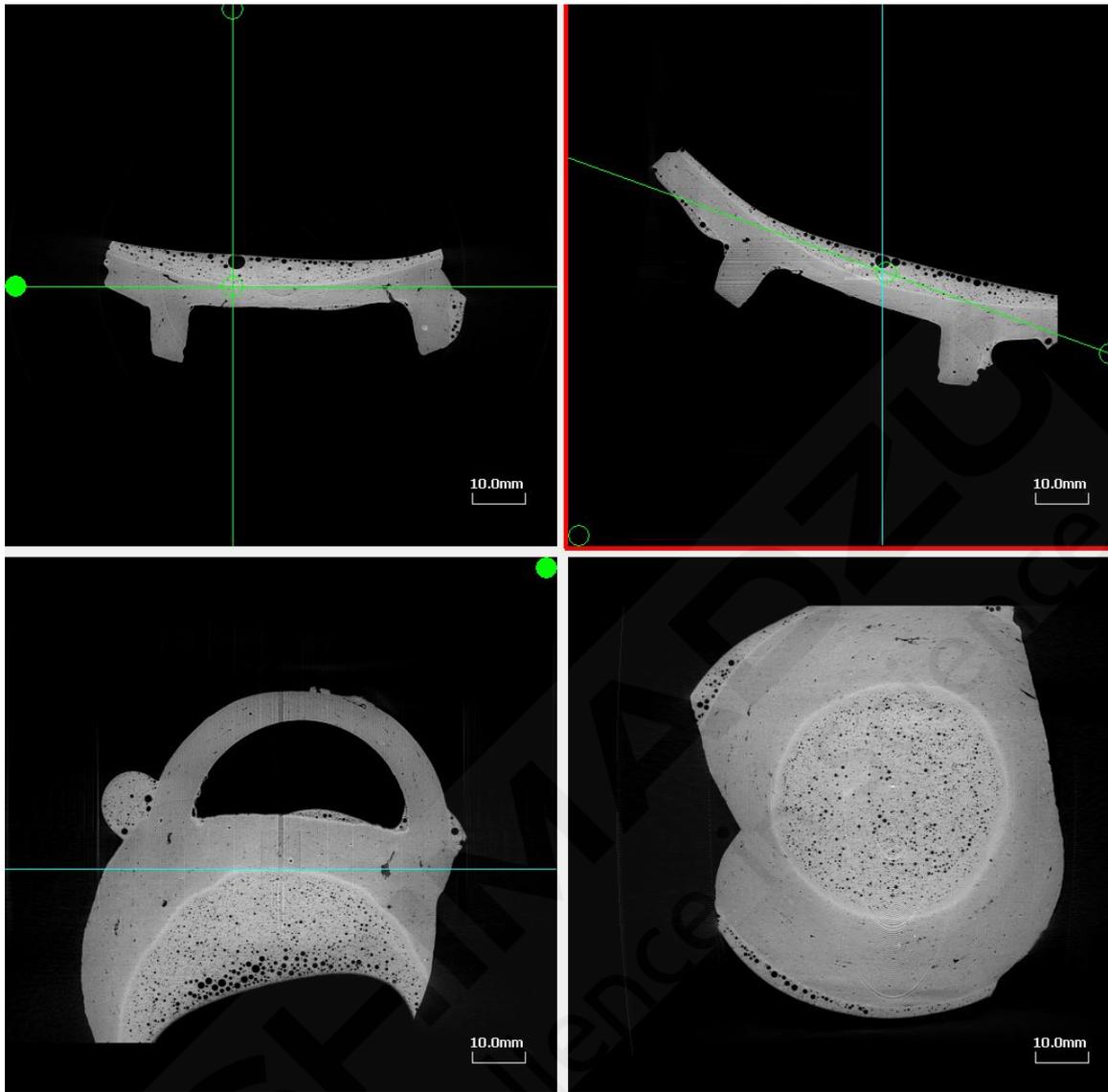


图 3-1 钩瓷瓷片的三维图

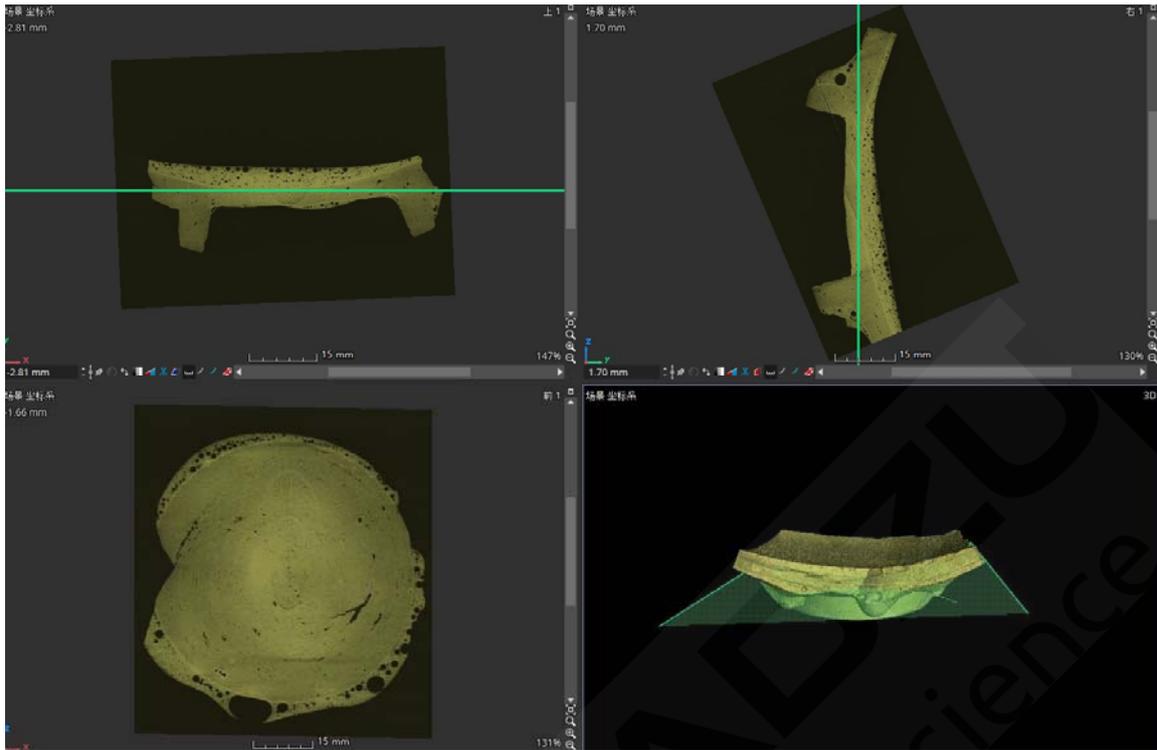


图3-2 钧瓷瓷片的VG软件处理不同层间的效果图

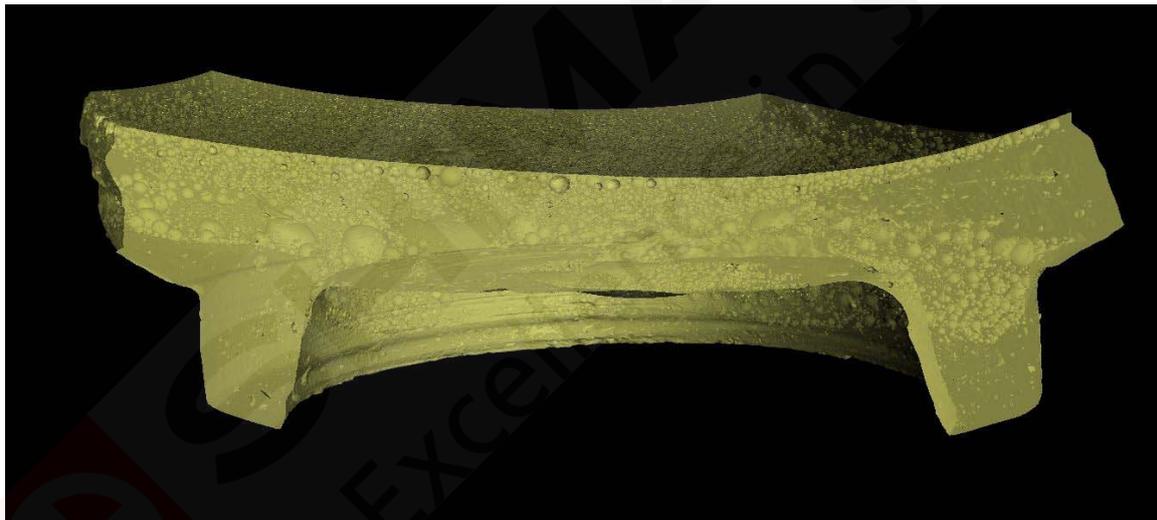


图3-3 钧瓷瓷片底部透明的效果

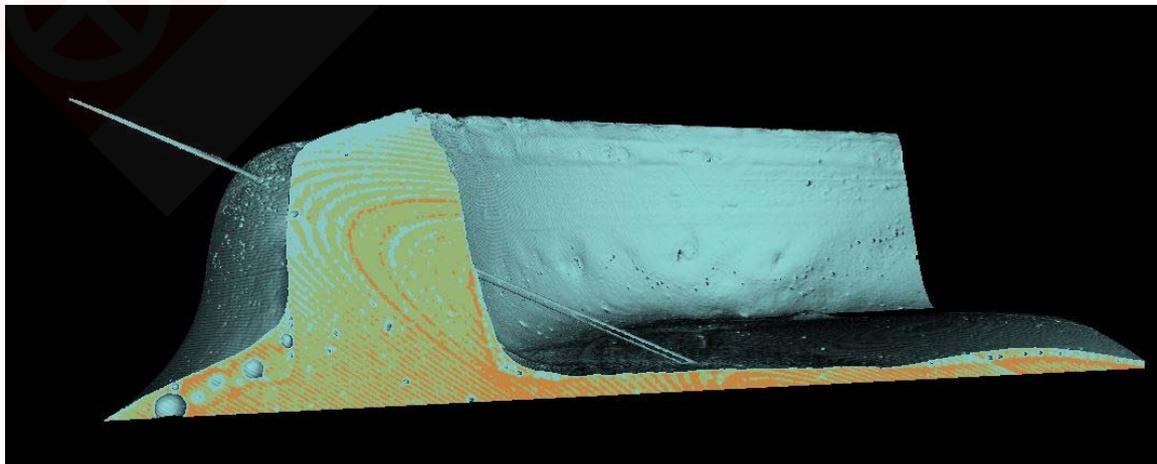


图 3-4 钧瓷瓷片底部的断面图



图3-5钩瓷瓷片的局部截图

### 3. 结论

采用岛津的 inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置检查钩瓷瓷片内部结构，建立三维立体图，可以调节到不同位置观测内部的图像，图像清晰，任何操作人员都可以轻松观察。使用 VG 处理软件，可以把钩瓷瓷片的内部结构，显示出不同的颜色，还可以调整不同的角度，进行局部切割，直接观测我们需要观测的位置。使用 CT 装置，可直观观察钩瓷瓷片内部细节，能清晰观察内部杂质、破损等缺陷。

## 第 3 章 金属类文物

金属文物见证了人类文明的发展历程，蕴含着丰富的价值与内涵。一个国家或民族的金属文物，反映了其文明发展进程。比如，中国商周时期的青铜器使用了独特的范铸技术，以此形成独特的艺术造型以及繁复精美的纹饰。这使得当时的青铜器具有明显区别于其他地区的典型特征。

金属文物包括金、银、铜、铁、锡等材质，还包括这些材质组成的合金。其分析内容包括金相分析、成分分析、形态分析等。金相分析主要使用的仪器为光学显微镜与电子显微镜。成分分析采用的分析手段有电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDX)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等手段，其中 ICP-AES 与 ICP-MS 为有损方法适合于检测考古现场的金属碎片，EDX 与 XPS 为无损方法适合于各种考古与文物样品。形态分析包括表面形态与内部形态，表面形态可采用扫描电子显微镜 (SEM) 与电子探针显微分析 (EPMA)，内部形态可采用 X 射线照相和工业 CT 等分析手段。



## EPMA 在洛阳王作鼎修复中的应用

**摘要：**电子探针作为一种微区无损检测技术，可用于文物的精确成分分析和元素分布分析。本文利用岛津电子探针显微分析仪对洛阳出土的王作鼎残片进行了微区定性、定量及元素面分析，结果表明样品材质为青铜合金，元素面分析结果显示 Pb 元素具有偏析现象。测试结果可为王作鼎保护修复方案的制定与实施提供科学依据。

**关键词：** 文物检测、王作鼎、青铜鼎、电子探针



洛阳王作鼎发掘残片及修复完成图

由于文物的埋藏环境伴随着历史的变迁、朝代的更迭、自然环境的演变及人为的破坏，出土文物大多存在较严重程度的损坏，后续对破损文物进行科学系统的修复是不可或缺的环节。

文物的修复处理必须依据严格的科学原理，遵循不改变文物原貌的原则，既要有效地清除文物潜在的危害因素，又要最小限度地干涉文物；分析研究文物的化学组成、文物腐蚀情况和腐蚀产物等，可为文物的保护修复提供科学依据，因此在对文物实施保护修复的处理前，进行系统的分析检测非常必要。

随着精密仪器的不断发展，现代分析技术已广泛应用于文物保护领域，无损检测分析技术作为珍贵文物保护手段之一，对文物的修复与展陈有着十分重要的意义。其中，在微区分析领域，电子探针（EPMA）分析是无损检测中的一项有代表性的技术。

电子探针显微分析法是利用聚焦电子束轰击固体样品表面，根据微区内所激发出的特征 X 射线波长和强度进行元素定性定量的分析方法，可用于文物的精确成分分析和元素分布分析。

2002 年于洛阳市西工区第二十七中学校园内的东周墓出土的“王作鼎”，器型高大，制作考究，鼎内铸有“王作宝尊彝”五字铭文，是洛阳地区迄今为止发现的唯一的周王自作的青铜器。但因该墓曾多次被盗，王作鼎损坏较重。

本文利用岛津电子探针显微分析仪对王作鼎的残片进行了无损分析，测试结果可为王作鼎保护修复方案的制定与实施提供科学依据。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720



### 1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束 流： 定性分析 100nA、面分析 100nA、定量分析 20nA

测试时间： 定性分析 6min、面分析 50ms/point、定量分析 10s

强度单位： Counts

## 2. 样品处理

青铜碎片样品经过打磨，露出的青铜基体，利用橡皮泥裹覆后固定于样品台，并用导电胶带粘贴联通，上机测试。



## 3. 结果与讨论

图 1 为该王作鼎碎片样品定性分析谱图，由图 1 可见，样品主元素为 Cu、Sn，含有微量的 Fe、Pb、S、Ca、C 等元素。

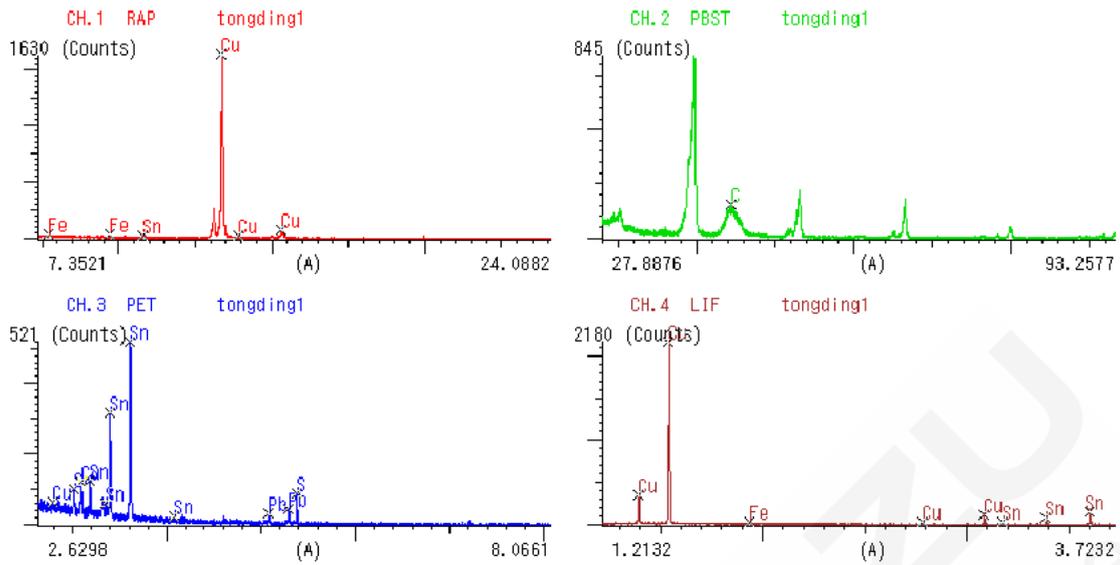


图 1 王作鼎碎片样品衍射谱图

定量结果见表 1，结果显示 Cu、Sn、Pb 元素含量分别为 79.247%、13.342%、5.638%，表明是青铜合金。

表 1 王作鼎残片定量测试结果

Content	C	S	Pb	Sn	Fe	Cu	Total
Wt%	1.041	0.06	5.638	13.342	0.324	79.247	99.652
At%	5.853	0.126	1.837	7.59	0.391	84.203	100

对图 2 实物图中黄色方框区域对 Cu、Sn、Pb 元素的面分布情况进行分析，结果见图 3。



图 2 样品实物图及元素面分析区域

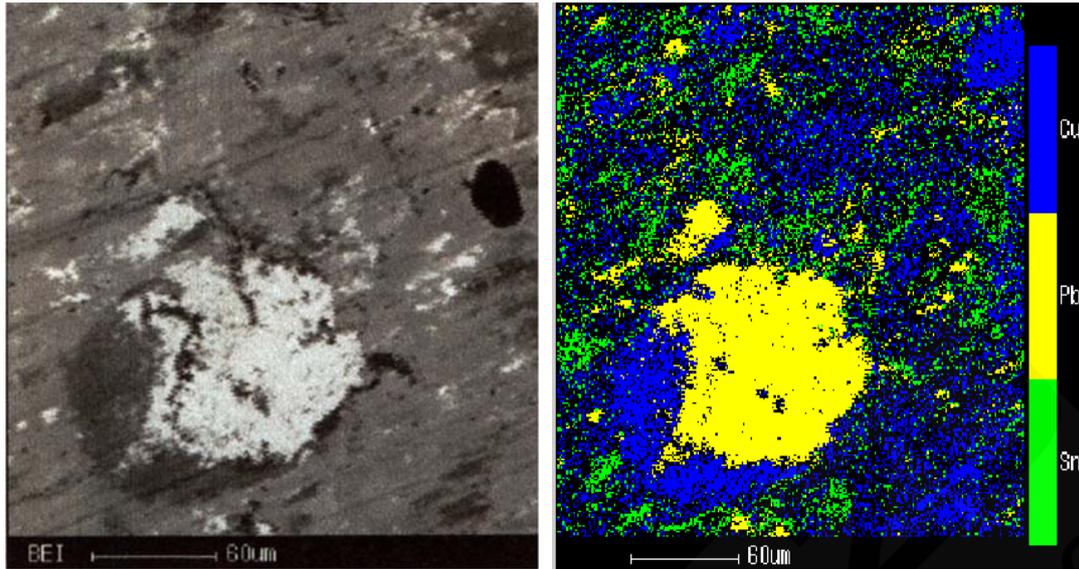


图3 二次电子像及元素面分布图

面分析结果反映了 Pb、Cu、Sn 元素的分布情况，分析结果显示 Pb 元素具有偏析现象。

结合其他测试手段综合分析，锈蚀产物主要有蓝铜矿、孔雀石、氯铜矿、白铅矿等矿物形态，其中绿铜矿为有害锈，具有传染性，属危害因素，因此这些锈蚀需要在修复保护过程中去除。

(感谢首都博物馆邵芳老师提供的照片和数据)

#### 4. 结论

本文利用岛津电子探针显微分析仪对王作鼎的残片进行了微区无损分析，定性测试结果显示样品主元素为Cu、Sn，结合定量结果，表明样品材质为青铜合金；元素面分析结果显示Pb元素具有偏析现象；结合其他测试手段综合分析，可对锈蚀产物类型进行判定，测试结果可为王作鼎保护修复方案的制定与实施提供科学依据。

# EDX 分析青铜器成分

**摘要：**古青铜器是古代科技文化的结晶，既有很高的艺术欣赏价值，也有很高的科学研究价值。中国掌握青铜器的制造技术有 5000 多年历史了，在长期实践中已经认识到合金成份与青铜的性能用途之间的关系。本文使用 EDX-7000 型 X 射线荧光分析仪，探索了青铜器成分的分析方法，为青铜器的考古研究提供辅助证据。

**关键词：**青铜器 成分分析 能量色散型X射线荧光分析仪

铜是人类最早认识的金属之一，青铜器是铜与锡、铅等的合金。青铜熔点低，熔液流动性好，凝固时收缩率小，铸造性能佳。青铜文化在世界各地都有发展，中国古代人很早就掌握了以青铜作为原料制作工具和器皿的方法。中国考古发现最早的青铜器，距今已有 5000 多年。中国青铜器制作精美，艺术价值高，在世界青铜器文物中享有极高的声誉。

红铜硬度低，不适于制作工具。在红铜中加入锡炼成青铜合金后，硬度得到了提高，青铜的硬度与锡的添加量有关系。《周礼·考工记》里六分其金法，详细记载了不同用途合金的配方。铅的加入可以降低合金熔液熔点，提高铸造时的流动性，减少气泡，改善成型性能，对于大型器皿、薄壁器皿，精密纹饰器皿的铸造有利。青铜器中的锡、铅添加量，是古匠人长期实践经验总结及传承的结果，青铜器的成分带有各个历史时期及地域的特征，可以为青铜器的考古研究提供鉴定参考证据。

青铜器的成分分析多采用无损的 X 射线荧光分析仪进行分析，本文使用岛津 EDX-7000 型 X 射线荧光分析仪，对青铜器的成分进行分析，可为青铜器的考古鉴定提供科学的证据。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



图 1 EDX-7000

### 1.2 分析条件

氛 围： 大气	准直器： 10 mm
靶 材： Rh	滤光片： None
电 压： 15 kV、50 kV	电 流： Auto
DT： 30%	分析时间： 100 s

### 1.3 实验样品

青铜器实验样品见图 2。



图 2 青铜器实验样品

### 1.4 样品前处理

古青铜器是经历了时间沉淀的文物，表层存在锈蚀层。X 射线荧光分析仪是表面分析仪器，锈蚀层的存在对 X 射线分析仪的分析结果存在影响。必要时可选定分析区域部位，对分析表面进行清洁处理，除去分析区域的锈蚀层，处理后的样品直接放置在样品室中，使用分析仪器自带的摄像系统对样品进行定位分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 分析结果

采用仪器自带的定性定量分析条件，对青铜器样品进行分析，分析区域分别选取样品处理区域和样品未处理区域，比较锈蚀层对分析结果的影响，分析结果见表 1。

样品名称	Cu	Sn	Pb	Si	Fe
未处理区域	36.067	30.923	26.558	3.580	2.872
处理区域	78.005	13.802	8.147	-	0.046

注释：表中“-”表示定性定量分析中未检出。

采用 EDX-7000 分析仪定性定量分析条件，大气环境下对青铜器样品的处理部位进行分析，使用仪器自带的高清晰度摄像系统进行定位，分析数据的谱图见图 3。

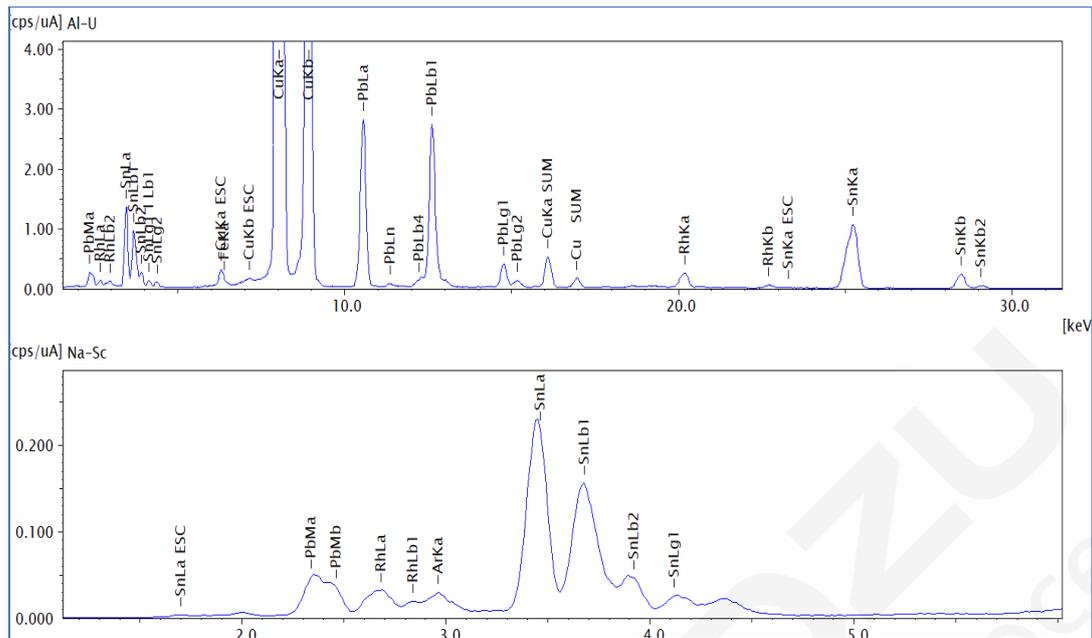


图 3 青铜器样品分析谱图

## 2.2 结果讨论

青铜器 EDX 分析结果显示，青铜器样品未处理区域的分析结果中出现较高的铁和硅含量，青铜器有较高含量的铁和硅是不常见的，多为青铜器锈蚀过程接触外界物品的反应产物。锈蚀层的存在对青铜器样品的成分分析影响较大，在包含锈蚀层的未处理区域，Cu 分析含量大幅度低于处理后的合金基体，Sn、Pb 分析含量明显高于处理后的合金基体。文献记载在青铜器 CuSnPn 合金中，Pb 以游离状态存在，含 Sn 较低时，CuSn 合金相易受到环境腐蚀，Cu 比 Sn 更容易流失，从而形成锈蚀层 SnPb 元素含量的被动增加<sup>[1-3]</sup>。不同时期、地域的青铜器成分存在差异，有时为达到精细的铭文、纹饰等的铸造效果，往往在 Sn、Pb 成分上做控制，以达到降低青铜熔液的熔点、改变青铜熔液的流动性、提高成型效率，达到精细铸造的效果。这些铸造的信息特征可从青铜器的成分数据中得到呈现。

## 3. 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪，定性定量分析青铜器的成分，分析简单、过程无损、无需复杂的前处理、快速得到青铜器元素成分，可为青铜器考古研究的提供辅助的鉴定证据，是青铜器考古鉴定常用的方法手段之一。

# EDX 鉴别真假银元

**摘要：**使用 X 射线荧光法对“袁大头”成分进行分析，结合成分与重量等信息对两枚袁大头进行了真伪辨识。

**关键词：**X射线荧光 银元 鉴别 无损分析

“袁大头”在货币收藏界被称为银元之宝，它是中国近千种近代银币中流传最广、影响最大的银元品种，也是近代中国币制变革中的一个重要角色。由于“袁大头”逐渐得到收藏市场的认可，不乏众多造假者为追逐利益伪造或仿造“袁大头”，不少收藏者不小心就为了“袁大头”而稀里糊涂成了“冤大头”。“袁大头”的鉴别方法有银质辨伪、听音辨伪、包浆辨伪、锈色辨伪、边齿辨伪和重量辨伪等。

辨识银元的真假，首先从辨识银质的真假说起。银不易氧化，柔性好。银元中银的成色越高其泽度越白，真银元清洗后雪白照人。银元硬度低，两块银元相叠摩擦，有油润感，听不到金属磕碰声音。假银元有用钢铁做胚、铜铅做胚、或铝锡做胚，或金属粉末水泥合成做胚，其色度偏暗，无光泽。辨识银质是收藏银元的前提。

本文使用能量色散型X射线荧光光谱对两块银元的成分进行了分析，根据含量信息，结合重量辨伪，对两块银元的真伪进行了辨识。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪



## 1.2 样品制备或样品前处理



图1 样品

选择平整面直接分析，每块银元选择两处测试点。



1# 测试点 1

1# 测试点 2

2# 测试点 1

2# 测试点 2

图2 测试状态示意图

## 1.3 仪器参数

靶 材: Rh  
电 压: 50kV  
氛 围: 大气  
滤 光 片: none  
积分时间: 30s  
定量类型: 定性基本参数法

## 2. 结果讨论

### 2.1 测试结果

使用基本参数法对各测试点进行成分分析，结果如表1. 表中数据显示，2#样品中Ag含量高达94%，而1#样品主要成分却为Fe元素。毫无疑问，1#样品是以钢铁做胚的假银元。EDX使用X射线作为激发源，能探测到常规金属表层50~100um纵深范围的成分结果。因此，虽然1#样品中也检出含有少量的Ag，但却是表面为了以假乱真的镀银。而2#样品中Ag成色高，余下主要为Cu元素，是银合金制品中的常见合金元素。图三的谱图结果中，也能明显看到两个样品中Ag含量的显著差异。

表1 成分分析结果

序列号	元 素 (%)	Ag	Cu	Fe	Ni	S	Mn	As	Si	Pb
1	1# 测试点 1	0.37	0.31	95.21	3.64	0.32	0.15	0.03	—	—
2	1# 测试点 2	0.46	0.31	94.52	4.23	0.29	0.15	0.02	—	—
3	2# 测试点 1	93.59	4.16	0.18	—	0.10	—	—	1.39	0.006
4	2# 测试点 2	94.00	3.74	0.18	—	0.16	—	—	1.51	0.006

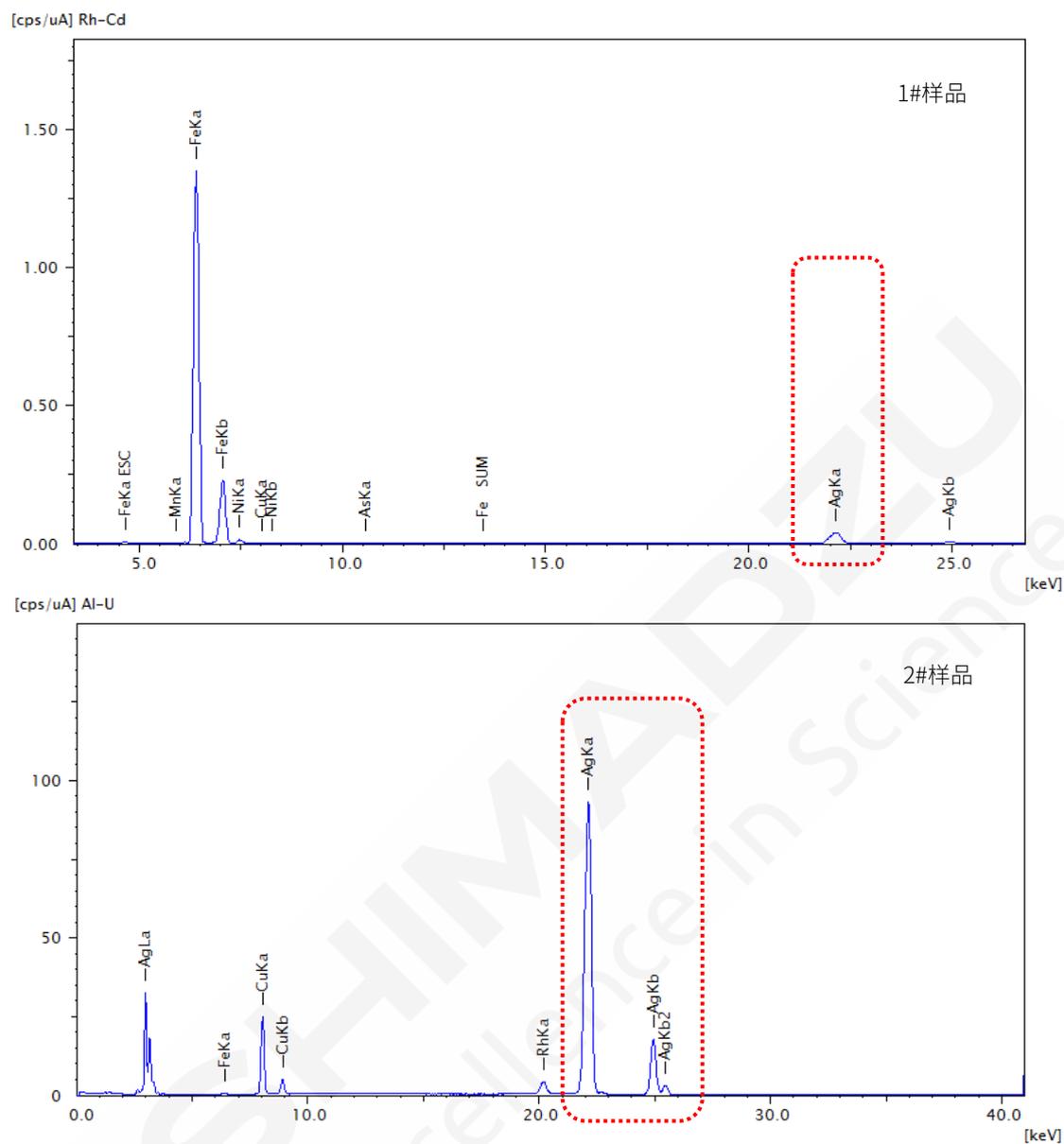


图3 样品的EDX测试谱图

使用重量法对两个样品的鉴别结果与EDX的结论完全吻合。1#样品质量为19.69g, 2#样品质量为26.78g. 根据重量法鉴定经验, 袁大头真币重量标准应在26.86克左右, 经过百年流通产生磨损也应达到26.5克, 因而一般在26.5~26.6克。2#样品质量符合袁大头的特征, 而1#样品未达到标准质量范围。

### 3. 结论

使用岛津EDX-8000对两块“袁大头”银元进行了鉴别。EDX分析无需样品前处理, 快速无损, 适合古币、古玩类样品的非破坏性分析。

## X 射线透视装置破解鎏金佛像内部的奥妙

**摘要：** 本文章利用岛津的 X 射线透视装置，在不破坏鎏金佛像的整体结构下，可以检测到佛像内部的结构，发现其内部隐藏的部分东西，从而可以使古董收藏界多了一种，可以在不破坏古董的前提下，对其内部进行检测，发现内部深藏的秘密的方法。

**关键词：** SMX-3100M 微焦点 X 射线透视检测装置 鎏金佛像 XRAY 无损检测 内部分析

鎏金佛像始见于两汉，盛行于隋唐，延续至明清，至今收藏价值巨大。近期，有收藏者得了一尊藏传佛教中善良金刚的鎏金铜像（铜像尺寸：140mm\*80mm\*160mm）。此佛像外形体积和材料与同样规格的铜像相比，在重量上差距很大，收藏者怀疑该佛像可能内藏玄机？本文利用岛津无损检测仪器，观测到佛像内部玄机，破解鎏金铜像内部的奥秘。



鎏金佛像善良金刚

现在科学技术的发展，可以使用XRAY 无损检测装置，在不破坏实物的前提下，通过XRAY射线的照射，实时观测到内部的实物景象。岛津SMX-3100M无损检测设备，具有高电压，高电流，微焦点光束旋转和倾斜等功能，可以调整不同的电压电流，发射XRAY 射线穿透古董内部，调整不同的成像方式，可以清晰明了表达所检测到的古董实际内部景象。



岛津X射线透视检查装置 (SMX-3100M)

对古董的分析最注重对样品的保护，XRAY 射线由于其完全无损的特点，尤其适合该领域的分析。本次测试，由岛津与上海收藏家合作，共同讨论鎏金佛像内部的科学鉴别手段。在测试中，我们在佛像上选择四处测试点，使用调整电压值电流值，调整穿透能力，对各测试点进行内部分析。

### 检测方法：

利用 XRAY 无损透视的功能，我们把古董水平放置在设备的载物台上，XRAY 发射是从左边发出，右边有平板接收器来接收到穿透古董的 XRAY，通过光电转换，可以直接把内部结构显示在电脑显示屏上面。我们可以通过调节电压电流值的大小，来找出最适合的条件，可以把古董完全穿透并显示出清晰的结果。

### 实验结果：



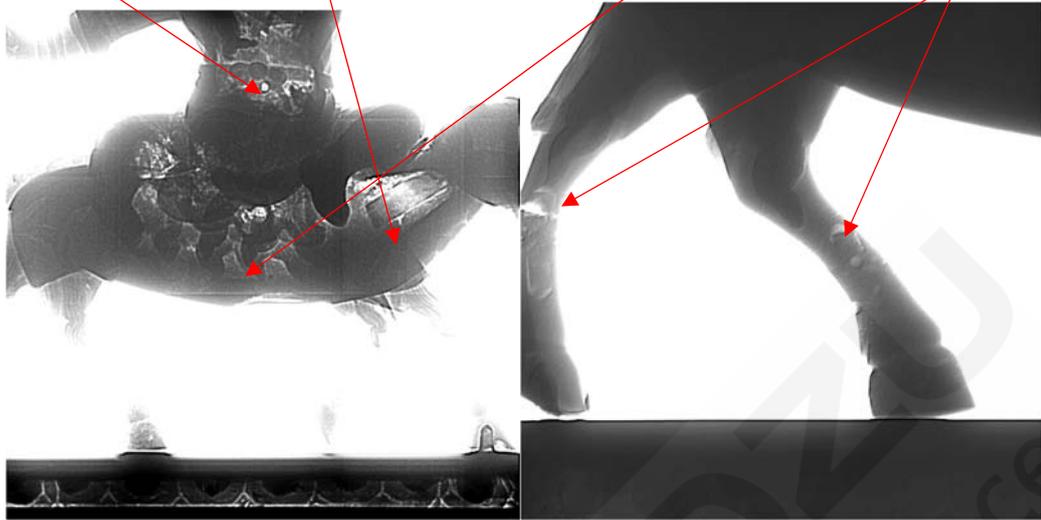
测试点的分布图的说明

1#古董测试点

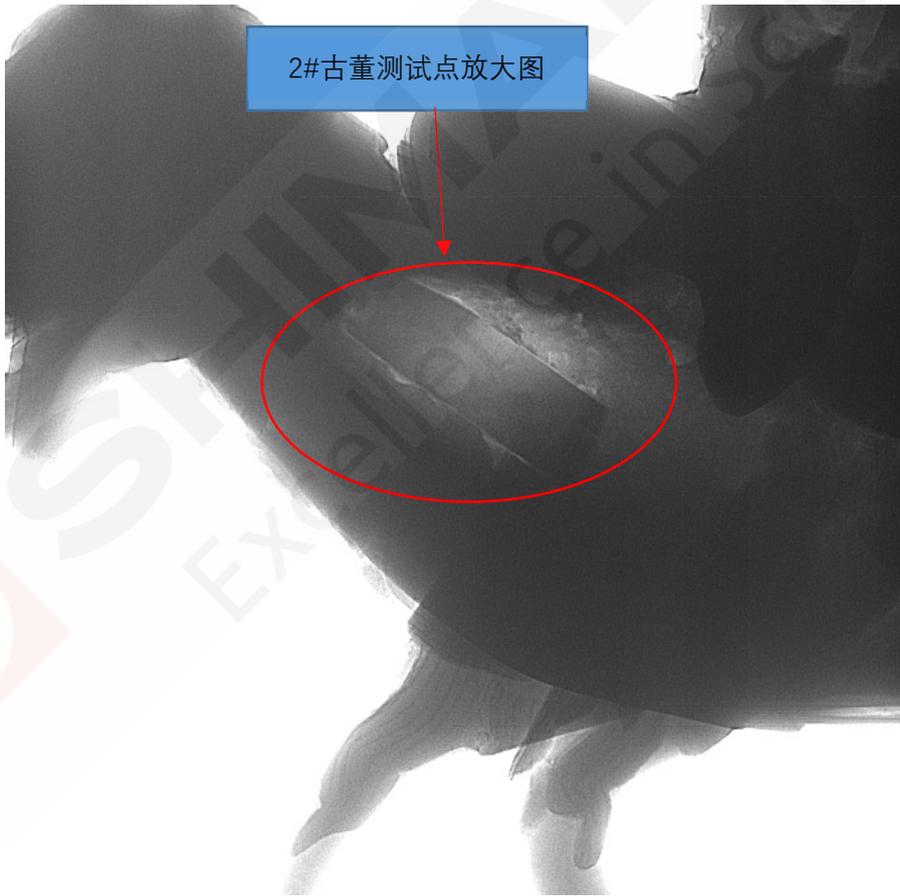
2#古董测试点

3#古董测试点

4#古董测试点



2#古董测试点放大图

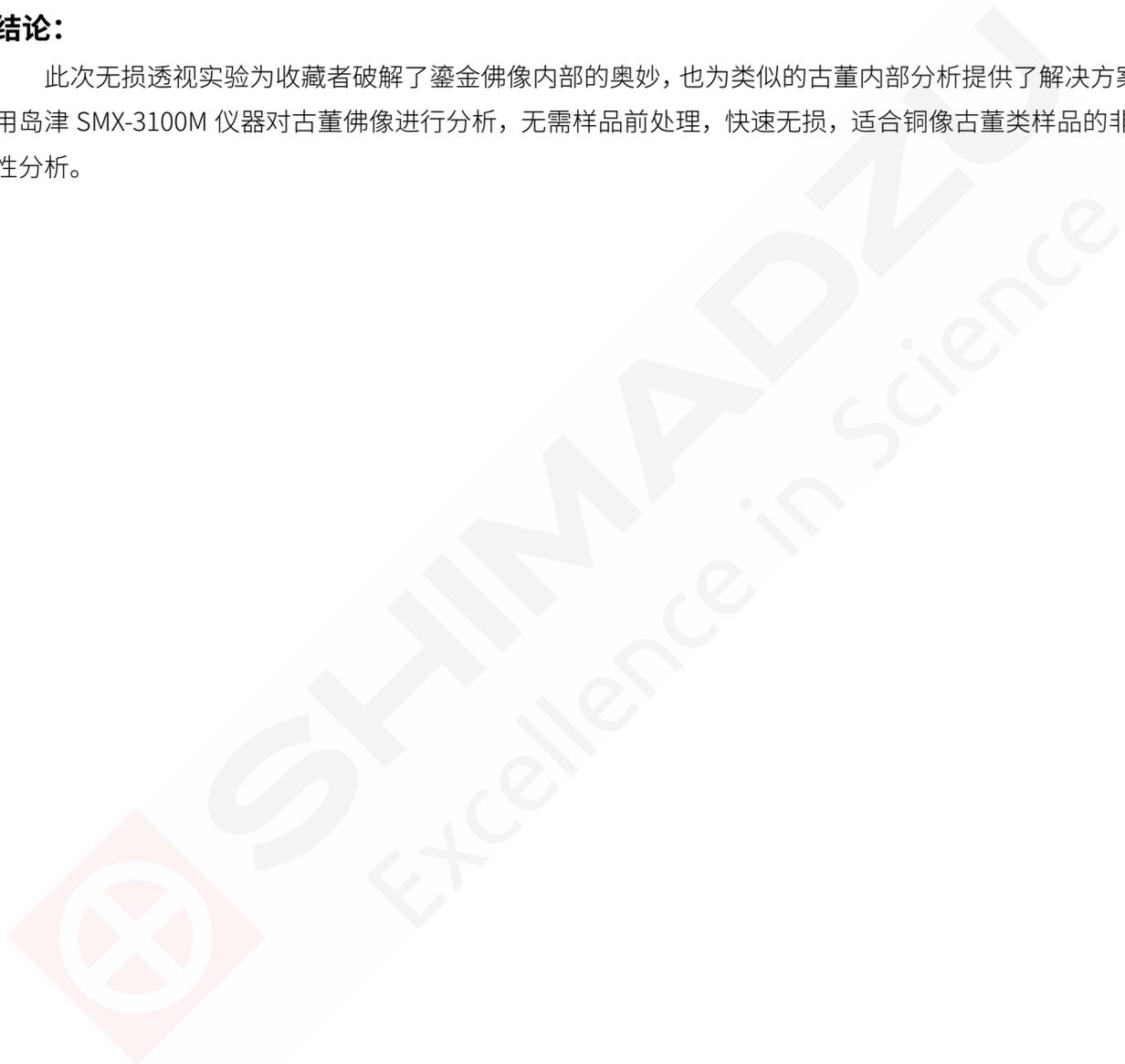


每个测试点的内部情况如下：

- 1，在 1 号部位，佛像肚子里发现了类似丝绸哈达的絮状物，里面可能包裹着物品。
- 2，在 2 号部位，有一个直径 10mm\*长度 60mm 的圆柱体，类似佛骨或者玉石这类物品。
- 3，在 3 号部位，佛像肚子里发现了类似丝绸哈达的絮状物，里面可能包裹着物品。
- 4，在 4 号部位，铜像金刚骑的羊后腿有断裂痕迹和气泡存在。

## 结论：

此次无损透视实验为收藏者破解了鎏金佛像内部的奥妙，也为类似的古董内部分析提供了解决方案。使用岛津 SMX-3100M 仪器对古董佛像进行分析，无需样品前处理，快速无损，适合铜像古董类样品的非破坏性分析。



## 第 4 章 玉石宝石类文物

玉是中国传统文化的一个重要组成部分，以玉为中心载体的玉文化，贯穿了中华文明史，深深地影响了古人的思想观念，成为中国文化不可缺少的一部分，也是中华文明有别于世界其他文明的一个标志。根据考古学家和历史学家考证：中国玉器诞生于原始社会新石器时代早期，至今有七、八千年的历史。

到目前为止，出土玉器的产地研究仍然属于玉器科技考古的难题之一。要解决这个难题，首先需要确定玉器的化学成分与矿物结构。玉器的化学成分分析可以分为无损和有损两类，无损检测主要使用 X 射线荧光分析、电子探针显微分析等技术，对研究对象没有损伤。有损检测必须在研究对象上取样，使用电感耦合等离子体发射光谱等进行检测。通过这些检测，能够获知玉器的主要成分和微量元素成分。



# EDX 在红宝石、蓝宝石、合成宝石、处理红宝石鉴定中的应用

**摘要:** 红宝石和蓝宝石, 两者都属于世界公认的四大宝石体系。红宝石和蓝宝石的主要成分是氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 属于刚玉的一种, 红宝石和蓝宝石的颜色与所含微量杂质元素不同有关系。天然红宝石裂隙发育, 减少了光的内反射而影响外观效果, 处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法, 掩盖裂隙, 改善光的内反射效果, 达到改善红宝石外观的目的。人工合成宝石的技术越来越成熟, 成为天然宝石替代品的主要来源。刚玉宝石的类型不同, 处理方式存在差别, 宝石中含有的微量元素也表现出差异。X 射线荧光光谱仪为无损检测仪器, 能快速分析红宝石、蓝宝石、合成宝石、处理红宝石等样品中的元素组成, 为鉴定提供科学的客观依据。

**关键词:** 红宝石 蓝宝石 合成宝石 处理红宝石 能量色散型X射线荧光分析仪

红宝石、蓝宝石、钻石、祖母绿是世界公认的四大宝石。红宝石、蓝宝石的主要成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 属于刚玉的一个种类。国际珠宝界依据颜色将刚玉宝石分为红宝石和蓝宝石两大品种。1989 年国际有色宝石协会 (ICA) 提出: 把具有红色色调的刚玉宝石划为红宝石, 其他颜色的刚玉宝石称为蓝宝石 [2]。

刚玉宝石所含微量元素导致颜色的不同, 红宝石的红色来自于其中的铬(以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  致色),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量越高, 则其红颜色越深, 如鸽血红宝石, 为鲜艳的血红色。当宝石中含有 Fe、Ti 等微量元素时, 宝石呈现出蓝色。当宝石中含有不同含量的 Fe、Ni、V、Co 等微量元素时, 宝石还可能呈现黄、绿、褐、黑等颜色。

天然红宝石裂隙发育, 减少了光的内反射而影响外观效果, 处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法, 掩盖裂隙, 改善光的内反射效果, 达到提升红宝石透明度和亮度的目的, 铅玻璃充填红宝石外观明显改善, 商品价值得到提高。天然刚玉宝石因资源非常稀缺而越显珍贵, 人工合成刚玉宝石的技术越来越成熟, 合成刚玉宝石已形成商业化, 低成本合成宝石成为天然刚玉宝石仿冒品的重要来源。以上不同种类和来源的宝石流通于宝石商品市场, 需要在宝石商品检测中作做出及时、准确、无损的鉴定。天然红宝石、蓝宝石中, 都可见含有 Ga 元素, Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素。合成宝石则缺失含有特征元素 Ga [3]。铅玻璃充填红宝石明显含有 Pb 元素, 天然宝石中不含有 Pb 元素 [4]。外观相似于红蓝宝石的其他品种宝石, 如碧玺、石榴石等, 化学元素组成与刚玉宝石存在很大的差异。

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪, 能快速分析刚玉宝石样品中的组成元素, 通过对刚玉宝石特征元素 Ga、铅玻璃充填物包含元素 Pb 的分析, 为刚玉宝石的鉴定提供客观依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光分析仪。

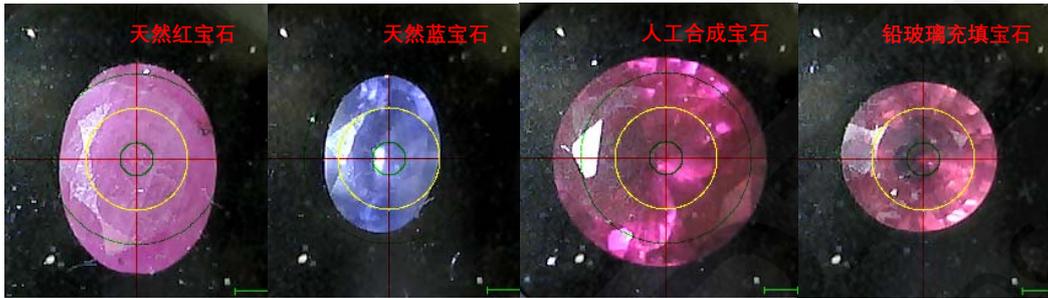


## 1.2 分析条件

靶材:	Rh	滤光片:	4#
准直器:	3mm	电压:	50kV
电流:	Auto	分析时间:	50s

## 1.3 样品

宝石实验样品，样品包含有天然红宝石、天然蓝宝石、人工合成红宝石、铅玻璃充填红宝石，以下为实验样品图片。



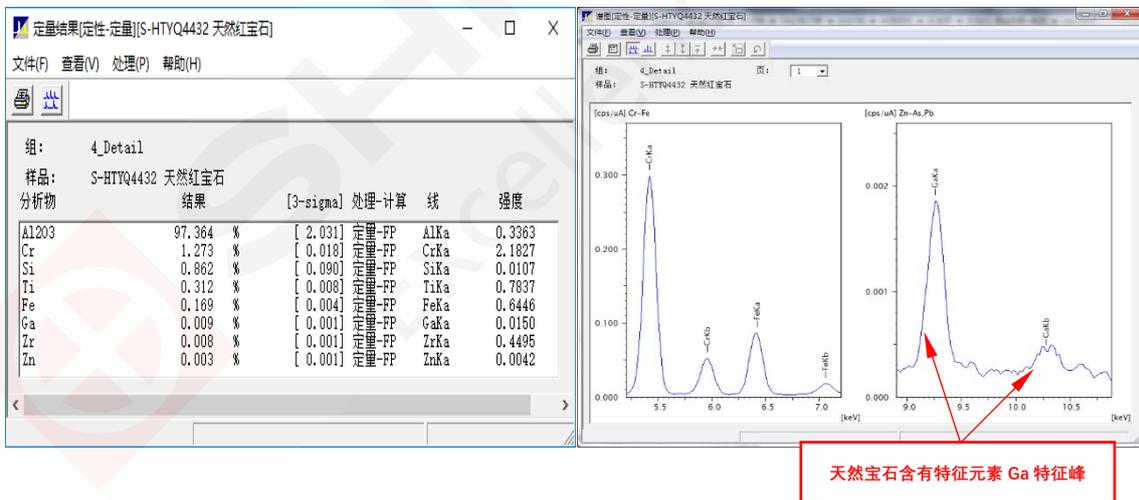
## 1.4 样品前处理

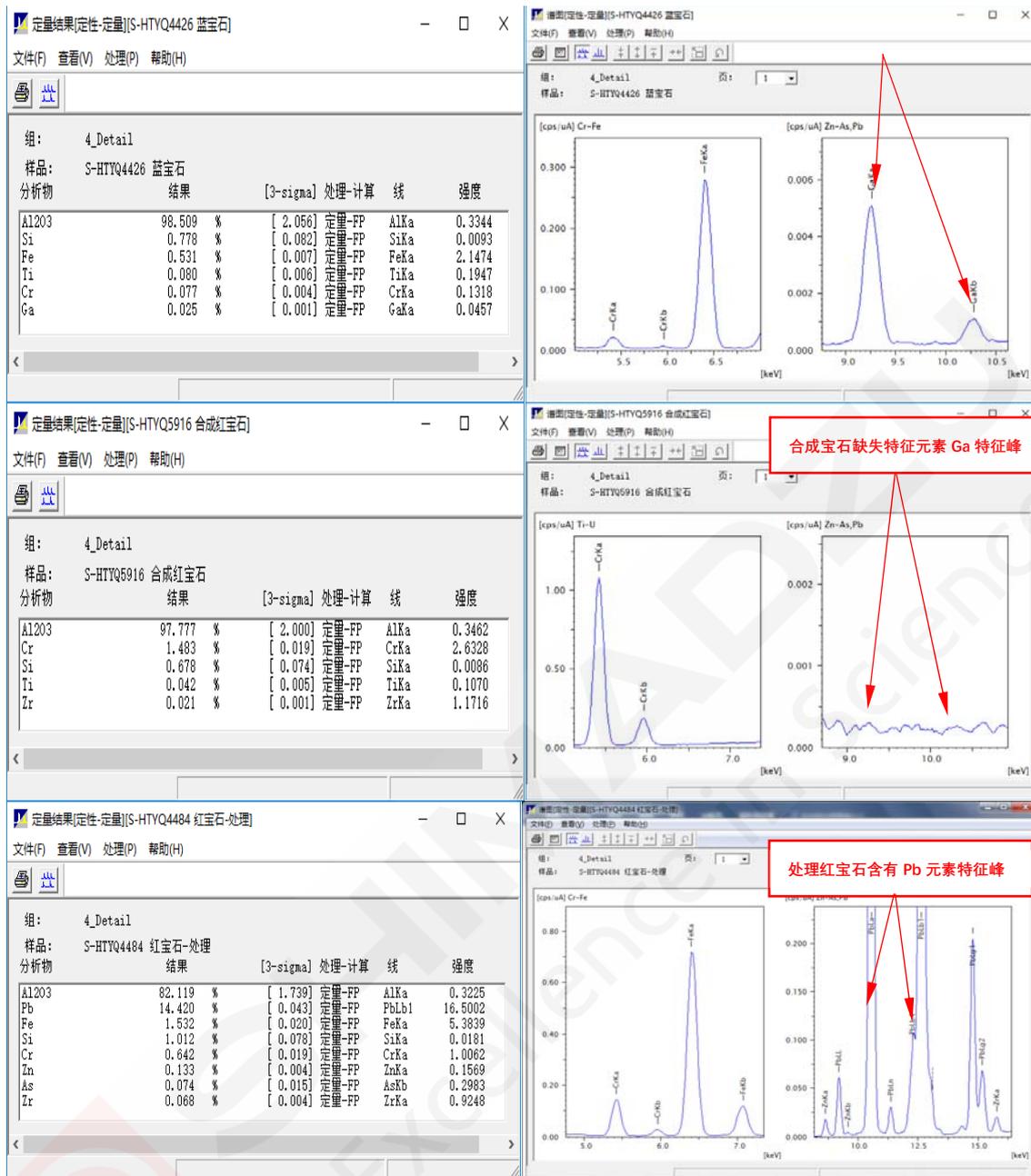
样品表面清洁，无需特别处理，放入样品杯中检测，样品杯装有迈拉膜。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 分析结果

将宝石样品放置在样品杯中，样品杯使用迈拉膜，EDX-LE Plus 仪器附带的 CCD 选择测试部位，使用宝石测试条件分析，分析结果及谱图如下图。



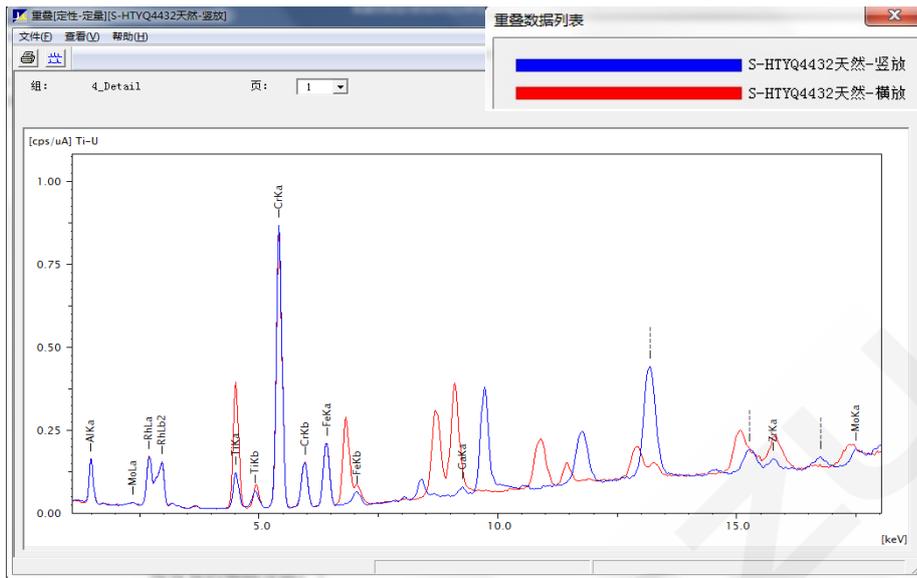


## 2.2 结果讨论

分析结果中 Al 以刚玉宝石的主要成分  $Al_2O_3$  表示。天然宝石中可见 Al、Si、Cr、Fe、Ti、Ga 等元素存在。Al 为刚玉宝石的主要组成元素，Cr、Fe、Ti 等为微量致色元素，Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素，合成红宝石中缺少 Ga 元素存在。天然红宝石常见含有 Fe、Cr、Ga 元素<sup>[4]</sup>，天然蓝宝石则多含有 Fe、Ti 等杂质微量元素<sup>[2]</sup>。铅玻璃充填的红宝石明显可见 Pb 的特征峰存在<sup>[5]</sup>，Pb 元素的存在为处理红宝石铅玻璃充填的特征结果。

## 2.3 衍射峰的区分

红宝石和蓝宝石属于三方晶系类晶体物质，在 EDX 等荧光 X 射线分析仪测试时，有布拉格散射峰存在，产生的衍射峰影响元素谱峰的识别鉴定，需要正确识别区分衍射峰。可以将样品前后转动 90 度测试，对比谱峰消失（或者明显减弱）的为衍射峰。下图中测试谱峰明显重叠的为样品所含有元素的特征峰。明显未能重叠的谱峰，都存在衍射峰的影响。检测时可以转动样品取最合适位置分析，消除或者减弱衍射峰的影响。



### 3. 结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-LE Plus，分析刚玉宝石中的元素成分，通过对特征元素的鉴定分析，可以鉴别天然红宝石、天然蓝宝石、合成宝石。通过对铅玻璃包含元素 Pb 的分析，鉴别出处理红宝石。分析过程快速、无损、环保的优点，符合珠宝类样品对仪器检测的要求，是鉴别刚玉宝石实用有效的辅助分析方法。

# EDX 鉴别一种仿制绿松石

**摘要:** 绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐类矿物，化学式为  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，是深受人们喜爱的传统宝石类型，随着绿松石的市场热度和价格一路走高，市场上出现了多种仿冒绿松石，高仿真度无法从外观区分。本文使用岛津 EDX-7000 仪器分析绿松石成分，发现一种仿制绿松石，成分中有很高的 Ba、S、Sr 元素含量，与绿松石的主要组成元素 Al、Cu、P 存在很大差异性。经过筛查比对分析，发现与重晶石的成分和谱图吻合度高，鉴定该种“绿松石”是以重晶石  $\text{BaSO}_4$  等为主要原料的仿制品。

**关键词:** 仿制绿松石 能量色散型 X 射线荧光分析仪

绿松石是一种传统宝石，有着悠久的使用和佩戴历史，深受人们喜爱。绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐类矿物，化学式为  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，化学式组成的理论成分  $\text{P}_2\text{O}_5$  为 34.12%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 36.84%、 $\text{CuO}$  为 9.57%、 $\text{H}_2\text{O}$  为 19.47%。自然界产出的绿松石与理论成分可能存在差别。绿松石质地不很均匀，颜色有深有浅，绿松石可见天蓝色、淡蓝色、绿蓝色、绿色、带绿的苍白色。铜导致了蓝色，铁在化学成分中可以替代部分铝，使绿松石呈现绿色。当铜的含量较多，铁的含量较少时，往往呈现蓝色；当铜的含量较少，铁的含量较多时，往往呈现蓝绿色、浅绿色等。除了铜和铁，绿松石的化学成分中还有锌的存在。

由于市场热度的持续走高，绿松石的价格也是一路上扬。市场上出现了多种形式的仿制绿松石，仿制品主要有两大类：天然相似玉石和人工仿制品。人工仿制品除了玻璃、陶瓷、塑胶外，最为常见的是用各种矿物粉末压结而成的<sup>[1]</sup>。这种仿制品仿真度极高，从外观无法区分，需要借助仪器分析手段来进行鉴定。岛津 EDX 系列仪器预装有定性定量分析条件，不依赖标样的 FP 法，也可以实现样品的快速成分分析，区分和鉴定样品材质的差异性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



### 1.2 分析条件

靶材:	Rh	滤光片:	None
准直器:	3mm	电压:	15kV , 50kV
电流:	Auto	分析时间:	50s

### 1.3 实验样品

实验样品包括：1#为仿制绿松石样品，外观呈浅蓝色，表面具有不规则黑色条纹。2#为市售绿松石饰品，表面抛光处理，呈浅蓝色。3#为有切割面的绿松石原石，呈浅蓝色。4#为重晶石参照样品。



图1 实验样品图片

### 1.4 样品前处理

样品表面清洁，无需特别处理，样品放在迈拉膜上直接测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 样品测试结果

岛津EDX-7000能量色散型X射线荧光分析仪，使用绿松石定性定量分析条件分析1#样品，分析结果主要含有Ba、S、Sr等元素成分，缺少绿松石成分常见含有的Al、P元素成分，Cu成分含量极低，不同于绿松石为铜铝磷酸盐类矿物的元素成分。

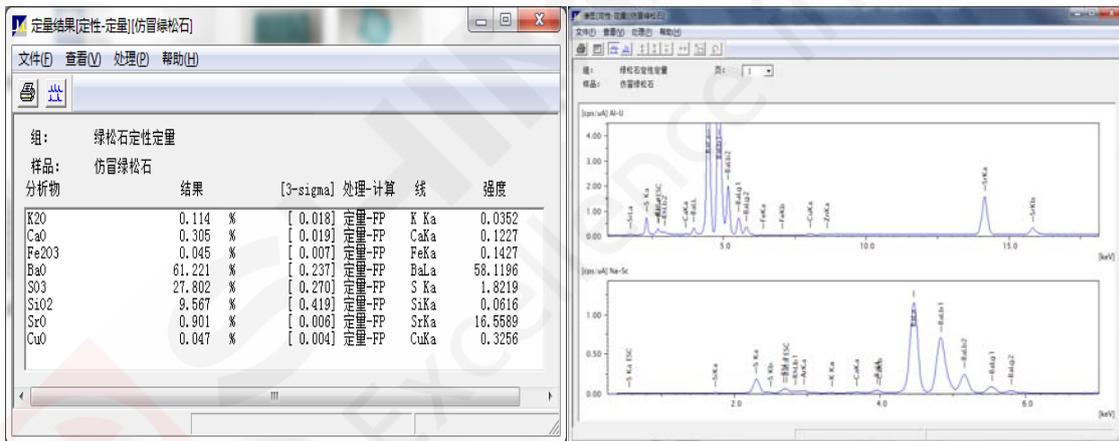
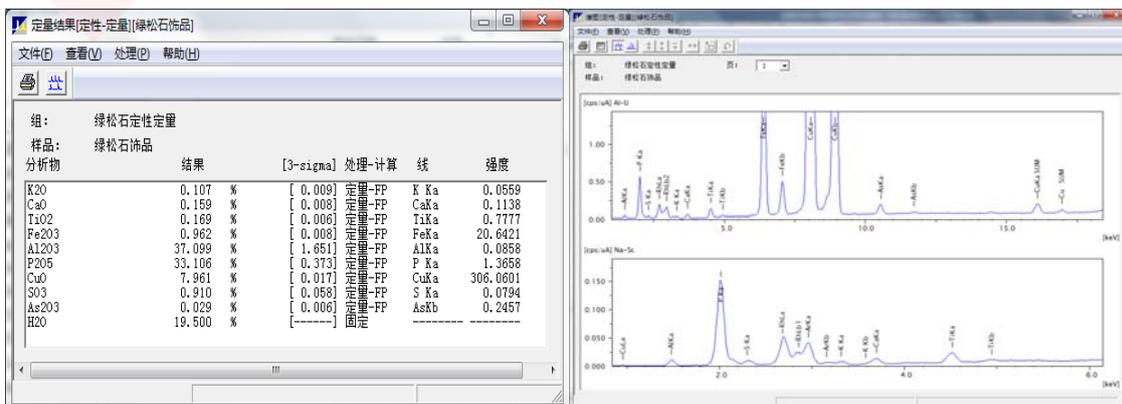


图2 实验样品测试结果和谱图

使用绿松石定性定量分析条件分析2#和3#样品，分析结果中包都含有Al、P、Cu等铜铝磷酸盐的组成元素， $Al_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 成分分析结果与铜铝磷酸盐理论含量接近，绿松石原石中包含部分Zn的元素成分。



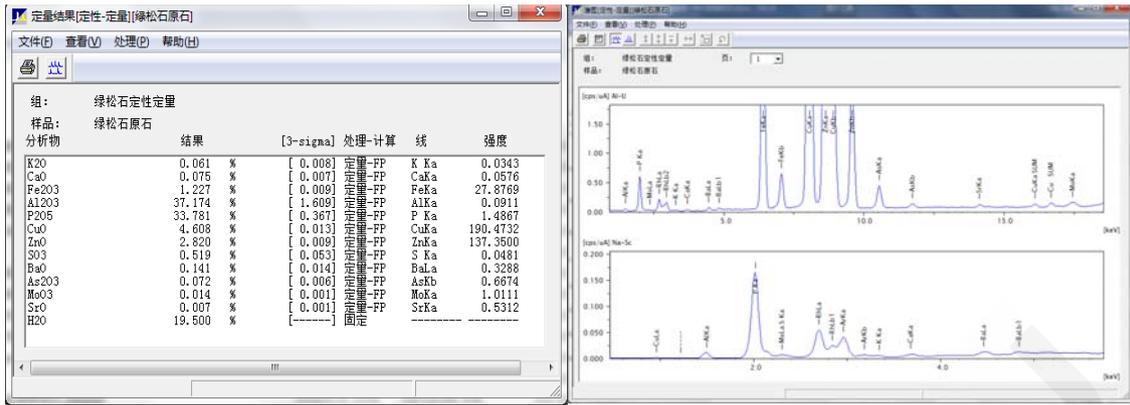


图 3 实验样品测试结果和谱图

文献报道，珠宝市场有一种以矿物重晶石粉末为主要原料的仿制绿松石<sup>[1]</sup>。矿物重晶石主要含有BaSO<sub>4</sub>，可伴生含有Sr、Si、Ca等成分。取4#重晶石样品采用相同的分析条件，分析结果中可见Ba、S、Sr、Si的元素成分，和1#仿制绿松石元素组成具有一致性。

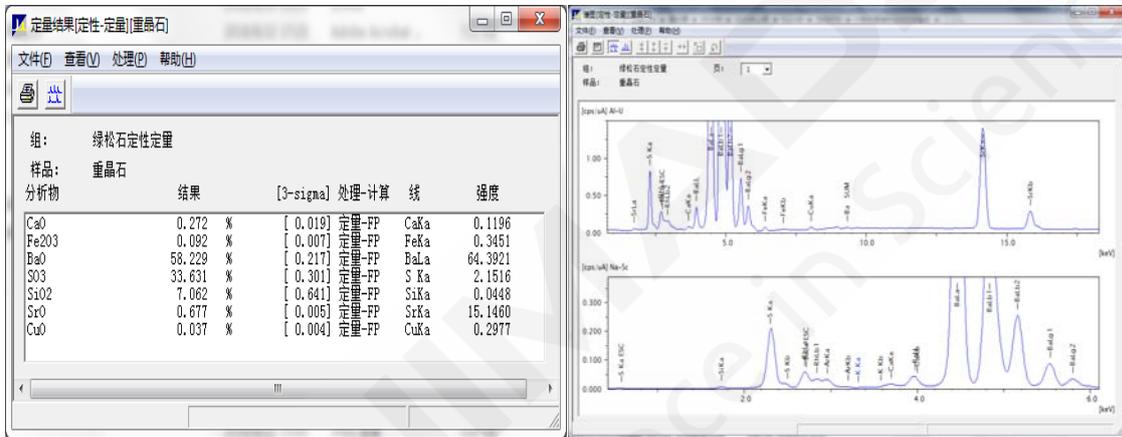


图 4 实验样品测试结果和谱图

## 2.2 样品测试图谱分析

绿松石饰品和绿松石仿制品成分分析结果存在较大差异，仿制绿松石中缺少绿松石特征的 Al、P 谱峰，Cu 特征峰不足，两者的谱图多处存在较大的差异性。

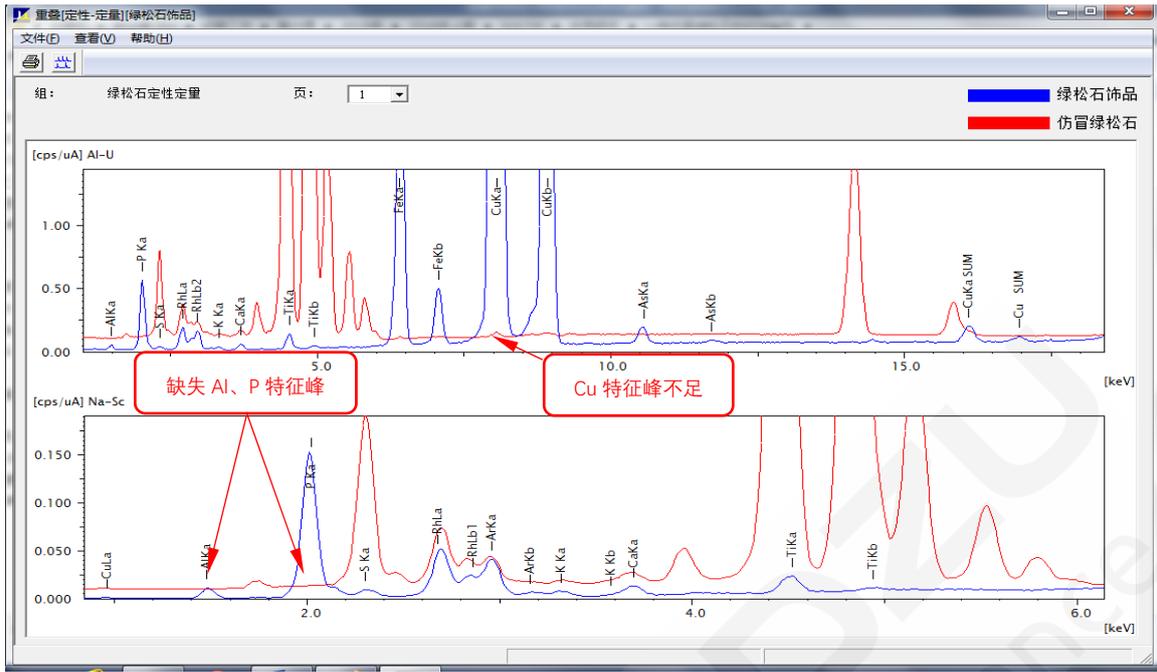


图5 绿松石饰品和仿冒绿松石的比较图谱

绿松石饰品和绿松石原石组成元素基本一致，绿松石原石另外含有 Zn 元素。两种样品的谱图中，绿松石的 Al、P、Cu 特征谱峰明显，谱图吻合度高。

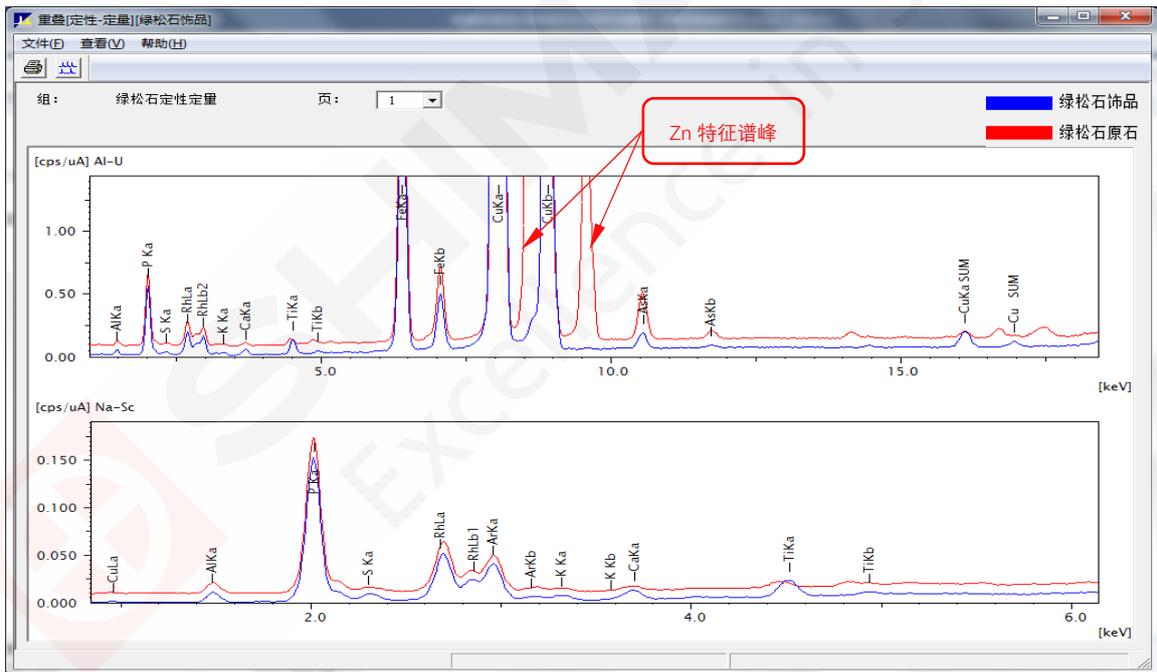


图6 绿松石饰品和绿松石原石的比较图谱

仿制绿松石和重晶石成分分析结果一致，谱图中明显可见 Ba、S、Sr 等元素特征谱峰，仿制绿松石和重晶石的谱图呈现很高的一致性。

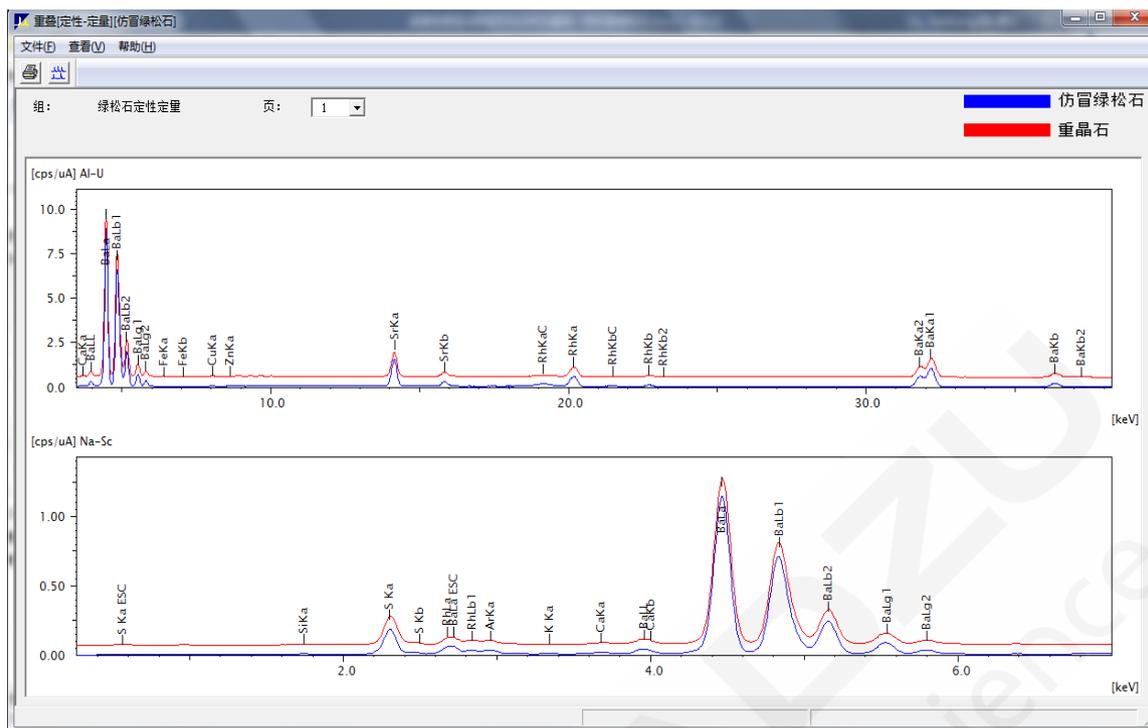


图 7 绿松石仿制品和重晶石的比较图谱

据文献报道一种绿松石仿制品主要以重晶石粉末为主，混合有机物为粘结剂，经过固化成型而制得<sup>[2]</sup>，可以根据需要添加不同颜料调整仿制品颜色。以上分析结果表明，绿松石仿制品和重晶石成分谱图具有一致性，该“绿松石”属于以重晶石为主要原料制造的仿制品。重晶石含有杂质时多为灰白色，该绿松石仿制品经过了染色处理为浅蓝色调。天然绿松石含无机 Cu 元素呈现蓝色色调，绿松石仿制品中 Cu 元素缺少（不足），不是蓝色色调形成的原因，分析数据中未见其他突出的致色无机元素，推测该绿松石仿制品是添加了有机颜料形成的蓝色。

### 3. 结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-7000，使用无标样 FP 法条件分析绿松石的成分，发现一种绿松石样品的元素组成与绿松石理论化学式差异很大。经与重晶石参照样品的比对分析，鉴定该样品是以重晶石粉末为主要原料的仿制品。EDX 系列能量色散型 X 射线荧光分析仪具有分析速度快、无损，经济、环境友好的特点，适用于绿松石等珠宝类样品的成分鉴定分析。

## 琥珀内部结构解析

**摘要：**本文介绍利用岛津的X射线透视CT装置，在不破坏琥珀的整体结构下，可以检测到琥珀内部的结构，发现其内部隐藏的东西，这种方式可以在不破坏物件的前提下，对其内部进行检测，发现内部结构的方法。

**关键词：**SMX-225CT 微焦点 X 射线 CT 装置 琥珀 XRAY 无损检测 内部分析

琥珀作为现代收藏界比较流行的藏品，有千年的琥珀万年的蜜蜡之说。琥珀的形成，是由树脂在高温下溶解，然后和周围的植物或者小动物等一起，在冷却过程中合二为一，经过很多年的掩埋，后来被挖掘出来，经过整理后，形成了现在琥珀（图1）。（琥珀尺寸：50mm\*20mm\*7mm）。从外表处看出此琥珀色泽圆润，雕刻精细，但是从外表往里看，里面有个类似缺陷的地方存在，使用手电筒打光观测，也看不出有任何具体瑕疵？本文利用岛津无损检测仪器，利用其非破坏特性前提下，可以观测到琥珀内部问题。



图1 琥珀样品

现在科学技术的发展，可以使用XRAY 无损检测装置，在不破坏实物的前提下，通过X射线的照射，实时观测到内部的实物景象，同时在拍摄的过程中，可以收集扫描信息，进行计算后，把计算的结果进行重组，这样可以得到三维立体的效果图。岛津inspeXio SMX-225CT无损检测设备（图2），具有高电压，高电流，微焦点3D 扫描等功能，可以调整不同的电压电流，发射XRAY 射线穿透琥珀内部，调整不同的成像方式，可以清晰明了表达所检测到的琥珀实际内部景象，同时也可以把琥珀内部的立体结构图像展示出来，了解内部的结构秘密。



图2 岛津微焦X射线CT装置（inspeXio SMX-225CT）

### 检测方法：

利用XRAY无损透视的功能，我们把古董水平放置在设备的载物台上，X射线发射是从左边发出，右边有平板接收器来接收到穿透古董的X射线，通过FPD的光电转换，把光信号转换成电子信号，这样就可以实时把琥珀的内部结构显示在电脑显示屏。

我们可以通过调节电压电流值的大小，来找出最适合的条件，可以把古董完全穿透并显示出清晰的结果。

### 实验结果：

1，透视效果图（图3），就是单独利用X射线透视，像医院做胸透拍照一样，这样可以看到琥珀的内部结构，但是这样仅仅只是看到内部的图像，无法判断出现的缺陷具体位置。



图3 琥珀的透视效果图

2, 利用岛津的CT 设备, 可以通过三维成像 (图4), 这样可以看到琥珀的内部缺陷的具体位置, 并且还可以进行对缺陷的尺寸测量, 标注实际数据。

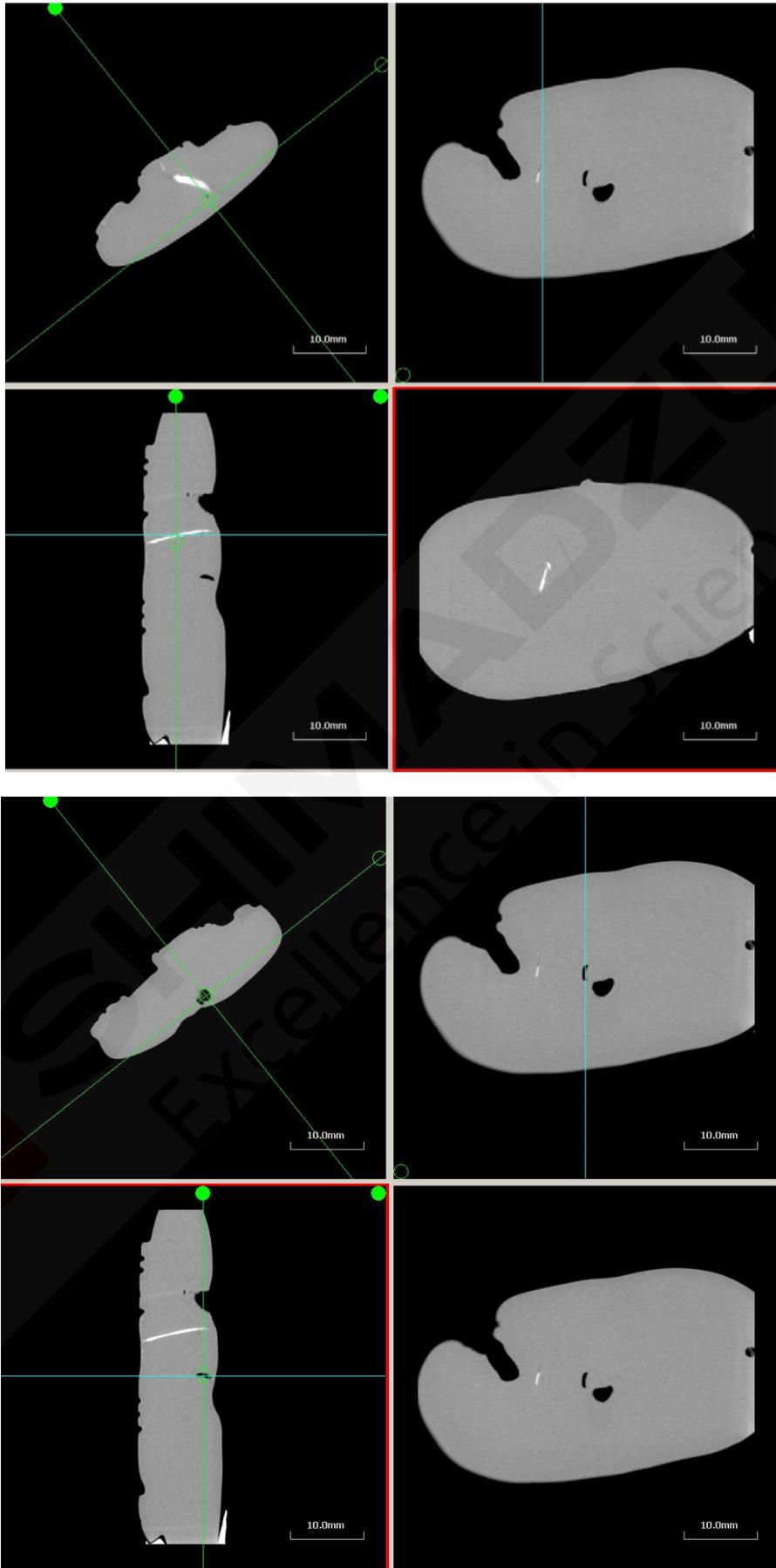
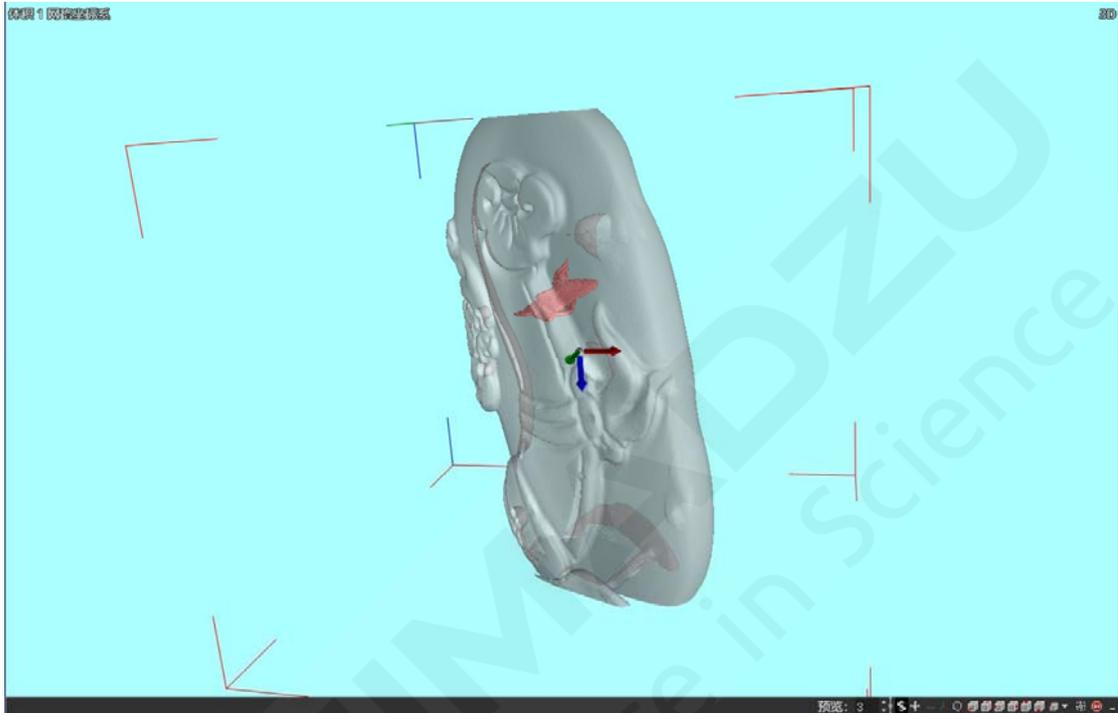




图4 琥珀的 CT 三维效果图

3, 使用 VG 图像处理软件, 还可以对样品进行上色处理, 并对缺陷部分进行不同颜色标注 (图 5), 可以让观测一目了然。



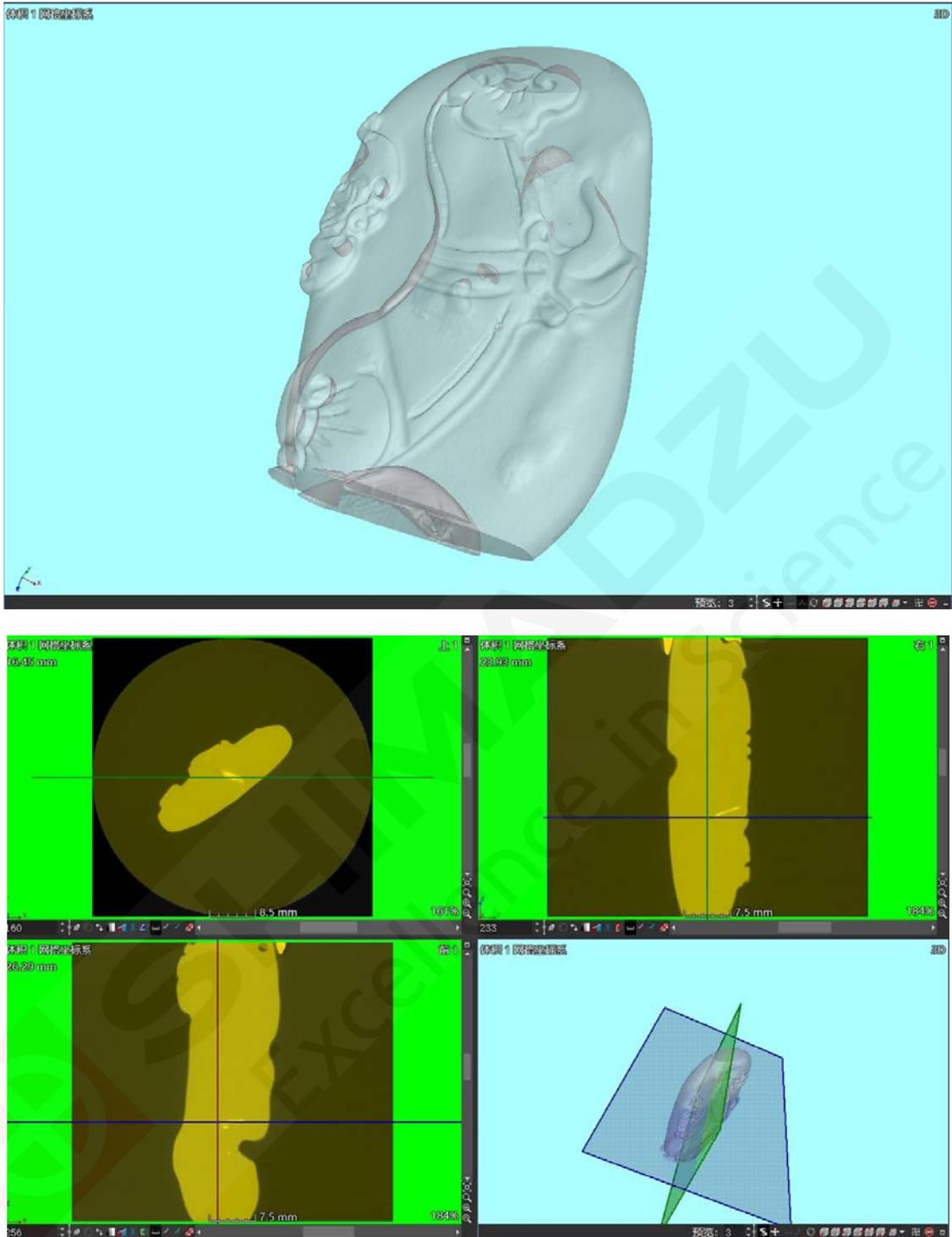


图 5 使用 VG 图像处理软件处理后效果图

### 结论:

此次无损透视CT实验，破解了琥珀内部的奥妙，也为类似的古董文玩之类的物品，内部结构缺陷分析提供了解决方案。使用岛津inspeXio SMX-225CT 仪器对类似的物件进行分析，无需样品前处理，快速无损，适合这类样品的非破坏性缺陷分析。

## 第 5 章 纸质文物

造纸是我国古代四大发明之一，自西汉以来，各地遗留和保存了大量的纸质历史文献及图书档案。纸质文物包括书籍、档案、文献、经卷、书画、碑帖、报纸等，这些文物记载了历史上各个不同历史时代的生产、生活、文化、艺术、交通、军事、社会活动的历史及发展情况，是人类极其宝贵的文化遗产和财富，是研究人类社会的发展和科学技术的进步的重要文字资料，有十分重要的价值。

纸质文物的分析对象不仅包括纸张纤维，还包括施胶材料、填料、墨、印泥、颜料等纸张生产与使用过程中涉及的材料。显微分析法是纸质文物常用的分析方法，利用染色剂制备纤维试片，在显微镜下观察纤维呈色、形态，结合测量相应纤维的长度、宽度，可判断纤维种类，进而做出纸张原料的判定。但该方法非常依赖分析者的经验，对于结构类似植物纤维的辨别比较困难。红外光谱分析法可以反映纸张的纤维素、半纤维素和木质素等化学组分，通过老化前后纸张红外光谱数据的对比，则可以定性探讨纸张内部化学结构的变化。对于纸张及相关材料更为精细的化学成分，则可采用气相色谱质谱与液相色谱质谱法，这两种方法具有较好的分离能力与较高的检测灵敏度，同时将热裂解装置与气相色谱质谱联用则可大大简化样品的前处理，同时只需微量样品实现微损分析。



## Py-GC/MS 结合多元数据分析鉴定东亚传统手工纸

**摘要:** 本文提出了一种基于热裂解-气相色谱质谱联用仪 (Py-GC/MS) 多元数据分析的分析方法, 利用在纸张样品 Py-GC/MS 分析过程中检测到的生物标志物, 鉴别区分不同纤维材料来源的东亚传统手工纸。首先以总离子色谱 (TIC) 响应为输入变量, 然后利用提取离子色谱 (EICs) 以提高主成分分析 (PCA) 的效果。研究还分析了不同数据预处理方法 (原始响应与标准化值) 对主成分分析的影响, 包括变量的不同权重 (权重为 1 vs 权重为 1/std, 其中 std 代表标准偏差)。结果表明, 与常用的显微分析技术相比, Py-GC/MS 技术能够鉴别出具有相似微观形貌特征的手工造纸材料, 如桑科下桑属和构属植物纤维。数据预处理影响了主成分分析模型的建立: 结果显示, 基于归一化值的分析更适合区分桑科造纸纤维的区分鉴别。各化合物组分权重为 1 的 PCA 分析中, 得分图 (score plot) 上不同手工纸的位置分布受到载荷图 (loading plot) 中几个高浓度生物标记物的影响; 而当将权重为 1/std 时, PCA 分析中, 得分图上不同手工纸的位置分布受到载荷图中几组化合物 (大部分浓度较低) 的影响。此外, 特征 EICs 可提供数据矩阵用于统计分析, 与从 TIC 获得的数据矩阵相比, 能够避免共洗脱化合物和背景的干扰。因此, 本研究首次提出了一种基于 PCA 模型的快速 Py-GC/MS 手工纸鉴别方法, 用于东亚传统手工纸的鉴别。这一分析流程能够助力文化遗产材料的分析。

**关键词:** 热裂解-气相色谱质谱联用仪 东亚传统手工纸 鉴别

手工造纸已有两千多年的历史, 成为人类文明中承载和保存信息的主要载体。造纸原料的变化与政治或社会的变化密切相关, 为历史研究提供了丰富的信息。显微镜是最早用于手工纸原料分析的技术。Julius Ritter von Wiesner 和 Charles-Moise Briquet 开创了手工纸纤维微观观察分析之先河。通过与标准物质的纤维图谱对比分析, 在光学显微镜观察、化学测试和纤维材料鉴定方面逐渐建立起对纸张的科学分析。然而, 显微镜观察有时不足以明确评估纤维的理化性质, 特别是当所涉及的植物纤维具有相近的表面形貌, 形态特征具有高度相似性时, 显微镜观察有时无法有效对纤维来源进行鉴定判别。

热裂解-气相色谱质谱联用技术 (Py-GC/MS) 已广泛应用于艺术品和考古样品中有机物的表征分析与研究。此外, Py-GC/MS 是研究纤维素材料最常用的技术之一, 因为它能够提供有关其分子结构的信息。然而, 热裂解过程中会产生大量化合物, 结合主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 等化学计量学方法对 Py-GC/MS 数据的处理和解释具有很好的效果。

为了深入研究 Py-GC/MS 在东亚手工纸鉴定中的作用, 在植物标记区 (定义为感兴趣区 ROI) 的研究中测试了 PCA 分析中不同的数据预处理, 比较了 Py-GC/MS 数据和它们对手工纸鉴别的效率。本文首次将 Py-GC/MS 与多元数据分析相结合, 对东亚手工纸的纤维鉴定进行了分析研究。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

仪器：PY-2020iD+GCMS-QP2010 Plus



Py-GC/MS 分析系统

PY 裂解温度：500°C

色谱柱：DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C(1 min)\_5°C/min\_325°C(10 min)

载气：He

载气控制方式：恒线速度 初始流量 1.0 mL/min

进样口温度：280°C

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

接口温度：300°C

采集方式：Scan

质量范围：50~500 amu

### 1.2 样品来源

表 1 本研究过程中使用的已知来源的测试样品

No.	纤维来源	植物种属	通用名	产地
S1	蒙桑	桑科	桑皮纸	中国
S2	桑树	桑科	桑皮纸	中国
S3	构树	桑科	构皮纸	中国
S4	构树	桑科	楮皮纸	日本
S5	构树	桑科	韩纸	韩国
S6	青檀	榆科	青檀纸	日本
S7	结香	瑞香科	三桠纸	日本
S8	菱花	瑞香科	雁皮纸	日本
S9	稻草	禾本科	稻草纸	日本
S10	竹	禾本科	竹纸	日本
S11	大麻	大麻科	麻纸	日本
S12	亚麻	亚麻科	麻纸	日本
S13	苧麻	荨麻科	麻纸	日本
S14	黄麻	锦葵科	麻纸	日本

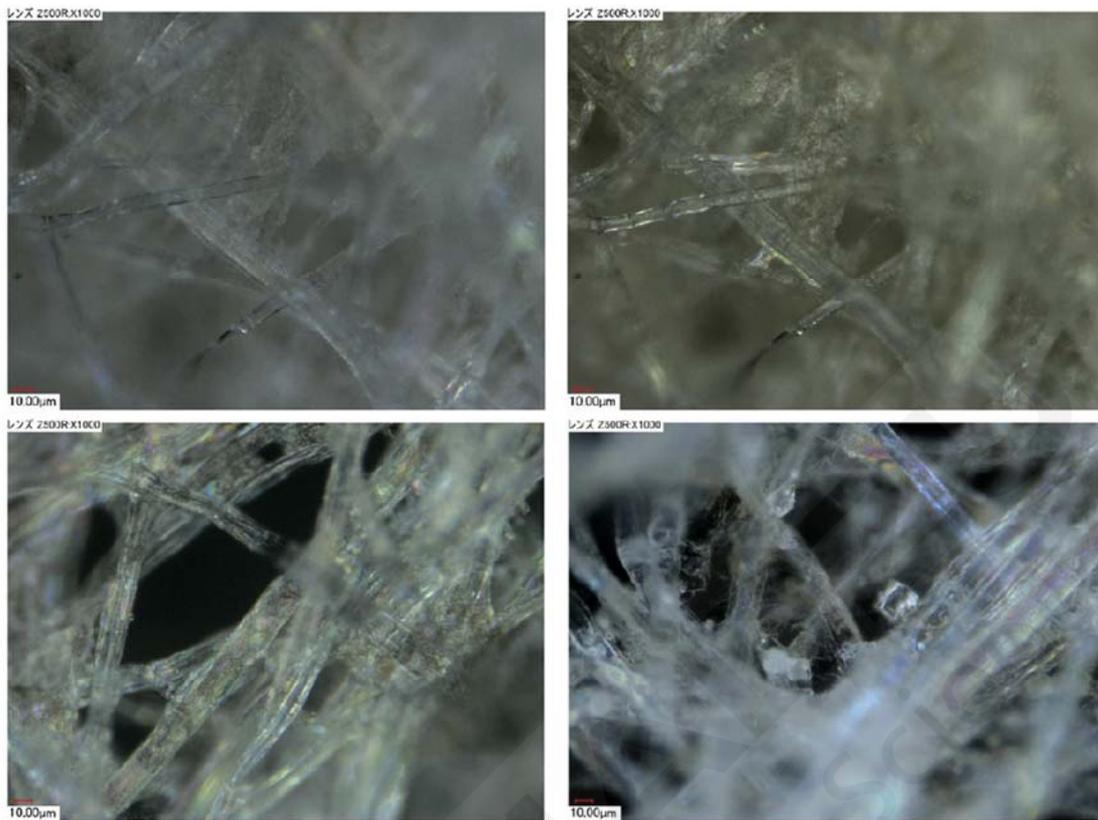


图 1 部分测试样品的纤维图谱 (样品 S1、S2)

### 1.3 样品前处理

称取 20~50 µg 纸样品，放入裂解杯中待热裂解分析。

## 2. 结果讨论

### 2.1 14 个纸样品谱图

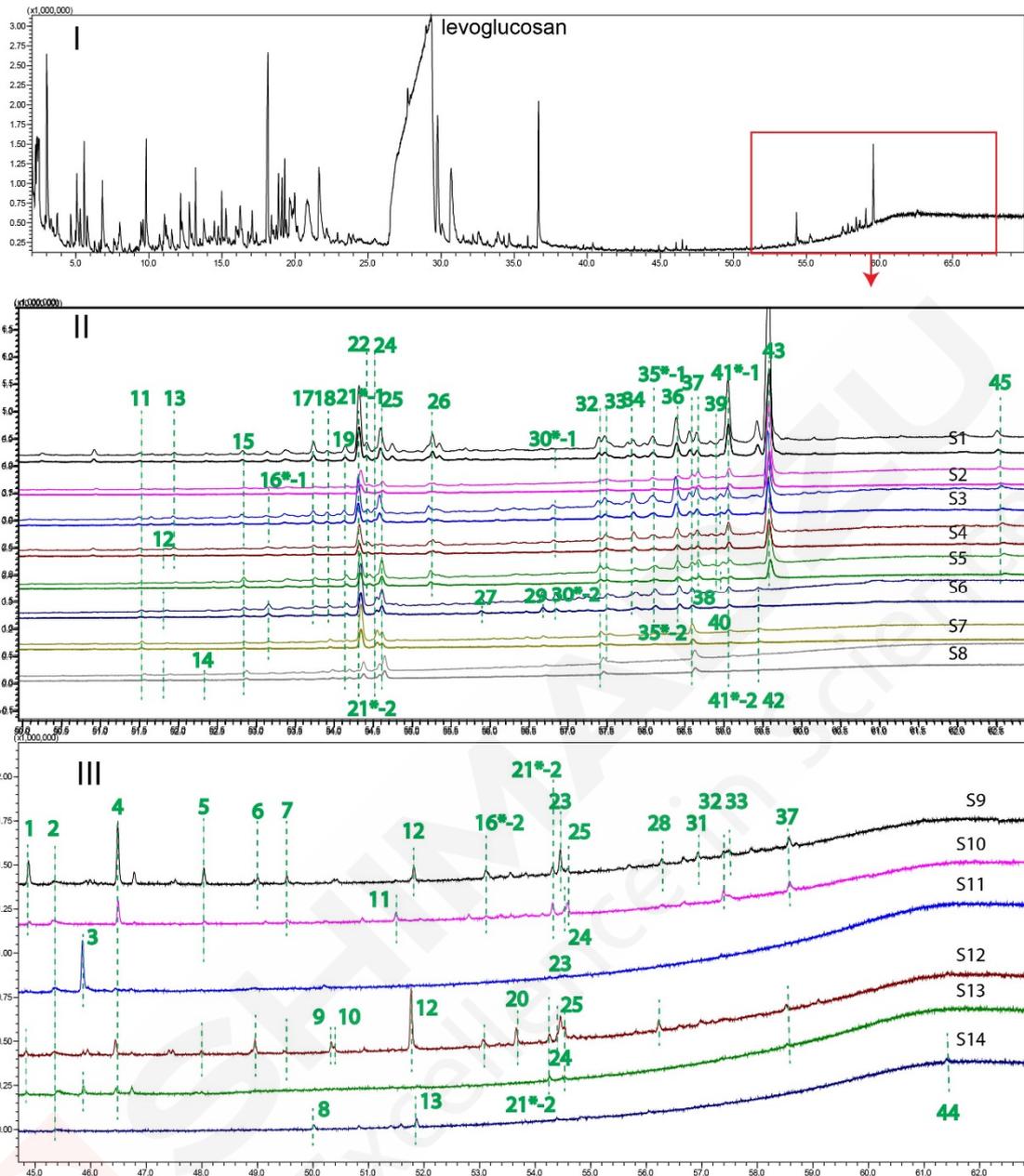


图 2 废纸样品的热解获得的总离子流图 (I) 以及样品 S1 到 S8 (II) 和 S9 到 S14 (III) 使用 Py-GC/MS 分析获得的相应感兴趣区域 (ROI) 的放大图

## 2.2 感兴趣区域 (ROI) 化合物信息

表 2 感兴趣区域 (ROI) 化合物信息

峰号	保留时间 (min)	特征离子	分子式	中文名
1	44.86	82, 57, 97, 55	C15H30O	正十五醛
2	45.35	115, 69, 143, 73	C15H28O4	2, 2-二甲基双(1-甲基丙基)戊二酸酯
3	45.85	55, 69, 83, 97	C18H33N	油苯胺
4	46.45	82, 57, 96, 43	C18H36O	硬脂醛
5	48.10	82, 57, 96, 83	C19H38O	2-庚烷
6	48.90	57, 71, 85, 99	C20H42	二十碳烷
7	49.50	82, 57, 96, 83	NA	长链醛
8	50.01	81, 91, 145, 55	NA	胆甾烷衍生物
9	50.38	97, 57, 83, 55	C27H56O	1-庚糖醇
10	50.43	57, 71, 85, 99	C27H56	2-甲基己烷
11	51.50	133, 81, 131, 107	NA	胆甾烷衍生物
12	51.82	57, 71, 85, 99	C29H60	2-甲基十八烷
13	51.90	81, 105, 91, 147	C27H44	胆甾烷衍生物
14	52.23	74, 87, 57, 75	C27H54O2	己二酸甲酯
15	52.80	81, 145, 95, 105	NA	豆甾烷衍生物
16*-1	53.13	135, 81, 143, 380	NA	胆甾烷衍生物
16*-2	53.12	57, 97, 83, 71	NA	长链烯烃或长链醇
17	53.75	218, 203, 189, 95	C30H48	油酸-2, 12-二烯
18	53.99	105, 95, 91, 203	NA	胆甾烷衍生物
19	54.12	105, 91, 95, 396	NA	豆甾烷衍生物
20	53.66	82, 57, 96, 83	NA	长链醛
21*-1	54.32	218, 189, 119, 95	C30H48	乌苏烷-2, 12-二烯
21*-2	54.26	135, 394, 81, 143	C29H48O	豆甾烷-4, 6-二烯-3-醇
22	54.43	218, 95, 119, 189	C30H48	三萜(乌苏烷)结构
23	54.46	57, 71, 85, 99	NA	长链烷烃
24	54.53	141, 142, 128, 81	NA	胆甾烷衍生物
25	54.59	147, 81, 105, 396	C29H50O	豆甾烷-3-醇
26	55.26	107, 93, 95, 109	C30H48	三萜(乌苏烷)结构
27	55.89	123, 95, 105, 107	C29H48O	胆甾烷衍生物
28	56.23	57, 82, 96, 71	C16H32O/C18H36O	长链醛
29	56.67	412, 136, 95, 394	C29H48O	豆甾烷或胆甾烷衍生物
30*-1	56.81	424, 255, 95, 69	C30H48O	乌苏-9(11), 12-二烯-3-醇
30*-2	56.84	95, 55, 412, 81	NA	豆甾烷衍生物+ 乌苏烷衍生物
31	56.93	57, 71, 85, 99	NA	长链烷烃

32	57.39	107, 283, 414, 329	C29H50O	豆甾烷-5-烯-3-醇 (谷甾醇)
33	57.48	95, 424, 135, 109	NA	豆甾烷结构
34	57.85	218, 203, 95, 189	C30H50O	油酸-12-烯-3-醇 ( $\beta$ -戊醇)
35*-1	58.10	95, 109, 218, 93	C30H48O	乌苏烷-12-烯-3-酮 (424) + 共洗脱化合物 (466)
35*-2	58.12	218, 95, 122, 412	NA	三萜衍生物
36	58.40	218, 95, 107, 109	C30H50O	乌苏烷-12-烯-3-醇 ( $\alpha$ -戊醇)
37	58.57	174, 159, 161, 410	C29H46O	豆甾烷-3, 5-二烯-7-酮
38	58.67	466, 255, 95, 69	C32H50O2	油酸-12, 14-二烯-3-乙酸酯
39	58.83	95, 105, 135, 91	C32H50O2	乌苏烷-12, 14-二烯-3-乙酸酯
40	58.96	109, 95, 189, 218	NA	三萜衍生物
41*-1	59.06	218, 203, 189, 95	C32H52O2	油酸-12-烯-3-乙酸 ( $\beta$ -戊酯)
41*-2	59.07	124, 95, 229, 109	C29H48O	豆甾烷-4-烯-3-酮
42	59.45	410, 136, 95, 174	C29H46O	豆甾烷-4, 6-二烯-3-酮
43	59.58	218, 95, 107, 189	C32H52O2	乌苏烷-12-烯-3-乙酸酯 ( $\alpha$ -戊氢乙酸酯)
44	61.40	207, 57, 71, 267	NA	脂肪酸衍生物
45	62.60	273, 135, 232, 95	C32H50O3	乌苏烷-12-烯-11-酮-3-乙酸

注：带\*组分为共流出化合物

### 2.3 多元数据分析

采用不同的数据提取方法 (TIC与EIC)、数据预处理 (原始响应与标准化值) 和PCA建模的不同权重 (权重为1与权重为1/STD) 对定义的ROI中的生物标记物分布进行了研究。

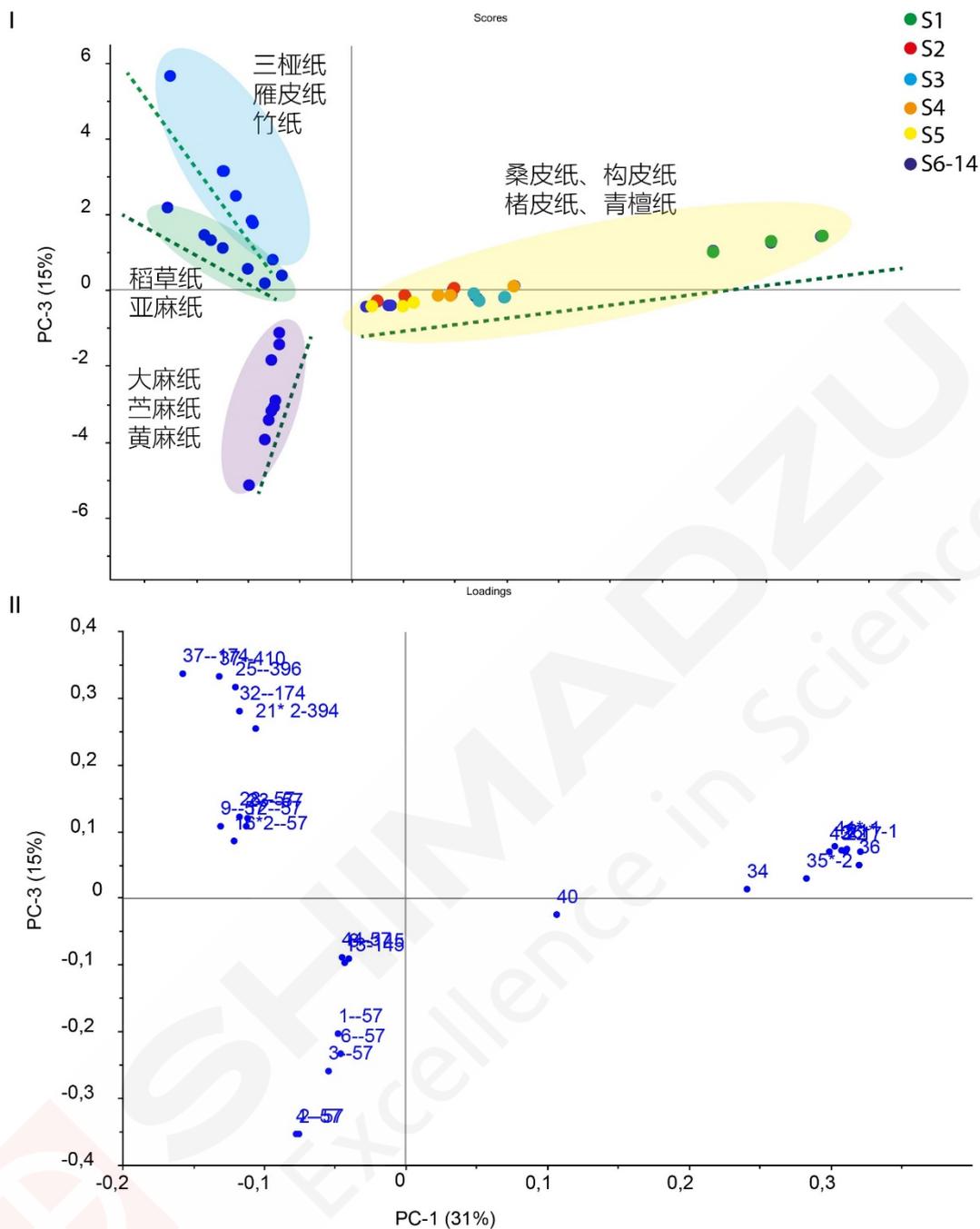


图3 EIC图谱的PCA分析结果

### 3. 结论

本文研究了一种基于热裂解-气相色谱质谱联用仪数据多元分析的分析方法，用于鉴别不同材料来源的传统东亚手工纸。对 14 个不同原料的手工纸在感兴趣区域 (ROI) 的谱图进行了分析，分析出 45 种化合物。采用不同的数据提取方法 (TIC 与 EIC)，结果表明，TIC 值和 EIC 值均可用于手工纸张的鉴别，但 EIC 值可以排除背景干扰和可能的化合物共洗脱，用于 PCA 建模更简单、快速、可靠。

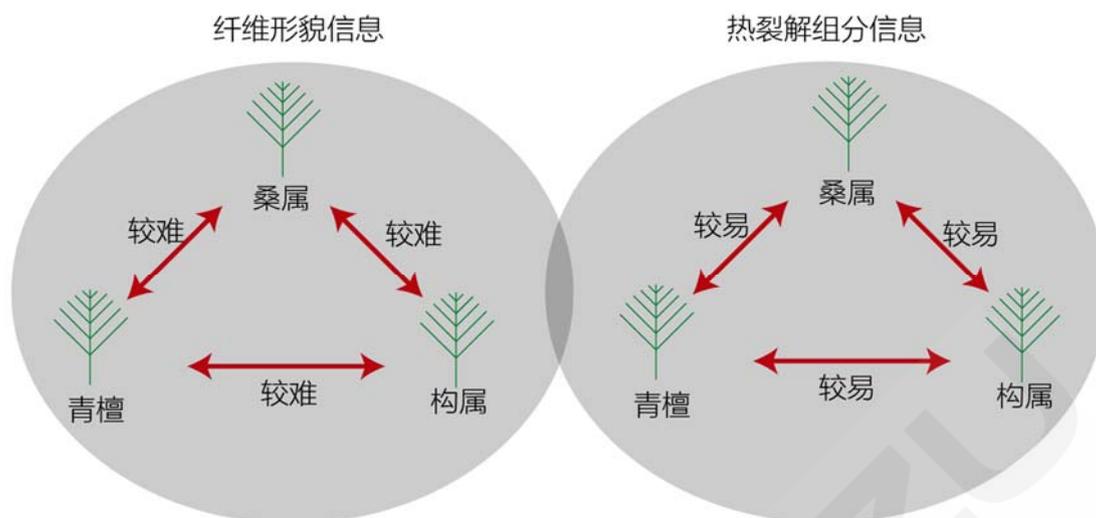


图 4 纤维形貌馆藏与热裂解分析对形貌相近造纸纤维区分鉴定的难易程度

注：相关工作参见 Identification of traditional East Asian handmade papers through the multivariate data analysis of pyrolysis-GC/MS data, Analyst, 2019, 144, 1230-1244.

文章链接：<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/an/c8an01898g#!divAbstract>

# Py-GC×GC/MS 对东亚传统手工纸的分析表征

**摘要:** 本研究成功地改进了一种基于热裂解的微损分析方法, 利用热裂解-全二维气相色谱质谱联用技术对传统的东亚手工纸进行了表征分析。我们测试了热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪的性能, 并将其与先前通过热裂解-气相色谱质谱联用仪法获得的传统东亚手工纸的特征图谱进行了比较研究。对这两种方法的评价包括检测峰的数目、化合物的分离效果、检测灵敏度和标记化合物的鉴定流程。结果表明, 在日本楮皮纸上检测到的植物标记物(三萜类和植物甾体醇类化合物)的数量在热裂解指纹图谱上得到了提高。博物馆馆藏样品通常须要微损或无损分析, 将热裂解-全二维气相色谱质谱联用法用于馆藏样品分析, 可以在减少样品用量的前提下, 获得更高的灵敏度, 在检测分析博物馆藏品样品和考古样品上有较大的应用前景。

**关键词:** 热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪 东亚手工纸 微损分析

中国发明造纸术已经有2000多年的历史。得益于纸的推广和大量使用, 我们当前保有大量的纸质文献、绘画和书法作品, 这些以纸张为载体的文物有极高的历史和考古研究价值。即便现在人们大量使用机械制造的纸张, 传统手工造纸在文化、艺术和美学中仍具有重要的地位。

纸质文物的研究, 首先需要对纸质样品材质组成进行分析, 以鉴别造纸过程中使用的植物纤维原料和其他材料。当前, 显微镜下纤维观察分析仍然是区分纸质样品材料来源的主要方法。然而, 纤维观察无法充分评估纤维的理化特性。热裂解-气相色谱质谱联用技术(Py-GC/MS)已成为文化遗产领域的通用技术, 用于不同材料的表征以及特性研究, 但对手工纸的相关研究, 特别是对东亚古代纸张的Py-GC/MS分析, 开展的研究较少。

就气相色谱分离而言, 对于组分复杂的样品, 常规一维气相色谱往往无法实现各个组分的有效分离, 因此往往存在共洗脱化合物。全二维气相色谱系统, 采用两个通过调制系统连接的毛细管柱来优化及互补不同极性柱的分离能力。添加质谱仪作为检测器使得可以通过质谱分析鉴定全二维系统分离的化合物。因此, 全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC/MS)系统为挥发性有机化合物的分析提供了更高的分辨率、峰分离能力、选择性和更低的检测限, 使其成为强大的色谱分析系统。

本文探讨了Py-GC×GC/MS通过检测三萜类和植物甾醇类植物标记物对日本传统手工纸进行了鉴定和表征。从检测峰数、化合物分离、标记化合物的灵敏度等方面对该方法进行了评价。通过对法国吉美博物馆(Musée Guimet)馆藏的一幅敦煌古画的衬纸材料来源的分析, 阐释了Py-GC×GC/MS方法在考古样品分析中的潜在应用。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

PY-2020iD+GCMS-QP2010-Ultra +ZOEX 全二维调制器



## 1.2 分析条件

PY 裂解温度：500°C

色谱柱一：OPTIMA-5 HT (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

色谱柱二：Zebron ZB-50 (2.8 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序：100°C(1 min)\_2°C/min\_325°C(25 min)

载气：He

离子化方式：EI

载气控制方式：恒压 300 kPa

离子源温度：200°C

进样口温度：280°C

接口温度：280°C

调制周期：10 sec

采集方式：Scan

进样方式：分流进样

质量范围：50~500 amu

分流比：30:1

## 1.3 样品前处理

称取 20~50 μg 纸样品，放入裂解杯中热裂解分析。

## 2. 结果讨论

### 2.1 日本楮皮纸全二维谱图

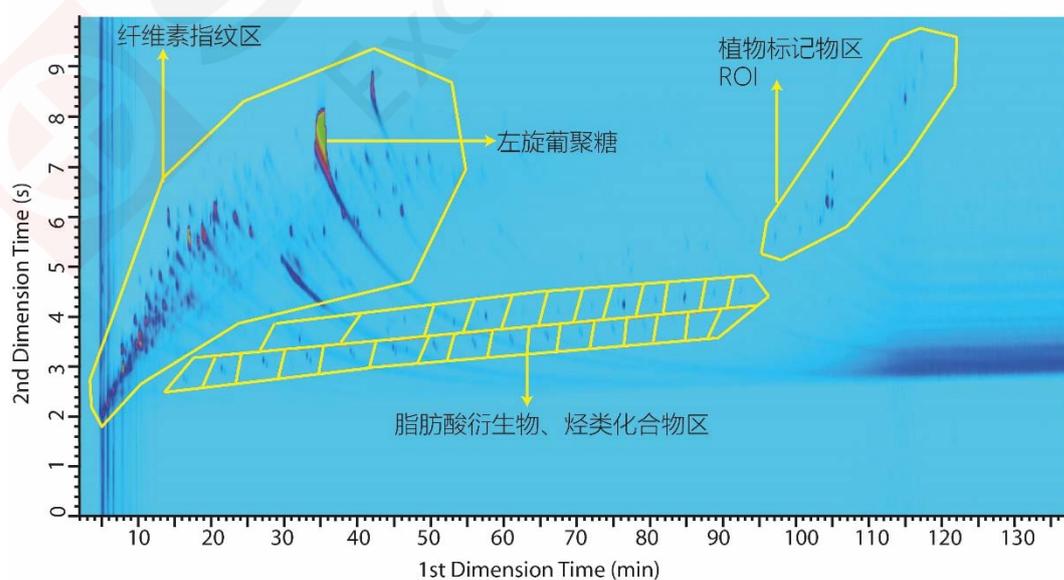


图1 日本楮皮纸全二维谱图中各类物质色谱峰分布

谱图中各类物质可以分为三个区域，其中图中标注的植物标记物区是鉴别纸样品植物来源的关键区域 (ROI, Region of Interest)，通过对该区域的色谱峰进行积分并建立模板(template)，可以实现对纸样种类的快速鉴别。

## 2.2 一维谱图与全二维谱图的比较

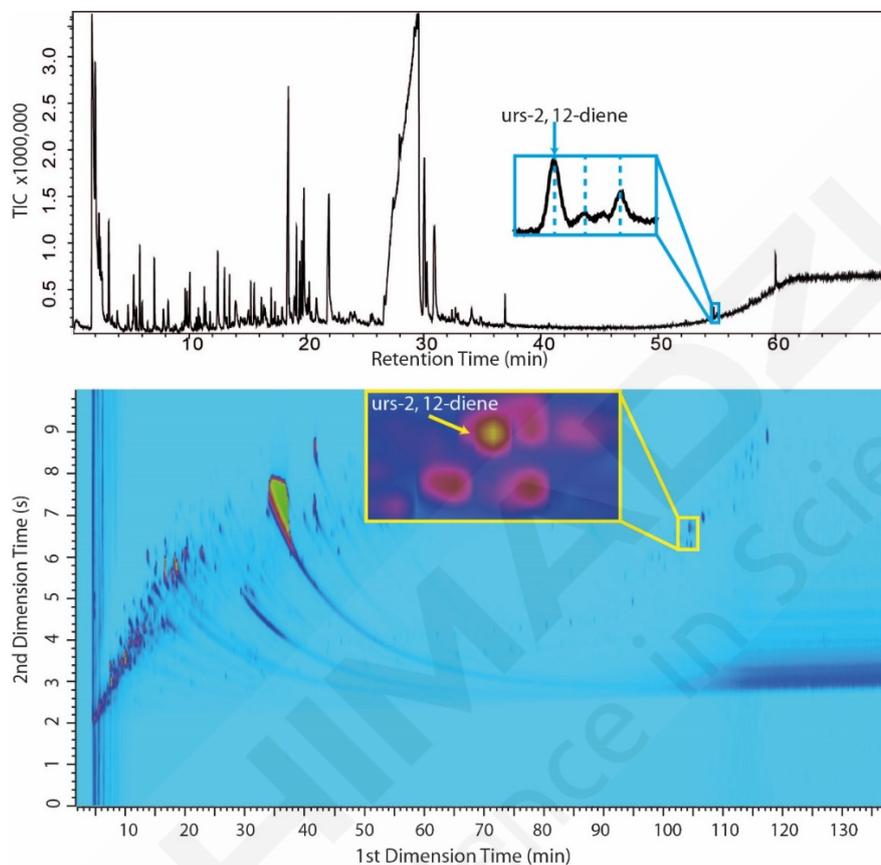


图 2 Py-GC/MS 和 Py-GCxGC/MS 分离效果比较

上图是分别采用 Py-GC/MS 和 Py-GCxGC/MS 分析相同的日本楮皮纸样的谱图，从图中的插图可以明显看出一维谱图未能实现很好的分离，ROI 区只能检测出 3 个色谱峰，而二维谱图则可检测出 6 个色谱峰。ROI 区检测出的特征化合物色谱峰越多，意味着可以用来鉴别的信息越多，对样品的鉴定结果也就越可靠。

### 2.3 古画样品 Py-GCxGC/MS 分析

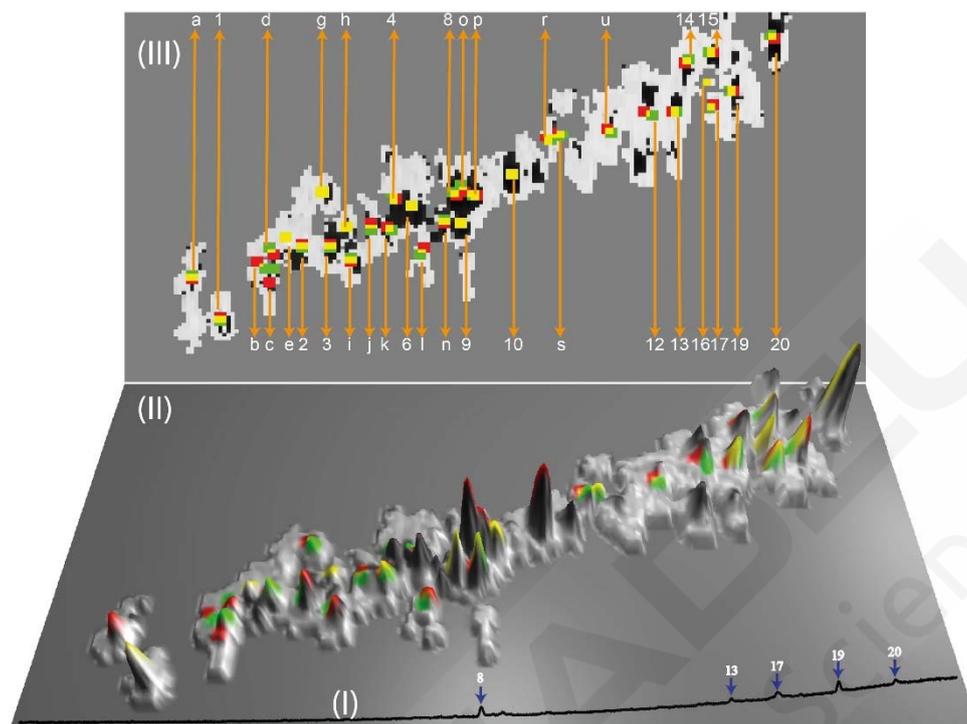


图 3 测试样品(法国吉美博物馆馆藏敦煌古画衬纸)的一维测试(I)， 二维测试(II)以及与现代楮皮纸样的对比(III)

样品在一维检测中，只有 5 个特征峰可以被明显检测到，在二维分离中大部分特征峰可以被检测到，并可以方便的与标样进行对比分析。图中红色部分为标准纸样的色谱轮廓峰值区域，绿色部分为样品的色谱轮廓峰值区域，黄色为两者重叠部分，经特征峰比对分析，结果显示样品为楮构类原料的纸张。

表 1 楮皮纸部分典型特征峰列表

峰号	特征离子	分子式	化合物名	中文名
4	406, 255, 95	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub>	oleanane-2, 9, 12-triene	齐墩果-2, 9, 12-三烯
6	218, 203, 189	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub>	oleanane-2, 12-diene	齐墩果-2, 12-二烯
8*	218, 189, 95	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub>	urs-2, 12-diene	熊果-2, 12-二烯
9	147, 81, 396	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	stigmasta-3-ol	豆甾-3-醇
12	218, 203, 189	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	oleanane-12-en-3-one	齐墩果-12-烯-3-酮
13*	218, 203, 189	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	beta amyrin (Olean-12-en-3-ol)	β-香树脂醇

14	218, 95, 107	C30 H48 O	urs-12-en-3-one	熊果-12-烯-3-酮
15	218, 55, 81	C30 H50 O	alpha-amyrin (urs-12-en-3-ol)	$\alpha$ -香树脂醇
16	174, 410, 91	C29 H46 O	stigmasta-3, 5-dien-7-one	豆甾-3, 5-二烯-7-酮
17*	466, 255, 95	C32 H50 O2	oleanane-12, 14-diene-3-acetate	齐墩果-12, 14-二烯-3-乙酸酯
18	95, 69, 466	C32 H50 O2	urs-12, 14-diene-3-acetate	熊果-12, 14-二烯-3-乙酸酯
19*	218, 203, 189	C32 H52 O2	beta-amyrin acetate (oleanane-12-ene-3-acetate)	$\beta$ -香树脂醇乙酸酯
20*	218, 189, 95	C32 H52 O2	alpha-amyrin acetate (urs-12-ene-3-acetate)	$\alpha$ -香树脂醇乙酸酯
i	145, 81, 95	C29 H48	stigmasta-3, 5-diene	豆甾-3, 5-二烯
n	135, 143, 394	C29 H48 O	stigmasta-4, 6-dien-3-ol	豆甾-4, 6-二烯-3-醇
w	135, 273, 407	C30 H48 O2	oleanane-12-ene-11-one-3-ol	齐墩果-12-烯-11-酮-3-醇
z	124, 229, 55	C29 H48 O	stigmasta-4-ene-3-one	豆甾-4-烯-3-酮

\*: 馆藏样品一维检出峰

### 3. 结论

本研究建立了一种使用 Py-GCxGC/MS 表征传统东亚纸的微损分析方法。以日本传统工艺制备的手抄纸为例, 利用 Py-GCxGC/MS 系统和 Py-GC/MS 系统对样品进行了测试, 验证了 Py-GCxGC/MS 系统在样品微损分析方面优越的峰容量、灵敏度和分辨率。虽然这两种方法都检测到了主要的植物标记化合物, 为鉴定物质来源提供了特征指纹, 但 Py-GC/MS 难于分析共流出化合物和含量低的化合物, 而 Py-GCxGC/MS 可以分离和检测这些色谱峰。对馆藏古画样品检测, 经特征峰比对分析, 结果显示样品为楮构皮类原料的纸张。Py-GCxGC/MS 提供的标准样品检测谱图可以作为快速有效的样品比较和鉴别的模板。由于考古样品往往可获得的样品量较少, 全二维气质所展示出的优越性说明其可以很好的应用于这一领域。

注: 相关工作参见 Py-GCxGC/MS in cultural heritage studies: An illustration through analytical characterization of traditional East Asian handmade papers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 122 (2016) 458-467.

文章链接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237016304806>

# LC-MS/MS 用于古代纸张染料的定性分析

**摘要:** 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代纸张中 14 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查, 结合二级质谱库搜索功能, 可进一步确认筛查结果。

**关键词:** 三重四极杆液质联用仪 纸张 染料

古代书籍记录了古代社会的政治历史、宗教信仰、文化传承和生活作息等方面, 是现代人了解古代历史发展的重要依据。古书除了采用常见的黄色纸书写之外, 有时还会采用彩色的纸张或者绘有花纹的纸张。常见的彩色纸张一般有红色、粉色、蓝色等, 这些颜色通常是用天然植物提取的色素为主要染料染制而成。

古书在保存过程中易受到环境因素的影响而受到损坏, 文物保护工作者在对破损的古书籍进行修复的过程中需要尽可能用和原来材质及颜色相似的纸张进行修补。因此, 了解纸张染料的种类和来源, 对于纸制品文物的修复和保护有十分重要的意义。

本文使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统, 建立了一种对古代纸张中 14 种染料进行定性分析的方法。该方法准确可靠, 可为古代纸制品染料研究提供帮助。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

输液泵	: LC-30AD×2	系统控制器	: CBM-20A
脱气机	: DGU-20A <sub>5R</sub>	检测器	: LCMS-8045 三重四极杆质谱仪
自动进样器	: SIL-30AC	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.96
柱温箱	: CTO-20A		

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱	: Shim-pack GISS C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N:227-30048-02, 岛津(上海)实验器材有限公司)
流动相	: A 相-0.1%甲酸水 B 相-乙腈
流速	: 0.3 mL/min
进样体积	: 5 μL
柱温	: 40°C
洗脱方式	: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.80	Pumps	Pump B Conc.	30
9.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.10	Pumps	Pump B Conc.	30
13.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子源 : ESI (+/-)                      脱溶剂管温度 : 250°C  
 接口电压 : 4KV/-3 KV                  加热模块温度 : 400°C  
 雾化气 : 氮气 3.0 L/min                接口温度 : 300°C  
 干燥气 : 氮气 10 L/min                扫描模式 : MRM  
 加热气 : 空气 10 L/min                M R M 参数 : 见表 2  
 碰撞气 : 氩气

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	盐酸药根碱	6681-15-8	338.15 (+)	322.05	-24.0	-30.0	-38.0
				323.10	-24.0	-25.0	-36.0
				294.05	-26.0	-28.0	-32.0
				279.10	-26.0	-42.0	-30.0
				265.05	-26.0	-48.0	-28.0
2	巴马汀	3486-67-7	352.20 (+)	336.10	-26.0	-31.0	-36.0
				308.15	-26.0	-29.0	-34.0
				337.10	-24.0	-24.0	-24.0
				278.00	-28.0	-55.0	-30.0
3	黄芩素	491-67-8	271.10 (+)	123.00	-20.0	-34.0	-22.0
				95.00	-20.0	-42.0	-20.0
				103.05	-32.0	-35.0	-40.0
				69.00	-32.0	-50.0	-28.0
4	茜素	72-48-0	241.10 (+)	157.10	-30.0	-26.0	-28.0
				139.10	-28.0	-38.0	-26.0
				185.20	-28.0	-20.0	-32.0
				127.95	-30.0	-43.0	-24.0
5	靛玉红	479-41-4	263.10 (+)	219.20	-20.0	-26.0	-24.0
				190.10	-20.0	-37.0	-20.0
				235.05	-28.0	-26.0	-26.0
				217.20	-20.0	-28.0	-24.0

				77.05	-30.0	-48.0	-32.0
				235.10	-28.0	-24.0	-26.0
6	靛蓝	482-89-3	263.10 (+)	219.10	-28.0	-24.0	-26.0
				131.95	-28.0	-31.0	-28.0
				206.05	-28.0	-33.0	-24.0
				311.20	-24.0	-9.0	-24.0
7	藏红花酸	27876-94-4	263.10 (+)	293.20	-24.0	-12.0	-22.0
				265.20	-24.0	-14.0	-28.0
				197.10	-26.0	-24.0	-24.0
				163.05	22.0	24.0	26.0
				135.15	22.0	30.0	20.0
8	巴西苏木素	474-07-7	285.05 (-)	121.10	22.0	33.0	20.0
				229.10	22.0	31.0	40.0
				227.00	24.0	30.0	36.0
				151.00	20.0	28.0	26.0
9	杨梅素	529-44-2	317.05 (-)	179.00	24.0	22.0	32.0
				137.05	22.0	29.0	22.0
				109.10	20.0	41.0	40.0
				135.05	22.0	23.0	22.0
				121.15	20.0	30.0	40.0
10	漆黄素	528-48-3	285.00 (-)	163.05	24.0	19.0	24.0
				90.95	22.0	35.0	32.0
				228.90	24.0	25.0	32.0
				135.05	20.0	19.0	22.0
11	紫柳花素	487-52-5	271.05 (-)	91.05	20.0	30.0	30.0
				107.05	20.0	46.0	38.0
				89.15	22.0	53.0	26.0
				185.15	20.0	29.0	40.0
				238.95	22.0	29.0	20.0
12	山奈酚	520-18-3	269.10 (-)	104.95	22.0	30.0	36.0
				93.00	22.0	46.0	30.0
				117.15	22.0	49.0	20.0
				225.00	20.0	28.0	40.0
				209.00	20.0	25.0	40.0
13	甲基异茜草素	117-02-2	253.00 (-)	224.05	20.0	35.0	38.0
				223.05	20.0	45.0	38.0
				208.05	20.0	31.0	36.0
				195.05	20.0	55.0	30.0

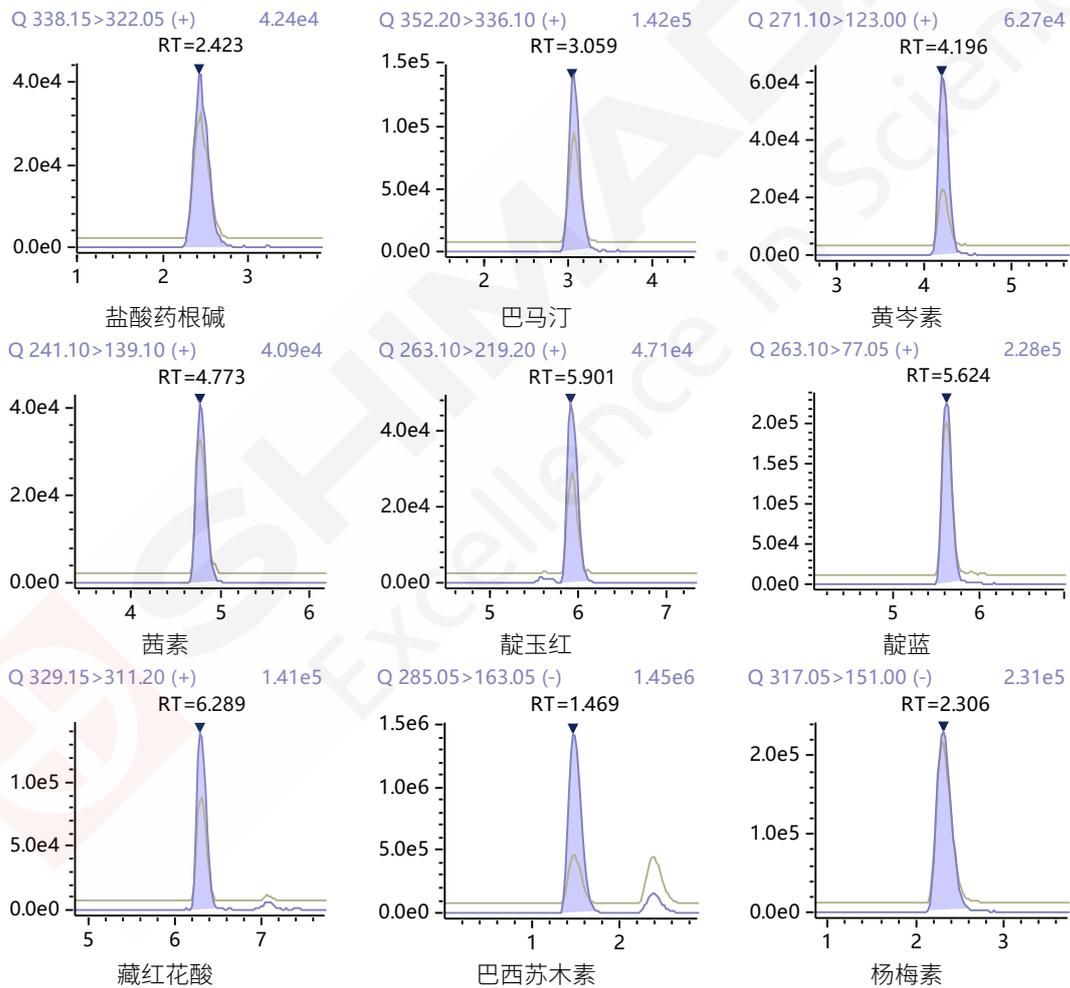
				269.10	24.0	15.0	26.0
				251.05	22.0	23.0	22.0
14	乙酰紫草素	24502-78-1	329.10 (-)	241.10	24.0	25.0	20.0
				225.15	22.0	40.0	36.0
				254.10	26.0	25.0	24.0
				186.10	26.0	35.0	34.0

### 1.3 样品前处理

将纸制品文物装进小瓶，加入 1 mL 含 5%甲酸的甲醇溶液，70°C水浴加热 20 min，加入 200  $\mu$ L 乙腈溶解残渣，离心取上清液，直接进行 LC-MS/MS 分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图



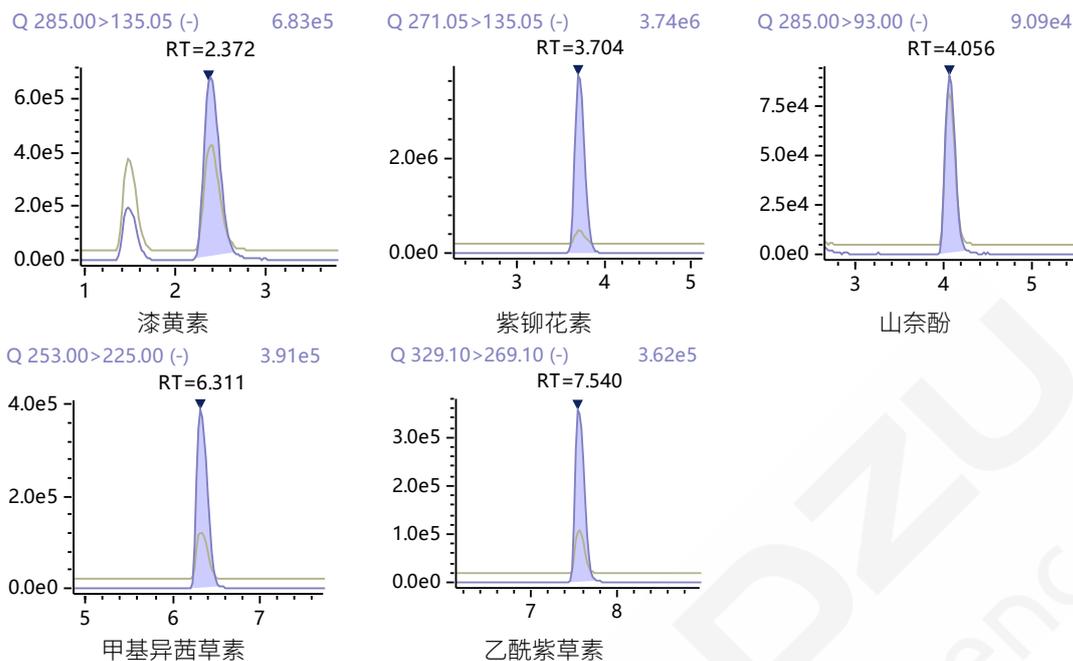


图 1 14 种染料化合物的 MRM 色谱图

## 2.2 古代纸制品文物样品的检测结果

参照 1.2 中的分析条件对古代纸张文物提取液进行分析，根据各目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息对目标染料进行定性筛查。实际样品中筛查到靛蓝和靛玉红两种染料，结果如图 2 所示。

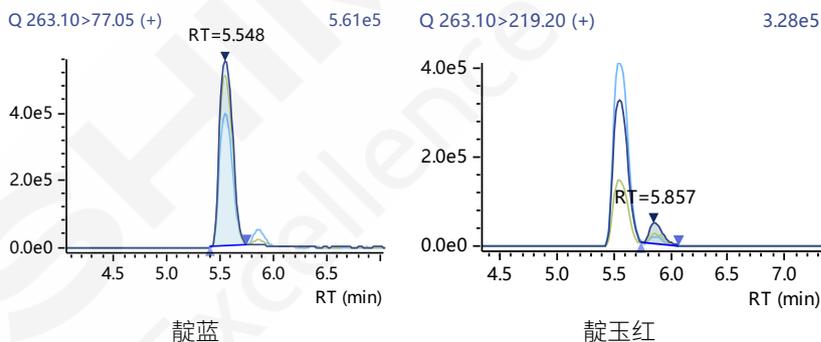


图 2 古代纸张文物提取液中目标物的 MRM 色谱图

## 2.3 二级质谱库搜索结果

在 LabSolutions Insight 软件中使用 MS<sup>n</sup> 谱库搜索功能，调用已构建的染料化合物筛查质谱数据库，设置相应的搜索参数，对古代纺织品提取液中的染料成分进一步进行定性筛查。图 3 为古代纸张文物提取液中靛蓝和靛玉红的二级质谱搜索结果。由搜库结果可知，文物样品中 2 种染料的实测二级质谱图与谱库中采集到的二级质谱信息搜索匹配相似度可达 95% 以上。图 4 是靛蓝可能的裂解碎片结构。

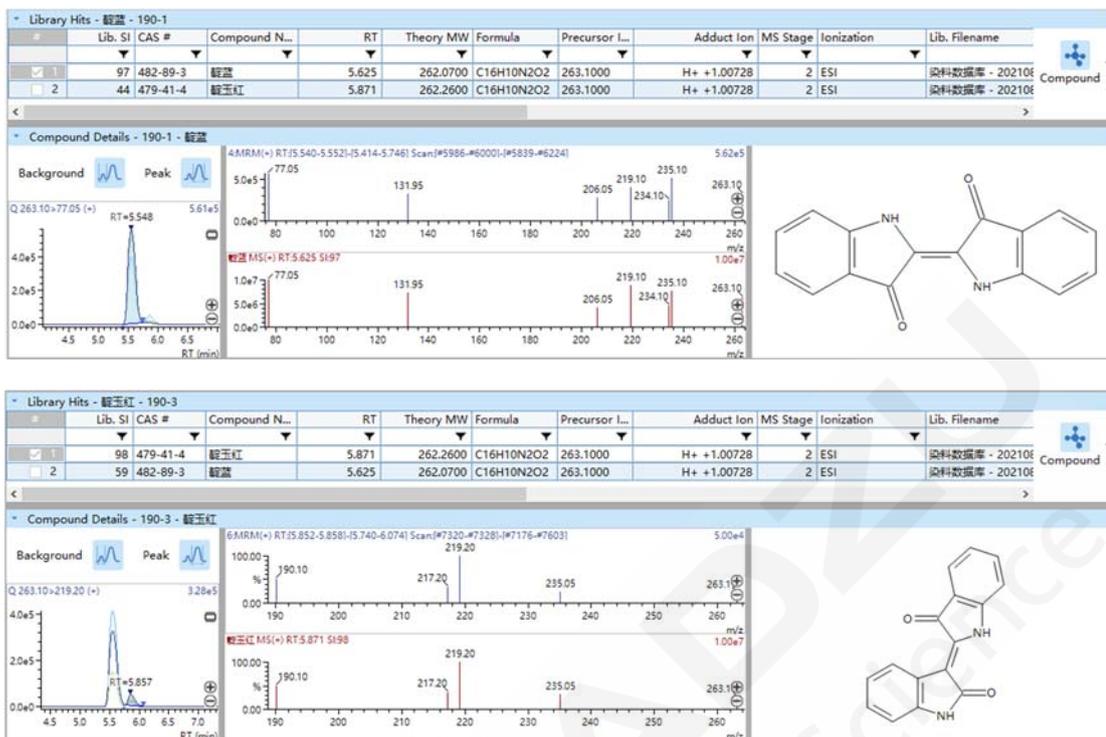


图 3 文物样品中 2 种染料的二级质谱图搜库结果

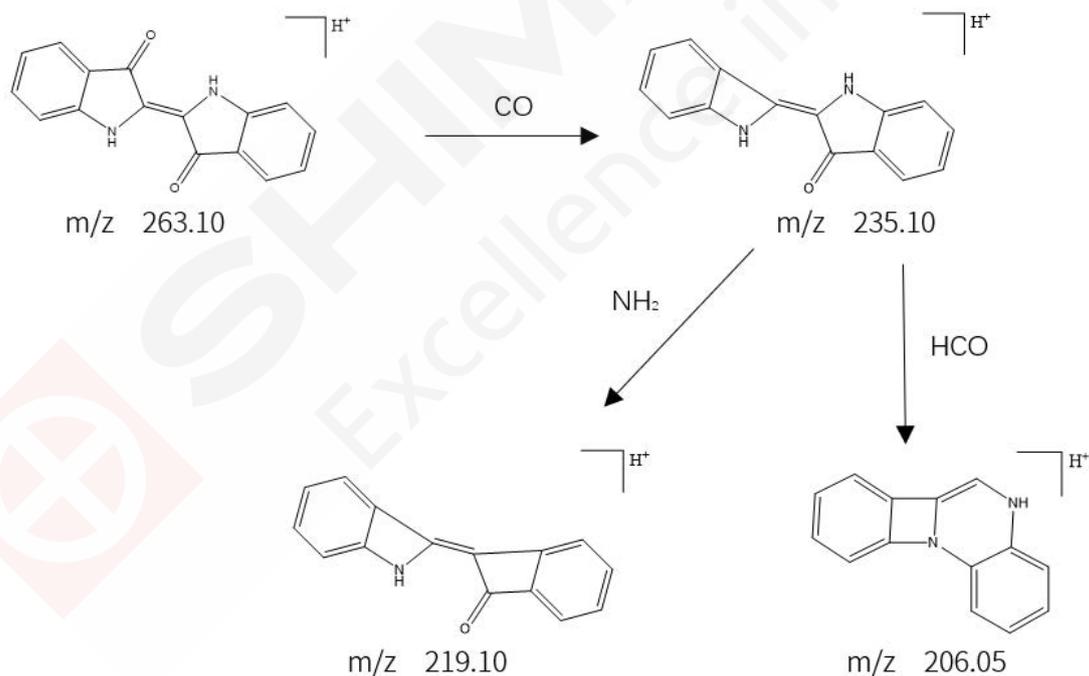


图 4 靛蓝可能的裂解碎片结构

### 3. 结论

本文使用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代纸张中 14 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查，结合二级质谱库搜索功能，可进一步确认筛查结果。该方法准确可靠，可为古代纸制品染料研究提供帮助。

## Py-GC/MS 和 Py-GCxGC/MS 分析西藏桑耶寺的古藏纸残片

**摘要:** 本文利用热裂解-气相色谱质谱联用法以及热裂解-全二维气相色谱质谱联用法对西藏第一座藏传佛教寺院——桑耶寺发现的古代藏纸残片进行了分析。两种方法对藏纸残片的纤维成分进行了分析, 通过与现代参考纸样在特征标记区色谱峰的比较, 确定了此藏纸残片的制作原料为瑞香狼毒纤维。采用热裂解-全二维气相色谱质谱法分析残片得到的全二维谱图, 谱图分成 4 个区域部分, 对其中的二酮哌嗪区域进行分析, 证实了该残片中添加的蛋白质来源于牛奶的假设 (同时得到蛋白质组学分析结果的印证)。这些研究体现了热裂解-气相色谱质谱仪及热裂解-全二维气相色谱质谱仪在古纸研究中有着广阔的应用前景。

**关键词:** 热裂解-气相色谱质谱仪 热裂解-全二维气相色谱质谱仪 藏纸残片

造纸术的发明对世界文明的发展产生了巨大影响。藏纸是藏族聚居地区所产纸的统称, 藏纸不仅是藏文化的载体, 也是藏文化的重要组成部分, 藏族造纸技艺是2006年国家公布的第一批国家级非物质文化遗产。然而, 藏纸的起源和发展并不清晰, 罕有文字记载和考古实证分析。

古藏纸的科技分析工作主要由欧洲学者开展, 包括新疆和田安迪尔古城藏纸和敦煌藏经洞藏纸分析。20世纪初, 斯坦因在新疆和田安迪尔古城盗掘的文物中包含公元8世纪的古藏纸, 维也纳大学植物学家威斯纳鉴定植物纤维来源为瑞香科植物且涂抹大量未经糊化的大米淀粉。2012年前后, 德国洪堡大学Agnieszka等学者对63件敦煌藏经洞公元9~13世纪 (未经测年) 藏纸样品进行纤维分析, 发现纤维来源可以分为三类: 麻类 (苧麻、大麻)、瑞香科 (瑞香属、结香属) 以及构皮。其中, 以苧麻和大麻为原料的藏纸被认为是敦煌本地制作, 以瑞香属、结香属、构皮纤维为原料的藏纸则源于藏区。显然, 已有的藏纸分析获取的信息并不充分。

中国科学院大学人文学院考古学与人类学系杨益民教授课题组与西藏博物馆娘吉加研究员、中科院古脊椎所饶慧芸博士、以及法国国家自然历史博物馆、日本名古屋大学、龙谷大学等单位的学者合作, 对西藏第一座藏传佛教寺院——桑耶寺发现的古代藏纸残片开展了综合分析, 主要手段包括C14测年技术、显微镜以及电镜-能谱、X射线衍射、热裂解-气相色谱质谱联用、热裂解-全二维气相色谱质谱联用和蛋白质组学分析等。文章发表在《Journal of Archaeological Science: Reports》, 第一作者为中国科学院大学特别研究助理韩宾博士。本文节选并整理了其中热裂解-气相色谱质谱以及热裂解-全二维气相色谱质谱联用分析藏纸残片的内容, 证实了该藏纸残片的制作原料为瑞香狼毒纤维, 添加的蛋白质则源于牛奶。该研究体现了热裂解-气相色谱质谱仪及热裂解-全二维气相色谱质谱仪在古纸研究中有着广阔的应用前景。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

热裂解-气相色谱质谱：PY-2020iD+ GCMS-QP2010 Plus

热裂解-全二维气相色谱质谱：PY-3030D+ GCMS-QP2010 Ultra +ZOEX 全二维调制器

### 1.2 分析条件

热裂解-气相色谱质谱条件：

裂解温度：500°C

色谱柱：DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C(3 min)\_2°C/min\_325°C(25 min)

载气：He

离子化方式：EI

载气控制方式：恒线速度，初始流量 1 mL/min

离子源温度：200°C

进样口温度：280°C

接口温度：300°C

进样方式：分流进样

采集方式：Scan

分流比：10:1

质量范围：42~500 amu

热裂解-全二维气相色谱质谱条件：

裂解温度：500°C

色谱柱一：OPTIMA-5 HT (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

色谱柱二：Zebron ZB-50 (2.8 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序：100°C(1 min)\_2°C/min\_325°C(25 min)

载气：He

离子化方式：EI

载气控制方式：恒压 300 kPa

离子源温度：200°C

进样口温度：280°C

接口温度：300°C

调制周期：9 sec

采集方式：Scan

进样方式：分流进样

质量范围：50~500 amu

分流比：30:1

### 1.3 样品前处理

称取一定量纸样品(热裂解-气相色谱质谱法为 80~110 μg, 热裂解-全二维气相色谱质谱法为 70 μg), 放入裂解杯中热裂解分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 纸样特征标记区分析

东亚纸样热解产生的色谱图大致可分为三个主要部分：纤维素指纹区域，一个含有碳氢化合物和脂肪酸衍生物的中间区域，保留时间超过 45 分钟的部分是植物标记物区域，称为感兴趣区域 (ROI)。表 1 展示了桑耶寺古藏纸残片的 ROI 区域的化合物。针对 ROI 区域，将藏纸残片与现代狼毒纤维藏纸纸样进行了

比较, 并与三桠 (mitsumata) 纸样和雁皮 (gampi) 纸样 (均属于瑞香科植物科) 进行了扩展比较, 如图 1 所示, 图中两种藏纸样品 (图 1a、b) 具有较高的相似性并与另外两种三桠纸 (图 4c) 和雁皮纸 (图 4d) 有类似的裂解产物组合。为了进一步评估古藏纸样品和瑞香科植物纸样品的相似性, 对古藏纸样品和三桠及雁皮纸纸样品进行了 Py-GC/MS 分析, 如图 2 所示。这三个样品的 ROI 证实了 Py-GC/MS 中观察到的标记化合物分布的相似性。通过与现代瑞香狼毒手工纸的比较, 桑耶寺古藏纸残片具有瑞香狼毒纤维特征指纹, 表明其制作原料为瑞香狼毒纤维。

表 1 Py-GC/MS 分析纸样特征标记区 (ROI) 化合物

No.	保留时间 (min)	碎片离子	分子量	分子式	化合物名称
1	49.11	95/123/93/81/107	412	NA	可能环氧豆甾烷结构
2	51.27	69/81/95/93/121	410	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	角鲨烯
3	53.21	81/145/105/95/121	396	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> /C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O	豆甾-3, 5-二烯
4	54.31	105/91/79/93/95	398	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	可能豆甾烷结构
5	54.54	105/91/95/81/106	396	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>	豆甾-3, 5-二烯异构体
6	54.71	135/81/95/143/119	412	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	豆甾-4, 6-二烯-3-醇
7	54.91	141/142/81/128/95	378	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O	可能豆甾烷结构
8	54.99	81/105/147/91/145	396	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>	豆甾烷-3-醇
9	57.06	136/121/95/79/93	412	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	豆甾-5, 7-二烯-3-醇
10	57.79	105/95/107/81/91	414	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	豆甾-5-烯-3-醇 (β-谷甾醇)
11	58.96	174/91/159/410/81	410	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O	豆甾-3, 5-二烯-7-酮
12	59.43	124/95/109/93/229	412	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	豆甾-4-烯-3-酮
13	59.82	43/136/95/55/81	410	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O	豆甾-4, 6-二烯-3-酮

NA: 表示未获得信息。

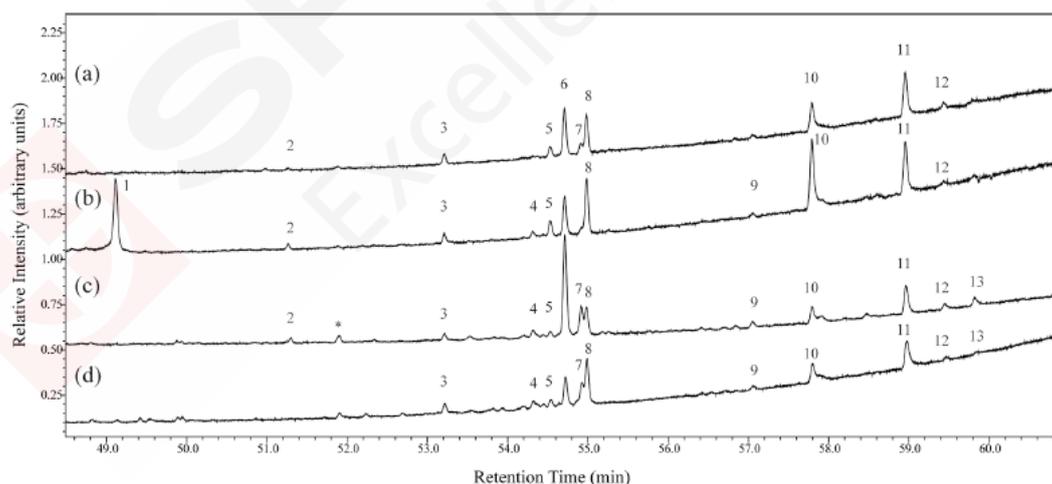


图 1 Py-GC/MS 分析 ROI 区域的总离子流色谱图 (a) 参考狼毒纤维藏纸, (b) 桑耶寺古代藏纸, (c) 参考三桠纸, (d) 参考雁皮纸

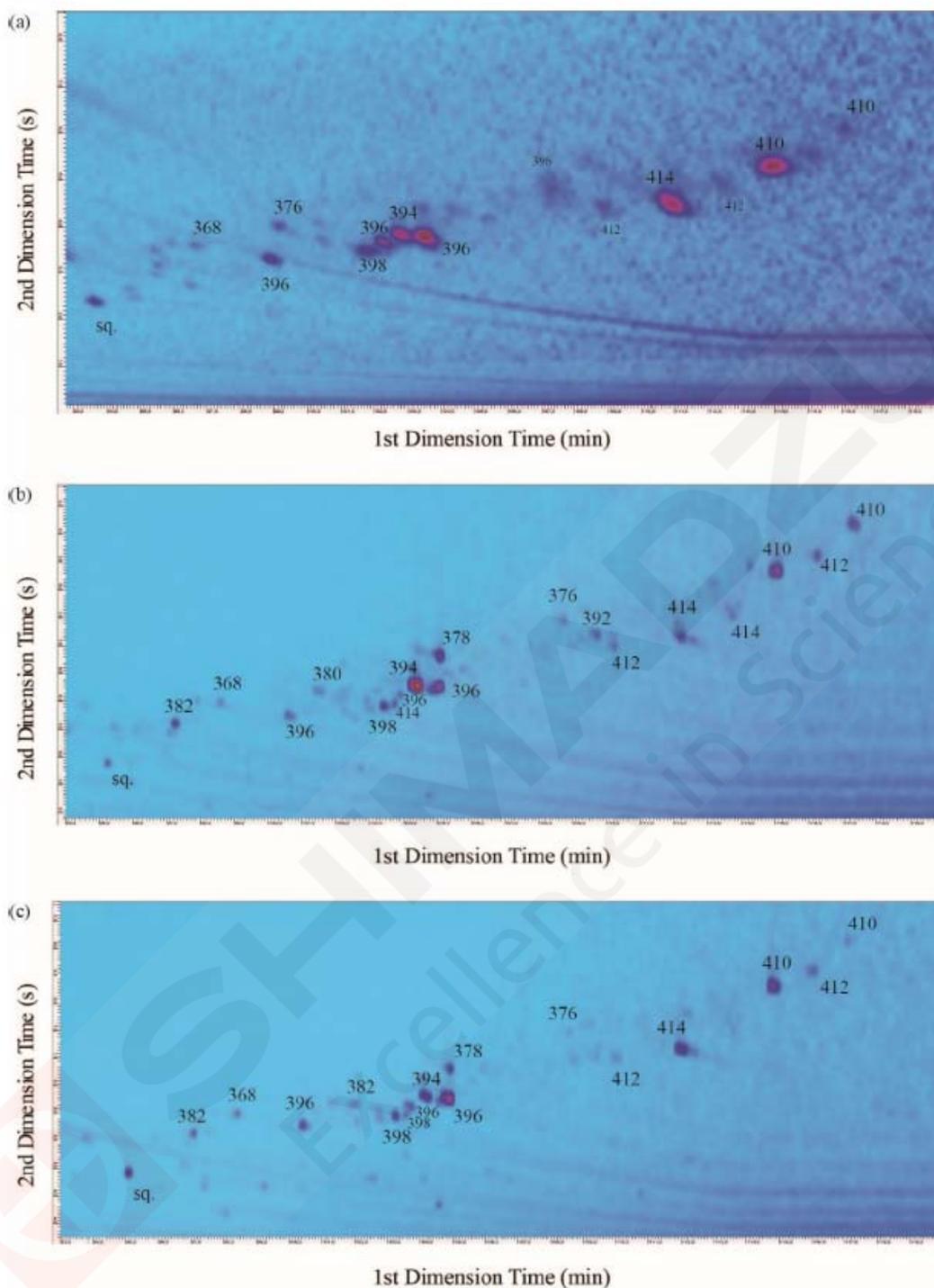


图 2 Py-GCxGC/MS 分析 ROI 区域比较 (a) 桑耶寺古代藏纸, (b) 参考三桠纸样, (c) 参考雁皮纸样。图中的标签数字对应于根据相应质谱推断出的每个标记物的预期分子量 (MW)。

## 2.2 Py-GC×GCMS 分析蛋白成分

藏纸残片的 Py-GCxGC/MS 图谱可以分为 4 个区域部分: (i) 纸张的纤维素指纹, (ii) 样品中蛋白质物质的氨基酸热降解产生的二酮哌嗪 (DKP), (iii) 一系列长链烷烃/烯烃, 脂肪酸衍生物和其他化合物 (酯、酸), (iv) 瑞香狼毒植物标记物区 (ROI)。分析蛋白成分可将重点放在 (ii) 区域, 关注 DKP 类物质, 表 2 展示了色谱中确定的主要 DKP 以及确定为酪蛋白标记物的化合物, 图 3 是古藏纸残片的全二维谱图。在 DKP 区

域动物胶原蛋白的指纹特征成分Pro-Hyp、Gly-Hyp、Leu-Leu、Leu-Ileu缺失，与正常的动物胶原指纹图谱相比，Hyp的含量明显偏低。样品中检测到较高含量的Pro类型的DKP，而Pro在牛奶中的含量较高。根据这些结果推测手工造纸中添加的蛋白质来源于牛奶，而该研究工作中的蛋白质组学的分析结果也证实了这一推测。

表2 Py-GCxGC/MS分析藏纸得到的DKPs和酪蛋白标记

No.	一维保留时间 (min)	二维保留时间 (sec)	主要碎片离子 (强度降序)	分子量	分子式	化合物名称
1	2.90	1.40	110、53、109、 51、52	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2-甲酰基-5-甲基咪喃
2	3.95	2.15	126、55、69、 83、111	126	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	异麦芽酚的异构体结构
3	4.25	2.65	55、111、126、 83、98	126	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	异麦芽酚
4	5.15	4.35	126、71、55、 97、69	126	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	麦芽酚
5	9.50	3.05	108、126、55、 154、80	154	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	NA
6	14.60	4.45	154、153、 111、85、139	NA	NA	NA
7	18.20	5.50	154、139、96、 93、111	NA	NA	NA
8	18.95	4.20	154、139、 111、65、53	NA	NA	NA
9	36.65	3.50	167、196、 168、123、197	196	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	NA
10	36.80	3.35	54、70、137、 151、108	NA	NA	NA
11	39.80	6.15	182、181、 111、183、96	182	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	丁醛
12	42.65	6.15	186、93、65、 130、64	226	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hyp-Hyp
13	42.65	6.10	186、93、65、 64、130	186	NA	Glu-Gly, Asp-Ala, Ser-Val
14	42.95	8.60	70、69、97、 68、168	168	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Ala
15	44.45	8.85	70、69、97、 168、68	168	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Ala
16	45.05	4.90	181、210、91、 182、121	NA	NA	NA
17	45.95	1.15	111、83、70、 69、154	154	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Gly (+共洗脱十四 酸 MW228)

18	46.4	5.55	167、210、 168、123、53	210	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NA
19	48.8	6.85	70、154、72、 125、69	194	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Val
20	49.55	5.05	181、210、 182、65、153	210	NA	NA
21	50.45	7.15	70、154、125、 69、72	196	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Val
22	52.25	8.25	70、55、180、 151、110	NA	NA	NA
23	52.40	8.10	70、180、55、 135、151	NA	NA	NA
24	53.3	5.05	111、83、136、 55、121	228	NA	Hyp-Asp, Ala-Val, Leu-Asp
25	54.05	6.45	70、154、69、 86、71	244	NA	Glu-Asp
26	54.35	5.80	210、167、77、 121、149	NA	NA	NA
27	54.95	6.20	154、70、86、 69、55	210	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3-异丁基六氢吡咯并 [1, 2-a]吡嗪-1, 4-二 酮
28	55.55	6.50	70、154、125、 69、55	210	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Leu
29	55.70	8.35	70、194、69、 96、68	194	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pro-Pro
30	55.85	6.65	154、70、125、 69、155	210	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	环(亮丙酰基)
31	58.4	6.05	210、167、77、 154、149	210	NA	NA
32	58.55	5.90	210、167、77、 154、149	210	NA	NA
33	68.75	6.35	186、117、 116、90、228	NA	NA	NA
34	73.4	6.15	186、117、91、 187、57	NA	NA	NA
35	74.6	6.15	186、117、 118、90、187	NA	NA	NA

NA: 表示未获得信息。

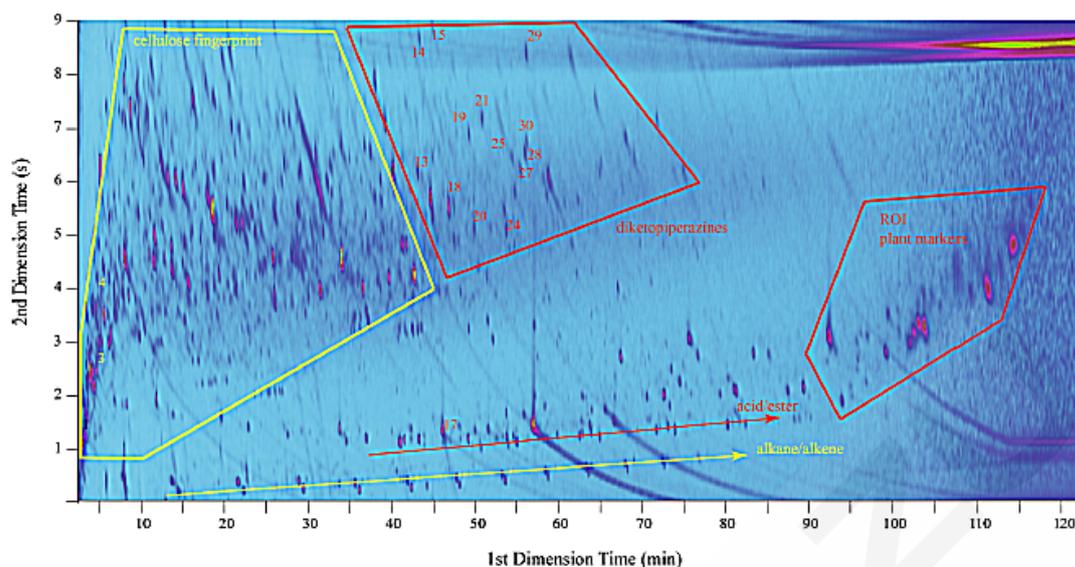


图3 藏纸残片的Py-GCxGC/MS图谱

### 3. 结论

本文介绍了采用热裂解-气相色谱质谱法及热裂解-全二维气相色谱质谱法对西藏第一座藏传佛教寺院——桑耶寺发现的古代藏纸残片的分析工作。两种方法对藏纸残片的纤维成分进行了分析，通过与现代参考纸样在特征标记区色谱峰的比较，确定了此藏纸残片的制作原料为瑞香狼毒纤维。采用热裂解-全二维气相色谱质谱分析残片得到的全二维谱图，谱图分为 4 个区域部分，对其中的二酮哌嗪区域进行分析，证实了该残片中添加的蛋白质来源于牛奶的假设（该假设得到蛋白质组学分析结果的印证）。这些研究体现了热裂解-气相色谱质谱及热裂解-全二维气相色谱质谱在古纸研究中有着广阔的应用前景。

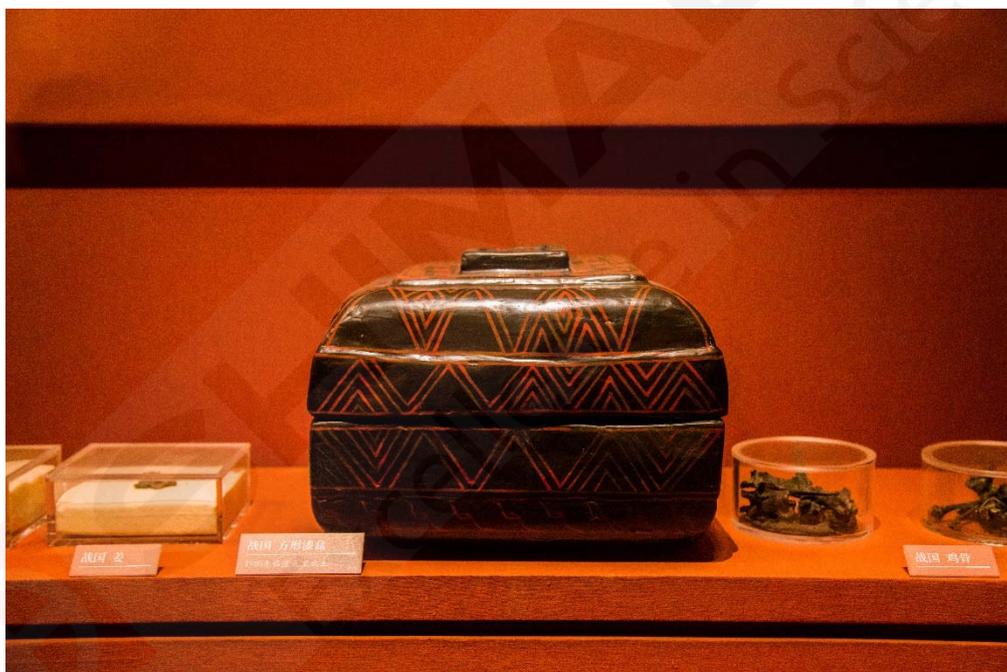
注：相关工作参见 Paper fragments from the Tibetan Samye Monastery: Clues for an unusual sizing recipe implying wheat starch and milk in early Tibetan papermaking, *Journal of Archaeological Science: Reports* 36 (2021) 102793

文章链接：<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352409X21000055?via%3Dihub>

## 第 6 章 漆器文物

中国是最早发现并使用天然漆的国家。漆器的出现距今已有 7000 多年的历史。1978 年在浙江余姚县河姆渡村原始社会遗址中，发掘出土了距今已有 7000 多年的大量木器和木胎漆碗、漆筒。商代已出现有精美文饰的漆器。如河南安阳武官村大墓中出土了许多虽木胎，木器已腐朽无存，但印在土上的朱漆花纹仍很鲜艳。

漆器的检测不仅包括到漆膜本身，还包括漆器制作工艺涉及到的地仗层、颜料、干性油以及一些装饰用金银等成分，这些成分既包含有机成分也包含无机成分。检测这些成分涉及到的检测仪器包括：观察微观形态用的光学显微镜、扫描电镜；分析元素组成的能谱仪、X 射线荧光光谱仪；分析有机成分的拉曼光谱仪、红外光谱仪等，这些仪器都可以实现对样品进行无损检测。近年来一些学者将 Py-GC/MS（热裂解-气相色谱质谱法）用于漆器文物的分析，热裂解（Py）的原理是将样品在高温下瞬间裂解，裂解产生的小分子可以通过气相色谱质谱（GC/MS）进行分析，此方法仅需要微量样品，操作简单，对文物样品实现微损分析，同时可以得到更丰富的样品信息。



# Py-GC×GC/MS 在亚洲漆鉴定中的应用

**摘要:** 本文建立了热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪 (Py-GC×GC/MS) 分析漆器的新方法, 并将该方法应用于亚洲漆种类的鉴别。不同产地的漆树, 其汁液内的主要化学成分不同, 通过分析不同漆树漆膜中的化学成分可以鉴别漆液来源。鉴别漆的品种既能了解古代文化及工艺技术, 又能为漆器保护修复提供必要信息。通过对日本漆、中国漆、越南漆、缅甸漆等漆膜样品的测试分析, 对其主要成分烷烃、烯烃、烷基苯、酚和儿茶酚进行分离、分析及鉴定, 探索了 Py-GC×GC/MS 对亚洲漆的表征及产源鉴定。

**关键词:** 热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪 亚洲漆 鉴定

漆树 (*Toxicodendron vernicifluum*) 的汁液以漆酚为主要成分, 这种漆树主要生长在日本, 中国和韩国; *Toxicodendron succedaneum* 以虫漆酚为主要成分, 生长在越南和中国台湾地区; *Gluta usitata* 以缅甸漆酚为主要成分, 生长在缅甸, 泰国, 老挝和柬埔寨。不同产地的漆树, 其汁液内的主要成分不同, 通过分析不同漆液成膜后漆膜中的化学组分, 可以鉴别漆液来源。

目前漆器分析常用的仪器是 Py-GC/MS, 与 Py-GC/MS 热裂解-一维气相色谱相比, 热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪 (Py-GC×GC/MS) 有更高的选择性和峰值容量, 更高的灵敏度, 而且可以分离分析物与基质干扰和同系物, 并只需极少的样品量(微克级), 对于漆膜中的标志物在谱图上更容易分辨。这些优势提高了识别未知化合物的能力, 有助于深入地了解漆树漆膜热裂解产生的热解产物, 以便识别、区分、鉴定与分析。

本文建立了热裂解-全二维气相色谱质谱联用仪 (Py-GC×GC/MS) 分析漆器的新方法, 并将该方法应用于亚洲漆种类的鉴别。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

仪器: PY-2020iD + GCMS-QP2010 Ultra + ZOEX 全二维调制器



### 1.2 分析条件

PY 裂解温度: 500°C

色谱柱一: OPTIMA-5 HT (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

色谱柱二: Zebron ZB-50 (2.8 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序: 70°C(1 min)\_3°C/min\_300°C(20 min) 载气: He

载气控制方式：恒压 300 kPa

进样口温度：280°C、250°C (直接裂解、TMAH 法)

调制周期：10 sec

进样方式：分流进样

分流比：50:1

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

接口温度：280°C

采集方式：Scan

质量范围：45~600 amu

### 1.3 样品前处理

各取日本漆、中国漆、越南漆、缅甸漆四类漆膜 50  $\mu\text{g}$  放入裂解杯中，进行直接裂解和 TMAH 衍生化裂解。衍生化裂解法在进样前加入 5  $\mu\text{L}$  的羟甲基四甲基铵 (TMAH) 进行热裂解分析。

## 2. 结果讨论

### 2.1 日本漆的 Py-GCXGC/MS 的二维色谱图

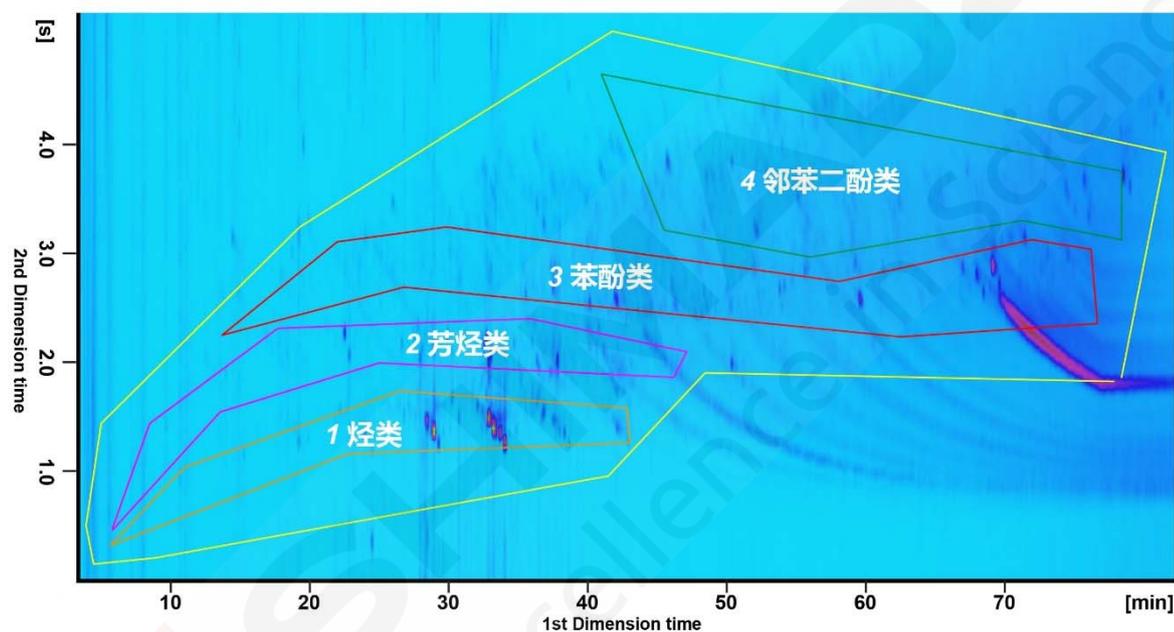


图 1 日本漆膜样品的二维色谱图，主要裂解产物 (1) 烃类，(2) 芳烃类，(3) 苯酚类，(4) 邻苯二酚类和化合物

### 2.2 亚洲漆的 Py-GCXGC/MS 的选择离子色谱图 (EIC 图)

为更直观的揭示样品间的差异，对图 1 中的几个族类的化合物的以下碎片离子的 EIC 色谱进行了分析研究： $m/z$  55、57、67、107、108、123、151、152、320、326、328、346 和 354。最后，对  $m/z$ : 55 (烷烃、烯烃、二烯)、91 (烷基苯)、107 (烷基酚)、123 (烷基儿茶酚)、152 (甲基化烷基儿茶酚) 进行特征化合物存在性验证。以下仅展示以  $m/z$ : 107 (烷基酚)、152 (甲基化烷基儿茶酚) 亚洲漆之间的差异的 EIC 图。

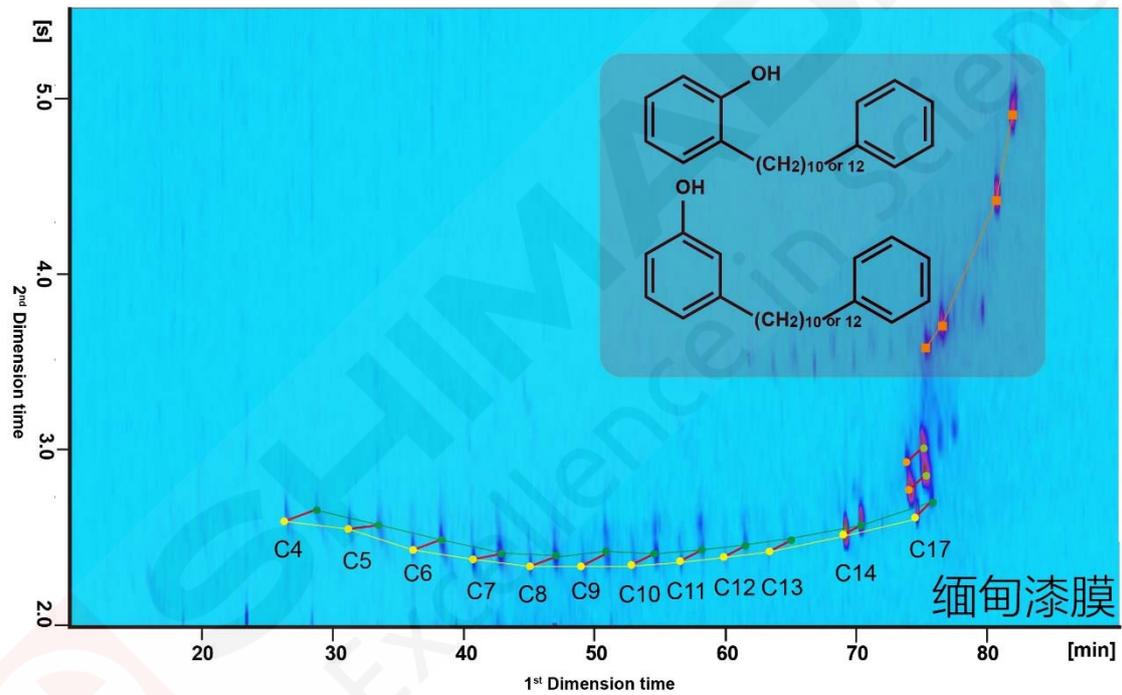
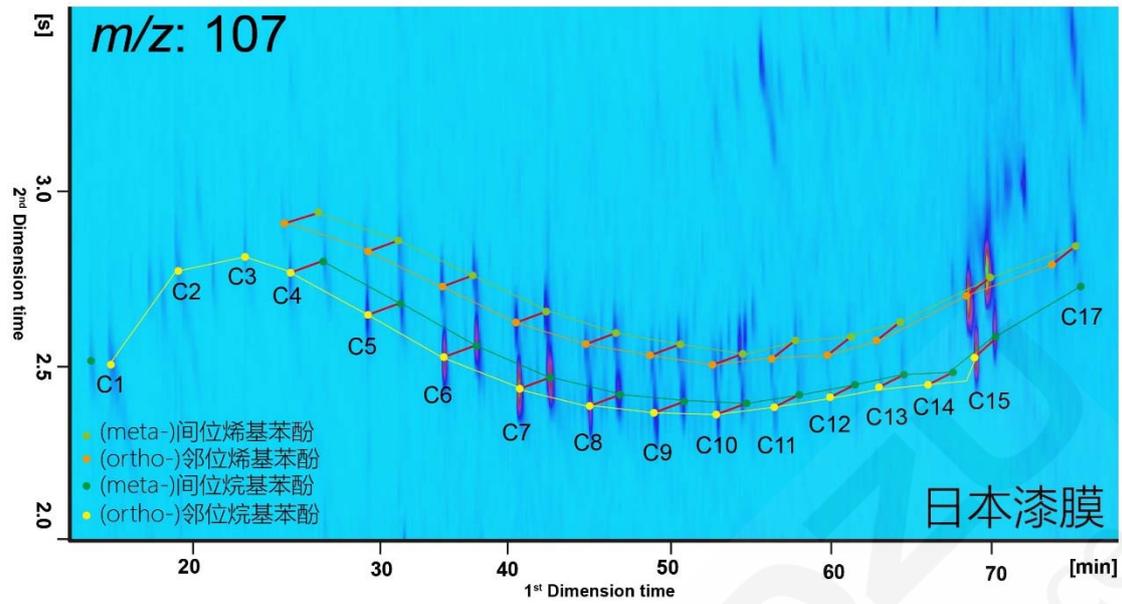


图2 日本 JP 和缅甸 MY 漆膜中碎片离子 m/z 107 的提取离子色谱图

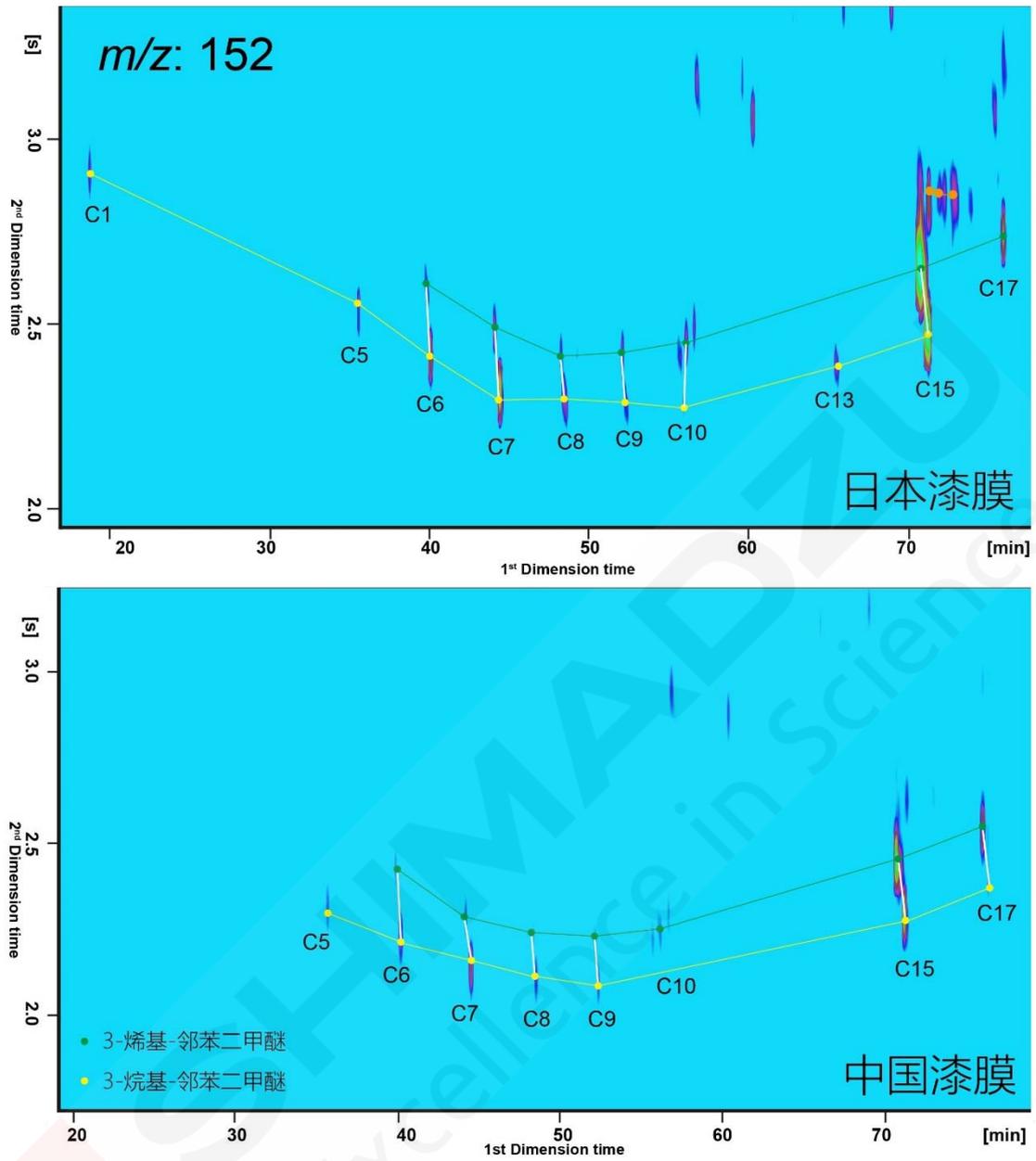


图3 日本 JP 和中国 CN 漆膜中碎片离子  $m/z$  152 (粗体) 的提取离子色谱图

表 1 四种生漆热解过程中的主要化合物族：日本漆 (JP)、中国漆 (CN)、越南漆 (VN)、缅甸漆 (MY)

	JP	CN	VN	MY
烷基苯化合物	A1-9, 15	A1-9	A1-11	A1, 3-13
	A'6-9	A'6-9	A'6-11	A'6-13
	p6-9, 15	p6-9, 15	p6-13, 15, 17	p7-10, 15, 17;
烷基酚化合物				pP10, 12
	P15	P15	P6-11, 13 15, 17	P15, 17; PP10, 12
	p'15, 17;	p'15, 17;	p'17	p'17; p''17
烯基苯酚化合物	p''15	p''15		
	P'15;	P'15;	P'17	P'17; P''17
	P''15	P''15		
	C6-8, 15	C6-8, 15	C7-10, 17	C15, 17
烯基邻苯二酚化合物	C'9, 15	C'9, 15	C'17	CP10, 12

A: 烷基苯; A': 烯基苯; p: 邻烷基苯酚; P: 间烷基苯酚; p': 邻烯基苯酚; P': 间烯基苯酚; p'': 邻烯基苯酚; P'': 间烯基苯酚; pP: 邻-( $\omega$ -苯基烷基)苯酚; PP: 间-( $\omega$ -苯基烷基)苯酚; C: 邻苯二酚; C': 烯基邻苯二酚; CP: ( $\omega$ -苯基烷基)邻苯二酚。

### 3. 结论

用 Py-GCxGC/MS 对古文物中的漆的检测灵敏度很高, 通过区分漆酚、虫漆酚和缅漆酚, 提高了亚洲漆液的分析效率。在 GCxGC 色谱的第二维分离中, 漆膜的每个主要组分族类通过它们的极性分离, 使得漆膜中每个标记物信号峰的识别变得容易。2D 分离直观显示了 EIC 色谱图中各组分的特征形状, 有利于从视觉上区分不同漆类样品。

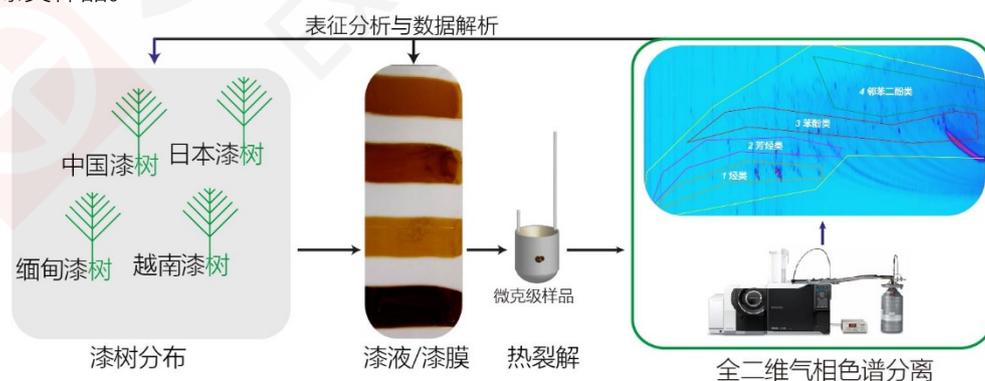


图 4 不同漆树漆液/漆膜热裂解-全二维气质联用分析流程图。

注:相关工作参见: Application of pyrolysis-comprehensive gas chromatography/mass spectrometry for identification of Asian lacquers, Talanta, 2018, 189:315-323.

文章链接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914018306817>

# Py-GC/MS 分析考古漆膜样品

**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缅甸漆酚。

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。

## 1. 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 ALLLOY+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

## 2. 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 μL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。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 直接裂解法总离子流图

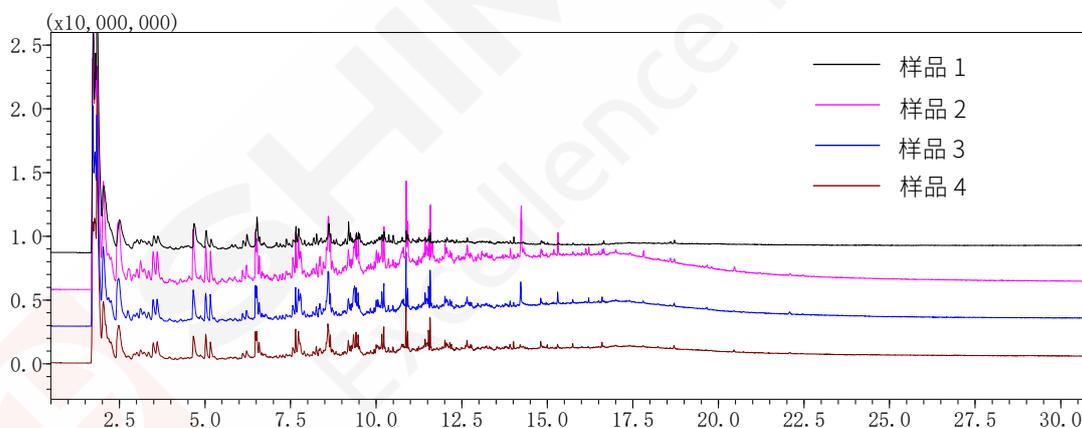


图1 四个漆膜样品的直接裂解法总离子流图

### 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<sup>[1]</sup>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。

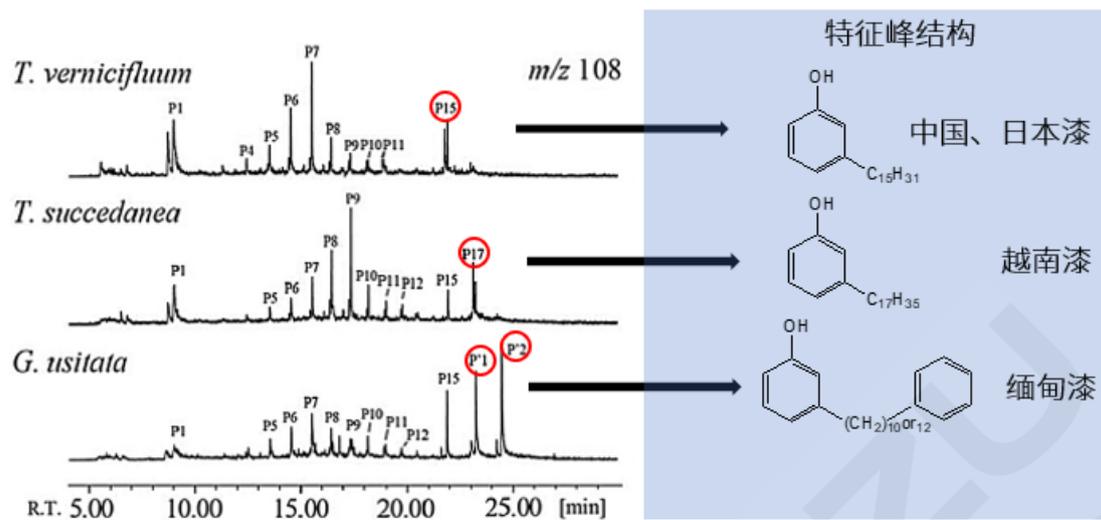


图2 文献<sup>[1]</sup>中中国、日本、越南、缅甸漆的烷基苯酚特征谱图

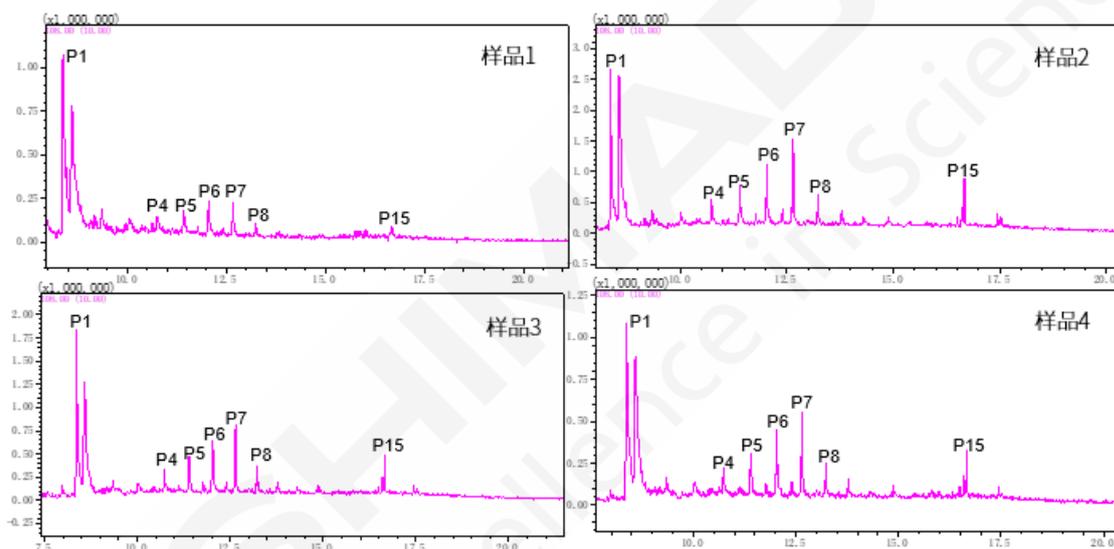


图3 四份漆膜样品的烷基苯酚特征谱图 (P<sub>n</sub>表示烷基苯酚, n表示烷基碳数)

### 3.3 衍生化裂解法总离子流图

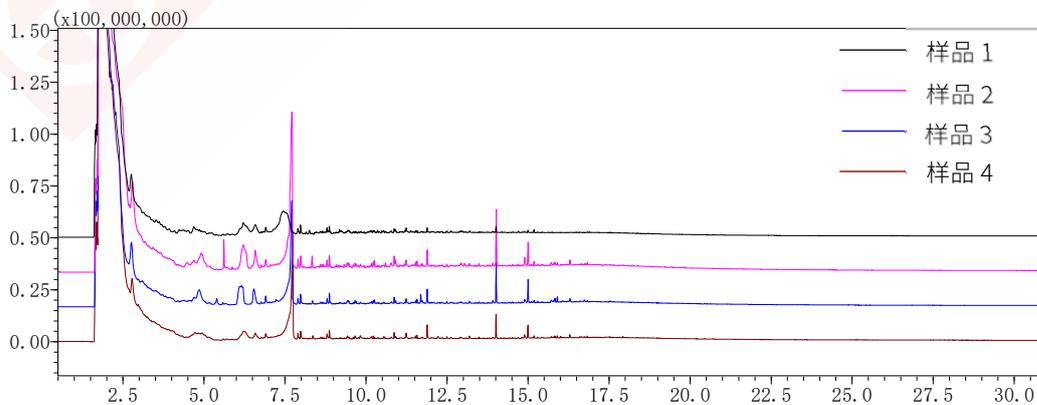


图4 四个漆膜样品的衍生化裂解法总离子流图

### 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<sup>[2]</sup>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。

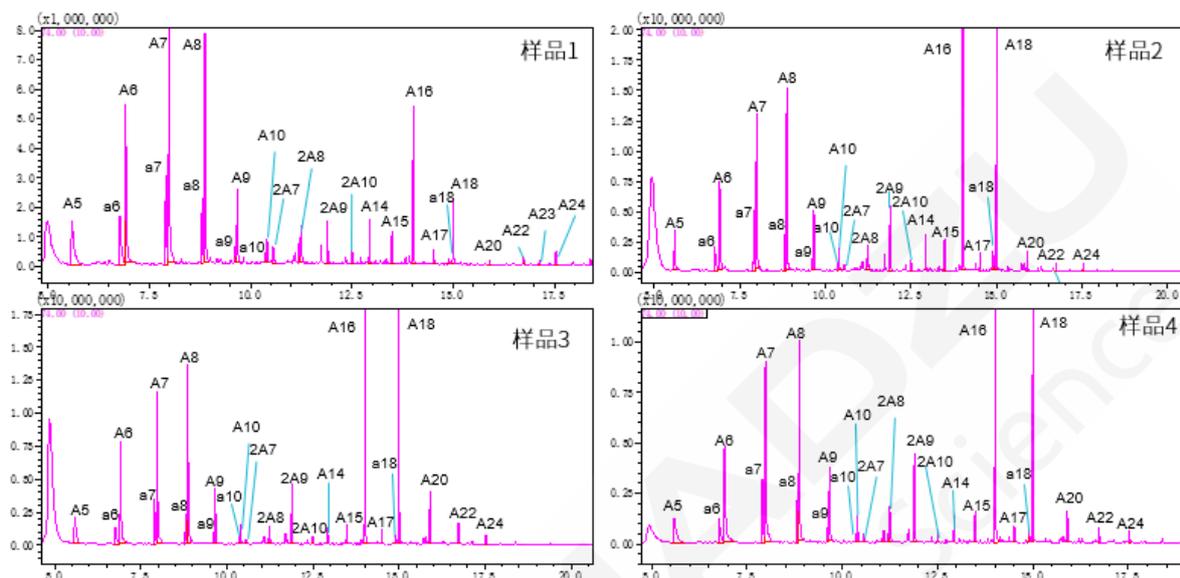


图5 四份漆膜样品的脂肪酸特征谱图 (An代表烷基酸, an代表烯基酸, 2An代表二元酸, n代表碳数)

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

#### 4. 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。

# Py-GC/MS 分析彩绘颜料层中胶结材料

**摘要:** 采用 PY-3030D 与 GCMS-QP2020 NX 联用分析了三份彩绘颜料层中胶结材料及一份封护材料样品, 分析方式为衍生化裂解法, 衍生化裂解法谱图得到了样品特征组分信息, 通过查询文献, 金样品、红彩、蓝彩样品可能有蛋白质类胶结材料, 且三份样品中均检出一元酸、二元酸、脱氢纵酸及其衍生物, 推测样品中可能添加了干性油及松香树脂。封护材料中可能有蛋白质类胶结材料, 但样品中未检出脱氢纵酸及其衍生物, 说明样品中不含有松香树脂。

**关键词:** 热裂解气相色谱-质谱联用法 彩绘颜料 胶结材料

彩绘类文物一直是文物保护的重点之一, 而胶结材料更是彩绘类文物的重要组成部分, 对其病害及保存状况会产生重要影响, 因此分析胶结材料的成分不仅是研究文物工艺史的需要, 而且对于濒危文物病害机理的研究, 以及设计和实施加固保护措施也都具有十分重要的指导意义。

文物中的胶结材料依据其化学成分可划分为蛋白质、脂类(油脂和类脂)和糖类(碳水化合物)等。蛋白质胶料的区分方法, 主要有化学分析法和仪器分析法。化学分析法主要是通过观察反应过程中颜色的变化、溶解度等性质来鉴别文物中有机物的具体成分, 该方法对文物破坏性较大, 特异性差, 无法实现胶料细节信息的鉴别。现在主要应用的是仪器分析法, 如气质联用技术(GCMS)、高效液相色谱法(HPLC)、红外光谱法(FTIR)等。热裂解-气相色谱-质谱(Py-GCMS)则是在气质联用技术 (GCMS)基础上应运而生的一种检测技术, 将蛋白质样品在严格控制的环境中加热, 使之裂解成为可挥发的小分子, 采用联用的气相色谱-质谱装置分离和检测, 相对于气质联用技术(GCMS)的样品前处理简单, 因此本文将主要选取Py-GCMS技术对蛋白质类胶料进行分析研究。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

热裂解: PY-3030D

气相色谱质谱仪: 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: SH-Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序: 40°C (3 min)\_8°C/min\_320°C(14 min)

进样口温度: 300 °C

进样模式: 分流进样

分流比: 10:1

恒线速度: 31.2 cm/sec

离子源: EI

离子源温度: 230°C

色谱质谱接口温度: 300°C

电离能量: 70 eV

扫描方式: Scan

质量扫描范围: 29~800 m/z

## 2. 样品前处理

称取各样品约 0.50 mg，放入裂解杯中，各加入 5  $\mu$ L 的 20% 羟甲基四甲基铵水溶液 (TMAH)，室温放置 1 h 后，经 PY-GCMS 分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 金样品胶结材料的检验

对金样品胶结材料进行检验，其总离子流图、特征成分分别如图 1、表 1 所示：

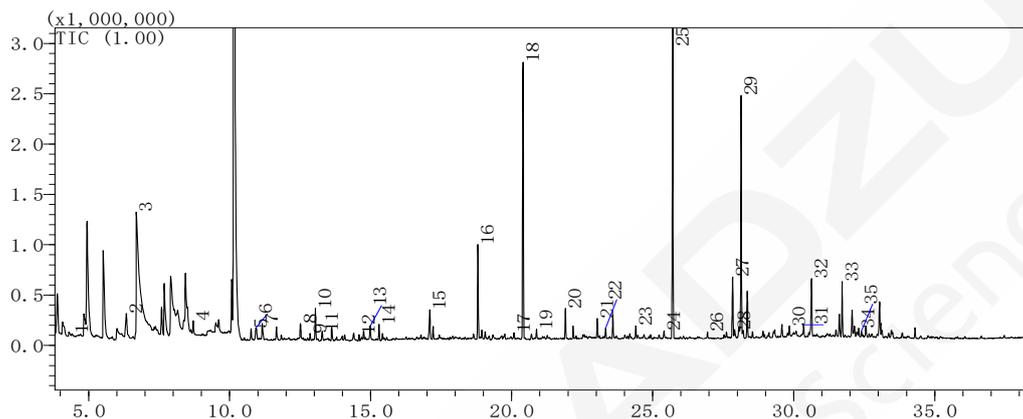


图 1 金样品胶结材料总离子流图

表 1 金样品胶结材料成分表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相似度 (%)	面积百分比 (%)
1	1-甲基吡咯	1-methylpyrrole	96-54-8	4.417	93	0.11
2	戊酸	Valeric acid	624-24-8	6.340	92	1.89
3	甘氨酸	Glycine	7148-06-03	6.697	95	23.69
4	己酸	Caproic acid	106-70-7	8.712	95	0.68
5	6-庚烯酸	6-heptanoic acid	1745-17-1	10.760	93	0.50
6	富马酸	Fumaric acid	624-49-7	10.933	90	0.93
7	丁二酸	Succinic acid	106-65-0	11.158	96	1.05
8	苯甲酸	Benzoic acid	93-58-3	12.512	88	0.77
9	3-辛烯酸	3-octenoic acid	69668-85-5	12.856	88	0.34
10	辛酸	octoic acid	111-11-5	13.045	88	1.57
11	戊二酸	Glutaric acid	1119-40-0	13.282	95	0.51
12	2, 4-二甲基戊二酸	2, 4-dimethylglutaric acid	2121-68-8	14.587	91	0.35
13	壬酸	Nonanoic acid	1731-84-6	14.982	88	0.82
14	己二酸	adipic acid	627-93-0	15.298	95	0.79
15	庚二酸	Heptanoic acid	1732-08-7	17.097	89	1.93
16	辛二酸	Octanoic acid	1732-09-8	18.805	94	4.75
17	十二酸	Dodecanoic acid	111-82-0	20.083	92	0.26
18	壬二酸	Azelaic acid	1732-10-1	20.404	96	14.07
19	2-甲基壬烷-1, 9-二甲酸	2-methylnonane-1, 9-dicarboxylic acid	36186-93-3	20.880	90	0.45

20	癸二酸	Sebacic acid	106-79-6	21.904	93	1.50
21	十四酸	Tetradecanoic acid	124-10-7	23.034	97	0.96
22	十一烯二酸	Undecylene diacid	4567-98-0	23.329	90	0.46
23	十五烷酸	Pentadecanoic acid	7132-64-1	24.401	97	0.61
24	6-十八烯酸	6-octadecenoic acid	2777-58-4	25.402	91	0.35
25	十六酸	palmitic acid	112-39-0	25.709	97	16.51
26	庚酸	Heptanoic acid	1731-92-6	26.941	97	0.27
27	9-十八烯酸	9-octadecenoic acid	1937-62-8	27.833	96	3.19
28	11 十八烯酸	11 octadecanoic acid	1937-63-9	27.901	94	0.56
29	硬脂酸	stearic acid	112-61-8	28.134	97	12.63
30	反式 3-辛基环氧辛酸	Trans 3-octyl epoxy octanoic acid	6084-76-0	29.843	92	0.47
31	二十碳烯酸	Eicosenoic acid	1120-28-1	30.352	95	0.47
32	脱氢枞酸	Dehydroabietic acid	1235-74-1	30.630	91	3.02
33	7-甲氧基四脱氢枞酸	7-methoxytetrahydroabietic acid	-	31.717	90	2.94
34	15-甲氧基脱氢枞酸	15-methoxydehydroabietic acid	25236-86-6	32.301	84	0.34
35	二十二碳烯酸	Docosaenoic acid	929-77-1	32.401	93	0.24

注：采用 NIST20 谱库进行检索，表中展示为匹配度大于 85 的化合物信息

由结果可知，金样品胶结材料中含有 1-甲基吡咯(1 号峰)、甘氨酸 (3 号峰)，该化合物为蛋白质类胶结材料的热裂解特征化合物，由文献可推测，该样品中可能有蛋白质类胶结材料；该样品还检测到棕榈酸(25 号峰)和硬脂酸(29 号峰)等一元脂肪酸，以及辛二酸(16 号峰)、壬二酸(18 号峰)等二元脂肪酸，通过计算棕榈酸(P)与硬脂酸(S)的比值(P/S)，结合壬二酸(A)与棕榈酸(P)的比值(A/P)来确定油料种类。该样品的 P/S 的值为 1.31，A/P 的值为 0.59，由文献可以推测出该样品中含有干性油。此外，还在样品中检测到了松香树脂的热裂解特征化合物：脱氢枞酸及其衍生物(32-34 号)，说明样品中可能有松香树脂的存在。

### 3.2 红彩胶结材料的检验

对红彩胶结材料进行检验，其总离子流图、特征成分分别如图 2、表 2 所示：

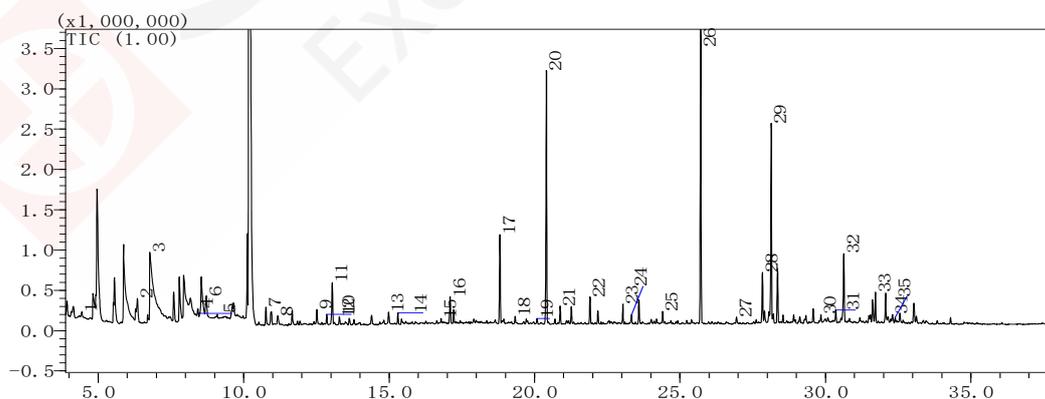


图 2 红彩样品胶结材料总离子流图

表 2 红彩样品胶结材料成分表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相似度 (%)	面积百分比 (%)
1	1-甲基吡咯	1-methylpyrrole	96-54-8	4.434	95	0.48
2	戊酸	Valeric acid	624-24-8	6.349	95	2.32
3	甘氨酸	Glycine	7148/6/3	6.774	95	13.77
4	5-己烯酸	5-hexenoic acid	2396-80-7	8.423	95	0.45
5	2-甲基-2-(甲氨基)丙酸	2-methyl-2-(methylamino)propionic acid	53617-94-0	8.480	89	0.18
6	己酸	Caproic acid	106-70-7	8.718	89	2.22
7	6-庚烯酸	6-heptanoic acid	1745-17-1	10.764	93	1.04
8	丁二酸	Succinic acid	106-65-0	11.170	96	0.77
9	苯甲酸	Benzoic acid	93-58-3	12.515	92	0.94
10	4-辛烯酸	4-octenoic acid	1732-00-9	12.857	88	0.62
11	辛酸	octoic acid	111-11-5	13.046	82	2.95
12	戊二酸	Glutaric acid	1119-40-0	13.289	95	0.55
13	壬酸	Nonanoic acid	1731-84-6	14.981	92	0.77
14	己二酸	adipic acid	627-93-0	15.302	96	0.70
15	癸酸	Capric acid	110-42-9	16.788	93	0.24
16	庚二酸	Heptanoic acid	1732-08-7	17.098	90	1.75
17	辛二酸	Octanoic acid	1732-09-8	18.806	94	5.49
18	2-甲基辛烷-1, 8-二甲酸	2-methyloctane-1, 8-dicarboxylic acid	36186-92-2	19.332	86	0.44
19	十二酸	Dodecanoic acid	111-82-0	20.086	92	0.28
20	壬二酸	Azelaic acid	1732-10-1	20.407	96	15.93
21	2-甲基壬烷-1, 9-二甲酸	2-methylnonane-1, 9-dicarboxylic acid	36186-93-3	20.883	90	1.13
22	癸二酸	Sebacic acid	106-79-6	21.906	94	1.65
23	十四酸	Tetradecanoic acid	124-10-7	23.036	97	1.14
24	十一烯二酸	Undecylene diacid	4567-98-0	23.331	94	0.49
25	十五烷酸	Pentadecanoic acid	7132-64-1	24.402	97	0.70
26	十六酸	palmitic acid	112-39-0	25.710	97	17.84
27	庚酸	Heptanoic acid	1731-92-6	26.943	96	0.43
28	9-十八烯酸	9-octadecenoic acid	1937-62-8	27.835	95	3.07
29	硬脂酸	stearic acid	112-61-8	28.136	97	13.00
30	顺式 3-辛基环氧辛酸	CIS 3-octyl epoxy octanoic acid	2566-91-8	29.844	92	0.41
31	二十碳烯酸	Eicosenoic acid	1120-28-1	30.355	96	0.69
32	脱氢枞酸	Dehydroabietic acid	1235-74-1	30.633	92	4.93
33	7-甲氧基四脱氢枞酸	7-methoxytetrahydroabietic acid	-	31.718	89	1.82
34	15-甲氧基脱氢枞酸	15-methoxydehydroabietic acid	25236-86-6	32.302	85	0.55
35	二十二碳烯酸	Docosaenoic acid	929-77-1	32.402	94	0.26

注：采用 NIST20 谱库进行检索，表中展示为匹配度大于 85 的化合物信息

由结果可知，红彩胶结材料中含有 1-甲基吡咯(1 号峰)、甘氨酸 (3 号峰)，该化合物为蛋白质类胶结材料的热裂解特征化合物，由文献可推测，该样品中可能有蛋白质类胶结材料；该样品还检测到棕榈酸(26 号峰)和硬脂酸(29 号峰)等一元脂肪酸，以及辛二酸(17 号峰)、壬二酸(20 号峰)等二元脂肪酸，通过计算棕榈酸(P)与硬脂酸(S)的比值(P/S)，结合壬二酸(A)与棕榈酸(P)的比值(A/P)来确定油料种类。该样品的 P/S 的值为 1.37，A/P 的值为 0.89，由文献可以推测出该样品中含有干性油。此外，还在样品中检测到松香树脂的热裂解特征化合物：脱氢纵酸及其衍生物(32-34 号)，说明样品中可能有松香树脂的存在。

### 3.3 蓝彩胶结材料的检验

对蓝彩胶结材料进行检验，其总离子流图、特征成分分别如图 3、表 3 所示：

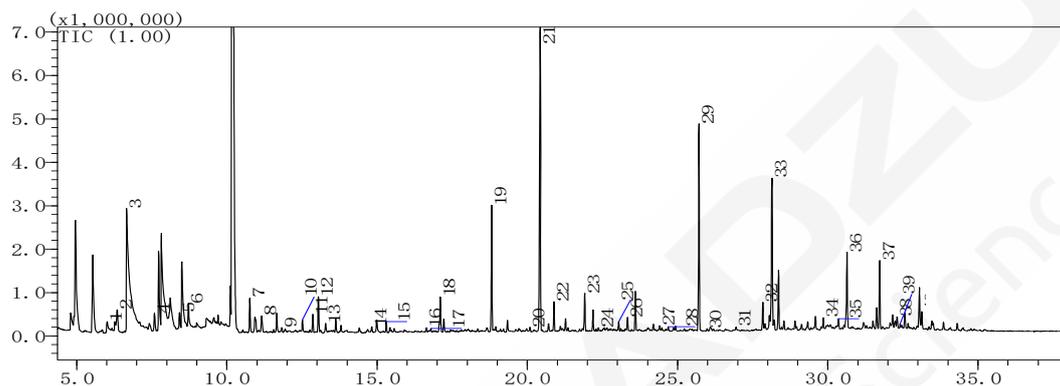


图 3 蓝彩样品胶结材料总离子流图

表 3 蓝彩样品胶结材料成分表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相似度 (%)	面积百分比 (%)
1	4-戊烯酸	4-pentenoic acid	818-57-5	6.016	88	0.65
2	戊酸	Valeric acid	624-24-8	6.347	95	1.77
3	甘氨酸	glycine	7148-06-03	6.666	95	23.1
4	2-羟基-3-丁烯酸	2-hydroxy-3-butenoic acid	5837-73-0	7.591	82	1.05
5	5-己烯酸	5-hexenoic acid	2396-80-7	8.425	95	0.91
6	己酸	Caproic acid	106-70-7	8.717	88	1.53
7	6-庚烯酸	6-heptanoic acid	1745-17-1	10.765	94	1.81
8	丁二酸	Succinic acid	106-65-0	11.155	96	1.13
9	甲基丁二酸	Methyl succinic acid	1604-11-1	11.829	87	0.4
10	苯甲酸	Benzoic acid	93-58-3	12.515	87	0.58
11	3-辛烯酸	3-octenoic acid	69668-85-5	12.857	89	0.89
12	辛酸	octoic acid	111-11-5	13.047	87	1.8
13	戊二酸	Glutaric acid	1119-40-0	13.284	96	0.46
14	8-壬烯酸	8-nonenoic acid	20731-23-1	14.820	94	0.24
15	己二酸	adipic acid	627-93-0	15.303	95	0.53
16	10 十一烯酸	10-undecanoic acid	111-81-9	16.641	87	0.21
17	十一酸	Undecanoic acid	1731-86-8	16.788	92	0.11
18	庚二酸	Heptanoic acid	1732-08-7	17.101	92	2.12
19	辛二酸	Octanoic acid	1732-09-8	18.815	95	6.32
20	十二酸	Dodecanoic acid	111-82-0	20.087	94	0.18
21	壬二酸	Azelaic acid	1732-10-1	20.426	96	18.68

22	2-甲基壬烷-1, 9-二甲酸	2-methylnonane-1, 9-dicarboxylic acid	36186-93-3	20.886	91	1.46
23	癸二酸	Sebacic acid	106-79-6	21.909	94	1.86
24	2-甲基癸烷-1, 10-二甲酸	2-methyldecane-1, 10-dicarboxylic acid	36186-94-4	22.365	88	0.15
25	十四酸	Tetradecanoic acid	124-10-7	23.038	97	0.42
26	十一烯二酸	Undecylene diacid	4567-98-0	23.334	93	0.63
27	十五烷酸	Pentadecanoic acid	7132-64-1	24.403	96	0.22
28	十二烷二酸	Dodecanedioic acid	1731-79-9	24.690	93	0.19
29	十六酸	palmitic acid	112-39-0	25.714	97	10.37
30	十三烷二酸	Tridecanoic acid	1472-87-3	25.975	87	0.15
31	庚酸	Heptanoic acid	1731-92-6	26.943	95	0.18
32	9-十八烯酸	9-octadecenoic acid	112-62-9	27.837	95	1.48
33	硬脂酸	stearic acid	112-61-8	28.140	97	8.6
34	顺式 3-辛基环氧辛酸	CIS 3-octyl epoxy octanoic acid	2566-91-8	29.849	93	0.57
35	二十碳烯酸	Eicosenoic acid	1120-28-1	30.356	94	0.51
36	脱氢枞酸	Dehydroabietic acid	1235-74-1	30.638	93	4.56
37	7-甲氧基四脱氢枞酸	7-methoxytetrahydroabietic acid	-	31.726	90	3.57
38	15-甲氧基脱氢枞酸	15-methoxydehydroabietic acid	25236-86-6	32.305	87	0.42
39	二十二碳烯酸	Docosaenoic acid	929-77-1	32.403	92	0.21

注：采用 NIST20 谱库进行检索，表中展示为匹配度大于 85 的化合物信息

蓝彩胶结材料中未检出吡咯化合物，但检出有甘氨酸（3 号峰），由文献可推测，该样品中可能有蛋白质类胶结材料；该样品还检测到棕榈酸(29 号峰)和硬脂酸(33 号峰)等一元脂肪酸，以及辛二酸(19 号峰)、壬二酸(21 号峰)等二元脂肪酸，通过计算棕榈酸(P)与硬脂酸(S)的比值(P/S)，结合壬二酸(A)与棕榈酸(P)的比值(A/P)来确定油料种类。该样品的 P/S 的值为 1.21，A/P 的值为 0.80，由文献可以推测出该样品中含有干性油。之外，还在样品中检测到了大量松香树脂的热裂解特征化合物：脱氢枞酸及其衍生物(36-38 号)，说明样品中可能有松香树脂的存在。

### 3.4 封护材料的检验

对封护材料进行检验，其总离子流图、特征成分分别如图 4、表 4 所示：

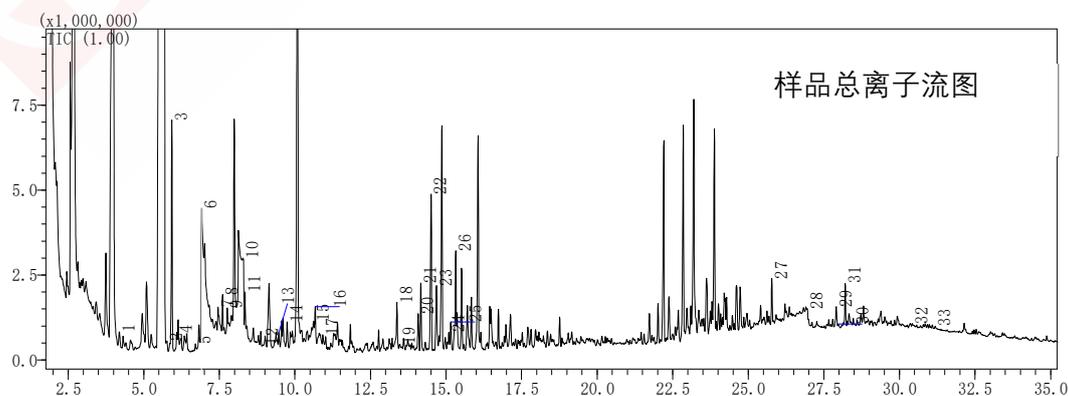


图 4 封护材料总离子流图

表4 封护材料成分表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相似度 (%)	面积百分比 (%)
1	丁酸	butyrate	623-42-7	4.191	93	0.65
2	3-戊烯酸	3-pentenoic acid	36781-66-5	5.766	87	0.16
3	2-亚甲基丁酸	2-methylene butyric acid	2177-67-5	5.928	95	2.77
4	4-戊烯酸	4-pentenoic acid	818-57-5	6.09	92	0.39
5	4-戊烯酸乙酯	Ethyl 4-pentenoate	1968-40-7	6.709	85	0.21
6	甘氨酸	glycine	1916948	6.907	93	3.8
7	4-戊烯酸乙酯	Ethyl 4-pentenoate	1968-40-7	7.459	85	1.65
8	2-甲基-2-丁烯酸乙酯	Ethyl 2-methyl-2-butenate	55514-48-2	7.605	94	0.93
9	2-亚甲基-4-戊烯酸	2-methylene-4-pentenoic acid	51122-89-5	7.762	89	1.03
10	2-甲基-2-丙烯酸	2-methyl-2-acrylic acid	79-41-4	8.279	97	2.14
11	4-甲基-4-戊烯酸	4-methyl-4-pentenoic acid	2258-59-5	8.348	97	0.88
12	4-甲基-2-戊烯酸	4-methyl-2-pentenoic acid	50652-78-3	8.934	85	0.14
13	二氢-3-甲基-2 (3H) -呋喃酮	Dihydro-3-methyl-2 (3H) -furanone	1679-47-6	9.469	85	0.36
14	2, 4-己二烯酸	2, 4-hexadienoic acid	1515-80-6	9.744	89	0.6
15	2, 5-二氢-3, 5-二甲基-2-呋喃酮	2, 5-dihydro-3, 5-dimethyl-2-furanone	-	10.617	92	0.1
16	2, 4-二甲基-4-戊烯酸	2, 4-dimethyl-4-pentenoic acid	34998-29-3	10.673	86	0.73
17	六氢-1, 3, 5-三甲基-1, 3, 5-三嗪	Hexahydro-1, 3, 5-trimethyl-1, 3, 5-triazine	108-74-7	10.921	94	0.34
18	戊二酸	Glutaric acid	1119-40-0	13.375	96	1.01
19	2-甲基戊二酸	2-methylglutaric acid	14035-94-0	14.08	96	0.56
20	2, 4-二甲基戊二酸	2, 4-dimethylglutaric acid	2121-68-8	14.165	92	0.9
21	1, 2-环丁二羧酸	1, 2-cyclobutanedicarboxylic acid	3396-20-1	14.507	97	2.38

22	2, 4-二甲基戊二酸	2, 4-dimethylglutaric acid	2121-68-8	14.685	92	1.15
23	L-天冬氨酸	L-aspartic acid	-	15.091	88	0.26
24	衣康酸二乙酯	Diethyl itaconic acid	2409-52-1	15.155	93	0.45
25	2-甲基戊二酸	2-methylglutaric acid	14035-94-0	15.321	85	1.57
26	十六酸	palmitic acid	112-39-0	25.778	96	1.21
27	间苯二甲酸	Isophthalic acid	121-91-5	26.95	87	0.61
28	9-十八烯酸	9-octadecenoic acid	1937-62-8	27.91	94	1.25
29	11-十八烯酸	11-octadecenoic acid	52380-33-3	27.977	86	0.61
30	硬脂酸	stearic acid	112-61-8	28.205	96	1.14
31	二十碳烯酸	Eicosenoic acid	1120-28-1	30.425	88	0.46
32	18-甲基异山梨酸	18-methylisosorbic acid	-	31.184	89	0.6

注：采用 NIST20 谱库进行检索，表中展示为匹配度大于 85 的化合物信息

由结果可知，封护材料样品中含有甘氨酸（6 号峰），该化合物为蛋白质类胶结材料的热裂解特征化合物，由文献可推测，该样品中可能有蛋白质类胶结材料，同时在该样品还检测到棕榈酸(26 号峰)和硬脂酸(30 号峰)等一元脂肪酸，但样品中未检出脱氢纵酸及其衍生物，说明样品中不含有松香树脂。

#### 4. 结论

采用 PY-3030D 与 GCMS-QP2020 NX 联用分析了三份彩绘颜料层中胶结材料及一份封护材料样品，分析方式为衍生化裂解法，衍生化裂解法谱图得到了样品特征组分信息，通过查询文献，金样品、红彩、蓝彩样品可能有蛋白质类胶结材料，且三份样品中均检出一元酸、二元酸、脱氢纵酸及其衍生物，推测样品中可能添加了干性油及松香树脂。封护材料中可能有蛋白质类胶结材料，但样品中未检出脱氢纵酸及其衍生物，说明样品中不含有松香树脂。

## 第 7 章 纺织品文物

我国是世界闻名的丝绸古国，缫丝织绸是我国古代劳动人民的伟大发明之一，早在 5000 年前已出现植桑，养蚕，缫丝、织绸。到 2500 年前的周代，我国的纺织业已经掌握了织绢和提花技术。公元前 3 世纪我国的纺织业已达到相当高的水平，出现了织布机，出土的纺织品文物包括了绢、纱、罗、绮、锦、刺绣、麻布等多种多样的丝麻纺织品。唐、宋、元、明、清时期的纺织业，随着社会的发展、科学技术的进步，纺织业进一步发展，遗存下来的纺织品文物数量多，工艺精细、色彩绚丽，为研究我国纺织史、服饰、纺织工艺提供了十分珍贵的实物资料。

纺织品文物按照纺织纤维大类可分为植物纤维与动物纤维。植物纤维包括种子纤维的棉花与茎纤维的苧麻、大麻、黄麻、亚麻；动物纤维包括丝纤维的蚕丝与毛纤维的羊毛、兔毛、牛毛、驼毛等。纺织品文物的分析包括纤维结构分析、纤维材质分析、织物染色剂分析。纤维结构分析一般采用常规显微镜分析，纤维材质分析可采用红外光谱仪分析纤维的成分信息，对于植物纤维纺织品可以类似于纸质文物采用 Py-GC/MS 分析，对于动物纤维则可采用蛋白质分析仪、生物质谱、液相色谱质谱等手段进行分析，织物染色剂分析一般采用液相色谱或液相色谱质谱进行分析。



# LC-MS/MS 用于古代纺织品染料的定性分析

**摘要:** 本文使用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代纺织品中 12 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查, 结合二级质谱库搜索功能, 可进一步确认筛查结果。

**关键词:** 三重四极杆串联质谱 纺织品 染料

我国的纺织品染色发展历史悠久, 其中以天然植物染料的应用最为广泛。有古文献记载, 西周时期人们已经发现了多种可以染色的植物, 其中茜草可以染红色, 蓼草可以染蓝色, 紫草可以染紫色, 苎草可以染黄色。对古代纺织品中使用的纤维和染料成分的鉴定可以帮助我们深入了解古代文化历史传播, 了解古代染色工艺, 同时对于历史文物的修复和保护都具有十分重要的意义。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8045 联用系统, 建立了一种对古代纺织品中 12 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

输液泵	: LC-30AD×2	系统控制器	: CBM-20A
脱气机	: DGU-20A <sub>SR</sub>	检测器	: LCMS-8045 三重四极杆质谱仪
自动进样器	: SIL-30AC	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.96
柱温箱	: CTO-20A		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱	: Shim-pack GISS C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N:227-30048-02, 岛津(上海)实验器材有限公司)
流动相	: A 相-0.1%甲酸水 B 相-乙腈
流速	: 0.3 mL/min
进样体积	: 5 μL
柱温	: 40°C
洗脱方式	: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.80	Pumps	Pump B Conc.	30
9.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.10	Pumps	Pump B Conc.	30
13.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源	: ESI (+/-)	脱溶剂管温度	: 250°C
离子源接口电压	: 4KV/-3 KV	加热模块温度	: 400°C
雾化气	: 氮气 3.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气	: 氮气 10 L/min	扫描模式	: MRM
加热气	: 空气 10 L/min	MRM 参数	: 见表 2
碰撞气	: 氦气		

表 2 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
艾黄素	389.15 (+)	331.20	-28	-33	-36
		372.95	-20	-27	-26
		359.10	-28	-29	-26
		313.00	-28	-36	-34
		356.20	-28	-27	-40
靛蓝	263.10 (+)	297.05	-20	-38	-32
		77.05	-30	-48	-32
		235.10	-28	-24	-26
		219.10	-28	-24	-26
		131.95	-28	-31	-28
姜黄素	369.10 (+)	206.05	-28	-33	-24
		177.05	-26	-20	-20
		285.10	-28	-16	-22
		145.00	-26	-33	-30
		117.05	-26	-45	-24
染料木黄酮	271.10 (+)	245.10	-28	-10	-28
		89.10	-28	-55	-36
		153.00	-20	-28	-30
		91.05	-20	-40	-36
		65.10	-20	-55	-26
羟基茜草素	257.05 (+)	215.00	-30	-25	-24
		115.15	-20	-51	-22
		242.90	-20	-23	-28
		187.00	-20	-24	-36
		229.05	-20	-24	-26
羟基茜草素	257.05 (+)	159.00	-28	-30	-34
		127.05	-30	-45	-24
		77.10	-20	-55	-32
		103.05	-20	-43	-20

		320.05	-24	-30	-36
小檗碱	336.10 (+)	292.10	-24	-30	-32
		321.10	-24	-23	-36
		278.10	-24	-44	-30
		151.10	22	23	24
槲皮素	301.10 (-)	179.10	22	20	32
		107.10	22	30	36
		65.15	22	41	20
		121.10	22	27	40
		83.00	34	45	30
鞣花酸	301.10 (-)	145.10	22	41	20
		229.20	22	28	20
		185.20	22	31	38
		200.90	24	32	30
		284.25	24	33	28
苏木精	301.15 (-)	179.10	22	21	32
		137.10	22	28	24
		123.25	22	35	20
		108.95	20	43	34
		164.05	20	28	28
		161.05	24	30	24
大黄素	269.10 (-)	225.10	20	27	20
		241.10	20	29	20
		182.15	20	37	32
		197.10	20	32	36
		195.10	20	46	32
		210.05	20	31	40
胡桃醌	173.10 (-)	145.30	30	20	26
		117.15	30	26	36
		89.05	26	37	32
紫草素	287.15 (-)	218.10	20	14	40
		190.10	20	26	34
		161.00	22	43	24

### 1.3 样品前处理

将纺织品放入小瓶中，加入 37% HCl/甲醇混合溶液 (v:v=1:1) 1 mL，常温浸泡 2 h，取上清液，过 0.22 μm 滤膜后进样检测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

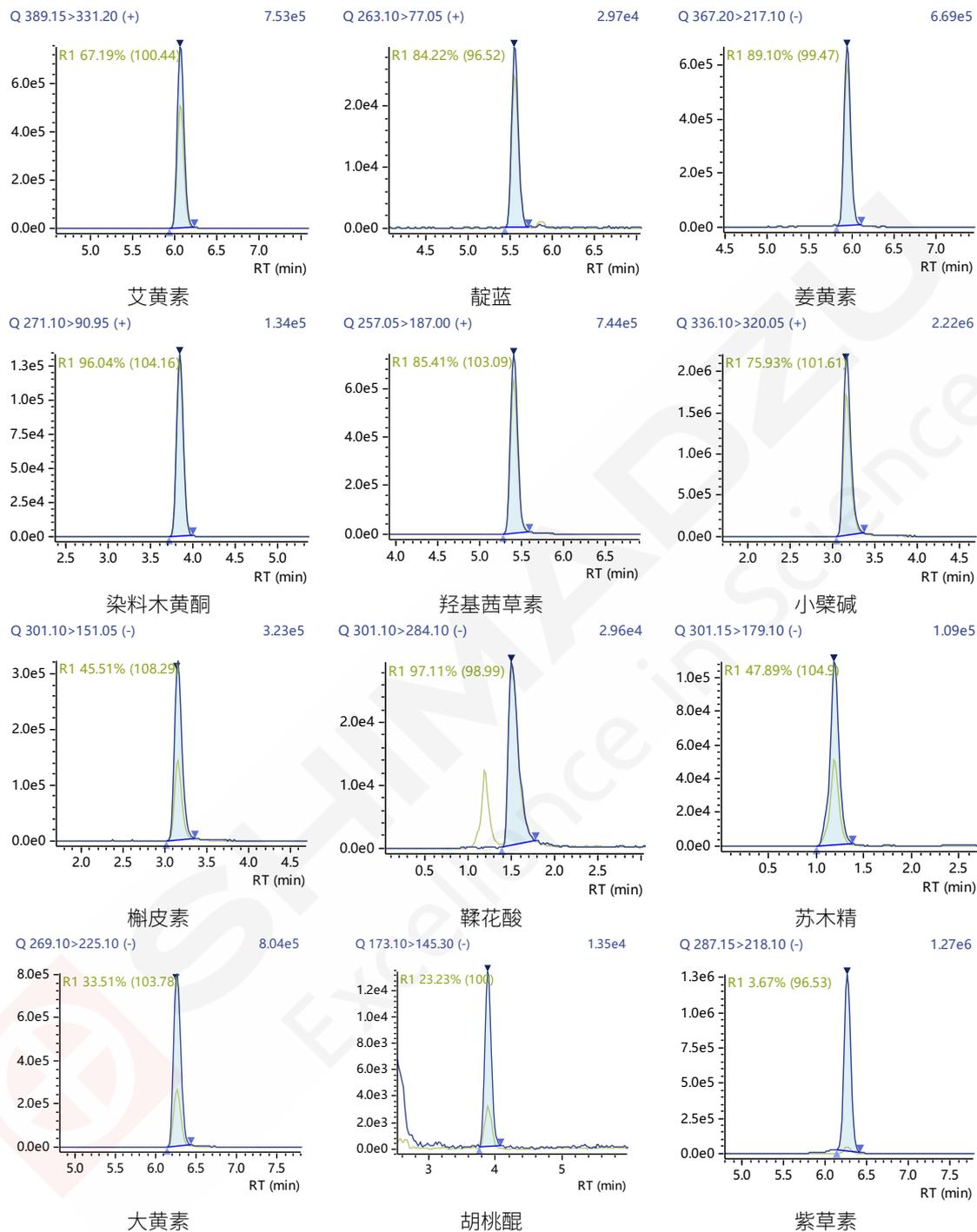


图 1-12 种染料化合物的 MRM 色谱图

### 2.2 古代纺织品文物样品的检测结果

参照 1.2 中的分析条件对古代纺织品提取液进行分析，根据各目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息对目标染料进行定性筛查。实际样品中筛查到靛蓝，结果如图 2 所示。

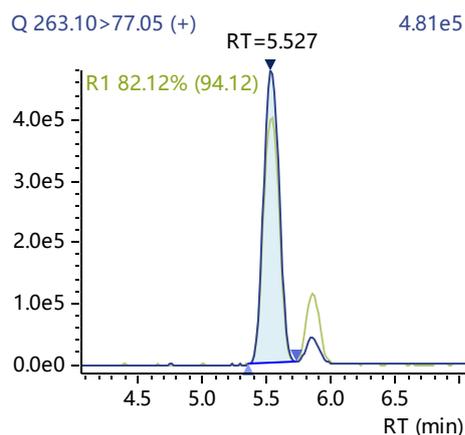


图 2 古代纺织品提取液中靛蓝的 MRM 色谱图

### 2.3 二级质谱库搜索结果

在 LabSolutions Insight 软件中使用 MS<sup>n</sup> 谱库搜索功能，调用已构建的染料化合物筛查质谱数据库，设置相应的搜索参数，对古代纺织品提取液中的染料成分进一步进行定性筛查。图 3 为纺织品文物提取液中靛蓝的二级质谱搜库结果。由搜库结果可知，文物样品中靛蓝的实测二级质谱图与谱库中采集到的二级质谱信息搜索匹配相似度可达 90% 以上。

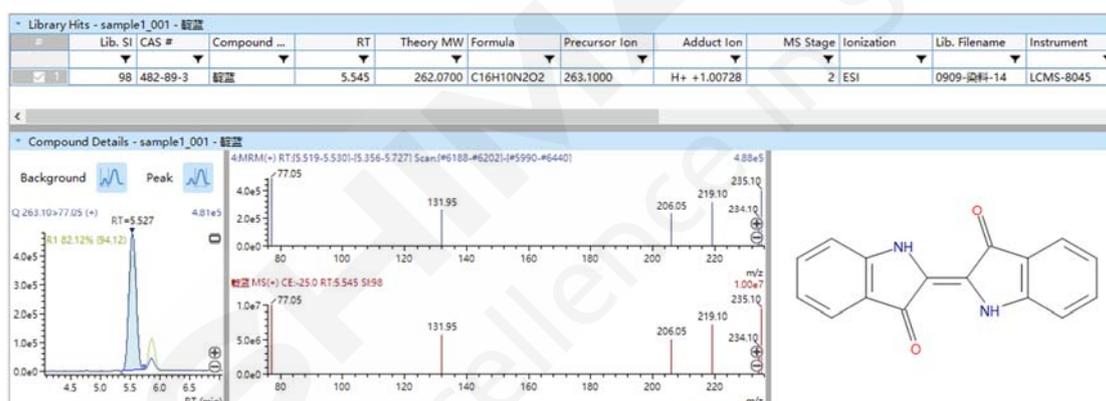


图 3 文物样品中靛蓝的二级质谱图搜库结果

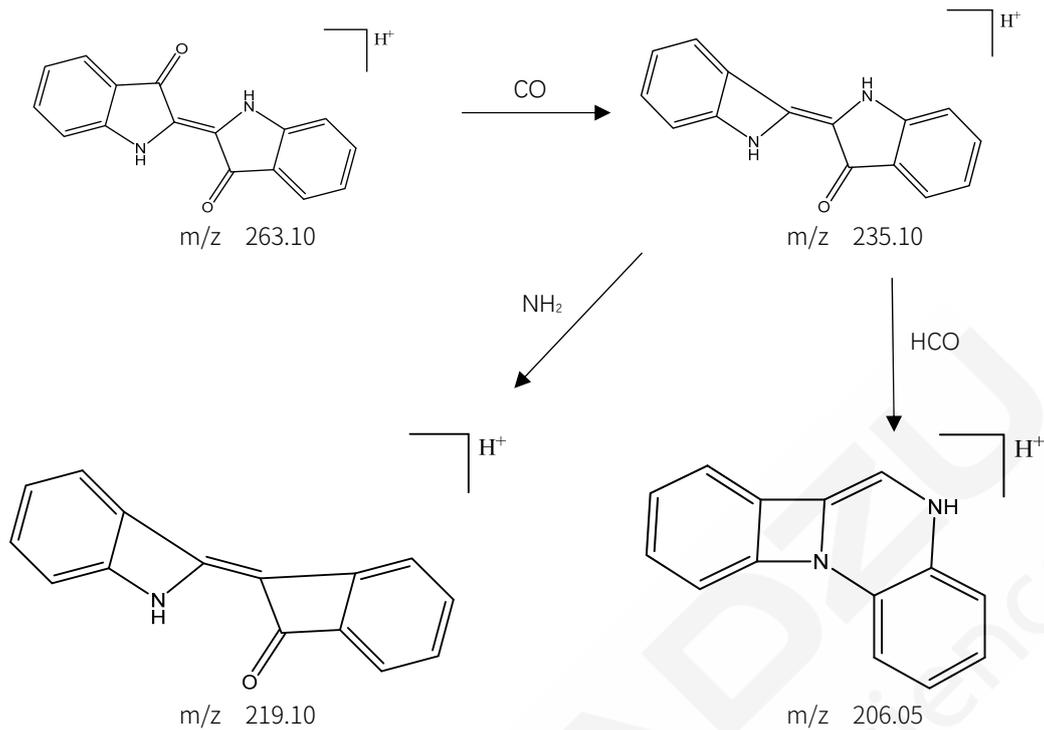


图 4 靛蓝可能的裂解碎片结构

### 2.3 稳定性实验

将混合标准工作液连续进样 6 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.053~0.560%和 0.681~3.854%之间，仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD%	
	R.T.	Area
艾黄素	0.075	3.816
靛蓝	0.075	3.107
姜黄素	0.053	3.007
染料木黄酮	0.061	3.791
羟基茜草素	0.074	0.681
小檗碱	0.064	3.854
槲皮素	0.067	3.245
鞣花酸	0.146	1.568
苏木精	0.067	0.689
大黄素	0.063	2.890
胡桃醌	0.560	1.916
紫草素	0.057	3.139

### 3. 结论

本文使用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代纺织品中 12 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查，结合二级质谱库搜索功能，可进一步确认筛查结果。该方法准确可靠，可为古代纺织品染料研究提供帮助。

# LC-MS/MS 用于古代绢织物染料的定性分析

**摘要:** 本文使用岛津超高效液相色谱和三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代绢织物中 11 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查, 结合二级质谱库搜索功能, 可进一步确认筛查结果。

**关键词:** 三重四极杆串联质谱 纺织品 染料

丝绸作为一种名贵的布料, 具有质地轻薄、透气舒适的特点, 深受达官贵人们的青睐。根据织花工艺的不同, 丝绸可以分为绢、锦、缎等多个种类。早在几千年前, 我们的祖先就开始用天然色素对布料进行染色。古代纺织品上的染料主要以天然植物提取的色素为主要染料。这些植物染料可以来自于植物的花叶、根茎等部位, 通过不同的染色工艺就可以呈现不同的色彩。

对古代纺织品文物植物染料种类的鉴定是科技考古工作的重点。了解了文物染料的种类和来源, 对于历史文物的修复和保护都具有十分重要的意义。同时还可以帮助我们了解古代文化历史传播以及染色工艺。

本文使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统, 建立了一种对古代纺织品中 11 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

输液泵	: LC-30AD×2	系统控制器	: CBM-20A
脱气机	: DGU-20A <sub>SR</sub>	检测器	: LCMS-8045 三重四极杆质谱仪
自动进样器	: SIL-30AC	色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.96
柱温箱	: CTO-20A		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱	: Shim-pack GISS C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N:227-30048-02, 岛津(上海)实验器材有限公司)
流动相	: A 相-0.1%甲酸水 B 相-乙腈
流速	: 0.3 mL/min
进样体积	: 5 μL
柱温	: 40°C
洗脱方式	: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.80	Pumps	Pump B Conc.	30
9.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.00	Pumps	Pump B Conc.	90
10.10	Pumps	Pump B Conc.	30
13.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子源	: ESI (+/-)	脱溶剂管温度	: 250°C
离子源接口电压	: 4KV/-3 KV	加热模块温度	: 400°C
雾化气	: 氮气 3.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气	: 氮气 10 L/min	扫描模式	: MRM
加热气	: 空气 10 L/min	MRM 参数	: 见表 2
碰撞气	: 氩气		

表 2 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
α-藏花素	999.20 (+)	675.10	-38	-43	-20
		346.95	-38	-55	-24
		351.00	-22	-55	-40
		583.05	-30	-45	-30
		365.20	-22	-51	-28
羟基茜草素	257.05 (+)	187.00	-20	-24	-36
		229.05	-20	-24	-26
		159.00	-28	-30	-34
		127.05	-30	-45	-24
		77.10	-20	-55	-32
		103.05	-20	-43	-20
四氢小檗碱	340.05 (+)	176.10	-24	-26	-20
		149.10	-24	-30	-30
		91.10	-24	-53	-20
		119.05	-24	-46	-24
		161.05	-26	-50	-30
姜黄素	369.10 (+)	177.05	-26	-20	-20
		285.10	-28	-16	-22
		145.00	-26	-33	-30
		117.05	-26	-45	-24
		245.10	-28	-10	-28
		89.10	-28	-55	-36

		320.05	-24	-30	-36
小檗碱	336.10 (+)	292.10	-24	-30	-32
		321.10	-24	-23	-36
		278.10	-24	-44	-30
		77.05	-30	-48	-32
靛蓝	263.10 (+)	235.10	-28	-24	-26
		219.10	-28	-24	-26
		131.95	-28	-31	-28
		206.05	-28	-33	-24
		234.10	-20	-30	-26
2-羟基-1, 4-萘醌	173.05 (-)	145.05	20	19	24
		77.00	20	29	26
		101.05	20	26	38
胡桃醌	173.10 (-)	145.30	30	20	26
		117.15	30	26	36
		89.05	26	37	32
芦丁	609.05 (-)	300.05	22	39	26
		271.00	22	55	26
		254.90	22	54	24
		151.00	30	53	20
		243.05	26	55	20
桑色素	300.95 (-)	150.95	20	21	22
		149.05	20	30	24
		125.05	22	20	24
		107.00	24	28	38
大黄素	269.10 (-)	225.10	20	27	20
		241.10	20	29	20
		182.15	20	37	32
		197.10	20	32	36
		195.10	20	46	32
		210.05	20	31	40

### 1.3 样品前处理

将蓝色绢织物装进小瓶，加入 1 mL 含 5%甲酸的甲醇溶液，70°C水浴加热 20 min，加入 200  $\mu$ L 乙腈溶解残渣，离心取上清液，直接进行 LC-MS/MS 分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

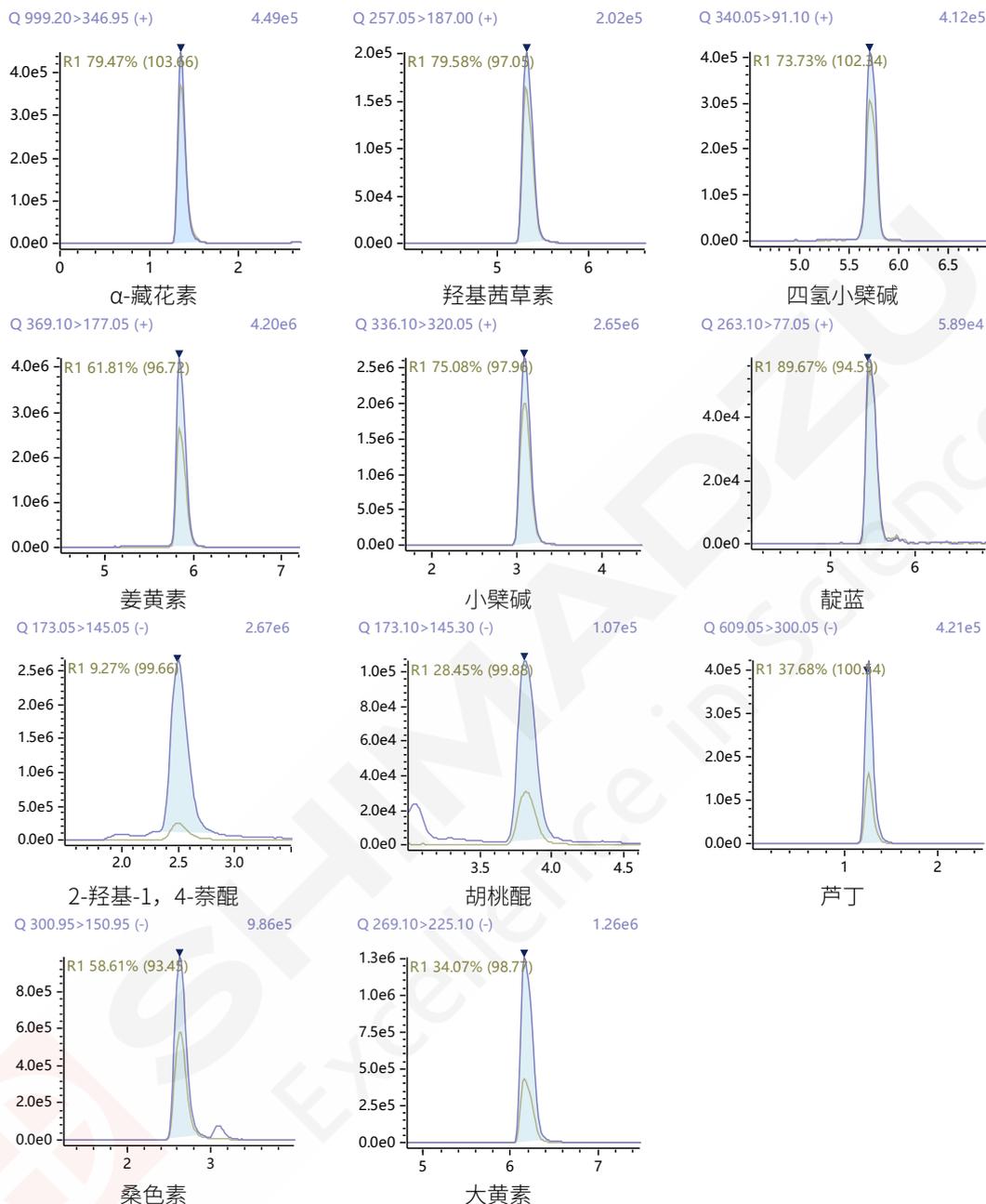


图 1-11 种染料化合物的 MRM 色谱图

### 2.2 古代绢织品文物样品的检测结果

参照 1.2 中的分析条件对古代绢织品提取液进行分析，根据各目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息对目标染料进行定性筛查。实际样品中筛查到小檗碱、靛蓝、大黄素三种染料，结果如图 2 所示。

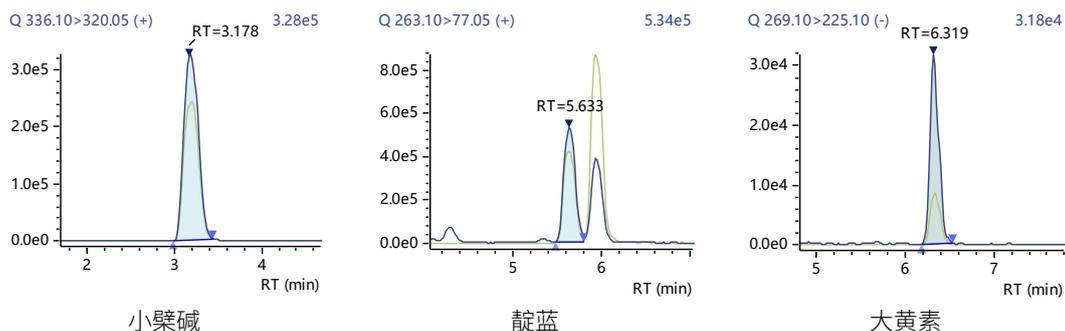


图 2 古代纺织品提取液中靛蓝的 MRM 色谱图

### 2.3 二级质谱库搜索结果

在 LabSolutions Insight 软件中使用 MS<sup>n</sup> 谱库搜索功能，调用已构建的染料化合物筛查质谱数据库，设置相应的搜索参数，对古代纺织品提取液中的染料成分进一步进行定性筛查。图 3 为绢织品文物提取液中小檗碱、靛蓝、大黄素的二级质谱搜库结果。由搜库结果可知，文物样品中三种染料的实测二级质谱图与谱库中采集到的二级质谱信息搜索匹配相似度可达 90% 以上。图 4 是小檗碱可能的裂解碎片结构。

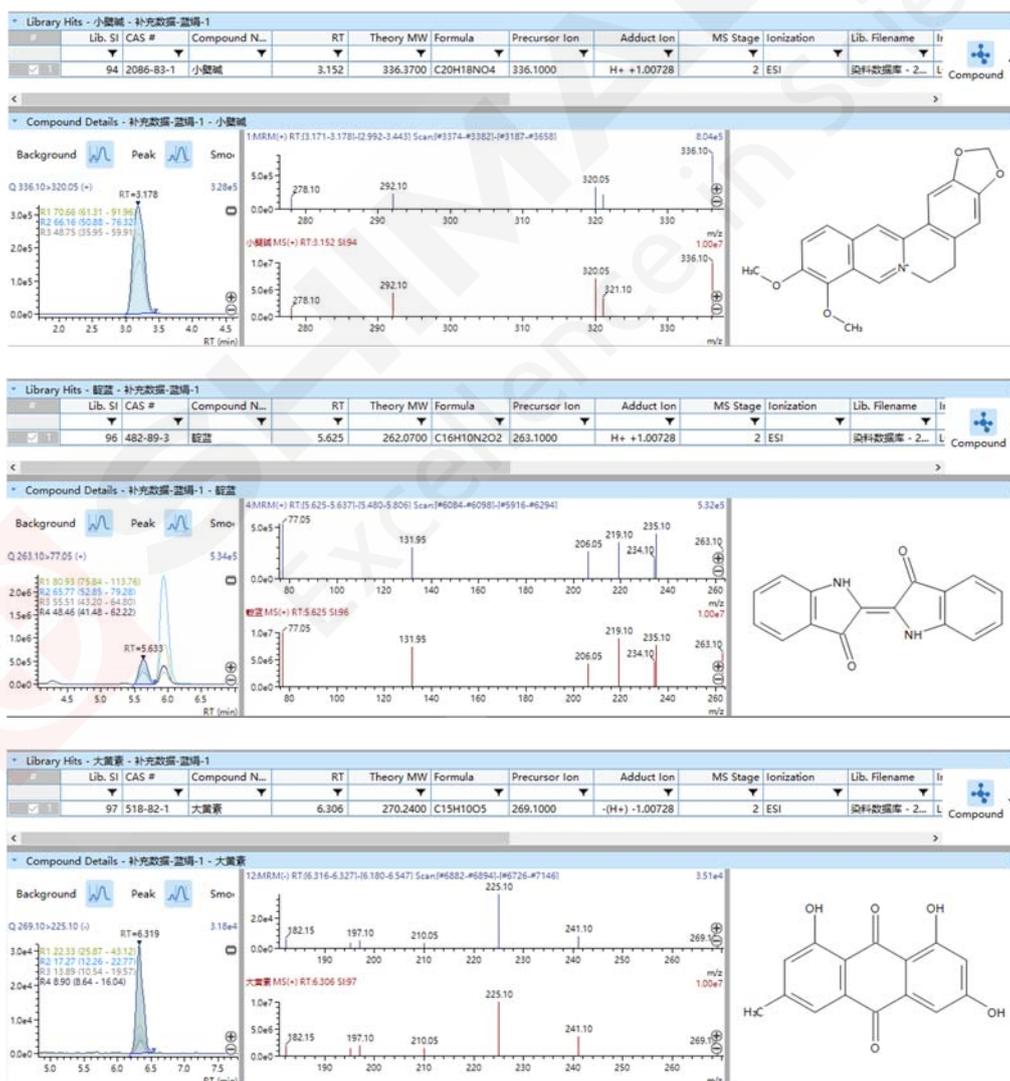


图 3 文物样品中三种染料的二级质谱图搜库结果

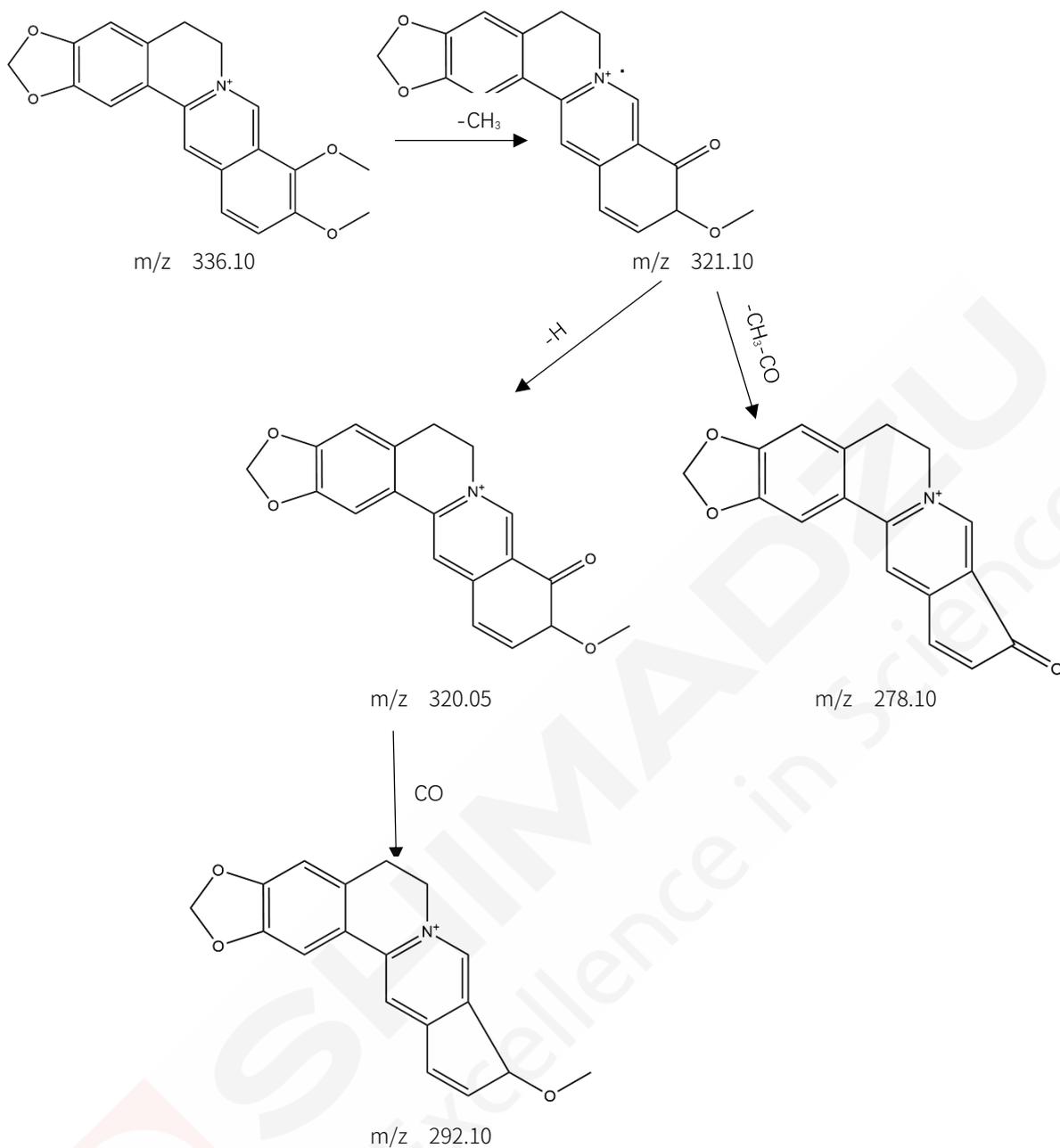


图4 小檗碱可能的裂解碎片结构

### 3. 结论

本文使用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用仪建立了一种 LC-MS/MS 定性分析古代绢织品中 11 种染料的方法。根据目标化合物的保留时间、定性离子对以及离子对丰度比信息实现对目标染料的定性筛查，结合二级质谱库搜索功能，可进一步确认筛查结果。该方法准确可靠，可为古代纺织品染料研究提供帮助。

# LCMS-Q-TOF 快速定性筛查古代绢织物的染料

**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,建立了古代绢织物中16种染料的鉴别和确认方法。使用LabSolutions insight建立了16种色素高分辨二级质谱库,根据保留时间及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,可快速确认古代绢织物中可能含有的染料类别。

**关键词:** LCMS-Q-TOF 古代绢织物 染料

丝绸作为一种名贵的布料,具有质地轻薄、透气舒适的特点,在古代深受达官贵人们的青睐。根据织花工艺的不同,丝绸可以分为绢、锦、缎等多个种类。早在几千年前,我们的祖先就开始用天然色素对布料进行染色。古代纺织品上的染料主要以天然植物提取的色素为主要染料。这些植物染料可以来自于植物的花叶、根茎等部位,通过不同的染色工艺就可以呈现不同的色彩。

对古代纺织品文物植物染料种类的鉴定是科技考古工作的重点。了解了文物染料的种类和来源,对于历史文物的修复和保护都具有十分重要的意义。同时还可以帮助我们了解古代文化历史传播以及染色工艺。

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。

## 1. 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

输 液 泵	:LC-40B X3	系 统 控 制 器	:CBM-40
自 动 进 样 器	:SIL-40C X3	飞 行 时 间 质 谱 仪	:LCMS-9030
柱 温 箱	:CTO-40S		
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 Velox C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-32007-03)		
流 动 相	: A相-0.05%甲酸水+2 mM 甲酸铵; B相-乙腈		
流 速	: 0.3 mL/min		
进 样 体 积	: 10 μL	柱 温	: 40°C
洗 脱 方 式	: 梯度洗脱, B相初始浓度为5%, 洗脱程序见表1。		

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
15	Pumps	B.Conc	95
15.01	Pumps	B.Conc	5
20.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子源	: ESI+/ ESI-	加热模块温度	: 400°C
雾化气流速	: 3.0 L/min	DL 温度	: 250°C
加热气流速	: 10.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: MS Scan(m/z 100 -1200)& DDA MS/MS (m/z 50 -1000)

## 1.3 样品前处理

将蓝色绢织物装进小瓶，加入 1 mL 含 5%甲酸的甲醇溶液，70°C水浴加热 20 min，加入 200  $\mu$ L 乙腈溶解残渣，离心取上清液，直接进行 Q-TOF 分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 二级高分辨质谱库建立

配制 16 种色素的单标溶液，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 (10V、20V、30V、40V、50V、5-55V) 下的二级质谱图，使用 LabSolutions insight 软件进行二级质谱库的建立。16 种色素的高分辨二级质谱库收录了 96 张二级质谱图，以及化合物的中文名、分子式、保留时间、色谱条件，一级高分辨质荷比等信息。

#	CAS #	Compound Name	Synonym	Formula	Theory MW	Precursor Ion	Column
37	481-39-0	胡桃醌 CE=10	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
38	481-39-0	胡桃醌 CE=20	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
39	481-39-0	胡桃醌 CE=30	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
40	481-39-0	胡桃醌 CE=40	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
41	481-39-0	胡桃醌 CE=50	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
42	481-39-0	胡桃醌 CE=5-55	5-Hydroxy-1,...	C10H6O3	174.0317	173.0244	Shim-pack Velox C18
49	81-54-9	羟基茜草素 CE=10	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18
50	81-54-9	羟基茜草素 CE=20	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18
51	81-54-9	羟基茜草素 CE=30	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18
52	81-54-9	羟基茜草素 CE=40	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18
53	81-54-9	羟基茜草素 CE=50	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18
54	81-54-9	羟基茜草素 CE=5-55	PURPURIN	C14H8O5	256.0372	255.0299	Shim-pack Velox C18

图 1 16 种色谱二级质谱库预览

## 2.2 定性筛查结果

### 2.2.1 样品提取得到的染料色素

按色素数据库筛查列表中 m/z 提取到 3 种染料色素 EIC 谱图，如图 2 所示。经确认，保留时间与数据库中一致。

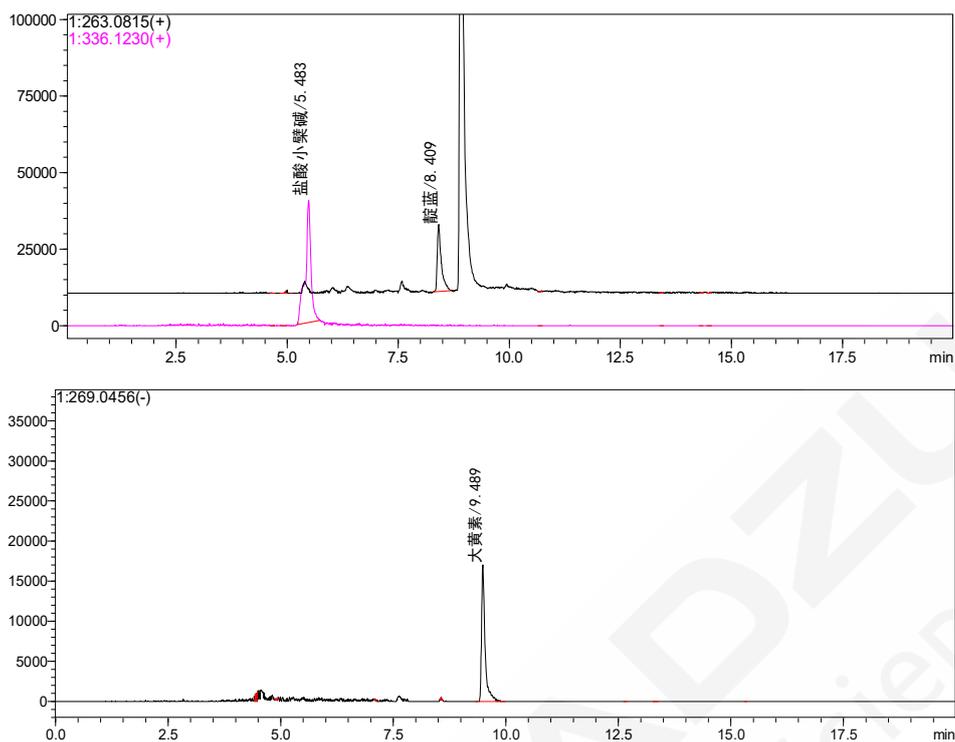


图 2 样品 EIC 图

### 2.2.2 MS<sup>1</sup> 质量数准确性评价

通过 MS<sup>1</sup> 质量数准确性评价, 结果显示 (表 2) 筛查得到的 3 种染料色素的质量数与理论质量数的相对误差均在 2 ppm 以内, 说明检测准确性良好, 定性结果可靠。

表 2 筛查得到色素的质量数相对误差和同位素匹配度

序号	化合物名称	保留时间 (min)	理论 m/z	实测 m/z	相对误差 (ppm)	同位素匹配度 (%)
1	盐酸小檗碱	5.483	336.12303	336.12297	-0.179	97.54
2	靛蓝	8.409	263.08150	263.08130	-0.760	98.58
3	大黄素	9.489	269.04555	269.04566	0.409	100.00

### 2.2.3 同位素分布评价

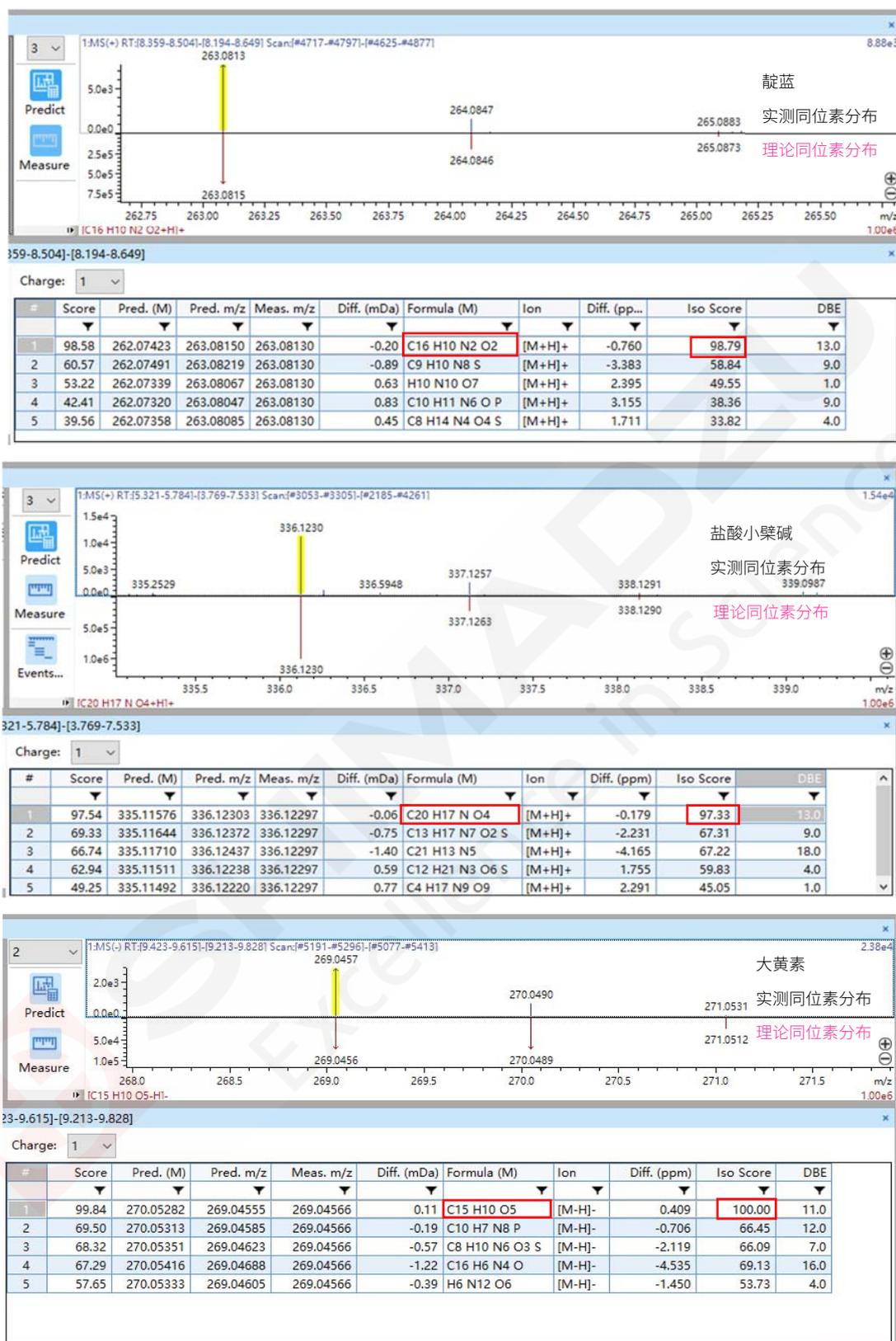


图 3 同位素分布评价结果

使用 Formula Predictor 软件，进行同位素分布评价：靛蓝、盐酸小檗碱、大黄素的实测与理论同位素分布匹配度分别为 98.79%、97.33%和 100.0%。Formula Predictor 软件所预测的排名第一的化合物分子式分别与靛蓝、盐酸小檗碱（脱盐酸为小檗碱）、大黄素一致。详见表 2 和图 3。

## 2.2.4 二级质谱库搜索匹配评价

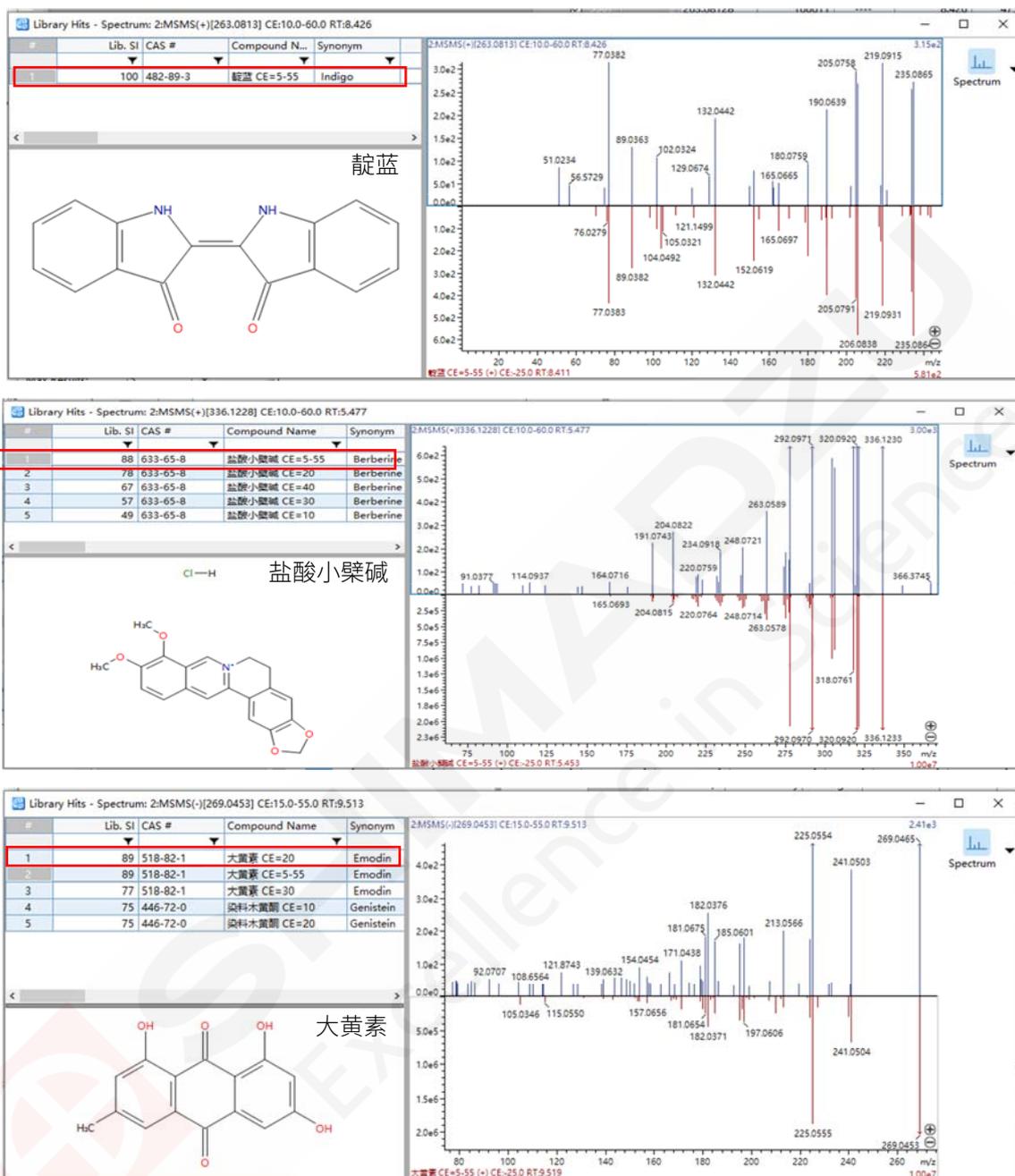


图 4 二级质谱库搜索匹配评价

经过岛津色素二级质谱库搜索，样品中检出的三种色素染料靛蓝、盐酸小檗碱、大黄素，其  $MS^2$  质谱图与谱库中不同 CE 能量的质谱图相似度可达 85% 以上。详见图 4。

综合保留时间、 $MS^1$  质量数准确度、同位素分布、二级质谱库匹配等评价结果，可判定经岛津 Q-TOF 色素质谱库筛查列表提取出的色谱峰与对应的色素品种一致。样品中含有靛蓝、盐酸小檗碱、大黄素三种色素。

### 3. 结论

本文利用岛津 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丝绸中含有色素染料的方法。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。该方法通过一针进样，可快速完成目标物的定性筛查，判定古代绢织物中可能含有的染料类别，具有实际应用价值。



## 显微红外系统分析古代纺织品

各种类型的分析仪器越来越多的应用到文物的分析检查及修复过程，红外光谱是分子振动吸收光谱，利用物质分子对红外辐射的吸收，得到与分子结构相应的红外光谱。在文物方面该仪器特别适合于鉴定各种动植物纤维（包括纺织品和书画）、毛发、漆木器、染料、宝石等。红外显微镜联用系统具有图像放大、精确定位的优点，该技术灵敏度高，实现了微区、微量样品分析，在文物修复领域得到了广泛的应用。



- ◇ 自动化程度高
- ◇ 大视野相机，快速寻找待测样品
- ◇ 高灵敏度
- ◇ 配件丰富

图 1 IRTracer-100、AIM-9000 红外显微系统

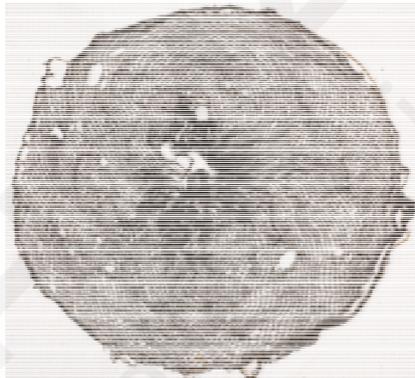


图 2 遗址出土的纺织品

古代纺织品的文化内涵涵盖了古代历史、科技、经济和对外交流等诸多方面。我国是世界四大文明古国之一，古代纺织品是研究古代文明的重要实物史料，其来源主要有两类，一是传世的，二是出土的。其中出土的纺织品，由于长期埋藏于地下，会受到埋藏环境的温湿度变化的影响，地下水，土壤中酸碱度、尸体腐化、金属氧化等物质的浸蚀污染。出土后改变了原有相对平衡，会加剧织物劣变。

首都博物馆某件元代出土文物脱落单根纤维经红外显微镜技术检测是由动物纤维组成，和现代桑蚕丝的图谱吻合。桑蚕丝由蛋白质组成，解析图谱的主要吸收峰，结果如下： $3278\text{ cm}^{-1}$ 为 N-H 的伸缩振动峰 $\nu$  N-H， $1618\text{ cm}^{-1}$ 为 C=O 的伸缩振动峰 $\nu$ C=O 即酰胺 I 带， $1514\text{ cm}^{-1}$ 为 N-H 的弯曲振动峰 $\delta$ N-H 酰胺 II 带， $1232\text{ cm}^{-1}$ 为 C-N 的伸缩振动峰 $\nu$ C-N 酰胺 III 带。

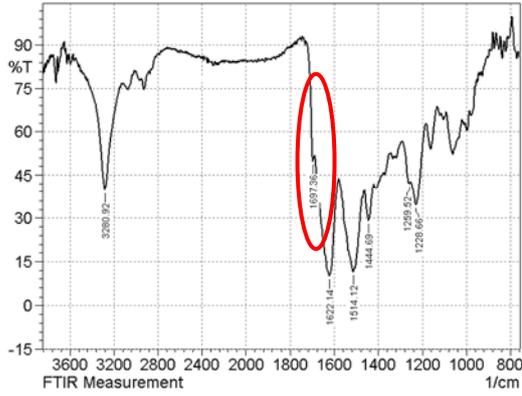


图3 脱落纤维红外光谱

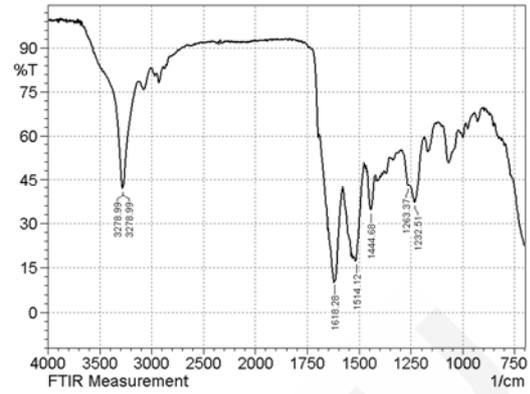


图4 现代蚕丝红外光谱

另外在纺织品纤维图谱（图3）中 $1697\text{cm}^{-1}$ 处出现一个新侧拐点峰，说明基团 $\text{-C=O}$ 部分发生变化，产生了新的吸收，即纤维部分被氧化。因此，在修补时需要根据文物纤维在红外谱图上表现的老化程度，对现代的修复配料做适当老化，使其老化程度与文物相符，这样使修复的文物更加美观，具有欣赏价值。

## 第 8 章 出土残留物

先民在加工和利用生物资源的过程中，一些物质可能残留或沉积在相关器物内、土壤中或遗迹上。在长期的埋藏过程中，虽经受物理化学和生物作用的影响，仍然或多或少的保存下来。这些残留物可分为两种：可见残留物（如液体、炭化物等）和不可见微量残留物（如陶片吸附的脂类、酒石酸和树脂酸，还包括植硅体及淀粉在内的植物微体化石等）。这些残留物的种类与性质差别很大，检测方法需要根据具体物质性质与研究目的来选择。



# LC-MS/MS 法测定考古残留物中的 9 种有机酸

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪测定考古残留物中的 9 种有机酸的方法。考古残留物经处理后,用超高效液相色谱分离,三重四极杆质谱仪进行定性定量分析。结果显示 9 种有机酸类化合物线性良好,标准曲线相关系数均 $\geq 0.99$ ,准确度在 88.5%~112.3%之间;低浓度的混标溶液连续分析 6 次,保留时间 RSD $< 0.470\%$ ,峰面积的 RSD $< 4.001\%$ ;低、高浓度加标样品回收率在 86.5%-112.7%之间,相对标准偏差 $< 3.51\%$ ,方法准确可靠;检出限在 0.002~0.568  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间,定量限在 0.007-1.895  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间。该方法重复性好,准确度高,可用于考古残留物中 9 种有机酸类化合物的测定。

**关键词:** 三重四极杆液相色谱质谱联用仪 考古残留物 有机酸

考古中的残留物,是指先民在加工、利用自然资源的过程中,那些残存或沉积于相关器物、土壤或其它遗迹遗物中,历经长期埋藏过程而保留下来的古代物质,其携带了先民食谱、器物功能、技术工艺等大量原始信息,对这些信息的分析和解读,可以对整个遗址所在的古环境及社会生产状况的复原研究提供丰富的考古学依据,因而具有重要意义。

对考古残留物中有机酸的分析,可以为判定出土容器中的液体或固体物质是否为酒的残留物提供相关依据,且不同酒类的主体有机酸有差别,通过对其中的有机酸进行定量分析,对酒类的定性鉴别具有重要意义。目前对于考古样品中的有机酸分析主要是采用有高效液相色谱(HPLC)法,但使用HPLC法分析考古残留物中的有机酸时,因其紫外吸收波长较低,残留物中的杂质干扰比较大,会造成定性的不准确。

本文使用岛津三重四极杆质谱仪LCMS-8045 建立了测定考古残留物中的9种有机酸的方法定性定量分析方法,该方法操作简捷、重复性好,可用于考古残留物中有机酸类化合物的测定。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-20ADXR 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统,具体配置为:

系统控制器 :	CBM-20A	脱气机 :	DGU-20A5R
输液泵 :	LC-20ADXR $\times 2$	自动进样器 :	SIL-30ACMP
柱温箱 :	CTO-20AC	色谱工作站 :	LabSolutions Ver. 5.99

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱 : InertSustain C18 (150 mm  $\times$  3.0 mm I.D., 2  $\mu\text{m}$ ; P/N: 5020-14365, 岛津(上海)实验器材有限公司)

流动相 : A: 0.1%甲酸水溶液; B: 乙腈

流速 : 0.3 mL/min

柱温 : 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量 : 1  $\mu\text{L}$

洗脱方式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 0%, 时间程序见表 1。

表 1 洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
6.00	泵	B.Conc	0
10.00	泵	B.Conc	90
10.01	泵	B.Conc	0
17.00	控制器	Stop	

## 质谱条件

离子化模式：	ESI-	碰撞气：	氩气
雾化气：	氮气 3.0 L/min	接口温度：	300°C
干燥气：	空气 10.0 L/min	D L 温度：	200°C
加热气：	氮气 10.0 L/min	加热模块温度：	400°C
扫描模式：	多反应监测(MRM)，MRM 参数见表 2。		

表 2 MRM 参数

名称	Mol. Wt.	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
酒石酸	150.09	526-83-0	149.00	87.20*	24.0	13.0	30.0
				73.20	10.0	20.0	26.0
丁香酸	198.17	530-57-4	197.15	182.15*	12.0	16.0	11.0
				123.10	14.0	21.0	22.0
苹果酸	134.09	6915-15-7	133.15	115.10*	14.0	16.0	12.0
				71.15	14.0	15.0	13.0
琥珀酸	118.09	110-15-6	117.10	73.15*	12.0	13.0	25.0
				98.90	21.0	22.0	18.0
草酸	90.03	144-62-7	89.05	45.00*	10.0	15.0	11.0
				61.00	19.0	14.0	16.0
乳酸	90.08	50-21-5	89.00	43.20*	13.0	13.0	16.0
				45.00	19.0	14.0	16.0
富马酸	116.07	110-17-8	115.05	71.00*	12.0	10.0	13.0
柠檬酸	192.13	77-92-9	190.95	111.10*	13.0	12.0	10.0
				87.10	13.0	16.0	30.0
丙酮酸	88.06	127-17-3	87.20	43.10*	12.0	16.0	15.0
				58.90	10.0	16.0	15.0

\*表示定量离子

## 1.3 样品前处理

取考古残留物 1 mL，离心机 5000 r/min 离心 5 min，取上清，过 0.22  $\mu$ m 滤膜后，上机测定。

## 1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 1 mg/mL 酒石酸、丁香酸、苹果酸、琥珀酸、草酸、乳酸、富马酸，柠檬酸，丙酮酸的单标储备液，用去离子水稀释成系列混标标准溶液，其中酒石酸、丁香酸、苹果酸、琥珀酸、富马酸浓度分别为 0.1、0.5、1、1.5、2、4  $\mu$ g/mL，乳酸、丙酮酸浓度分别为 0.5、2.5、5、7.5、10、20  $\mu$ g/mL，草酸的浓度为 2.5、12.5、25、37.5、50、100  $\mu$ g/mL，上机测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品定量通道 MRM 色谱图

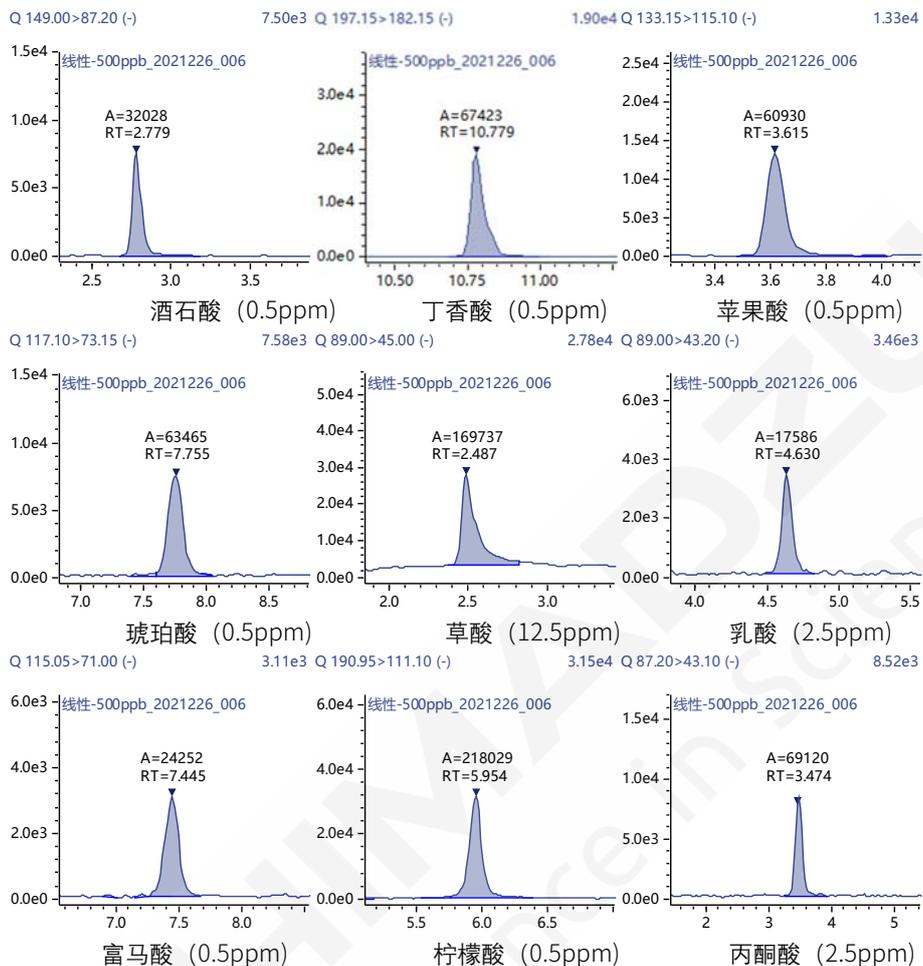


图 1. 标准样品的 MRM 色谱图

### 2.2 线性范围

对系列混合标准曲线溶按 1.2 中的分析条件进行分析, 以面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 进行线性拟合。标准曲线结果见表 3, 线性相关系数  $r \geq 0.99$ , 准确度在 88.5%~112.3%之间, 满足测定需求。

表 3 标准曲线信息

化合物	线性方程	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )	相关系数 $r$	准确度 (%)
酒石酸	$Y = (70070.6)X + (-2531.41)$	0.1-4	0.999	95.5-105.4
丁香酸	$Y = (119849)X + (4424.81)$	0.1-4	0.998	88.5-107.9
苹果酸	$Y = (129646)X + (-3050.41)$	0.1-4	0.999	96.3-104.9
琥珀酸	$Y = (107688)X + (-1465.52)$	0.1-4	0.999	97.5-102.1
草酸	$Y = (12251.6)X + (-2260.13)$	2.5-100	0.998	94.3-112.3
乳酸	$Y = (6486.69)X + (452.761)$	0.5-20	0.999	89.7-106.8
富马酸	$Y = (43032.9)X + (2954.39)$	0.1-4	0.999	98.9-101.6
柠檬酸	$Y = (443465)X + (-10778.4)$	0.1-4	0.999	96.8-103.2
丙酮酸	$Y = (23744.2)X + (2332.47)$	0.5-20	0.999	89.4-107.7

### 2.3 检出限及定量限

选取标曲线性范围的最低点浓度的标品进样分析,确定其检出限及定量限,分别以 3 倍信噪比 (S/N=3) 和 10 倍信噪比(S/N=10)确定其检出限和定量限, 计算所得有机酸类化合物的检出限和定量限见表 4。

表 4 检出限和定量限

化合物	检出限 (µg/mL)	定量限 (µg/mL)
酒石酸	0.007	0.023
丁香酸	0.002	0.007
苹果酸	0.012	0.041
琥珀酸	0.007	0.023
草酸	0.568	1.895
乳酸	0.142	0.474
富马酸	0.022	0.074
柠檬酸	0.025	0.008
丙酮酸	0.121	0.404

### 2.4 精密度实验

对低浓度的混标溶液(混标中酒石酸、丁香酸、苹果酸、琥珀酸、富马酸浓度均为 0.1 µg/mL, 乳酸、丙酮酸浓度为 0.5 µg/mL, 草酸浓度为 2.5 µg/mL) 连续分析 6 次, 计算保留时间和峰面积的 RSD。结果见表 5, 9 种有机酸类化合物的保留时间 RSD< 0.470%, 峰面积的 RSD< 4.001%, 仪器重复性良好。

表 5 低浓度混合标准品溶液重复性测试结果

化合物	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
酒石酸	0.080	3.388
丁香酸	0.032	3.924
苹果酸	0.076	2.854
琥珀酸	0.058	3.865
草酸	0.273	3.697
乳酸	0.065	3.927
富马酸	0.089	4.001
柠檬酸	0.097	3.907
丙酮酸	0.470	3.274

### 2.5 加标回收

取考古残留物, 加入低、高浓度标品(每个浓度重复三次), 按照 1.3 中方法制备, 通过计算测得量与加入量的比值, 计算回收率, 回收率数据见下表 6, 不同浓度下有机酸类化合物的加标回收率范围均在 86.5%-112.7%之间, 相对标准偏差<3.51%, 方法准确可靠。

表 6 加标回收实验结果 (n=3)

中文名称	低水平			高水平		
	加标浓度 (0.1 $\mu$ g/mL)	加标回收 率%	加标回收率 RSD%	加标浓度 (1ng/mL)	加标回收率%	加标回收率 RSD%
酒石酸	0.1	112.5	2.17	1	88.7	1.76
丁香酸	0.1	86.9	0.72	1	107.5	0.89
苹果酸	0.1	112.7	0.94	1	93.6	1.44
琥珀酸	0.1	99.9	0.51	1	93.8	1.75
草酸	2.5	104.9	2.23	25	101.5	1.58
乳酸	0.5	86.5	3.48	5	98.7	2.60
富马酸	0.1	86.5	1.25	1	94.6	3.51
柠檬酸	0.1	101.2	2.80	1	94.3	1.59
丙酮酸	0.5	88.5	0.30	5	94.0	1.09

## 2.6 实际样品测定

取考古残留物按文中方法处理。上机测定，测定结果见表 7。

表 7 考古残留物样品测定结果

待测样品	酒石酸	丁香酸	苹果酸	琥珀酸	草酸	乳酸	富马酸	柠檬酸	丙酮酸
1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	0.42	N.D.	0.68	1.80	95.9	15.12	0.22	N.D.	1.73
3	0.70	N.D.	0.89	2.47	N.D.	5.35	0.24	N.D.	2.24
4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.表示未检出

## 3. 结论

本文建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 测定考古残留物中的 9 种有机酸的方法。外标法定量，线性相关系数不低于 0.99；低浓度的混标溶液（混标中酒石酸、丁香酸、苹果酸、琥珀酸、富马酸浓度均为 0.1  $\mu$ g/mL，乳酸、丙酮酸浓度为 0.5  $\mu$ g/mL，草酸浓度为 2.5  $\mu$ g/mL）连续分析 6 次，保留时间 RSD<0.470%，峰面积的 RSD<4.001%，低、高浓度加标样品回收率在 86.5%-112.7%之间，相对标准偏差<3.51%，方法准确可靠；检出限在 0.002~0.568  $\mu$ g/mL 之间，定量限在 0.007-1.895  $\mu$ g/mL 之间。该方法操作简捷、重复性好，可用于考古残留物中的 9 种有机酸的测定，为考古残留物的鉴定提供背景信息。

# 离子色谱法检测考古样品残留物中的 7 种阴离子

**摘要:** 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定考古样品残留物中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 七种阴离子的方法。七种阴离子在 0.05~15 mg/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.99。七种浓度为 0.5 mg/L 的阴离子平行分析 6 次, 保留时间 RSD 范围为 0.13%~0.29%, 峰面积 RSD 范围为 0.08%~1.67%, 重复性良好。七种阴离子的检出限为 0.0004~0.0221 mg/L, 定量限为 0.0014~0.0737 mg/L, 灵敏度良好。考古样品残留物添加 0.25 和 2 mg/L 七种阴离子, 回收率为 86.9%~112.6%, 结果表明方法可靠。

**关键词:** 离子色谱 考古样品残留物 阴离子

近年来, 离子色谱法在出土文物及其附着物中易溶盐含量的分析测试中被广泛应用。其快速、灵敏、准确的特点有利于文物保护工作者对出土文物病害成因和以后保存环境改善等的分析研究工作。通过离子色谱测定文物保存环境及附着物中的阴阳离子, 可确定盐的种类和含量, 研究文物病害产生的机理, 为文物保存环境的改善提供依据, 同时使文物得到更好的保护和有效的修复。此外, 通过对文物附着物的阴阳离子测定可以有助于掌握残留物的具体性质, 为推断出土文物的具体功能提供科学的参考依据。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统配备抑制型电导检测器快速检测考古样品残留物中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 七种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好, 灵敏度高, 可用于考古样品残留物中阴离子的检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:

水: 超纯水。

碳酸钠: 日本 WAKO

碳酸氢钠: 日本 WAKO

F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 七种阴离子储备液: 1000 mg/L 纯水配制。

1.1.2 仪器: HIC-SP, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20ADSP 高精度溶液输送泵, DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机, SIL-20AC<sub>XR</sub> 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, 阴离子电化学自再生膜抑制器 ICDS-40A。

### 1.2 分析条件

色谱柱: Shim-pack IC-SA2 (250 mm x 4.0 mm I.D.)

流动相: 0.6 mmol/L 碳酸钠, 12 mmol/L 碳酸氢钠缓冲液

梯度方式: 等度洗脱

流速: 1.2 mL/min

柱温: 45°C

抑制器温度: 室温

检测器：电导检测器

检测器温度：48°C；响应：1.0 sec；极性：+；增益：1

抑制器：阴离子电化学自再生膜抑制器

进样体积：50  $\mu$ L

### 1.3 样品处理

#### 1.3.1 标准溶液的配制

取 7 种阴离子标准品储备液，用超纯水稀释，配制成浓度为 0.05、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0 mg/L 的系列标准溶液，于 4°C 冰箱中存放。

#### 1.3.2 考古残留物的制备

考古残留物离心后取上清，过 0.22  $\mu$ m 的滤膜，去离子水稀释 100 倍，上机测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图及标准曲线

浓度为 0.5 mg/L 的七种阴离子标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示，七种阴离子在 0.05~15 mg/L 的浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.99。

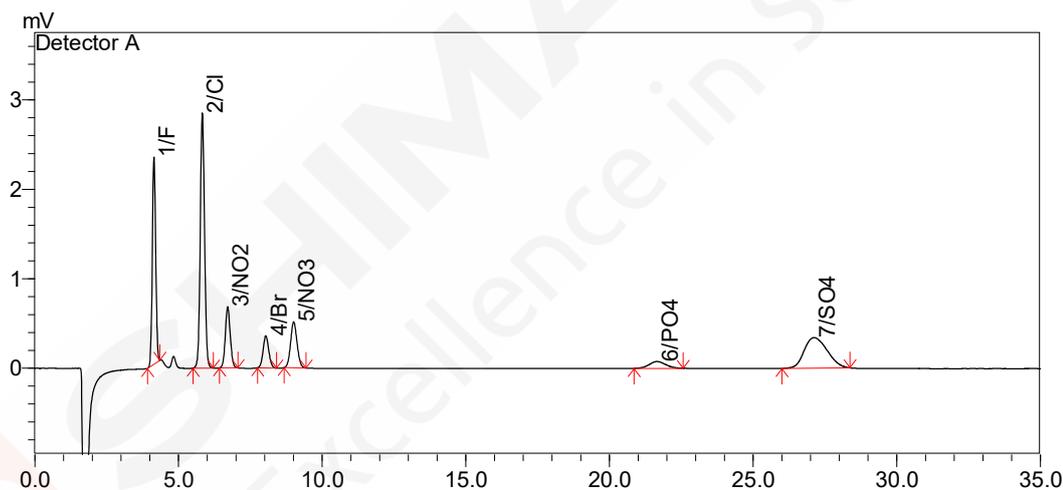


图 1 七种阴离子 0.5 mg/L 标准溶液色谱图

表 1 各组分工作曲线及相关系数

NO.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
1	F <sup>-</sup>	0.05~15	$Y = (38563.8)X + (780.532)$	0.9968
2	Cl <sup>-</sup>	0.05~15	$Y = (63318.7)X + (2268.67)$	0.9918
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.05~15	$Y = (17295.5)X + (-160.856)$	0.9987
4	Br <sup>-</sup>	0.05~15	$Y = (10448.5)X + (-162.955)$	0.9995
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.05~15	$Y = (15490.1)X + (1053.00)$	0.9963
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.05~15	$Y = (6503.63)X + (105.041)$	0.9997
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05~15	$Y = (34986.4)X + (1980.27)$	0.9967

## 2.2 重复性考察

对浓度为0.5 mg/L的七种阴离子标准样品进行6次重复性实验,其中保留时间RSD范围为0.13%~0.29%,峰面积RSD范围为0.08%~1.67%,重复性良好,汇总如表2所示。

表2 0.5 mg/L 标准样品的保留时间和峰面积的重复性

阴离子种类	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
保留时间RSD (%)	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.29	0.29
峰面积RSD (%)	0.15	0.08	0.14	0.30	0.18	1.47	1.67

## 2.3 检出限和定量限

对浓度为 0.05 mg/L 的七种阴离子标准样品溶液进样分析,由信噪比计算各目标组分仪器的检出限及定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10),结果如表 3 所示。

表3 七种阴离子的检出限和定量限

No.	名称	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	F <sup>-</sup>	0.0006	0.0020
2	Cl <sup>-</sup>	0.0004	0.0014
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0035	0.0116
4	Br <sup>-</sup>	0.0075	0.0248
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0019	0.0063
6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0221	0.0737
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0031	0.0102

## 2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理考古残留物样品,检测其中七种阴离子的含量。加标浓度分别为0.25 mg/L与2 mg/L,每个浓度进行3次平行,并对测试结果进行统计分析(表 4)。从表4可以看出,7种阴离子的加标回收率在86.9%~112.6%之间。

表4 考古样品加标不同浓度回收率结果 (n=6)

No.	名称	加标浓度(mg/L)	加标回收率 (%)			回收率均值
			重复1	重复2	重复3	
1	F <sup>-</sup>	0.25	86.0	86.4	88.4	86.9
		2	99.0	100.8	100.4	100.0
2	Cl <sup>-</sup>	0.25	89.2	90.0	90.0	89.7
		2	95.6	97.1	96.3	96.3
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.25	91.6	91.6	93.6	92.3
		2	97.5	99.5	99.0	98.7
4	Br <sup>-</sup>	0.25	93.2	94.4	95.6	94.4
		2	97.6	99.3	98.9	98.6
		0.25	94.8	95.2	96.8	95.6

5	$\text{NO}_3^-$	2	113.6	113.6	110.8	112.6
6	$\text{PO}_4^{3-}$	0.25	98.8	104.8	102.4	102.0
		2	94.5	97.2	96.5	96.0
7	$\text{SO}_4^{2-}$	0.25	88.4	88.8	90.8	89.3
		2	100.2	101.7	102.7	101.5

## 2.4 实际样品分析

对考古残留物进行检测。其中  $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$  离子未检出， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度分别为 0.183、12.368、0.260、1.876 mg/L。色谱图见图2。

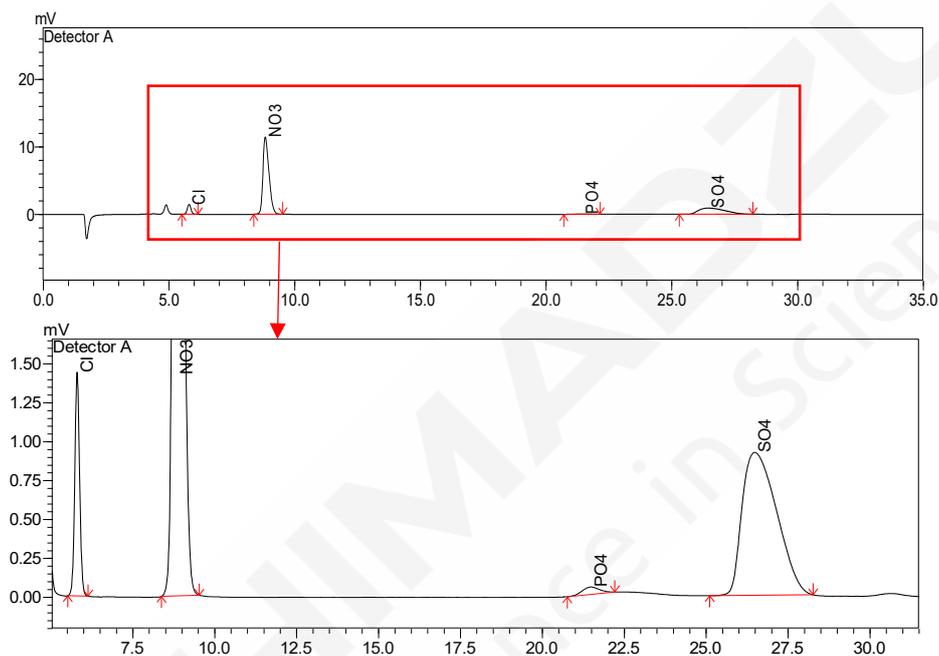


图2 考古样品残留物色谱图

## 3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对考古残留物中阴离子含量的测试方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析考古残留物中的 7 种阴离子提供准确、有效的检测方法。

## 第 9 章 博物馆环境

博物馆是保存、展览文物的场所。博物馆的环境应相对稳定有益于文物的保存，能够阻止或延缓藏品自然损害过程。影响馆藏文物质量的博物馆环境因素有很多，主要包括室温、湿度、空气污染、光辐射、昆虫危害、微生物的生长及代谢产物的危害。文物的损坏，并非某一种单因素的作用，而常常是几种因素相互交叉，彼此影响。为了文物的保存，需要对以上影响博物馆环境的因素进行全面、深入、系统的研究。



# TD-GC/MS 法测定室内空气中总挥发性有机物 (TVOC)

**摘要:** 本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统, 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定方法。结果表明, 在 25~1000 ng 的质量范围内 22 种特征目标化合物标准曲线线性关系良好, 相关系数 R 均在 0.994 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 9.0% 以下。空气采样量为 5 L, 22 种特征目标化合物检出限在 0.002~0.031  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间, 定量限为 0.008~0.102  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。该方法可以满足 GB/T 18883-2022 《室内空气质量标准》附录 D 对 TVOC 的检测要求。

**关键词:** 热脱附进样系统 气相色谱质谱联用仪 室内空气 TVOC

挥发性有机物, 常用 VOCs 表示, 根据世界卫生组织 (WHO) 的定义, VOCs 是在常温下沸点在 50°C~260°C 的各种有机化合物。这些物质按其化学结构可分为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、酮类、醛类、胺类等。一般将在气相色谱非极性柱上保留时间在正己烷和正十六烷之间的已知与未知 VOCs 总称为总挥发性有机物, 用 TVOC 表示。

近年来, 人们的居住和办公条件不断改善, 各种新型装饰装修材料, 家具大量涌入室内, 随之而来的室内空气 VOCs 问题也越来越受到人们的重视。室内的 TVOC 主要是由建筑材料, 室内装饰材料及生活和办公用品等散发出来。研究表明, 即使室内空

气中单个 VOC 含量较低, 但多种 VOCs 的混合存在及其相互作用会造成危害强度增大, 引起头晕、头痛、嗜睡、胸闷等症状, 严重时可能损伤肝脏和造血系统。

为加强对室内空气质量的监控, 2022 年 7 月 11 日国家市场监督管理总局与中国国家标准化委员会联合发布了 GB/T 18883-2022 《室内空气质量标准》, 其附录 D: 总挥发性有机物 (TVOC) 的测定列出了 22 种特征目标化合物及 TVOC 的完整检测方法。本文参照该方法, 利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统, 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了室内空气中 TVOC 的测定方法。该方法满足前述标准对 TVOC 的检测要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪; TD-30R 热脱附仪

### 1.2 分析条件

TD 条件:

脱附温度: 250°C

热脱附流量: 60 mL/min

脱附时间: 8 min

聚焦管冷却温度: -20°C

GCMS 条件

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序: 40°C(15 min)\_10°C/min\_320°C(7 min)

聚焦管加热温度: 260°C

聚焦管脱附时间: 3 min

阀温度: 260°C

传输线温度: 260°C

流速控制方式: 恒流方式

柱流速：0.8 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：20:1

离子化方式：EI

离子源温度：240°C

色谱质谱接口温度：300°C

检测器电压：调谐电压+0.1 kV

采集模式：Scan，扫描范围 40-300 amu

## 2. 样品前处理

标准曲线溶液配制：将1000 µg/mL的含22种特征目标化合物标准溶液用甲醇配置成2.5、5、10、20、50、100 µg/mL的标准使用液备用。

室内空气采集：利用气体采样泵、Tenax TA采样管，以100 mL/min的抽速，采集空气50min，然后将采样管于上述分析条件下分析（采样管在采样前需充分老化）。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 22种特征目标化合物标样色谱图

向 Tenax-TA 管中添加一定量的 22 种特征目标化合物混合标准溶液，该混合标品色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分化合物质量色谱图如图 2 所示。

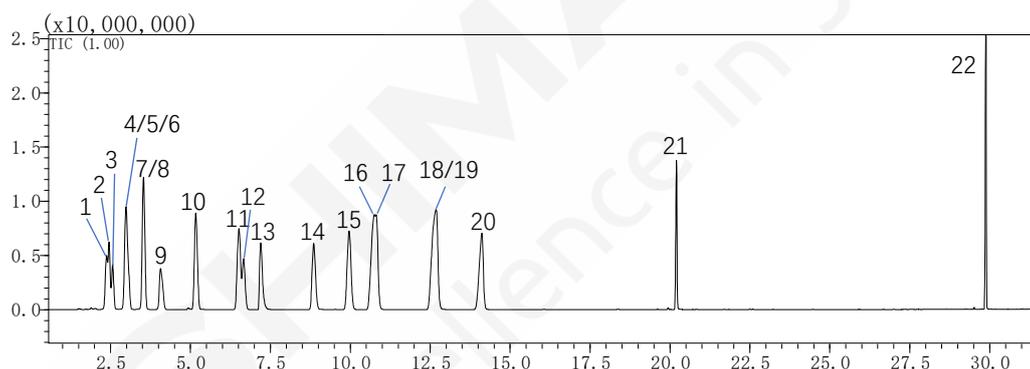


图 1 22 种特征目标化合物标准品色谱图（添加质量：1000 ng）

表 1 22 种特征目标化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	正己烷	n-Hexane	110-54-3	2.366	57	41、86
2	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	2.469	43	61、45
3	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	2.568	83	47
4	苯	Benzene	71-43-2	2.967	78	77
5	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	3.008	117	78
6	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	3.009	84	56
7	正庚烷	Heptane	142-82-5	3.52	43	71
8	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	3.526	60	95
9	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	4.042	83	55
10	甲苯	Toluene	108-88-3	5.16	91	92、65

11	正辛烷	Octane	111-65-9	6.482	85	43、57
12	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	6.653	166	129
13	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	7.249	56	43
14	氯苯	Benzene, chloro-	108-90-7	8.861	77	112
15	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	9.944	91	106
16	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	10.672	91	106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	10.774	91	106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	12.562	104	103
19	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	12.643	91	106
20	正壬烷	Nonane	111-84-2	14.043	43	57
21	1, 4-二氯苯	1, 4-Dichlorobenzene	106-46-7	20.195	146	111
22	正十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	29.864	57	71

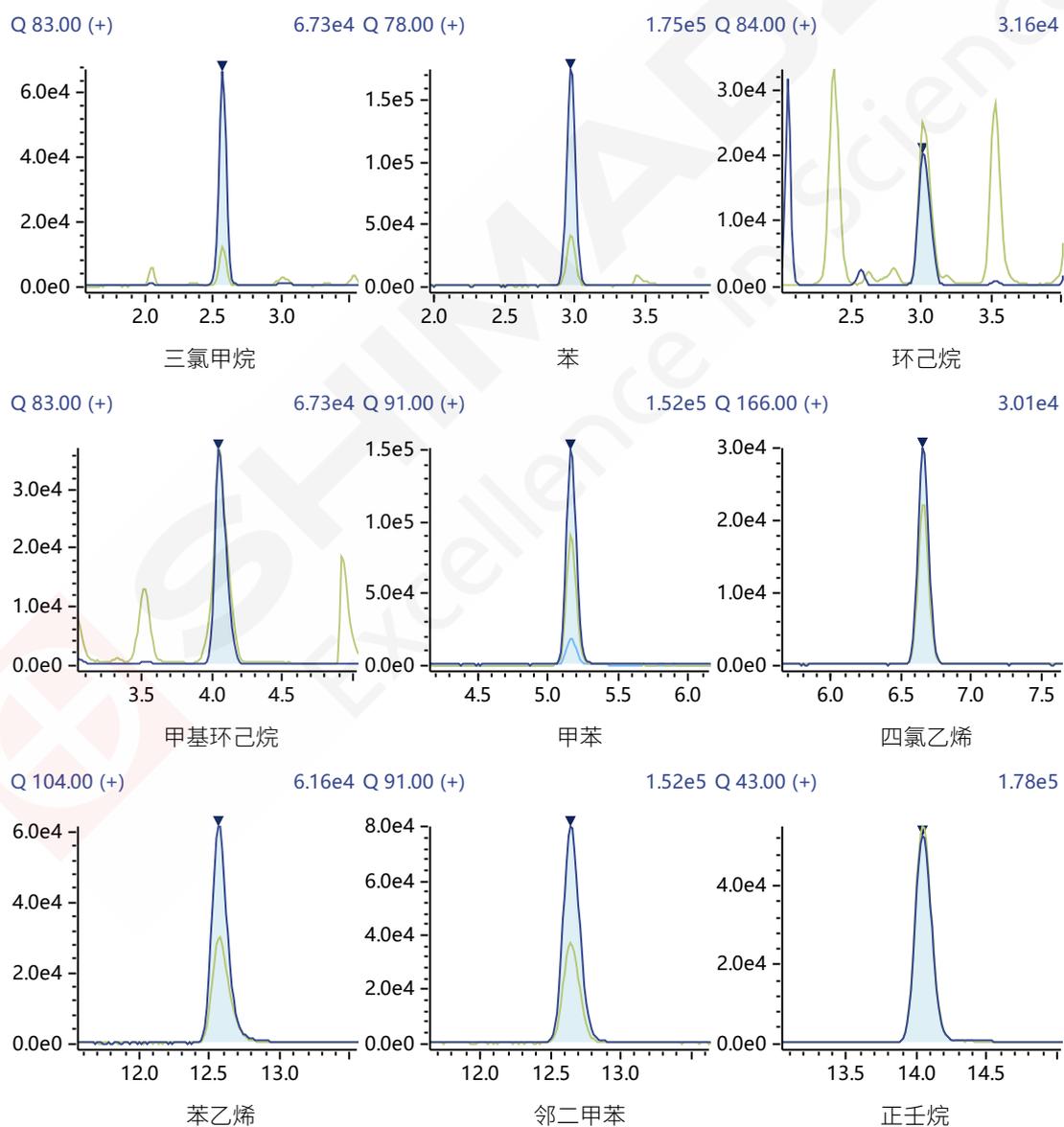


图 2 部分特征目标化合物质量色谱图 (添加质量: 25 ng)

### 3.2 标准曲线和检出限

在Tenax TA采样管中注入10 μL上述配置好的各标准溶液，以100 mL/min的流量通氮气10 min，密封采样管两端。制备成特征目标化合物含量分别为25、50、100、200、500、1000 ng的标准系列管，于上述1.2分析条件下分析。以浓度为横坐标，以物质的响应值为纵坐标，建立标准曲线，部分组分的标准曲线如图3所示，以三倍基线噪音作为物质的检出限，十倍基线噪音作为物质的定量限，各物质的相关系数、检出限及定量限见表2。

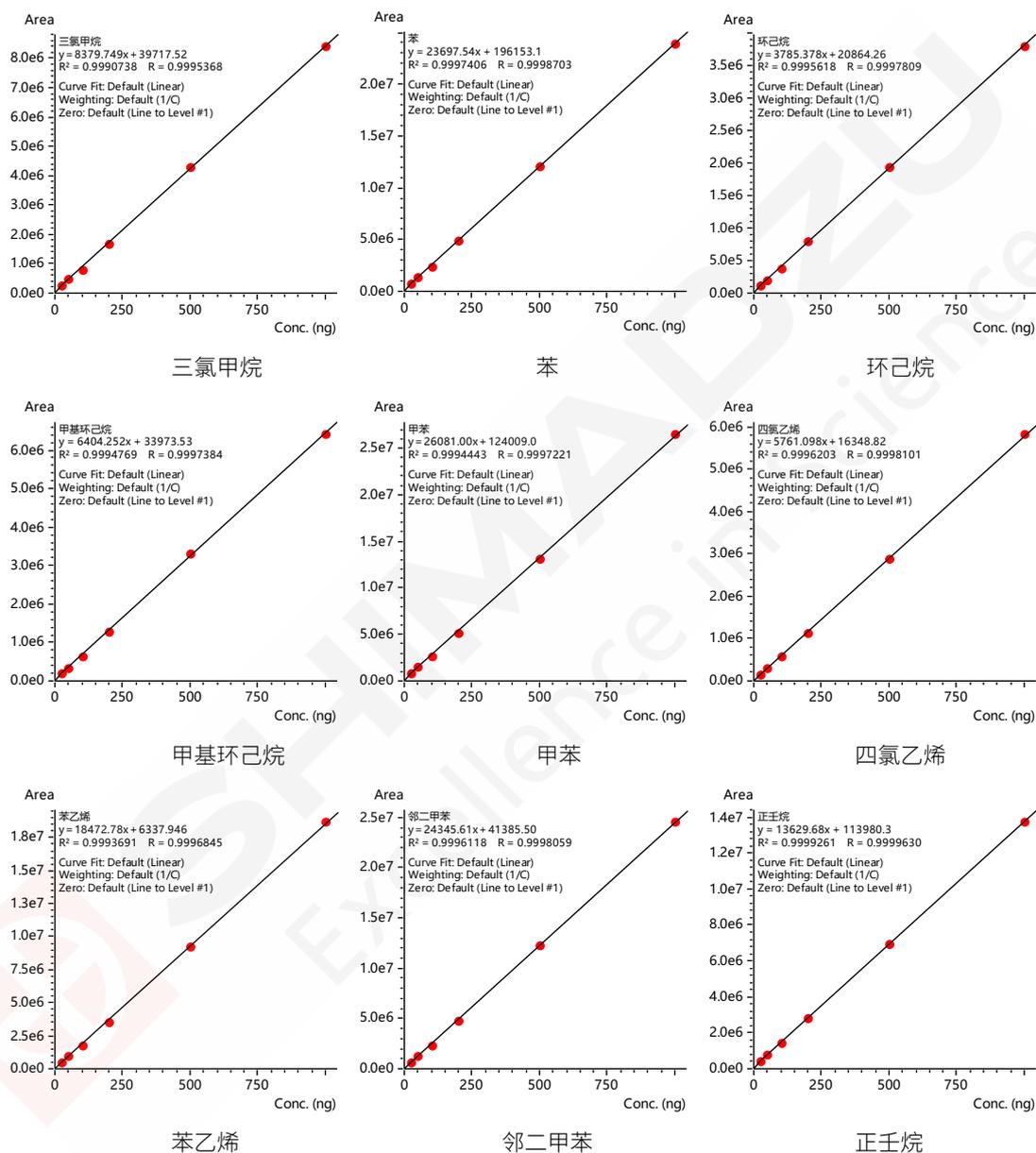


图3 部分特征目标化合物校准曲线

表2 各特征目标化合物相关系数、检出限及定量限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	正己烷	0.9977	0.012	0.039
2	乙酸乙酯	0.9997	0.024	0.079
3	三氯甲烷	0.9995	0.009	0.031

4	苯	0.9999	0.004	0.013
5	四氯化碳	0.9979	0.017	0.057
6	环己烷	0.9998	0.018	0.061
7	正庚烷	0.9999	0.028	0.092
8	三氯乙烯	0.9980	0.031	0.102
9	甲基环己烷	0.9997	0.009	0.030
10	甲苯	0.9997	0.002	0.008
11	正辛烷	0.9997	0.008	0.025
12	四氯乙烯	0.9998	0.009	0.030
13	乙酸丁酯	0.9999	0.014	0.045
14	氯苯	0.9999	0.009	0.031
15	乙苯	0.9997	0.005	0.017
16	间二甲苯	0.9991	0.009	0.030
17	对二甲苯	0.9996	0.010	0.035
18	苯乙烯	0.9997	0.005	0.016
19	邻二甲苯	0.9998	0.008	0.025
20	正壬烷	0.9999	0.016	0.054
21	1, 4-二氯苯	0.9998	0.003	0.009
22	正十六烷	0.9946	0.006	0.020

### 3.3 重复性实验

在100 mL/min的氮气流量下，注入10  $\mu$ L标准溶液（浓度：10  $\mu$ g/mL）于Tenax TA采样管中，22种特征目标化合物质量均为100 ng，平行处理6根采样管，进样分析后，得到峰面积重复性结果见表3。

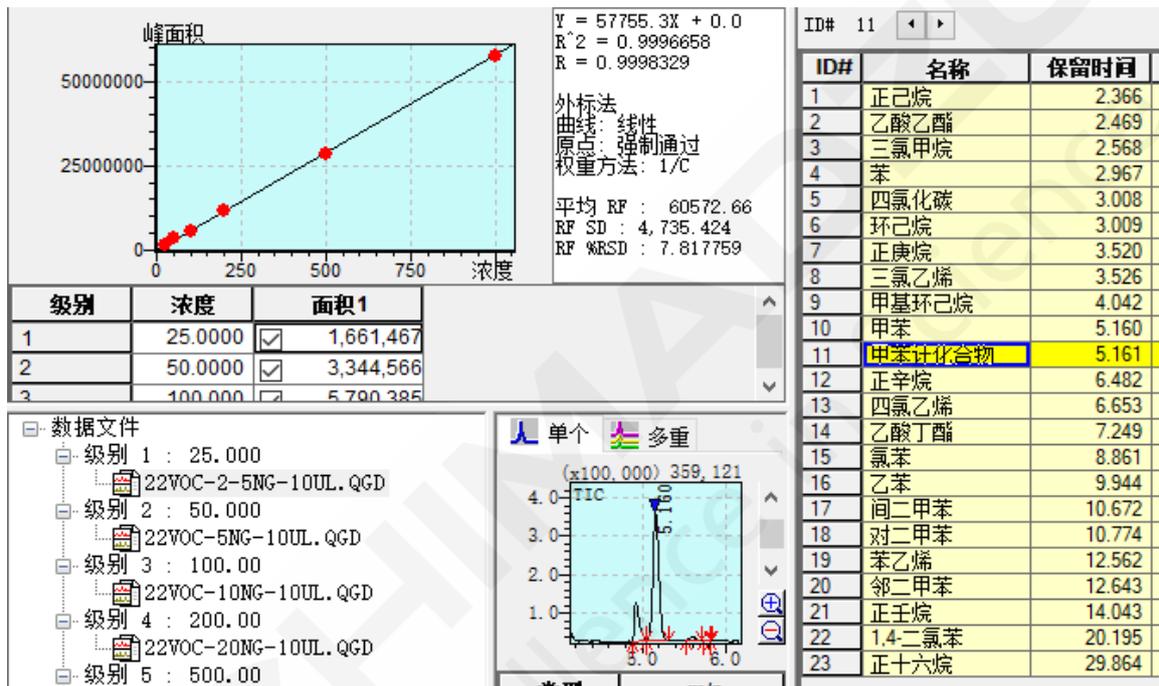
表 3. 22 种特征目标化合物峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	正己烷	787476	793489	860424	769489	740598	756345	5.35
2	乙酸乙酯	1545227	1606242	1686733	1558369	1544317	1509255	4.00
3	三氯甲烷	885442	893410	997308	893542	937170	798430	7.27
4	苯	2460892	2538612	2692780	2453552	2468266	2448723	3.79
5	四氯化碳	421203	418784	487429	410915	431061	382589	8.13
6	环己烷	424161	416660	494681	409349	410704	386316	8.74
7	正庚烷	1110326	1129059	1184272	1092878	1084731	1095514	3.30
8	三氯乙烯	220145	227606	238670	224970	221891	218030	3.29
9	甲基环己烷	682355	686710	805994	687355	684133	646637	7.83
10	甲苯	2443786	2577409	2667494	2498230	2443239	2646310	3.89
11	正辛烷	738959	780527	810100	749491	736761	796339	4.07
12	四氯乙烯	523497	559314	574540	536684	526882	574089	4.22
13	乙酸丁酯	760514	815320	843962	785375	765115	838594	4.54
14	氯苯	1023355	1096380	1129743	1046449	1030730	1160135	5.22
15	乙苯	2495645	2661290	2800263	2573533	2553767	2764619	4.62
16	间二甲苯	1950156	2065273	2096747	1994205	2080785	2133306	3.33
17	对二甲苯	2359733	2548251	2690802	2458242	2302935	2625042	6.06
18	苯乙烯	1602238	1706964	1761987	1640630	1608077	1776592	4.56

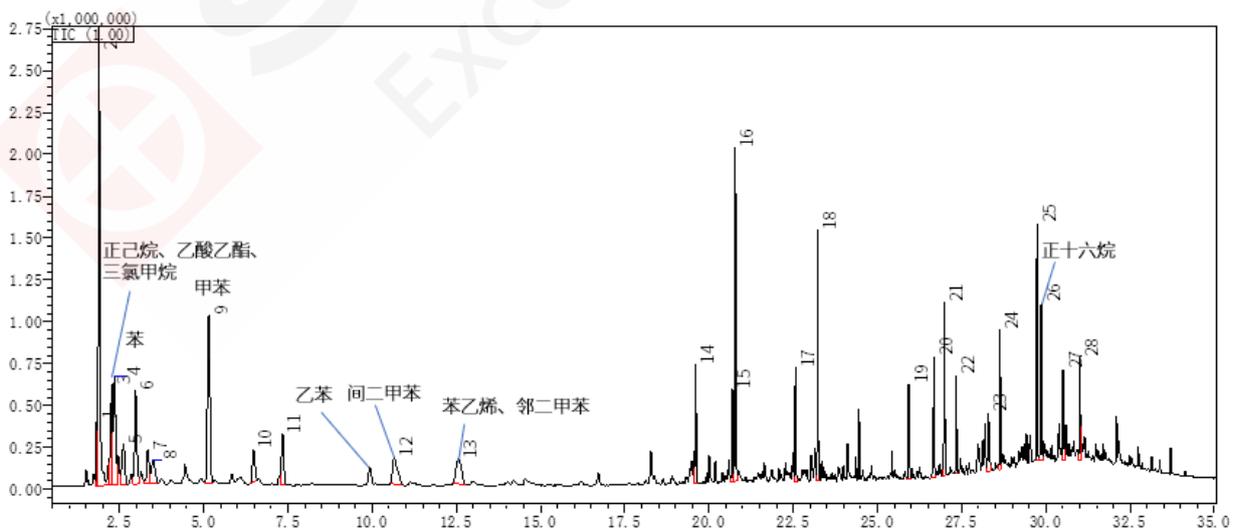
19	邻二甲苯	2197222	2294749	2380697	2256447	2214116	2376015	3.45
20	正壬烷	1315457	1358665	1431752	1326230	1302158	1475370	5.12
21	1, 4-二氯苯	948922	1014670	1038723	961384	946445	1065998	5.11
22	正十六烷	1791995	1915812	1908343	1811132	1763463	1915851	3.78

### 3.4 室内空气样品测试

采用Tenax-TA采样管采集某室内空气，采用前述测试方法进行测定，TVOC的计算过程如图4所示。除这22种特征目标化合物之外的其他满足TVOC定义要求的VOCs以甲苯（以TIC定量）的校准曲线进行计算。按照GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》附录D的规定，TVOC浓度应合并特征目标化合物和浓度大于2 μg/m<sup>3</sup>的未校正化合物（以甲苯计），测试结果见表4。



建立标线



对样品中进行自动定性积分并对特征目标化合物及其他满足TVOC要求化合物进行识别

## TVOC-Report

数据文件名: D:\TVOC计算\sample-2.qgd

Toluene的RF: Y = 57755.3 X  
 Toluene化合物名称: 甲苯计化合物  
 Hexane保留时间: 2.366 min  
 Hexadecane的保留时间: 29.864 min  
 根据保留时间限额识别峰值: ± 0.050 min  
 由CAS编号识别峰值: 不使用

TVOC 浓度: 154.837 ug/m3

目标化合物的定量结果

浓度总和: 60.102 ug/m3

ID#	化合物名称	保留时间 [min]	CAS #	相似度	峰面积	浓度[ug/m3]
1	正己烷	2.356	110 - 54 - 3	92	760312	19.220
2	乙酸乙酯	2.458	141 - 78 - 6	78	306319	3.337
3	三氯甲烷	2.558	67 - 66 - 3	89	109336	2.194
4	苯	2.958	71 - 43 - 2	76	425101	2.695
10	甲苯	5.146	108 - 88 - 3	98	2407352	17.510
11	甲苯计化合物	5.146	108 - 88 - 3	96	5269209	---
16	乙苯	9.932	100 - 41 - 4	98	302501	1.988
17	间二甲苯	10.659	108 - 38 - 3	98	655421	5.689
19	苯乙烯	12.541	100 - 42 - 5	90	274102	2.927
20	邻二甲苯	12.628	95 - 47 - 6	90	253740	1.952
23	正十六烷	29.858	544 - 76 - 3	96	325068	2.590

TIC峰的定量结果 (Toluene当量)

浓度总和: 94.735 ug/m3

No	化合物名称	保留时间 [min]	CAS #	相似度	峰面积	浓度[ug/m3]
5	2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl-	2.615	1679-49-8	87	1468395	5.085
7	Silanediol, dimethyl-	3.344	1066-42-8	84	1000327	3.464
8	Butanal, 3-methyl-	3.489	590-86-3	88	1051142	3.640
10	Hexanal	6.476	66-25-1	92	1011647	3.503
11	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	7.341	541-05-9	96	1479750	5.124
14	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	19.608	556-67-2	91	1509462	5.227
15	Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethenyl)-, trans-	20.697	19465-02-2	94	1271208	4.402
16	1-Hexanol, 2-ethyl-	20.776	104-76-7	95	4349970	15.063
17	Nonanal	22.560	124-19-6	94	1324813	4.588
18	p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy)trimethylsilylacrylate	23.227	0-00-0	82	2572824	8.909
19	7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-2-ol (isomer 1)	25.931	0-00-0	78	1160657	4.019
20	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	26.671	77-68-9	88	1421776	4.923
21	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	26.986	77-68-9	97	1934630	6.699
22	Tetradecane	27.339	629-59-4	97	979134	3.391
23	Tetradecane, 1-chloro-	28.296	2425-54-9	90	943741	3.268
24	Pentadecane	28.640	629-62-9	97	1449359	5.019
25	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	29.734	6846-50-0	93	2428356	8.409

使用计算工具GCMS\_TVOC\_CalculationTool计算得到样品TVOC结果

图4 TVOC计算过程

表 4 室内空气样品测试结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

No.	化合物名称	测定结果	No.	化合物名称	测定结果
1	正己烷	19.22	13	乙酸丁酯	N.D.
2	乙酸乙酯	3.34	14	氯苯	N.D.
3	三氯甲烷	2.19	15	乙苯	1.99
4	苯	2.70	16	间二甲苯	5.69
5	四氯化碳	N.D.	17	对二甲苯	N.D.
6	环己烷	N.D.	18	苯乙烯	2.93
7	正庚烷	N.D.	19	邻二甲苯	1.95
8	三氯乙烯	N.D.	20	正壬烷	N.D.
9	甲基环己烷	N.D.	21	1, 4-二氯苯	N.D.
10	甲苯	17.51	22	正十六烷	2.59
11	正辛烷	N.D.	23	未校正化合物	94.74
12	四氯乙烯	N.D.	24	TVOC 总量	154.8

注: N.D.表示未检出

#### 4. 结论

本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统, 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定方法。结果表明, 在 25~1000 ng 的质量范围内 22 种特征目标化合物组分标准曲线线性关系良好, 相关系数 R 均在 0.994 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 9.0% 以下。空气采样量为 5 L, 22 种特征目标化合物检出限在 0.002~0.031  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间, 定量限为 0.008~0.102  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。使用此方法测试某室内空气 TVOC 值为 154.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该方法可以满足 GB/T 18883-2022 《室内空气质量标准》附录 D 对 TVOC 的检测要求。

# 离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸

**摘要：**本文建立了一种使用离子色谱法测定博物馆空气中短链脂肪酸的方法。在采样点利用酸性气体主动法实地采样，用 IC-16 进行定性定量分析。结果显示甲酸，乙酸线性良好，标准曲线相关系数均 $\geq 0.999$ ；100 ng/mL 混标溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD $< 0.064\%$ ，峰面积的 RSD $< 0.62\%$ ；低、高浓度加标样品回收率在 99.8%~113.8%之间，相对标准偏差 $< 2.59\%$ ，方法准确可靠；检出限在 1.605-2.849 ng/mL 之间，定量限在 5.351-9.496 ng/mL 之间。该方法重现性好，灵敏度高，可用于博物馆空气中短链脂肪酸的测定。

**关键词：**离子色谱 博物馆空气 短链脂肪酸

近年来科研人员研究发现气态污染物是博物馆藏环境下危害最大的一个因素，其中短链脂肪酸是一类主要的酸性污染气体。短链脂肪酸中最常见的为甲酸，乙酸。而文物库房的文物处于长期封闭状态，更使得污染物不断富集，且长久伴随文物，危害严重。因此对有害气体进行检测并且找出文物保存最佳的大气条件是文物保护单位亟待解决的问题。

博物馆微环境中的主要酸性污染气体，可通过主动采样方法，通过氢氧化钠吸收液吸收；再采用离子色谱测定和计算吸收液中甲酸、乙酸的浓度。本文利用离子色谱仪 IC-16 建立了测定博物馆空气中的主要短链脂肪酸甲酸、乙酸的定性定量分析方法，该方法操作简捷、重复性好，可获得博物馆一些典型展柜和库房空气中甲酸乙酸气体浓度数据，为博物馆文物保存环境评价提供依据。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用 Essentia IC-16 系统，具体配置为：

系统控制器	: CBM-20Alite	脱气机	: DGU-20A3R
输液泵	: Essentia LC-16i	自动进样器	: Essentia SIL-16i
检测器	: CDD-10A vp	抑制器	: AS-1000
柱温箱	: Essentia CTO-16L	色谱工作站	: LabSolutions Essentia

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱	: Shodex IC SI-36 4D (150 mm $\times$ 4.0 mm I.D. , 3.5 $\mu$ m; P/N: F6999361)		
流动相	: 8 mM 氢氧化钾	抑制电流	: 15 mA
检测器	: 33 $^{\circ}$ C	柱温	: 30 $^{\circ}$ C
流速	: 0.7 mL/min	进样量	: 50 $\mu$ L
洗脱方式	: 等度洗脱, 采集时间 14 min		

### 1.3 样品前处理

在馆藏环境的采样点，采用吸收液吸收采集空气样品得到采样吸收液，过 0.22 $\mu$ m 滤膜，上机测定。

### 1.4 标准曲线制备

用去离子水配制 10  $\mu$ g/mL 甲酸、乙酸的单标储备液，用去离子水稀释成系列混标标准溶液，其中混标浓度分别为 10、50、100、500、1000、2000 ng/mL，上机测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准谱图及标准曲线

甲酸,乙酸标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示,两种短链脂肪酸在 10~2000 ng/mL 的浓度范围内,线性相关性良好,线性相关系数 R 均高于 0.999。

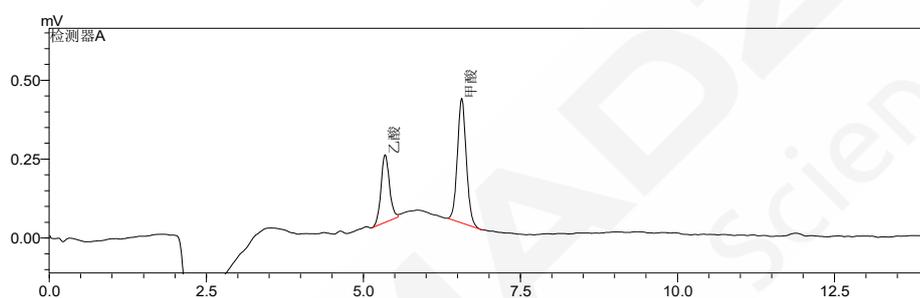


图 1 有机酸混标溶液（甲酸，乙酸浓度为 100 ng/mL）色谱图

表 1 两种有机酸工作曲线及相关系数

NO.	名称	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数
1	甲酸	10~2000	$Y = (33.9637)X + (383.024)$	0.9999
2	乙酸	10~2000	$Y = (17.2233)X + (465.925)$	0.9998

### 2.2 重复性考察

100 ng/mL的有机酸混标溶液连续6针进样,其中保留时间RSD范围为0.064%~0.072%,峰面积RSD范围为0.62%~1.69%,结果的重复性良好,汇总如表2所示

表2 有机酸混标溶液保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

化合物	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
甲酸	0.064	1.69
乙酸	0.072	0.62

### 2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 10 ng/mL 标准溶液进样分析,分别以 3 倍信噪比 (S/N=3)和 10 倍信噪比(S/N=10)确定其检出限和定量限,结果如表 3 所示。

表3 两种有机酸的检出限和定量限

No.	名称	检出限(ng/mL)	定量限(ng/mL)
1	甲酸	1.605	5.351
2	乙酸	2.849	9.496

## 2.4 实际样品测定及回收率

按照1.3 收集样品，对采样吸收液进行检测。其中未检出甲酸、乙酸。色谱图见图2。向采样吸收液中加入甲酸与乙酸的混标。加标浓度分别为50 ng/mL与2000 ng/mL，每个浓度进行3次平行，并对测试结果进行统计分析(表4)。从表4可以看出，两种有机酸的加标回收率为99.8%~113.8%，本方法准确度好。

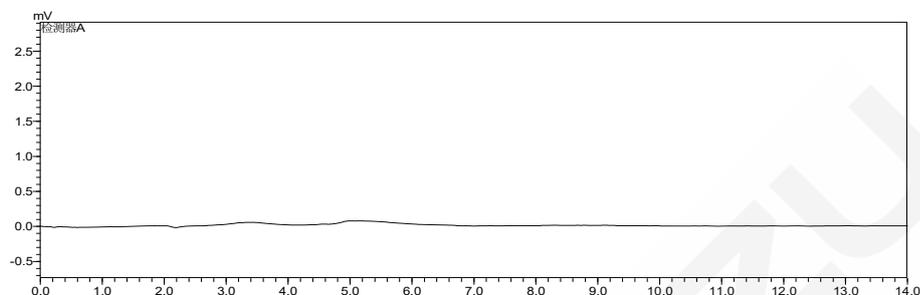


图2 采样吸收液色谱图

表4 采样吸收液加标不同浓度回收率结果 (n=3)

No.	名称	加标浓度(ng/mL)	加标回收率 (%)			回收率均值	加标回收率RSD%
			重复1	重复2	重复3		
1	甲酸	50	112.7	114.4	114.4	113.8	0.83
		2000	101.8	102.0	101.8	101.9	0.10
2	乙酸-	50	97.3	100.1	102.5	100.0	2.59
		2000	99.4	99.9	100.0	99.8	0.34

## 3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (IC-16)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对博物馆空气中主要短链脂肪酸甲酸、乙酸的测试方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析博物馆空气中主要短链脂肪酸甲酸、乙酸提供准确、有效的检测方法。

## 附录 1 文物样品检测项目和岛津仪器应对一览表

检测领域	检测项目	岛津应对仪器	页码
陶瓷器文物	古瓷器残片显微形貌和微区成分	EPMA-1720H	P7~P10
	钧窑瓷片内部结构	inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus	P11~P15
金属文物	洛阳王作鼎成分分析和元素分布	EPMA-1720	P17~P20
	古青铜器成分分析	EDX-7000	P21~P23
	真假银元鉴别	EDX-8000	P24~P26
	鎏金佛像内部结构	SMX-3100M	P27~P30
玉石宝石文物	红宝石、蓝宝石、合成宝石鉴别	EDX-LE Plus	P32~P35
	仿制绿松石鉴别	EDX-7000	P36~P40
	琥珀内部结构	inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus	P41~P47
纸质文物	东亚传统手工纸鉴别	PY-2020iD+GCMS-QP2010 Plus	P49~P56
	东亚传统手工纸分析表征	PY-2020iD+GCMS-QP2010 Ultra +ZOEX 全二维调制器	P57~P61
	古代纸张染料定性分析	LCMS-8045	P62~P767
	古藏纸残片制作原料及添加成分	PY-3030D+ GCMS-QP2010 Ultra +ZOEX 全二维调制器	P68~P74
漆器文物	亚洲漆种类鉴别	PY-2020iD +GCMS-QP2010 Ultra +ZOEX 全二维调制器	P76~P80
	考古漆膜种类鉴别及干性油分析	PY-3030D+GCMS-QP2020 NX	P81~P85
	彩绘颜料中胶结材料	PY-3030D+GCMS-QP2020 NX	P86~P93
纺织品文物	古代纺织品染料定性	LCMS-8045	P95~P100
	古代绢织物染料定性	LCMS-8045	P101~P106
	古代绢织物染料定性	LCMS-9030	P107~P112
	古代纺织品纤维鉴别	AIM-9000	P113~P114
出土残留物	考古残留物中 9 种有机酸	LCMS-8045	P116~P120
	考古残留物中 7 种阴离子	HIC-SP	P121~P124
博物馆环境	博物馆空气中总挥发性有机物	TD-30R+GCMS-QP2020 NX	P126~P133
	博物馆空气中短链脂肪酸	Essentia IC-16	P134~P136



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
B座12层  
邮政编码: 610063  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C  
邮政编码: 518040  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知