

质谱条件

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

■ 样品前处理

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

■ 结果与讨论

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

3.1 高分辨二级质谱库建立

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

表 1 16 种染料成分信息

No.	中文名称	化学式	CAS 号	Theory MW	Precursor Ion
1	巴西苏木素	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	474-07-7	286.0841	285.0769
2	靛玉红	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	479-41-4	262.0742	263.0815
3	黄芩素	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	491-67-8	270.0528	271.0601
4	甲基异茜草素	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	117-02-2	254.0579	253.0506
5	芦荟大黄素	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	481-72-1	270.0528	271.0601
6	木犀灵素	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	491-70-3	286.0477	287.0550
7	漆黄素	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	528-48-3	286.0477	285.0405
8	芹菜素	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	520-36-5	270.0528	271.0601
9	桑色素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	480-16-0	302.0427	303.0499
10	山奈酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	520-18-3	286.0477	285.0405
11	苏木素	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	517-28-2	302.0790	301.0718
12	盐酸药根碱	C ₂₀ H ₂₀ NO ₄ .ClH	6681-15-8	374.1159	338.1392
13	杨梅素	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	529-44-2	318.0376	317.0303
14	指甲花酮	C ₁₀ H ₆ O ₃	83-72-7	174.0317	175.0390
15	紫柳花素	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	487-52-5	272.0685	271.0612
16	盐酸巴马汀	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	10605-02-4	387.1237	352.1543

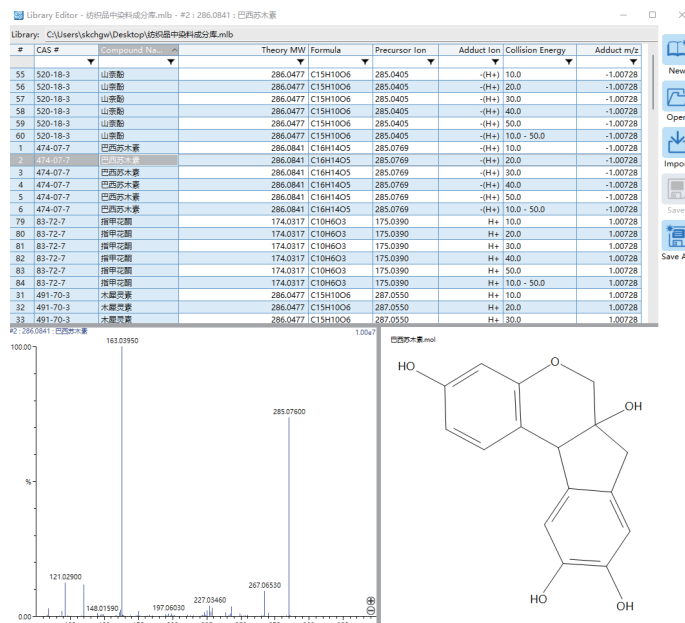


图 1 QTOF 二级质谱库截图

3.2 样本分析色谱图

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

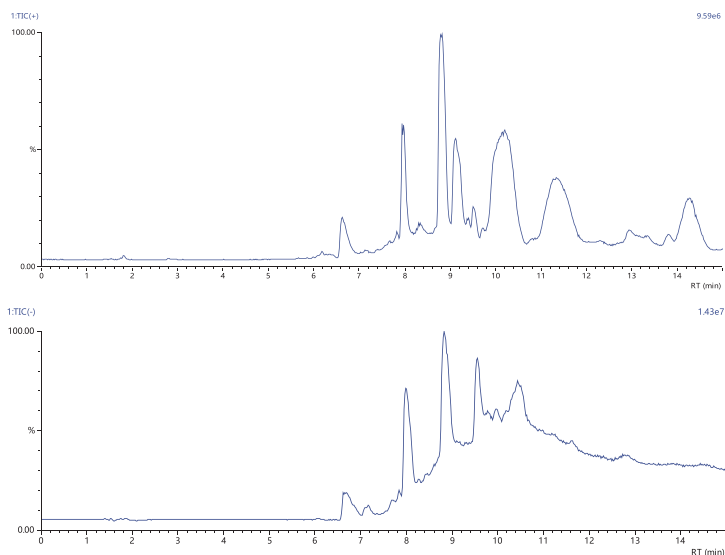


图 2 样本 TIC 色谱图（上图为 ESI+，下图为 ESI-）

3.3 一级质谱定性分析

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

#	RT	m/z	Response	Target Name	Target Formula	Target m/z	Diff. (mDa)	Diff. (ppm)	Iso Score
98	7.810	271.06028	1311258	黄芩素	C15H10O5	271.06010	0.18	0.664	99.41
99	7.810	271.06028	1311258	芦荟大黄素	C15H10O5	271.06010	0.18	0.664	99.41
100	7.810	271.06028	1311258	芹菜素	C15H10O5	271.06010	0.18	0.664	99.41

图3 一级质谱定性结果

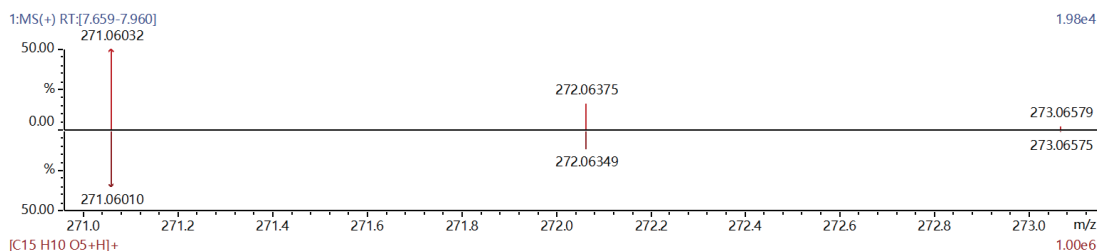


图4 同位素分布比结果

3.4 二级质谱定性分析

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

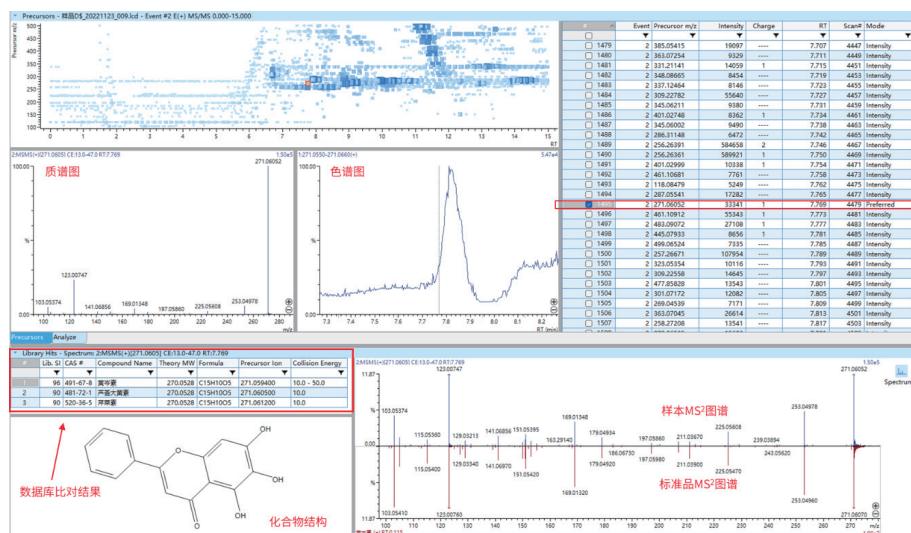


图5 二级谱库比对结果

结论

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

岛津应用云

