

热裂解 - 全二维气相色谱质谱联用法在亚洲漆鉴定中的应用

GCMS-376

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

■ 实验部分

1.1 仪器

全二维气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2010 Ultra + ZOEEX 全二维调制器

热裂解仪：PY-2020iD

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 对照品前处理

各取日本漆、中国漆、越南漆、缅甸漆四类漆膜 50 μg 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 μL 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 进行热裂解分析。

■ 结果与讨论

2.1 日本漆的 Py-GC×GCMS 的二维色谱图

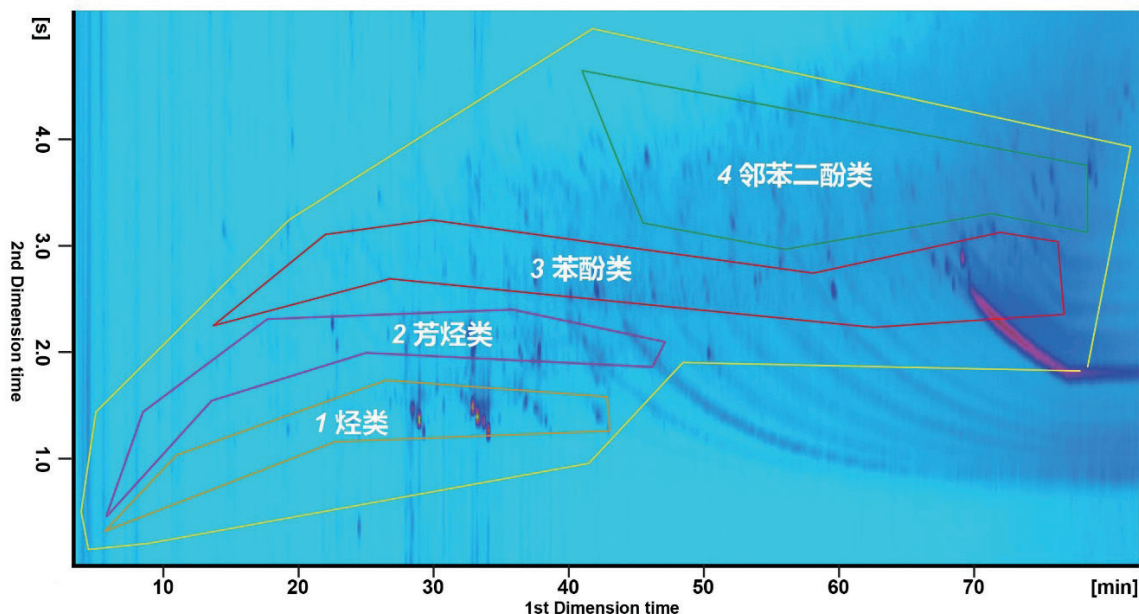
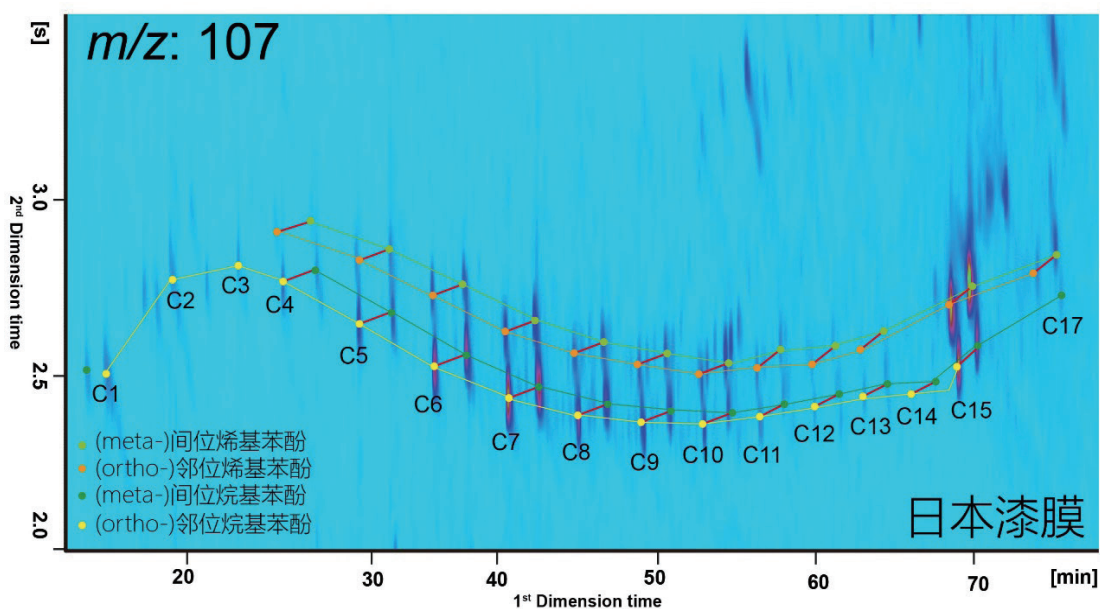


图1 日本漆膜样品的二维色谱图，主要裂解产物（1）烃类，（2）芳烃类，（3）苯酚类，（4）邻苯二酚类和化合物

2.2 Py-GC×GCMS 的选择离子色谱图

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。



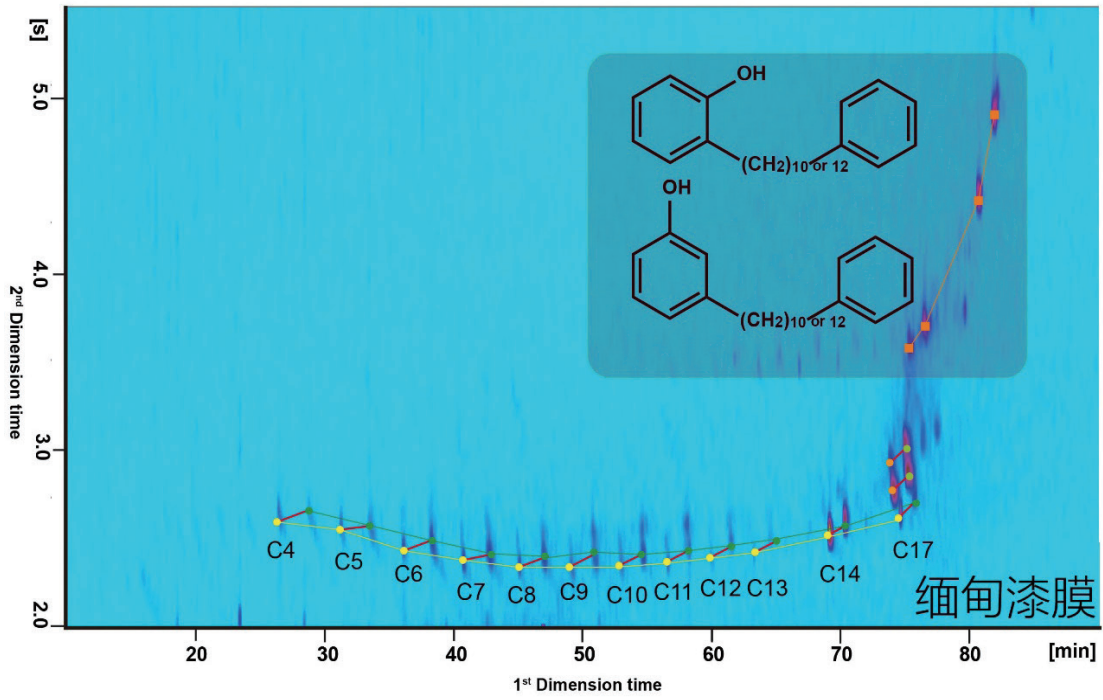
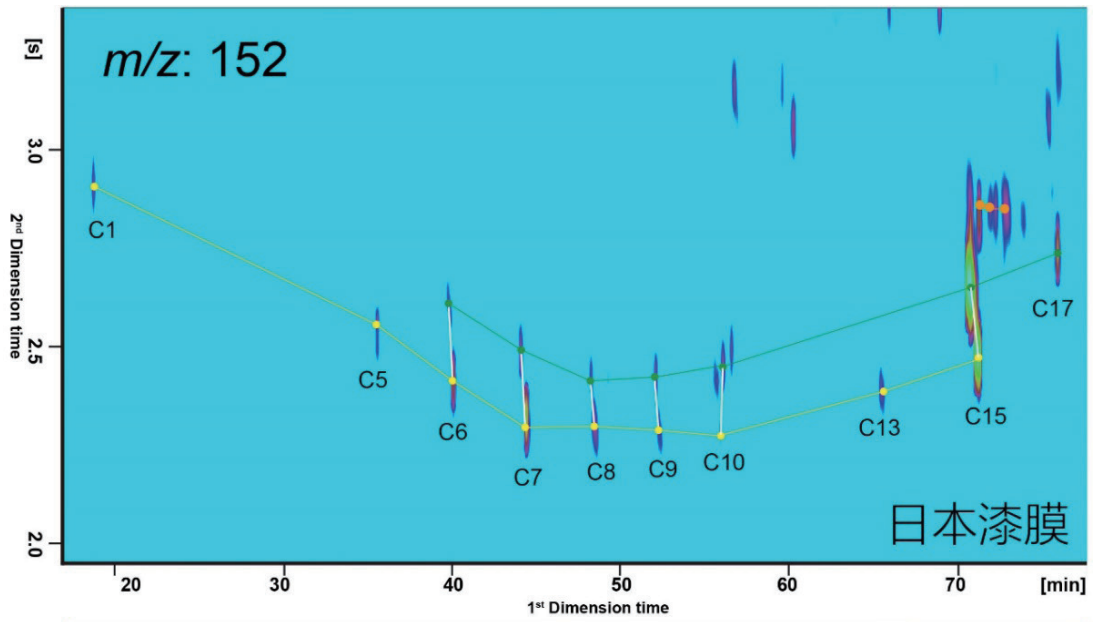


图2 日本 JP 和缅甸 MY 漆膜中碎片离子 m/z 107 的提取离子色谱图



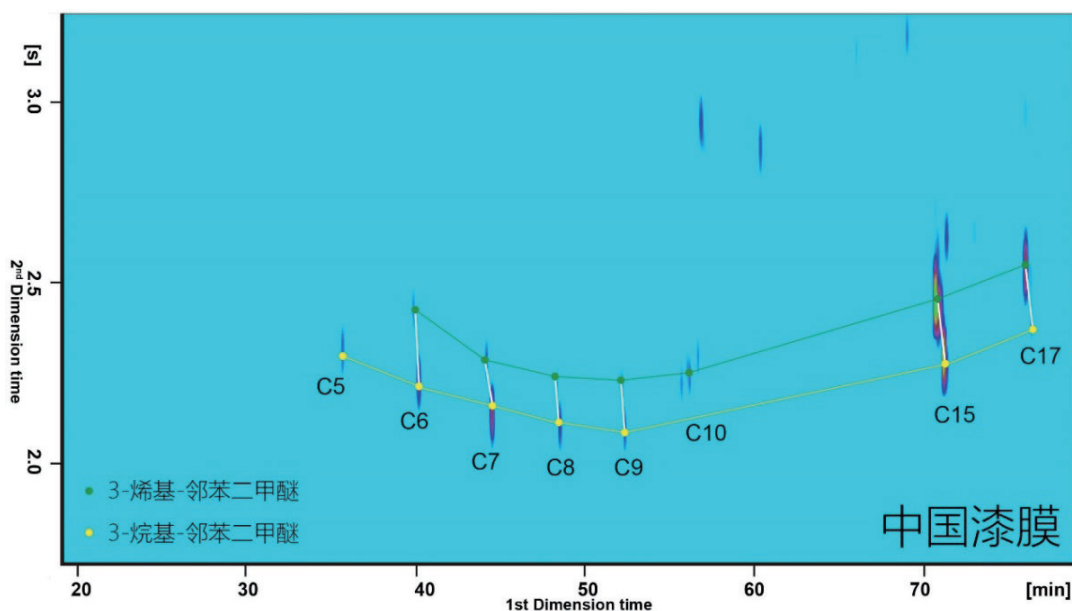


图3 日本 JP 和中国 CN 漆膜中碎片离子 m/z 152 (粗体) 的提取离子色谱图

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
烷基酚化合物	p6-9, 15	p6-9, 15	p6-13, 15, 17	p7-10, 15, 17; 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
	p'' 15	p'' 15		
烯基苯酚化合物	P' 15;	P' 15;	P' 17	P' 17; P'' 17
	P'' 15	P'' 15		
烯基邻苯二酚化合物	C6-8, 15	C6-8, 15	C7-10, 17	C15, 17
	C'9, 15	C'9, 15	C'17	CP10, 12

注: 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'': 邻二烯基苯酚; P'': 间二烯基苯酚; pP: 邻 - (ω - 苯基烷基) 苯酚; PP: 间 - (ω - 苯基烷基) 苯酚; C: 邻苯二酚; C': 烯基邻苯二酚; CP: (ω - 苯基烷基) 邻苯二酚。

■ 结论

本文用 Py-GC×GCMS 对古文物中的漆进行了检测, 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 GC×GC 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。

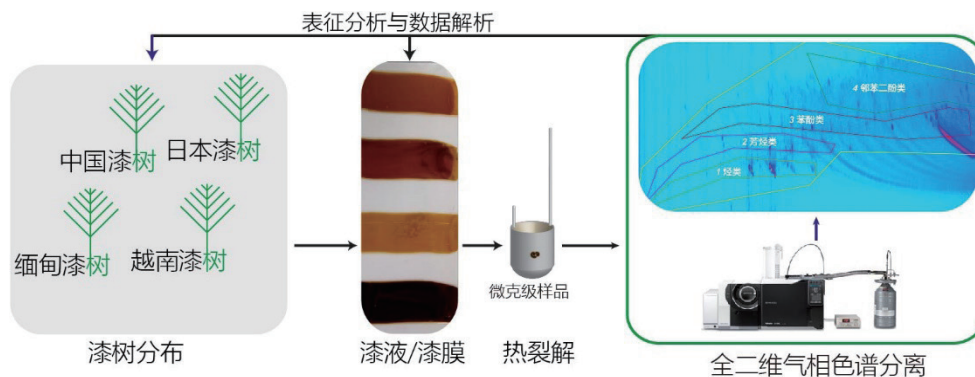


图4 不同漆树漆液 / 漆膜热裂解 - 全二维气质联用分析流程图

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>。

岛津应用云

