

热裂解 - 全二维气相色谱质谱联用法应用于东亚传统手工纸的表征分析

GCMS-375

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-GCMS) 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-GCMS 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×GCMS) 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×GCMS 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×GCMS 方法在考古样品分析中的潜在应用。

■ 实验部分

1.1 仪器

全二维气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2010 Ultra + ZOEX 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：100° C (1 min)_2° C /min_325° C (25 min)

载气：He

载气控制方式：恒压 300 kPa

进样口温度：280° C

调制周期: 10 sec 离子源温度: 200°C
 进样方式: 分流进样 接口温度: 280°C
 分流比: 30:1 采集方式: Scan
 离子化方式: EI 质量范围: 50~500 amu

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。

■ 结果与讨论

2.1 日本楮皮纸全二维谱图

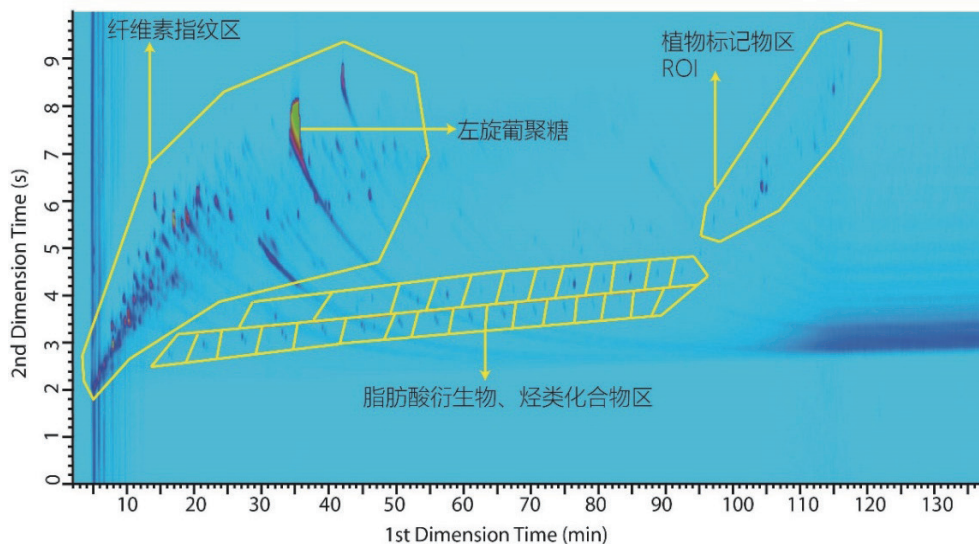
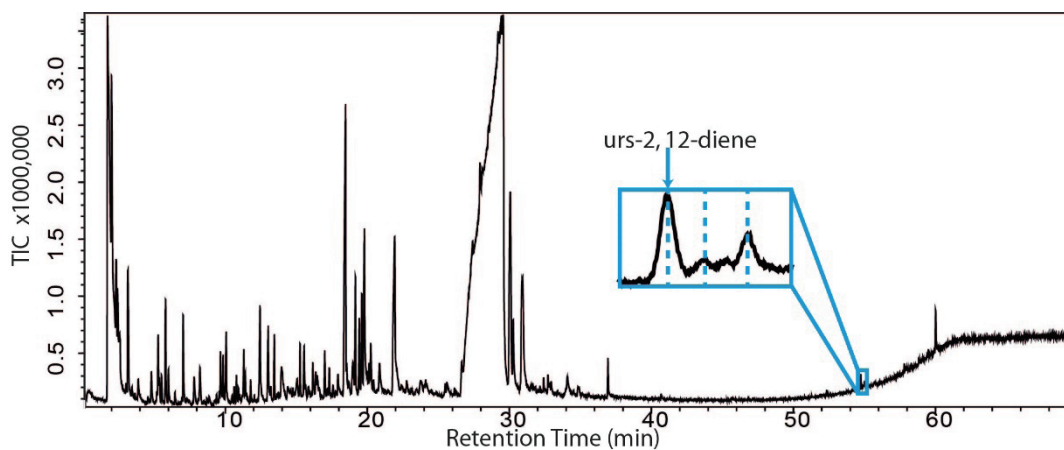


图1 日本楮皮纸全二维谱图中各类物质色谱峰分布

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



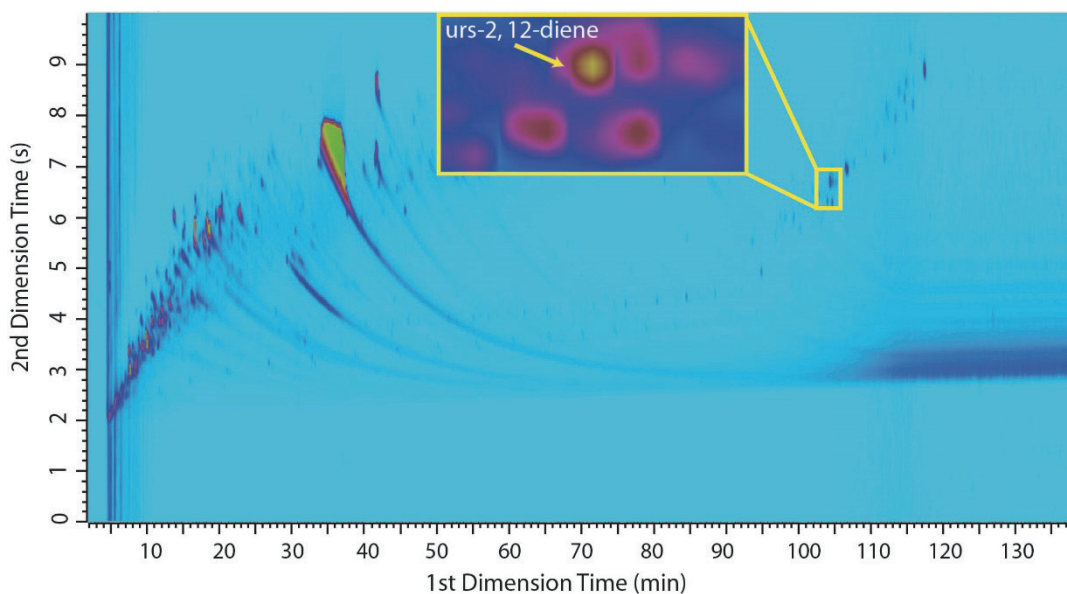


图2 Py-GCMS 和 Py-GC×GCMS 分离效果比较

上图是分别采用 Py-GCMS 和 Py-GC×GCMS 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-GC×GCMS 分析

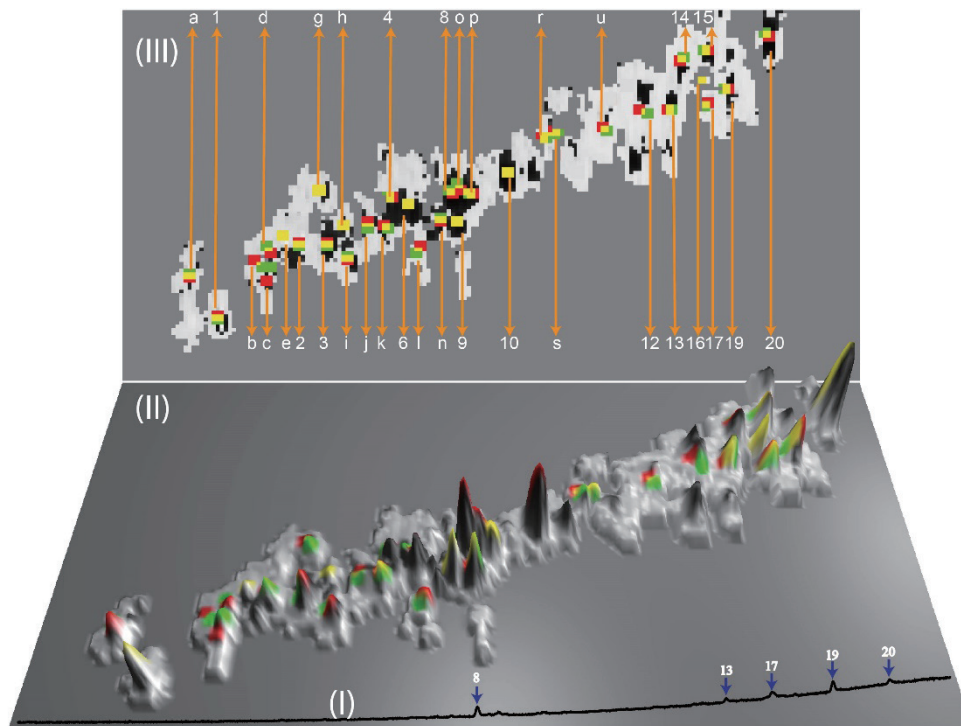


图3 测试样品（法国吉美博物馆馆藏敦煌古画衬纸）的一维测试 (I)，二维测试 (II) 以及与现代楮皮纸样的对比 (III)

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	中文名	英文名
4	406, 255, 95	C ₃₀ H ₄₆	齐墩果 -2,9,12- 三烯	oleanane-2,9,12-triene
6	218, 203, 189	C ₃₀ H ₄₈	齐墩果 -2,12- 二烯	oleanane-2,12-diene
8*	218, 189, 95	C ₃₀ H ₄₈	熊果 -2,12- 二烯	urs-2,12-diene
9	147, 81, 396	C ₂₉ H ₅₀ O	豆甾 -3- 醇	stigmasta-3-ol
12	218, 203, 189	C ₃₀ H ₅₀ O	齐墩果 -12- 烯 -3- 酮	oleanane-12-en-3-one
13*	218, 203, 189	C ₃₀ H ₅₀ O	β- 香树脂醇	beta amyryn (Olean-12-en-3-ol)
14	218, 95, 107	C ₃₀ H ₄₈ O	熊果 -12- 烯 -3- 酮	urs-12-en-3-one
15	218, 55, 81	C ₃₀ H ₅₀ O	α- 香树脂醇	alpha-amyryn (urs-12-en-3-ol)
16	174, 410, 91	C ₂₉ H ₄₆ O	豆甾 -3,5- 二烯 -7- 酮	stigmasta-3,5-dien-7-one
17*	466, 255, 95	C ₃₂ H ₅₀ O ₂	齐墩果 -12,14- 二烯 -3- 乙酸酯	oleanane-12,14-diene-3-acetate
18	95, 69, 466	C ₃₂ H ₅₀ O ₂	熊果 -12,14- 二烯 -3- 乙酸酯	urs-12,14-diene-3-acetate
19*	218, 203, 189	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	β- 香树脂醇乙酸酯	beta-amyryn acetate (oleanane-12-ene-3-acetate)
20*	218, 189, 95	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	α- 香树脂醇乙酸酯	alpha-amyryn acetate (urs-12-ene-3-acetate)
i	145, 81, 95	C ₂₉ H ₄₈	豆甾 -3,5- 二烯	stigmasta-3,5-diene
n	135, 143, 394	C ₂₉ H ₄₈ O	豆甾 -4,6- 二烯 -3- 醇	stigmasta-4,6-dien-3-ol
w	135, 273, 407	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	齐墩果 -12- 烯 -11- 酮 -3- 醇	oleanane-12-ene-11-one-3-ol
z	124, 229, 55	C ₂₉ H ₄₈ O	豆甾 -4- 烯 -3- 酮	stigmasta-4-ene-3-one

注：* 为馆藏样品一维检出峰

结论

本研究成功地建立了一种使用 Py-GC×GCMS 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-GC×GCMS 系统和 PY-GCMS 系统对样品进行了测试，验证了 Py-GC×GCMS 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-GCMS 难于分析共流出化合物和含量低的化合物，而 Py-GC×GCMS 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-GC×GCMS 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-GC×GCMS 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>

岛津应用云

