

文物蛋白胶料的气相色谱-质谱分析方法探讨

王子铭^{1,2}, 王丽琴^{1,2}, 马珍珍^{1,2}, 杨璐^{1,2}

(1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069;

2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要:为了探讨文物蛋白胶结材料的气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法,以正亮氨酸为内标,*N*-(叔丁基二甲硅烷基)-*N*-甲基三氟乙酰胺(简称 MTBSTFA)+1%特丁基二甲氯代硅烷作为衍生化试剂,建立了蛋白胶料中常见的丙氨酸、甘氨酸等 11 种氨基酸的标准曲线,测定了每种氨基酸的精密度和检出限,并将该方法用于现代参考胶料和文物样品的分析测量。结果表明,GC-MS 法对氨基酸的分离效果较好,除羟脯氨酸的稳定性略差外,其余 10 种氨基酸标准曲线的相关系数(*R*)均大于 0.99,11 种氨基酸的相对标准偏差(RSD)为 2.7%~6.3%。甘氨酸的检出限最低,为 0.066 μg/g;亮氨酸的检出限最高,为 0.676 μg/g。在对猪皮胶、全蛋和牛奶 3 种现代参考胶料氨基酸分析的基础上,结合主成分分析(PCA)法揭示了 3 种胶料的特征性,并采用该方法鉴定了广西服饰金线文物样品中的蛋白胶料,表明该方法适用于文物蛋白胶料的定量分析。

关键词:气相色谱-质谱法(GC-MS);氨基酸;胶结材料;方法学;文物

中图分类号:O657.63;K85

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2019)04-0335-07

doi:10.7538/zpxb.2018.0148

Methodological Study of Proteinaceous Binders in Artworks by GC-MS

WANG Zi-ming^{1,2}, WANG Li-qin^{1,2}, MA Zhen-zhen^{1,2}, YANG Lu^{1,2}

(1. College of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Key Laboratory of Culture Heritage Research and Conservation (Northwest University),
Ministry of Education, Xi'an 710069, China)

Abstract: Being one of the most important parts of polychrome cultural relics, a binder is used as an adhesive of pigments, but it is closely related to various kinds of cultural relic diseases. Recently, there are some reports on analyses of binders in artworks, such as egg, animal glues, milk (casein), plant waxes, oils, resins, polysaccharide materials and so on. However, methodological study of proteinaceous binders in artworks by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is rarely reported. In this study, a method of GC-MS was developed for identification of proteinaceous binders in artworks

收稿日期:2018-11-22;修回日期:2018-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21175104);陕西省重点产业创新链(群)项目(2019ZDLSF07-05)资助

作者简介:王子铭(1994—),女(汉族),吉林吉林人,硕士研究生,文物保护学专业。E-mail: wangziming@stumail.nwu.edu.cn

通信作者:王丽琴(1961—),女(汉族),吉林通榆人,教授,从事文物分析研究。E-mail: wangliqin@nwu.edu.cn

网络出版时间:2019-04-17;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190416.1051.010.html>

depending on determination of the eleven common amino acids (alanine, glycine, valine, leucine, isoleucine, serine, proline, phenylalanine, aspartic acid, glutamic acid and hydroxyproline). The mainly analytical procedure was as follows: 1) extraction by ammonia with an ultrasonic cleaner; 2) enrichment and purification by a C4 solid phase extraction column; 3) digestion to amino acids in a microwave oven with 6 mol/L HCl; 4) derivatization by using *N*-tert-butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) with 1% tert-butyldimethylchlorosilane as a derivatization reagent; 5) analyses by a 7890A-5975C GC-MS (Agilent, USA) with norleucine as the internal standard. The results showed that they had good linear relationships with the linear correlation coefficients (R) of no less than 0.99, and the limits of detection of the amino acids ranged from 0.066 to 0.676 $\mu\text{g/g}$. The relative standard deviations (RSDs) were from 2.7% to 6.3% of 11 kinds of mixed standard solutions ($n=6$), and RSDs were below 5% excepting for that of serine and hydroxyproline. Based on the analyses of three kinds of modern reference samples (pigskin glue, egg and milk), the results showed that each binder was characterized by a specific set of amino acid percentages, which could be used as a “fingerprint”. Animal glue binder contains hydroxyproline (Hyp) as a special amino acid and has high percentage of glycine (Gly). Egg binder has high percentages of aspartic acid (Asp) and serine (Ser), while milk has high percentage of glutamic acid (Glu). Moreover, based on combination of principal component analysis (PCA), the proteinaceous binders in the golden wire of Guangxi clothing were identified as mixture glues consisting of animal glue and egg. From experimental results it has been proved that GC-MS is suitable for quantitative analysis of proteinaceous binders in artworks.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); amino acid; binder; methodology; artwork

中国古代所使用的胶结材料主要是天然化合物,如鸡蛋、动物胶(骨皮、乳汁、血液)及植物胶等,该类物质易降解、老化,给分析鉴定工作带来了挑战。目前,文物蛋白胶结材料(以下简称“胶料”)的分析方法主要有氨基酸分析法^[1]、红外光谱法^[2-4]、拉曼光谱法^[5-6]、高效液相色谱法^[7]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8-9]等。氨基酸分析法能检测蛋白质水解后生成的单一氨基酸,测定胶料中氨基酸总量,但需要样品量较大^[10];红外光谱和拉曼光谱同属振动光谱,与色谱技术相比,检出限较高^[6],但红外光谱法只能通过特征峰鉴别含有多糖和蛋白质的胶结材料,难以细分胶料种类^[2]。色谱法是常见的有机物分析方法,其中液相色谱法具有优异的重现性,适用于不易气化或受热易分解的样品。但测定文物蛋白胶料时,由于氨基酸本身在紫外区吸收很弱,荧光性质也较差,

需先将其衍生为紫外吸收较强或有荧光性质的物质以便测试^[11]。与液相色谱法相比,气相色谱法更适于分析易气化的样品,具有较高的分离效能和灵敏度^[12],气相色谱与质谱联用后,在具有高效分离性能的基础上,兼具特异鉴别能力^[13],这对测量复杂的文物样品体系十分重要。

国内外学者已利用 GC-MS 鉴定文物中的多种胶结材料。Guttmann 等^[14]使用 GC-MS 鉴别了 19 世纪特兰西瓦尼亚玻璃绘画中的胶结材料及其降解产物,其中鸡蛋、动物胶、牛奶(酪蛋白)和亚麻籽油广泛应用,部分样品使用了松香和多糖类物质;在古罗马壁画胶结材料中,植物蜡、十字花科植物油及松香等植物提取物比动物胶更受偏爱^[15]。GC-MS 分析结合光学显微镜观察能用于壁画工艺研究。例如, Tomasini 等^[16]采用该技术确定玻利维亚圣母

玛利亚教堂的壁画是先用动物胶涂在石膏层上打底,然后将鸡蛋和亚麻籽油与颜料混合的绘制工艺。但 GC-MS 鉴定蛋白胶料的方法学研究在国内外仍为空白。本研究拟探讨文物蛋白胶料的气相色谱-质谱分析方法,测定丙氨酸、甘氨酸等 11 种氨基酸的精密度和检出限,并应用于文物蛋白胶料的鉴定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品,配有电子轰击离子源(EI)及数据处理系统;MSD-8G 微波消解仪:上海新仪微波化学科技公司产品;KQ-500E 超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;LXJ-II B 离心机:上海安亭科学仪器厂产品;QYN100-2 氮气吹扫仪:上海乔跃电子有限公司产品;Master-S Hitech-Sciencetool 实验室超纯水系统:上海和泰仪器有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

AAS18 混合氨基酸标准溶液(包含 L-丙氨酸、甘氨酸、L-缬氨酸、L-亮氨酸、L-异亮氨酸、L-丝氨酸、L-脯氨酸、L-苯丙氨酸、L-天冬氨酸和 L-谷氨酸,浓度均为 2.5 mmol/L),L-羟脯氨酸(简称 Hyp),内标氨基酸为 L-正亮氨酸(简称 Nor),衍生化试剂为 N-(叔丁基二甲硅烷基)-N-甲基三氟乙酰胺(简称 MTBSTFA)+1%特丁基二甲基氯代硅烷:均为美国 Sigma-Aldrich 公司产品;氨水、吡啶:色谱纯,天津市光复精细化工研究所产品;三乙胺:色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;高纯氮气(纯度 99.999%):四川梅塞尔气体产品有限公司产品;盐酸:优级纯,四川西陇化工有限公司产品;实验用水:Master-S Hitech-Sciencetool 实验室超纯水。

猪皮胶:按照古代动物胶的制作工艺制成^[17];全蛋和牛奶:均为市售鸡蛋和牛奶。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP MS-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:100 ℃保持 2 min,以 6 ℃/min 升至 280 ℃,并保持至所有待测物全部流出;载气(He)流速 1.5 mL/min。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;接口温度 280 ℃;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃。

1.4 实验方法

1.4.1 标准曲线 (1) 样品配制:以水为溶剂将上述 AAS18 混合氨基酸标准溶液稀释 10 倍,溶液中所分析的 11 种氨基酸浓度为 0.25 mmol/L,该溶液简称为“混标”。分别取适量 Hyp 和 Nor 粉末,用水配制成 1.25 mmol/L Hyp 溶液,80 μg/g Nor 溶液备用。(2) 取样、加内标:共选择 8 个浓度点,取 1、3、5、7、9、11、13、15 μL(混标和 Hyp 溶液各 1 μL,以下同),分别加入 5 μL 80 μg/g Nor 内标,氮气吹扫仪吹干。(3) 衍生化处理:在每个吹干后的样品中,分别加入 40 μL 吡啶、10 μL 衍生化试剂、2 μL 三乙胺,放入烘箱中,于 65 ℃下衍生 30 min。(4) GC-MS 测试:吸取 2 μL 样品,手动进样,按照 1.3 节条件进行测试,平行测量 6 次。

1.4.2 检出限 (1) 萃取:加 1 200 μL 2.5 mol/L 氨水溶液于样品瓶中,置于超声波仪中萃取 1.5 h,重复 2 次,将离心得到的上层萃取液于氮气保护下吹干。(2) 净化:采用固相萃取 C4 柱进行样品净化,方法同文献[18]。(3) 水解:微波辅助盐酸法水解蛋白质。在步骤(2)的样品瓶中加入 2 滴 6 mol/L HCl,置于加有 10 mL 6 mol/L HCl 的消解罐中,充入氮气并立即旋紧消解罐盖子,于微波消解仪中进行水解。微波水解条件为:在 500 W 功率下,100 ℃加热 15 min 后升温至 160 ℃,加热 30 min。(4) 衍生化处理:取出样品瓶,冷却降温后加入 5 μL 80 μg/g Nor 内标,并于氮气保护下吹干。衍生化处理方法同 1.4.1 节中的步骤(3)。(5) GC-MS 测试:方法同 1.4.1 节中的步骤(4),平行测量 12 次。

1.4.3 现代参考胶料的分析检测 分别取猪皮胶、全蛋和牛奶胶料各 5 mg,实验方法同 1.4.2 节,仅在步骤(1)中加 5 mg 现代参考胶料,平行测量 10 次。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及线性范围

以校正峰面积(y)和浓度(x, μg/g)绘制 11 种氨基酸的标准曲线,并求得相关系数和线性范围,结果列于表 1。可知,11 种氨基酸的线性

表 1 11 种氨基酸的标准曲线方程、线性范围及检出限

Table 1 Linear equations, linearity ranges and limits of detection of 11 amino acids

氨基酸 Amino acids	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficients	线性范围 Linear ranges/($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 Standard deviations(S)	斜率 Slope(<i>b</i>)	检出限 Limits of detection (D_L)/($\mu\text{g/g}$)
丙氨酸 Ala	$y=2.248x-0.623$	0.9987	0.56~6.51	0.362	2.111	0.514
甘氨酸 Gly	$y=3.222x-0.706$	0.9982	0.45~5.47	0.067	3.038	0.066
缬氨酸 Val	$y=2.032x-0.566$	0.9984	0.68~8.58	0.392	1.937	0.607
亮氨酸 Leu	$y=1.960x-0.821$	0.9981	0.85~9.65	0.414	1.837	0.676
异亮氨酸 Ile	$y=2.008x-0.639$	0.9983	0.78~9.60	0.270	1.912	0.424
丝氨酸 Ser	$y=0.855x-0.434$	0.9927	0.84~7.69	0.093	0.774	0.360
脯氨酸 Pro	$y=1.370x+0.187$	0.9943	0.37~8.46	0.094	1.402	0.201
苯丙氨酸 Phe	$y=1.116x-0.642$	0.9970	1.06~12.21	0.066	1.040	0.190
天冬氨酸 Asp	$y=1.486x-0.737$	0.9978	0.85~9.82	0.185	1.377	0.403
谷氨酸 Glu	$y=1.297x-0.889$	0.9961	1.04~10.91	0.154	1.178	0.392
羟脯氨酸 Hyp	$y=0.321x-2.329$	0.9804	12.63~52.01	0.028	0.253	0.332

关系良好,除羟脯氨酸的稳定性略差外,其余氨基酸标准曲线方程的相关系数均大于 0.99。

2.2 精密度

按照 1.4.1 节方法,混标进样量 11 μL ($n=6$)时,11 种氨基酸的相对标准偏差(RSD)在 2.7%~6.3%范围内。丝氨酸、羟脯氨酸由于分子结构中含有羟基,不稳定,易被氧化^[19],导致 $\text{RSD}>5\%$,其他 9 种氨基酸的 RSD 均不超过 5%。

2.3 检出限

仪器检出限是指在规定的条件下,当仪器处于稳定状态时,仪器本身存在的噪音引起测量读数的漂移和波动,其物理含义是在一定的置信范围内能与仪器噪音相区别的最小检测信号对应的待测物质的量。

根据表 1 中各氨基酸标准曲线方程,以截距为 0 的曲线方程式计算求得空白样品中每种氨基酸浓度、标准偏差及检出限 D_L ,其中 D_L 计算公式如下^[20]:

$$D_L = \frac{k \cdot S}{b}$$

式中: k 为置信因子; S 为空白样品响应值的标准偏差; b 为截距为 0 时标准曲线的斜率(也称“仪器灵敏度”)。取 $k=3$,置信概率为 99.7%。

由表 1 可知,甘氨酸的检出限最低,为 0.066 $\mu\text{g/g}$;亮氨酸的检出限最高,为 0.676 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 现代参考胶料的分析检测

猪皮胶、全蛋和牛奶 3 种现代参考胶料的 GC-MS 谱图示于图 1。由图可见,3 种现代参考胶料中的 11 种氨基酸在该色谱条件下完全

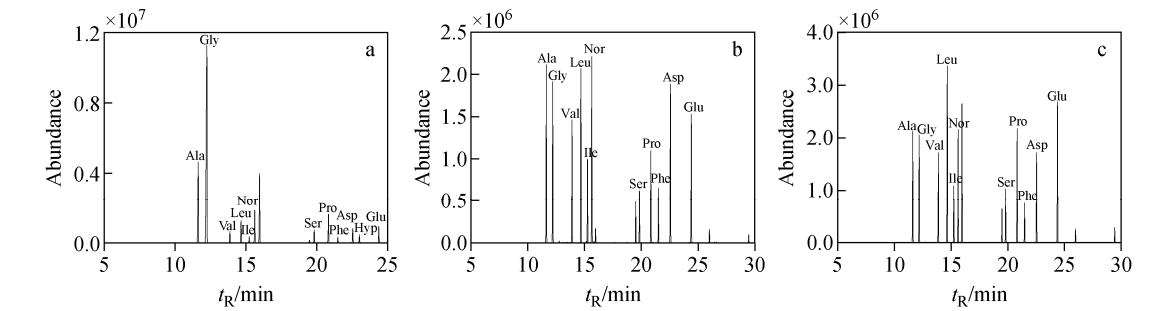


图 1 猪皮胶(a)、全蛋(b)和牛奶(c)的 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of pigskin glue (a), egg (b) and milk (c)

分离,峰型基本呈高斯分布,基线平稳。由表 1 标准曲线方程求得 10 次测量的氨基酸含量归一化结果的平均值,结果列于表 2。由表 2 可见,3 种胶料的氨基酸含量具有特征性,猪皮胶含有的羟脯氨酸是动物胶的特征标志物,可以同牛奶、全蛋相区分。

表 2 现代参考胶料和文物样品的氨基酸含量归一化结果
Table 2 Relative amino acid molar percentage contents of reference samples and cultural relic

氨基酸 Amino acids	氨基酸含量归一化结果 Relative amino acid molar percentage contents/%			
	猪皮胶 Pigskin glue	全蛋 Egg	牛奶 Milk	文物样品 Cultural relic
丙氨酸 Ala	12.69	9.23	4.32	10.61
甘氨酸 Gly	31.74	5.58	2.84	30.52
缬氨酸 Val	3.19	7.44	9.01	2.69
亮氨酸 Leu	4.32	11.88	12.58	5.44
异亮氨酸 Ile	2.12	5.97	7.46	2.70
丝氨酸 Ser	3.58	11.90	4.94	14.02
脯氨酸 Pro	12.05	6.65	15.27	11.28
苯丙氨酸 Phe	2.61	7.53	6.40	1.20
天冬氨酸 Asp	7.18	15.23	9.51	7.26
谷氨酸 Glu	11.19	18.59	27.67	12.24
羟脯氨酸 Hyp	9.33	0.00	0.00	2.04

2.5 文物蛋白胶料的鉴定

依据本研究建立的方法对广西服饰金线文物样品进行分析,结果列于表 2。由表 2 可知,文物样品中含有羟脯氨酸,说明胶料中含有动物胶。使用 SPSS 软件对文物样品和 2.4 节中现代参考胶料的氨基酸含量进行主成分分析(简称 PCA),结果表明,前两个主成分 Factor 1 和 Factor 2 的累计贡献率达到 95.58%,说明这两个成分可以较好地表征原数据的信息。前两个主成分的因子得分散点图和主成分因子载荷矩阵图分别示于图 2 和图 3。

由图 2 可知,猪皮胶、全蛋、牛奶 3 种现代参考胶料在 PCA 图上各自呈明显的聚类效应,猪皮胶位于 Factor 1 轴负值方向,全蛋和牛奶位于 Factor 1 轴正值方向,利用 Factor 1 的差异可将猪皮胶与全蛋、牛奶区分;全蛋和牛奶分别位于 Factor 2 轴的正、负值方向,利用 Factor 2 的差异可将全蛋与牛奶区分,实现 3 类胶料的鉴别。3 类胶料产生这种聚类效应的原因可由图 3 和表 2 解释:高含量的羟脯氨酸和甘氨

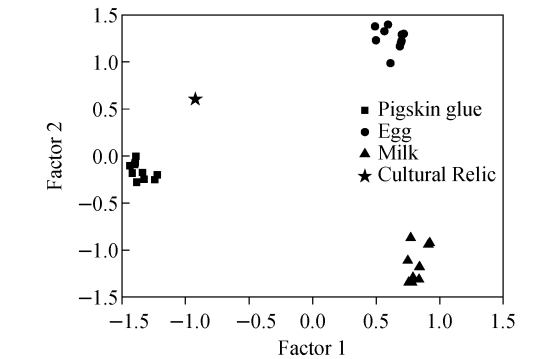


图 2 前两个主成分的因子得分散点图
Fig. 2 Scatter scores plots of the first two factors

酸会导致向 Factor 1 轴负向移动,高含量的亮氨酸、谷氨酸会导致向 Factor 1 轴正向移动;结合表 2,猪皮胶含有羟脯氨酸(9.33%)、高甘氨酸(31.74%)、低亮氨酸(4.32%)和低谷氨酸(11.19%),全蛋、牛奶不含羟脯氨酸,含有低甘氨酸(5.58%、2.84%)、高亮氨酸(11.88%、12.58%)和高谷氨酸(18.59%、27.67%),导致猪皮胶和全蛋、牛奶分别位于 Factor 1 轴的正、

负方向。同理,全蛋的高丝氨酸和天冬氨酸、牛奶的高谷氨酸含量,导致两者分别处于 Factor 2 轴的正负方向。根据图 2,推测文物样品成分为动物胶和蛋类的混合胶。

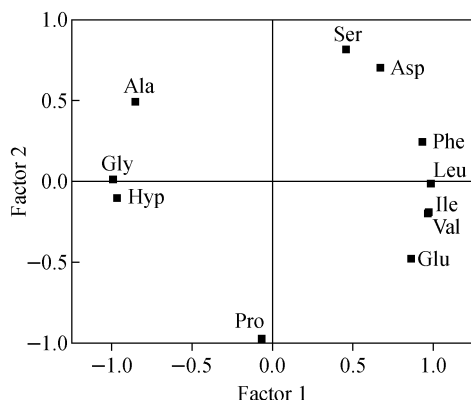


图 3 主成分因子载荷矩阵图

Fig. 3 Load matrix plot
of principal component factor

3 结论

本研究探讨了文物蛋白胶料的气相色谱-质谱分析方法,结果表明,现代参考胶料中常见的丙氨酸、甘氨酸等 11 种氨基酸标准曲线的线性关系良好,其中 10 种氨基酸曲线的相关系数大于 0.99,相对标准偏差在 2.7%~6.3%之间,检出限范围为 0.066~0.676 $\mu\text{g/g}$ 。气相色谱-质谱分析结合主成分分析鉴定出广西服饰金线文物样品的胶料为动物胶和蛋类的混合胶。该方法适用于文物蛋白胶料的定量分析,可为 GC-MS 分析蛋白胶结材料提供方法参考。

参考文献:

[1] 杨璐,王丽琴,黄建华,马涛,李晓溪. 氨基酸分析法研究蒙古国博格达汗宫建筑彩画的胶料种类[J]. 分析化学,2010,38(7):1 044-1 047.
YANG Lu, WANG Liqin, HUANG Jianhua, MA Tao, LI Xiaoxi. Identification of binding media by amino acid analysis from Bogda Cham Palace, Mongolia[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7): 1 044-1 047 (in Chinese).

[2] 杨璐,黄建华,王丽琴,马涛,曹雪筠,李晓溪. 文物彩绘常用胶料的氨基酸组成及红外光谱特征研究[J]. 文物保护与考古科学,2011,23(1):36-

39.

YANG Lu, HUANG Jianhua, WANG Liqin, MA Tao, CAO Xuejun, LI Xiaoxi. The study of binding media's amino acids components and their FTIR characteristics used in ancient Chinese colored relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2011, 23(1): 36-39(in Chinese).

- [3] RAO H, YANG Y, ABUDURESULE I, LI W, HU X, WANG C. Proteomic identification of adhesive on a bone sculpture-inlaid wooden artifact from the Xiaohe Cemetery, Xinjiang, China [J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 53: 148-155.
- [4] NAKAMURA R, NARUSE M. Scientific analysis of Japanese ornamental adhesives found in Shosoin treasures stored since the mid-eighth century[J]. Journal of Cultural Heritage, 2016, 18: 355-361.
- [5] MENDES N F C, OSTICOLI I, STRIOVA J. Versatile pulsed laser setup for depth profiling analysis of multilayered samples in the field of cultural heritage[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, (924-926): 420-426.
- [6] 黄建华,杨璐,夏寅,付倩丽,严淑梅,王婷,王丽琴. 古代文物表面常见天然有机物的显微共聚焦拉曼光谱研究[J]. 文物保护与考古科学, 2014,26(3):1-6.
HUANG Jianhua, YANG Lu, XIA Yin, FU Qianli, YAN Shumei, WANG Ting, WANG Liqin. The use of confocal micro Raman spectroscopy for the identification of natural organic materials used in cultural relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(3): 1-6 (in Chinese).
- [7] BENETTI F, PERRA G, DAMIANI D, ATREI A, MARCHETTINI N. TOF-SIMS characterization of proteinaceous binders in the wall painting "Madonna and Child enthroned with Saints" by Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy)[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 392: 111-117.
- [8] SEREFIDOU M, BRACCI S, TAPETE D. Microchemical and microscopic characterization of the pictorial quality of egg-tempera polyptych, late 14th century, Florence, Italy[J]. Microchemical Journal, 2016, 127: 187-198.
- [9] ORSINI S, PARLANTI F, BONADUCE I. An-

- alytical pyrolysis of proteins in samples from artistic and archaeological objects[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 643-657.
- [10] 马珍珍,王丽琴,杨璐. 气质联用技术鉴定颐和园彩画胶料及相关问题[J]. *分析试验室*, 2016, 35(7): 800-805.
- MA Zhenzhen, WANG Liqin, YANG Lu. Binding medium analysis and relative study of colored paintings in summer palace with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(7): 800-805 (in Chinese).
- [11] 冯小佼. 古代壁画中胶结材料的高效液相色谱测定法研究[D]. 西安:西北大学, 2012.
- [12] 达晶,王刚力,曹进,张庆生. 农药残留检测标准体系概述及其分析方法进展[J]. *药物分析杂志*, 2014, 34(5): 760-769.
- DA Jing, WANG Gangli, CAO Jin, ZHANG Qingsheng. Review of standard system of pesticide residue detection and progress of analytical methods[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, 34(5): 760-769 (in Chinese).
- [13] 陈晓水,侯宏卫,边照阳,唐纲岭,胡清源. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(5): 308-320.
- CHEN Xiaoshui, HOU Hongwei, BIAN Zhaoyang, TANG Gangling, HU Qingyuan. Research progress on application of GC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2013, 34(5): 308-320 (in Chinese).
- [14] GUTTMANN M J. Transylvanian glass icons: a GC/MS study on the binding media[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2013, 14(5): 439-447.
- [15] GISMONDI A, CANUTI L, ROCCO G, PISANI M, GHELLI A, BONANNO M, CANINI A. GC-MS detection of plant pigments and metabolites in Roman Julio-Claudian wall paintings[J]. *Phytochemistry Letters*, 2018, 25: 47-51.
- [16] TOMASINI E, RODRÍGUEZ D C, GÓMEZ B A, FARIA DLAD, LANDA C R, SIRACUSANO G, MAIER M S. A multi-analytical investigation of the materials and painting technique of a wall painting from the church of Copacabana de Andamarca (Bolivia)[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 128: 172-180.
- [17] 张晓英. 埋藏对文物蛋白胶料气质联用鉴别结果的影响研究[D]. 西安:西北大学, 2017.
- [18] LUVERAS A, BONADUCE I, ANDREOTTI A, COLOMBINI M P. GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipids, natural waxes, terpenoid resins, proteinaceous and polysaccharide materials in the same paint microsample avoiding interferences from inorganic media[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(1): 376-386.
- [19] LEO G, BONADUCE I, ANDREOTTI A, MARINO G, PUCCI P, COLOMBINI M P, BIROLLO L. Deamidation at asparagine and glutamine as a major modification upon deterioration/aging of proteinaceous binders in mural paintings[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(6): 2056-2064.
- [20] 张国城. 液相色谱检出限的推导与讨论[J]. *中国计量*, 2010, (5): 77-79.
- ZHANG Guocheng. Derivation and discussion on the detection limit of liquid chromatography[J]. *China Metrology*, 2010, (5): 77-79 (in Chinese).