

文章编号:1005-1538(2020)06-0071-07
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20190801534

文物中蜡类材料的热裂解 - 气相色谱/质谱识别

王 娜, 谷 岸, 刘 恺, 李敬源, 雷 勇
(故宫博物院, 北京 100009)

摘要: 为识别文物中蜡质原材料, 以及文物保护修复工作中常用蜡类材料的类别, 研究通过在线甲基化热裂解 - 气相色谱/质谱联用技术对蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡等蜡类材料进行分析检测。研究发现: 蜂蜡的主要裂解产物为直链烷烃、直链脂肪酸、直链醇、含羟基脂肪酸; 棕榈蜡为直链醇、直链脂肪酸、脂肪酸衍生物; 小烛树蜡为直链烷烃、直链脂肪酸、直链醇、羽扇豆醇及其衍生物、计曼尼醇及其衍生物、脂肪酸衍生物; 地蜡、石蜡等矿物蜡的主要裂解产物为直链烷烃。不同蜡中裂解产物的种类及其相对含量分布规律均有所区别, 因此通过在线甲基化热裂解 - 气相色谱/质谱联用技术可以实现不同种类蜡的区分。通过所建立的方法及总结的数据, 研究推断故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵝鶴木山水图插屏中镶嵌珐琅构件所用棕色蜡为蜂蜡, 所用白色蜡为矿物蜡及少量蜂蜡。本研究所建立方法易于推广, 适用于文物中蜡类材料的准确、快速识别。

关键词: 热裂解 - 气相色谱/质谱; 蜂蜡; 棕榈蜡; 小烛树蜡; 地蜡; 石蜡

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引言

我国用蜡历史久远。研究发现, 广东博罗横岭山商周时期墓地出土的古玉器就已经采用上蜡工艺^[1]。据此推测, 我国先民制蜡、用蜡的历史要更早。由于其优异的理化特性, 蜡在古代被广泛应用于铸造^[2]、家具制造^[3]、医药^[4]、造纸^[5]、染布^[6]、工艺品加工^[7]等多个领域, 因此, 蜡是我国传世及出土文物中非常常见的一类材料。此外, 蜡类材料也是文物修复工作中常用的材料^[8]。

原材料的准确识别是对文物进行保护、修复及研究的基础。我国文物制作或修复工作中常用的蜂蜡等蜡类材料为高分子材料, 组成复杂, 加之受到文物中其他有机、无机组分的干扰, 以及可检测样品量少等因素的影响, 检测十分困难。目前, 我国文物中蜡的识别主要通过傅里叶变换红外光谱法(FTIR)^[1,9]来实现。FTIR分析操作简便, 但是在文物实际分析检测中仅能大致判定样品中是否含有蜡, 而难以实现蜡具体种类的辨别。此外, 据报道X射线衍射法(XRD)也可用于蜡的定性分析^[9], 但

XRD技术不适用于微量文物样品的检测, 而且也同样存在难以辨别种类的问题。

文物中天然高分子材料识别最常用的是气相色谱/质谱(GC/MS)技术^[10], 可通过对高分子单体的定性及定量分析来判断其类别。但是GC/MS分析需要进行样品前处理, 包括水解、衍生化等步骤, 此过程复杂、耗时, 而且处理过程中极有可能造成样品流失。在GC/MS基础上发展起来的热裂解 - 气相色谱/质谱(Py - GC/MS)技术, 其工作原理是在高温、惰性气体保护下将待测样品裂解, 得到的小分子裂解产物随即通过GC/MS系统得以分离并识别, 最终根据裂解产物信息还原样品原始组分。Py - GC/MS兼具GC/MS技术高灵敏度的特点, 适合分析微量样品, 且待测样品可以直接进样分析, 不需要进行前处理, 这样不仅能够简化实验流程, 而且还避免了样品处理过程中待测组分的流失, 可以同时实现多种材料的识别, 因此Py - GC/MS技术越来越普遍地被应用于文物样品复杂有机体系中各类高分子材料的综合检测^[11-12]。

目前, 国外已有将Py - GC/MS技术用于蜡类

收稿日期: 2019-08-08; 修回日期: 2019-10-25

作者简介: 王 娜(1985—), 女, 2015年博士毕业于西安交通大学材料科学与工程专业, 现为故宫博物院副研究馆员, 从事文物中有机高分子材料分析及研究工作, E-mail: wangna031625@hotmail.com

通信作者: 雷 勇(1975—), 男, 研究馆员, 研究方向为文物保护和科学研究, E-mail: leiyongleo@hotmail.com

材料识别的报道^[13~14],但尚未见有关蜡类材料Py-GC/MS分析的系统性研究。我国古代应用最广泛的蜡类材料是蜂蜡,即蜂群中适龄工蜂腹部下面的4对蜡腺分泌的复杂有机化合物,属动物蜡的一种。此外,从棕榈树叶上提取的棕榈蜡、从小烛树灌木表皮中提取出来的小烛树蜡等植物蜡,以及从煤矿、石油等矿物资源中提取出来的地蜡、石蜡等矿物蜡,也都可用于文物的制作或修复^[8]。鉴于此,本研究以蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡为研究对象,系统总结各种蜡的Py-GC/MS特征识别信

息,以实现这几种蜡的准确、快速辨别。最后,将所建立的分析方法应用于故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏中所用蜡类材料的种类辨别,以验证方法的可行性。

1 实验样品和方法

1.1 实验材料

实验所用甲基化衍生化试剂10%四甲基氢氧化铵(TMAH)甲醇溶液,分析纯,均购于上海Aladdin试剂公司。蜡类材料参比样品详细信息见表1。

表1 蜡类材料参比样品详细信息
Table 1 Information of wax samples

材料	来源	规格	型号	批号
蜂蜡		Bleached, 46~60 °C	B113018	B1728011
小烛树蜡	Aladdin 试剂公司	—	C118873	F1424057
地蜡		分析纯	C113308	J1627087
石蜡		熔点 58~60 °C	P100933	E1807077
棕榈蜡	Macklin 试剂公司	1#, 淡黄色, 熔点 >83 °C	C804522	C10217178

1.2 仪器与分析参数

Py-GC/MS 仪器:日本 Frontier 公司 EGA-PY3030D 型热裂解仪,结合美国 Agilent 公司 7890B/5977A 型气相色谱/质谱联用仪,HP-5MS 非极性毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),四极杆质谱仪,电子轰击源,电离源能量为 70 eV。

Py 参数:采用在线衍生化技术,将约 1 mg 样品与 5 μL 衍生化试剂放入不锈钢样品舟,随后送入热裂解仪石英裂解管,样品衍生化反应与热裂解反应同时完成。样品裂解温度 500 °C,裂解时间 12 s。热裂解仪与气相色谱接口温度为 300 °C。

GC/MS 参数:GC 进样口温度为 300 °C,分流进样,分流比 50:1,载气为氮气,流速 1.0 mL/min;色谱柱初始温度 50 °C,保持 2 min 后以 4 °C/min 升至 300 °C 并保持 15.5 min;质谱四级杆温度 150 °C,离子源温度 230 °C,全扫描模式,扫描范围 29~550 m/z,质谱识别数据库为 NIST Libraries。在后文的图 2、3 中,C_x 表示碳原子数为 X 的直链烷烃,F_x 表示碳原子数为 X 的直链脂肪酸,F_{x,1} 表示碳原子数为 X 的含 1 个双键的不饱和直链脂肪酸,F_{x-A} 表示碳链上有 1 个羟基的碳原子数为 X 的直链脂肪酸,FD_x 表示脂肪酸衍生物,A_x 表示碳原子数为 X 的直链醇,标识为 L₁~L₃ 的为羽扇豆醇及其衍生物,G₁~G₃ 表示计曼尼醇及其衍生物;由于采取了在线甲基化技术,实验中识别出的脂肪酸、直链醇均为其甲基化产物。

1.3 文物样品信息

为评价所建立蜡类材料分析方法的有效性,对取自故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏(图 1 左)的文物样品进行分析。此件插屏上镶嵌珐琅构件所用蜡有两种,分别为棕色及白色,如图 1 右所示,本研究将就两种蜡分别取样进行 Py-GC/MS 分析。



图 1 故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏(左)及镶嵌珐琅用蜡样品照片(右)

Fig. 1 Qing table screen collected in the Forbidden City with a rosewood frame, inlaid jade figures and wenge-carved landscape (left) and waxes for inlaying enamel (right)

2 结果与讨论

2.1 蜡参比样品分析结果

据报道,蜂蜡、棕榈蜡等动植物蜡中均含有脂肪

酸、长链醇等组分^[8],其分子结构中的羧基、羟基等极性基团会导致其热裂解产物挥发性较低,而且与气相色谱柱固定相之间的相互作用较强,这样不仅会使裂解产物保留时间延迟,而且会造成色谱峰拖尾。鉴于此,本研究采取在线衍生化技术,通过加入甲基化试剂四甲基氢氧化铵(TMAH),使得样品在热裂解的同时发生甲基化反应,获得甲基化的

裂解产物,从而增强裂解产物的挥发性及色谱分辨率^[15]。

蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡等参比样品的在线甲基化-Py-GC/MS分析谱图见图2,在图中已标注出主要色谱峰的识别结果。此外,蜡参比样品Py-GC/MS分析主要裂解产物的种类及其相对含量分布列于表2。

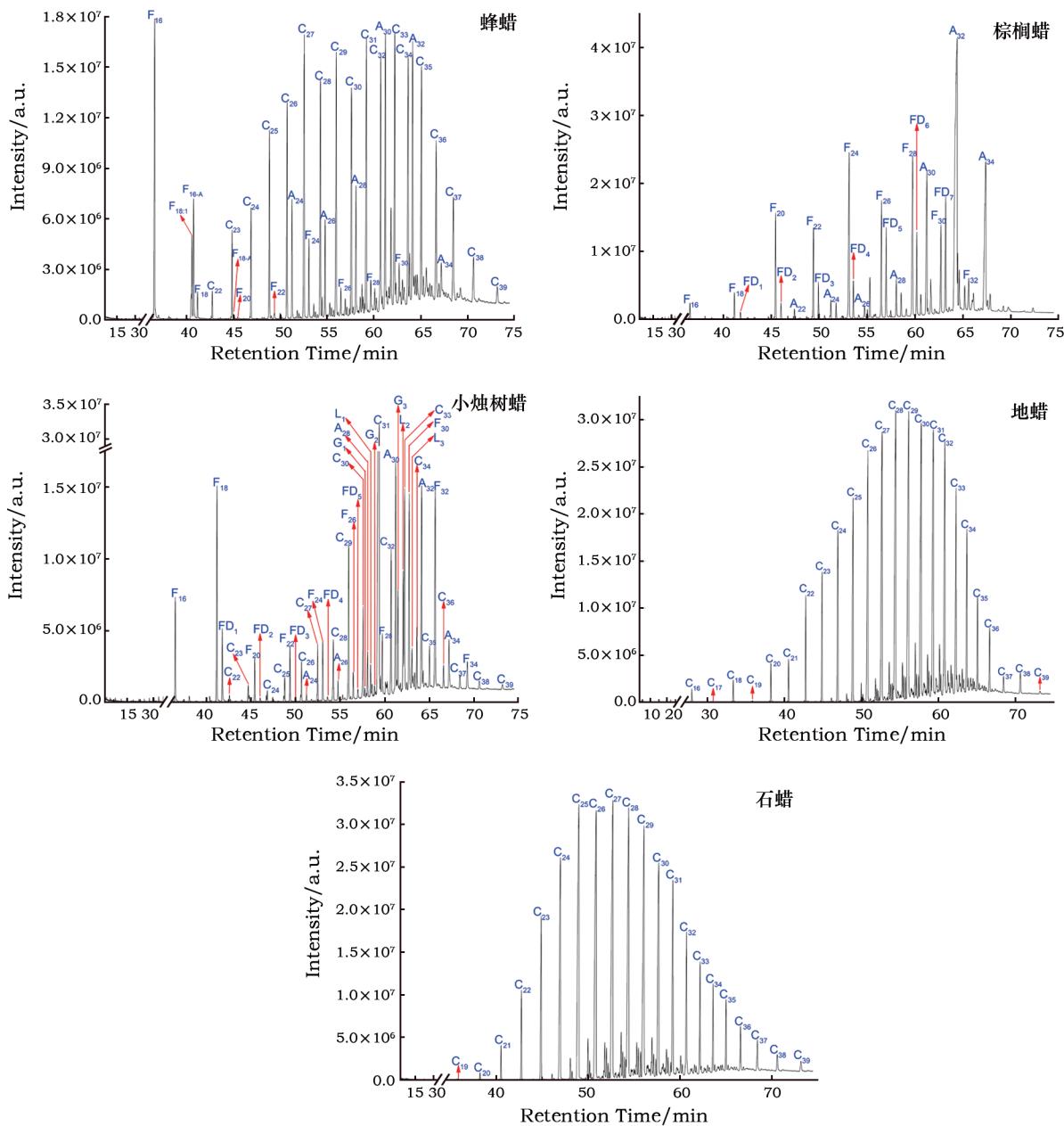


图2 蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡在线甲基化 - Py - GC/MS 分析结果

Fig. 2 On-line methylation - Py - GC/MS results of beeswax, carnauba wax, candelilla wax, ozokerite and paraffin wax

表2 蜡参考样品及文物样品在线甲基化-Py-GC/MS分析主要裂解产物种类及其相对含量分布

Table 2 Relative content of different homologues in the pyrolytic products of reference wax samples and historical samples by on-line methylation-Py-GC/MS analysis

类别	C原子数分布						
	蜂蜡	棕榈蜡	小烛树蜡	地蜡	石蜡	文物棕蜡	文物白蜡
直链烷烃	22~39	—	22~39	16~39	19~39	25~29	20~29
直链脂肪酸 ^a	16~30	16~32	16~34	—	—	14~30	16~18
含羟基脂肪酸	16、18	—	—	—	—	16、18	16
直链醇 ^a	24~34	22~34	24~34	—	—	24~32	30

类别	相对含量 ^b /%						
	蜂蜡	棕榈蜡	小烛树蜡	地蜡	石蜡	文物棕蜡	文物白蜡
直链烷烃	78.9	—	58.4	100	100	11.1	96.4
直链脂肪酸	10.1	22.8	17.5	—	—	20.3	2.1
含羟基脂肪酸	1.6	—	—	—	—	9.2	0.3
直链醇	9.4	66.1	15.7	—	—	59.4	1.2
脂肪酸衍生物	—	11.1	1.4	—	—	—	—
其他	—	—	7.0(羽扇豆醇类4.5%、 计曼尼醇类2.5%)	—	—	—	—

注a: 直链脂肪酸、直链醇系裂解产物均只有偶数碳原子组分;

注b: 各系列裂解产物的相对含量,是仅对表中所列主要裂解产物峰面积进行归一化处理的计算结果。

根据图2、表2中色谱峰识别结果可看出,蜂蜡主要裂解产物按照色谱峰总面积从大到小依次为: 碳原子数为22~39的直链烷烃、碳原子数分布在16~30的偶数碳原子直链脂肪酸、碳原子数分布在24~34的偶数碳原子直链醇,以及碳链上有羟基的碳原子数为16、18的直链脂肪酸。其中: 直链烷烃中碳原子数分布在25~36(C_{25} ~ C_{36})的烷烃峰面积较大; 脂肪酸中峰面积最大的是十六酸(F_{16}),远大于其他脂肪酸,而且蜂蜡中还有十八碳烯酸($F_{18,1}$); 直链醇中色谱峰面积最大的是三十二烷醇(A_{32})、三十烷醇(A_{30}),其峰面积较为接近。

棕榈蜡主要裂解产物按照色谱峰总面积从大到小依次为: 碳原子数分布在22~34的偶数碳原子直链醇、碳原子数分布在16~32的偶数碳原子直链脂肪酸,以及同系列脂肪酸衍生物(FD_1 ~ FD_7)。其中,直链醇中色谱峰面积最大的是三十二烷醇(A_{32}),脂肪酸中色谱峰面积最大的是二十四酸(F_{24}),而脂肪酸衍生物的峰面积随着色谱保留时间的增加而增大。

小烛树蜡主要裂解产物按照色谱峰总面积从大到小依次为: 碳原子数为22~39的直链烷烃、碳原子数分布在16~34的偶数碳原子直链脂肪酸、碳原子数分布在24~34的偶数碳原子直链醇、羽扇豆醇及其衍生物(L_1 ~ L_3)、计曼尼醇及其衍生物(G_1 ~ G_3),以及同系脂肪酸衍生物(FD_1 ~ FD_5)。其中: 直

链烷烃中三十一烷(C_{31})的峰面积远大于其他烃类; 脂肪酸中三十二酸(F_{32})、三十酸(F_{30})、十八酸(F_{18})色谱峰面积最大,且较为接近; 直链醇中色谱峰面积最大的是三十二烷醇(A_{32})、三十烷醇(A_{30})。小烛树蜡是从小烛树灌木表皮中提取出来的^[8],实验检测到的羽扇豆醇类、计曼尼醇类组分均为萜类物质,应来自于小烛树灌木表皮中特有的树脂类组分。

地蜡是从含沥青褐煤中提取而来的产品,而石蜡则是从石油、页岩油等矿物油中提取而来,两者均为矿物蜡,其主要组分都是直链烷烃^[8]。如图2所示,地蜡与石蜡的裂解产物均为直链烷烃,其中在地蜡中识别出的直链烷烃其碳原子数分布在16~39(C_{16} ~ C_{39}),石蜡中的为19~39(C_{19} ~ C_{39})。地蜡与石蜡中各烷烃峰面积均呈近似正态分布,其中地蜡中含量较高的烷烃分布在 C_{26} ~ C_{32} ,石蜡中的为 C_{25} ~ C_{29} 。

综上所述,蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡中裂解产物的类别、峰面积分布各有其规律,通过Py-GC/MS技术可以实现其区分。地蜡、石蜡的裂解产物与蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡差异较大,也容易区分。但是地蜡、石蜡同为矿物蜡,其组分构成成为同类物质,两者的裂解谱图也较为接近,通过Py-GC/MS技术难以准确辨别,此类蜡的进一步辨别可通过能精确测量蜡中烷烃分子量及分布规律的其他分析技术来

实现。

2.2 文物样品分析结果

将所建立的蜡类材料在线甲基化 - Py - GC/MS 分析方法,以及所总结的蜡类材料裂解产物信息,用于故宫清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏上珐琅构件镶嵌用蜡的分析,以评价所建立方

法的可行性。

插屏上珐琅构件镶嵌用蜡有两种,分别为棕色及白色。两种蜡的在线甲基化 - Py - GC/MS 分析结果见图 3,主要色谱峰的识别结果已在图中标注。此外,文物样品 Py - GC/MS 分析主要裂解产物的种类及其相对含量分布见表 2。

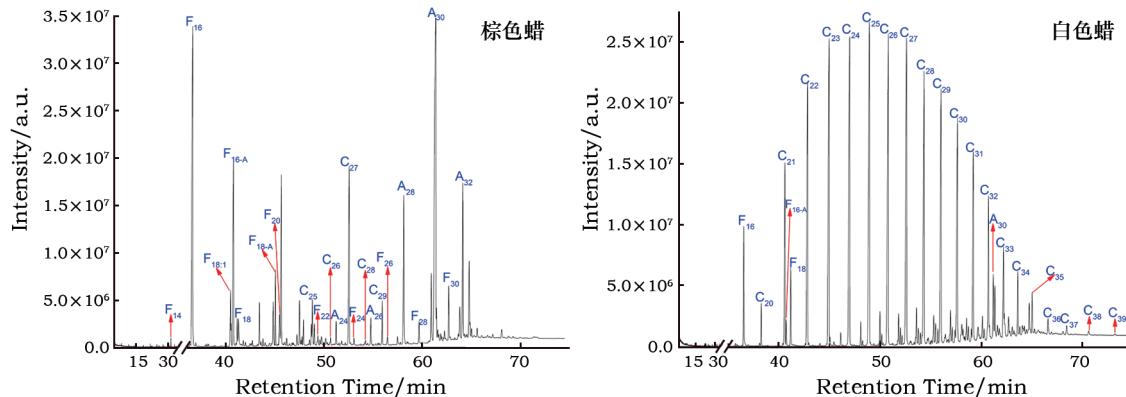


图 3 故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏上珐琅构件镶嵌用蜡的在线甲基化 - Py - GC/MS 分析结果

Fig. 3 On-line methylation - Py - GC/MS results of brown and white wax samples collected from a Qing table screen

从图 3 可看出,在棕色蜡裂解产物中主要识别出碳原子数为 25~29 的直链烷烃,碳原子数分布在 14~30 的偶数碳原子直链脂肪酸,碳原子数分布在 24~32 的偶数碳原子直链醇,碳链上有羟基的碳原子数为 16、18 的直链脂肪酸,以及十八碳烯酸 ($F_{18,1}$)。其中,直链烷烃中峰面积最大的是二十七烷 (C_{27}),直链醇中色谱峰面积最大的是三十烷醇 (A_{30}),脂肪酸中十六酸 (F_{16}) 的色谱峰面积远大于其他脂肪酸。上述裂解产物的种类及其分布特征均与蜂蜡最为接近,因此推测棕色蜡为蜂蜡。需指出的是,如表 2 所示,与蜂蜡参比样品相比,此文物样品中识别出的直链烷烃碳原子数分布区间窄,且其色谱峰总面积小于脂肪酸、直链醇,这可能与蜂蜡加工处理方式的不同,以及文物样品的老化有关。

如表 2 所示,在白色蜡裂解产物中主要识别出碳原子数为 20~39 的直链烷烃,其色谱峰总面积相对含量达到 96.4%;另外从图 3 可看出,白色蜡中含量较高的烷烃分布在 $C_{23} \sim C_{27}$,且各烷烃峰面积呈近似正态分布,与地蜡、石蜡等矿物蜡裂解产物分布情况基本一致,因而推断白色蜡主要成分为矿物蜡。此外,在白色蜡中还识别出十六酸 (F_{16})、十八酸 (F_{18})、碳链上有羟基的十六酸 (F_{16-A}),以及三十烷醇 (A_{30}),均为蜂蜡中含量较高的组分,但四种物质色谱峰总面积相对含量仅为 3.6%,因而推测白色蜡样品中还含有微量蜂蜡。

3 结 论

本研究通过在线甲基化 - Py - GC/MS 技术分析了文物制作或修复过程中常用的蜡类材料,确定并系统总结了蜂蜡、棕榈蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡等的裂解产物种类及分布规律。

按照同系列裂解产物色谱峰总面积从大到小的顺序,蜂蜡的裂解产物依次为直链烷烃、偶数碳原子脂肪酸、偶数碳原子直链醇、含羟基的脂肪酸;棕榈蜡裂解产物为偶数碳原子直链醇、偶数碳原子脂肪酸、脂肪酸衍生物;小烛树蜡裂解产物为直链烷烃、偶数碳原子脂肪酸、偶数碳原子直链醇、羽豆扇醇及其衍生物、计曼尼醇及其衍生物、脂肪酸衍生物;地蜡、石蜡等矿物蜡,其主要裂解组分均为直链烷烃。此外,不同蜡中其直链烷烃、直链醇、脂肪酸等的分布各有其规律,因此通过在线甲基化 - Py - GC/MS 技术可以实现不同类别蜡的区分。

将所建立蜡类材料分析方法,用于故宫旧藏清代紫檀木边座嵌玉人鵲木山水图插屏上镶嵌珐琅构件所用两种蜡的分析,推断文物上所用棕色蜡为蜂蜡,所用白色蜡主要为地蜡、石蜡等矿物蜡,此外还有少量蜂蜡。

文物样品的分析结果验证了所建立方法的可行性,但不同来源的蜡其加工处理方式存在的差异,以及文物的老化,都会影响蜡类材料的检测。因此产

地、加工方式,以及老化对蜡类材料检测的影响均有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 丘志力,吴沫,魏巧坤.红外光谱技术对广东博罗横岭山商周时期墓地出土古玉器上蜡工艺的揭示及其意义[J].光谱学与光谱分析,2006,26(6):1042-1045.
QIU Zhili, WU Mo, WEI Qiaokun. Study on the wax enhancement for the unearthed jade wares by FTIR technique from ancient tombs of Shang - Zhou Period in Henglingshan Site of Boluo County Guangdong Province [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006,26(6):1042 - 1045.
- [2] 周卫荣.失蜡工艺的起源与失蜡铸造的工艺特征[J].南方文物,2009(4):39-45.
ZHOU Weirong. Origins of lost - wax technology and technological characteristics of lost - wax casting[J]. Cultural Relics in Southern China,2009(4):39 - 45.
- [3] 牛晓霆,王逢瑚,佟达.影响仿明清硬木家具烫蜡质量的因素[J].林产工业,2011,38(2):46-49.
NIU Xiaoting, WANG Fenghu, TONG Da. Factors influencing the waxing quality of imitation Ming and Qing hardwood furniture[J]. China Forest Products Industry,2011,38(2):46 - 49.
- [4] 向洋,杨浩,吴信,等.蜂蜡中生物活性成分的研究概述[J].中国蜂业,2012,63(增刊1):55-57.
XIANG Yang, YANG Hao, WU Xin, et al. Study on biological active components in beeswax overview [J]. Apiculture of China, 2012,63(Suppl 1):55 - 57.
- [5] 金玉红,李晓岑.烫蜡法复原硬黄纸的初步研究[J].文物保护与考古科学,2013,25(3):20-24.
JIN Yuhong, LI Xiaocen. A preliminary study on reconstruction of Yinghuang (Hard Yellow) paper with hot wax graft[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2013,25(3):20 - 24.
- [6] 孙理.蜡染中蜡的性能与仿“哥窑纹”冰纹研究[D].上海:东华大学,2006.
SUN Li. Study on the property of wax and Ge ware crackle on the wax printing[D]. Shanghai: Donghua University,2006.
- [7] 孔艳菊,罗涵,苗建民.传统粘蜡胶的研制及应用性能研究[J].文物保护与考古科学,2013,25(3):1-8.
KONG Yanju, LUO Han, MIAO Jianmin. A study of preparation and application of traditional rosin - wax adhesive[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2013,25(3):1 - 8.
- [8] MILLS J S, WHITE R. The Organic Chemistry of Museum Objects [M]. London, New York: Routledge,2011:49 - 55.
- [9] 路文举,金普军,余灵珠,等.合肥出土东汉墓葬蜡质文物鉴定[J].南方文物,2010(1):124 - 126.
LU Wenju, JIN Pujun, SHE Lingzhu, et al. Identification of wax cultural relics unearthed in the tomb of Eastern Han Dynasty in Hefei[J]. Cultural Relics in Southern China,2010(1):124 - 126.
- [10] COLOMBINI M P, ANDREOTTI A, BONADUCE I, et al. Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry[J]. Accounts of Chemical Research,2010,43(6):715 - 727.
- [11] SCHILLING M R, HEGINBOTHAM A, VAN KEULEN H, et al. Beyond the basics: a systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers[J]. Studies in Conservation, 2016,61(Suppl 3):3 - 27.
- [12] HAO X, SCHILLING M R, WANG X, et al. Use of THM - PY - GC/MS technique to characterize complex, multilayered Chinese lacquer[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 140:339 - 348.
- [13] ČÍŽOVÁ K, VIZÁROVÁ K, HÁZ A, et al. Study of the degradation of beeswax taken from a real artefact [J]. Journal of Cultural Heritage,2019,37:103 - 112.
- [14] RIBECHINI E, ORSINI S, SILVANO F, et al. Py - GC/MS, GC/MS and FTIR investigations on LATE Roman - Egyptian adhesives from opus sectile: new insights into ancient recipes and technologies[J]. Analytica Chimica Acta,2009,638 (1):79 - 87.
- [15] SOBEIH K L, BARON M, GONZALEZ - RODRIGUEZ J. Recent trends and developments in pyrolysis - gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A,2008,1186(1 - 2):51 - 66.

Identification of waxes using pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry

WANG Na, GU An, LIU Kai, LI Jingyuan, LEI Yong

(The Palace Museum, Beijing 100009, China)

Abstract: In order to distinguish waxes used in cultural relics and used as conservation or restoration materials for cultural relics, online - methylation pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry (Py - GC/MS) was applied to analyze beeswax, carnauba wax, candelilla wax, ozokerite and paraffin wax. It is found that 1) the main pyrolytic products of beeswax are straight - chain alkanes, straight - chain fatty acids, straight - chain alcohols and fatty acids with hydroxyl groups; 2) those of carnauba wax are straight - chain alcohols, straight - chain fatty acids and fatty acid derivatives; 3) those of candelilla wax are straight - chain alkanes, straight - chain fatty acids, straight - chain alcohols, lupeol and its derivatives, germanicol and its derivatives and fatty acid derivatives; 4) those of ozokerite and paraffin wax—mineral waxes—are both straight - chain alkanes. Different waxes could be distinguished since the kinds and relative contents of pyrolytic products in each wax are different. The established Py - GC/MS procedure and summarized data were successfully applied to the identification of beeswax and mineral wax used for the inlaying enamel in a Qing table screen with a rosewood frame, inlaid jade figures and a wengewood carved landscape collected in the Forbidden City. The method of our present work is easy for the spreading and applicable to the accurate and rapid identification of waxes used in cultural relics.

Key words: Pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry; Beeswax; Carnauba wax; Candelilla wax; Ozokerite; Paraffin wax

(责任编辑 张存祖;校对 谢 燕)