

基于 SPME-GC-MS 分析卷烟包装材料挥发性气体的研究

潘曦¹, 杨俊鹏¹, 王昊¹, 何昀璐¹, 彤霖¹, 王磊²

(1.湖北中烟工业有限责任公司, 武汉 430040;

2.湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要: **目的** 建立一种高效且准确的分析测试方法, 快速检测卷烟包装材料中挥发性气体的类别和含量。

方法 基于气相色谱-质谱联用 (GC-MS), 比较传统顶空-气相色谱-质谱联用 (HS-GC-MS) 和固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (SPME-GC-MS) 的检测效果, 并对 SPME-GC-MS 检测的各项参数进行优化。

结果 确定了 SPME-GC-MS 定性、定量分析卷烟材料气味的最优分析条件, 并对印刷工艺较为复杂的盒包卷烟包装材料进行了高效、准确的检测。**结论** 建立的 SPME-GC-MS 方法可以对盒包卷烟包装材料挥发性气体的异味进行定性和定量分析, 为盒包材料的品质评价和印刷过程中异味的检测提供了新的策略。

关键词: 卷烟包装材料; 挥发性气体; 气相色谱-质谱联用; 固相微萃取

中图分类号: TS49 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)17-0118-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.015

Analysis of Volatile Gas in Cigarette Packaging Materials Based on SPME-GC-MS

PAN Xi¹, YANG Jun-peng¹, WANG Hao¹, HE Yun-lu¹, RONG Lin¹, WANG Lei²

(1.China Tobacco Hubei Industrial LLC, Wuhan 430040, China; 2.Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: To establish an efficient and accurate analytical test method for quick detection of the type and content of volatile gases in cigarette packaging materials. With the help of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the detection performance of traditional headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) and solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) were compared respectively, and the parameters of SPME-GC-MS were optimized. The optimal analysis conditions for qualitative and quantitative analysis of the odor of cigarette materials by SPME-GC-MS were determined, and the packaging materials of cigarette packs with complicated printing processes were detected efficiently and accurately. The SPME-GC-MS method established in this paper can be used to qualitatively and quantitatively analyze the volatile odors of cigarette packaging materials and provides a new strategy for the quality evaluation of the packaging materials and the odor detection during the printing process.

KEY WORDS: cigarette packaging materials; volatile gases; gas chromatography-mass spectrometry; solid phase microextraction

烟用材料的外观可有效推动卷烟的品牌效应, 同时烟用材料使用的安全性也逐渐引起行业的普遍关

注^[1-2]。虽然烟用卷烟材料在印刷过程中添加的油墨和着色剂等中易挥发的残留物大部分无害, 但有一定

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金 (0136-1200951)

作者简介: 潘曦 (1987—), 工程师, 主要研究方向为烟草化学。

通信作者: 王磊 (1982—), 博士, 副教授, 主要研究方向为生物基功能材料与纤维。

气味的化学成分对卷烟品质的内部控制有很大影响,如影响卷烟燃烧的协调性、香气等^[3-4]。研究表明,卷烟包装材料中的易挥发性气体会影响卷烟品质,尤其是与烟支密切相关的接装纸、内衬纸、框架纸和盒包材料等。国家对挥发性气体化学成分的残留有明确规定^[5],选用高效且准确的分析测试方法来快速检测卷烟包装材料中残留气体的类别和含量,能有效提升和保证卷烟产品的感官品质,同时可有效避免对人体和环境的危害^[6-8]。

对于卷烟材料挥发性气体的检测有多种分析手段,如采用高效液相色谱仪(HPLC)分析卷烟材料中多种染料的类别和含量^[7];采用顶空-气相色谱-质谱联用仪(HS-GC-MS)分析烟用材料中的溶剂残留(YC/T 207—2014),也可分析其他材料易挥发性气体成分的含量^[9-11]。上述方法的样品采用顶空进样方式,主要分析烟用材料在常温条件下的挥发性物质类别,该检测方法的灵敏度和丰度受限于传统的进样方式^[12]。固相微萃取技术(Solid-Phase Microextraction, SPME)是样品预处理的新技术,将样品的收集、萃取、浓缩和进样进行有效的结合,提高了检测分析的效率和精度,在食品、制药、环境和烟草行业中具有广泛的应用前景;同时,GC-MS具有易操作、结果精确和分析灵敏度高等优点,同时还有标准数据库供检索。固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)联用技术是研究食品中挥发性气体香味成分的有效技术。例如,王成成等^[13]利用 SPME-GC-MS 研究了烟草的香气成分;国田等^[14]分析了蓝莓发酵方式对蓝莓酒品质特性的影响;SPME-GC-MS 技术在药物成分分析中也得到广泛应用^[15-16]。目前,烟草行业中多采用 SPME-GC-MS 联用技术检测香烟中香精香料和卷烟主流烟气的化学成分^[17-18],用来全方位分析卷烟材料,其中针对盒包材料挥发性气体的分析未见报道。

文中基于 GC-MS 方法,比较传统顶空-气相色谱/质谱联用法与固相微萃取-气相色谱/质谱联用法技术(SPME)检测丰度的差异性,并优化 SPME-GC-MS 检测的各项参数(包括 GC-MS 进样方式、固相萃取头在进样口解析温度、气相色谱柱升温程序、进样量、萃取头在进样口解析时间、萃取温度和吸附时间等),以印刷工艺较为复杂的盒包卷烟包装材料为研究对象,探讨建立盒包卷烟包装材料挥发性气体异味的定性和定量分析新方法,旨在为盒包材料的品质评价和印刷过程中异味控制提供新的策略。

1 实验

1.1 仪器和材料

主要材料:烟用包装材料,湖北中烟工业有限责任公司。

主要仪器:气相色谱质谱仪器,7890GC-5977MS,美国安捷伦科技有限公司;气相色谱柱,安捷伦 HP-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技有限公司;固相微萃取手柄,Supelco 57330-U,美国默克集团;分析天平,ME204,瑞士梅特勒-托利多集团;固相微萃取头,Supelco 57348-U,美国默克集团。

1.2 方法

1.2.1 HS-GC-MS 分析

参考 YC/T 207—2014《烟用纸张中溶剂残留的测定 顶空-气相色谱/质谱联用法》,采用顶空进样方式。由于主要目的为分析香烟盒在常温条件下的挥发性物质,故样品平衡温度不适合太高,根据实际环境情况,选取平衡温度为 50 °C。测试条件:顶空进样器为安捷伦 7697A;气相色谱质谱仪器为安捷伦 7890GC-5977MS;20 mL 顶空瓶;样品质量约为 5.5 g,剪碎装入顶空瓶;样品平衡温度为 50 °C;样品环温度为 60 °C;传输线温度为 70 °C;样品平衡时间为 50 min;进样口温度为 250 °C;程序升温:在 50 °C 下保持 2 min,以 10 °C/min 的速率升到 260 °C,保持 7 min;辅助接口温度为 250 °C;电离方式:电子轰击源(EI);离子源温度为 230 °C;电离能量为 70 eV;四极杆温度为 150 °C;全扫描检测模式,扫描范围(质核比)为 10~500。利用 NIST14 标准质谱库对采集的质谱图进行检索,采用色谱峰面积归一法定量。

1.2.2 SPME-GC-MS 分析

采用固相微萃取技术对香烟包装材料中挥发性物质进行萃取、浓缩,再采用气相色谱质谱技术对样品进行分析(SPME-GC-MS)。测试条件:20 mL 顶空瓶;样品量为包装盒 1 张,剪碎装入顶空瓶,质量约为 5.5 g;样品萃取温度为 50 °C;样品萃取时间为 50 min。萃取头在进样口解析时间为 10 min。色谱、质谱条件和数据分析与 HS-GC-MS 方法相同。

2 结果与分析

2.1 HS-GC-MS 结果分析

包装盒样品经过顶空-气相色谱/质谱联用法分析得到的样品总离子流,见图 1。

由图 1 可知,使用顶空-气相色谱/质谱联用法分析得到的挥发性物质较少,仅有少数几种,如 1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)异丙醇、1,1,3-三甲基茛和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等。《烟用纸张中溶剂残留的测定 顶空-气相色谱/质谱联用法》(YC/T 207—2014)主要对烟用纸张中溶剂残留进行测定,不适合于卷烟包装材料气味的定性、定量分析。

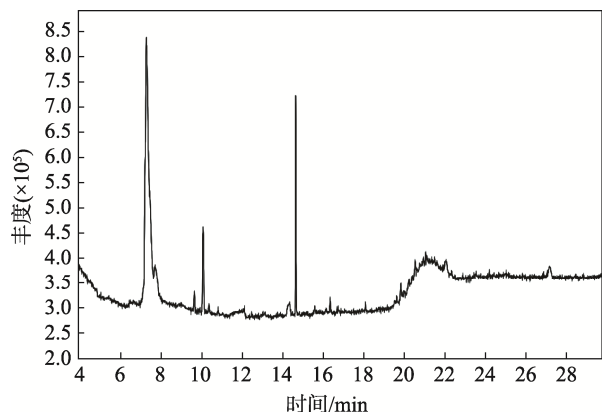


图1 顶空-气相色谱/质谱联用法分析得到的总离子流
Fig.1 Total ion obtained by HS-GC-MS

2.2 SPME-GC-MS 测试条件分析

包装盒样品经过固相微萃取-气相色谱/质谱联用法分析得到的样品总离子流见图2。

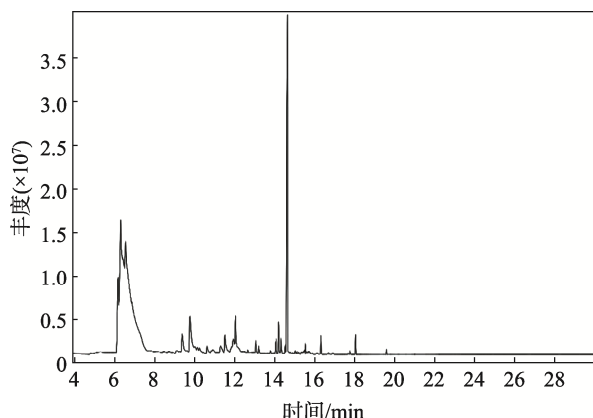


图2 固相微萃取-气相色谱/质谱联用法分析得到的总离子流
Fig.2 Total ion obtained by SPME-GC-MS

将上述2种进样方式(HS-GC-MS和SPME-GC-MS)得到总离子流(图1—2)进行对比分析可知,SPME-GC-MS方式大大提高了包装盒样品中气味物质检测的灵敏度,分析得到的物质数量更多,丰度更高,由此采用固相微萃取-气相色谱/质谱联用法来对卷烟包装材料气味的定性、定量分析。

将卷烟样品在不同的GC-MS进样方式、固相萃取头在进样口解析温度、气相色谱柱升温程序、进样量、萃取头在进样口解析时间、萃取温度和吸附时间等作为考察的因素进行对比,论证出适合烟包装材料异味定性、定量分析的方法。

1) 固相萃取头在进样口解析温度的选择。选用萃取头Supelco 57348-U,推荐的温度为250℃。

2) 气相色谱柱升温程序的优化。采用上述的气相色谱柱升温程序(在50℃下保持2min,以

10℃/min的速率升到260℃,保持7min)对样品分离效果比较好,无需进一步优化。

3) 进样量的选择。分别取烟用包装盒材料5.5g和11.0g,并相应置于20mL和40mL的顶空瓶中,分析进样量对检测灵敏度和检测限值的影响。将2种样品量得到的总离子流进行对比,选取保留时间为14.6min的峰来进行对比,结果见图3a。选择2张包装盒样品量提高了检测的灵敏度,同时2张包装盒样品量得到的峰都在检测限以上,无需进一步提高样品量。综上所述,样品量选择2张包装盒(质量约为11g)。

4) 萃取头在进样口解析时间的选择。萃取头在进样口解析时间分别设置为5, 10, 15min,研究解析时间对检测灵敏度和检测丰度的影响。将3种解析时间(5, 10, 15min)得到的总离子流进行对比,选取保留时间为14.6min的峰来进行对比,结果见图3b。当解析时间由5min增加到10min时,分析得到的丰度有所加强,进一步增加到15min时,丰度反而下降,这说明过长的解析时间不利于样品的分析。综上所述,选择萃取头在进样口的解析时间为10min。

5) 萃取温度的选择。萃取温度分别设置为40, 50, 60℃,研究萃取温度对检测灵敏度和丰度的影响。将3种萃取温度(40, 50, 60℃)得到的总离子流进行对比,选取保留时间为14.6min的峰来进行对比,结果见图3c。当萃取温度由40℃增加到50℃时,分析得到的丰度有所加强,进一步增加到60℃时,丰度反而下降,这说明过高的萃取温度影响了萃取头对样品的吸附。综上所述,选择萃取温度为50℃。

6) 吸附时间的选择。吸附时间分别设置为40, 50, 60min,研究吸附时间对检测灵敏度和丰度的影响。将3种吸附时间(40, 50, 60min)得到的总离子流进行对比,选取保留时间为14.6min的峰来进行对比,结果见图3d。当吸附时间由40min增加到50min时,分析得到的丰度有所加强,进一步增加到60min时,丰度没有增加,这说明50min足够完成萃取头对样品的吸附。综上所述,选择吸附时间为50min。

依据上述实验结果确定了固相微萃取-气相色谱/质谱联用法定性、定量分析卷烟材料气味的最优分析条件。固相微萃取手柄为Supelco 57330-U;固相微萃取头为Supelco 57348-U;气相色谱质谱仪器为安捷伦7890GC-5977MS;40mL顶空瓶,样品质量为11g,剪碎装入顶空瓶;样品萃取温度为50℃;样品萃取时间为50min;进样口温度为250℃;萃取头在进样口解析时间为10min;气相色谱柱,安捷伦HP-5ms,30m×0.25mm×0.25μm;升温程序:在50℃

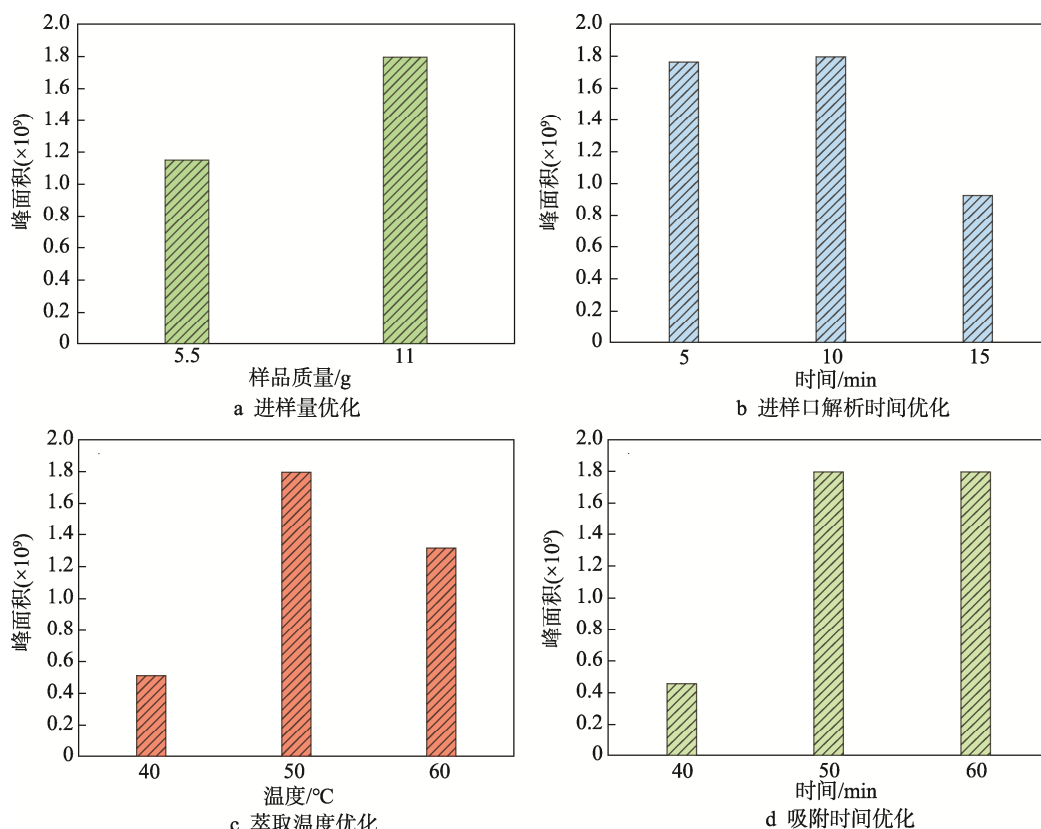


图 3 SPME-GC-MS 条件优化的丰度最高的峰面积对比

Fig.3 Comparison of peak area at the highest abundance of cigarette packing materials under the optimal condition by SPME-GC-MS

下保持 2 min, 以 10 °C/min 的速率升到 260 °C, 保持 7 min; 辅助接口温度为 250 °C; 电离方式为电子轰击源 (EI); 离子源温度为 230 °C; 电离能量为 70 eV; 四极杆温度为 150 °C; 全扫描检测模式, 扫描范围 (质荷比) 为 10~500。

2.3 卷烟包装材料挥发性气体的分析

应用上述确立的 SPME-GC-MS 方法对某卷烟厂盒包卷烟包装材料进行分析, 结果见图 4 和表 1。

由表 1 可知, 卷烟包装材料中主要气味物质有 10 种。在这些主要气味物质中, 1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)异丙醇作为印刷油墨的主溶剂; 1,1,3-三甲基茛主要存在烟气中; 正十二烷主要用作有机合成中间体和溶剂中; 癸醛具有渗透、极强烈、甜-蜡、似橙皮的气息, 用来增加包装纸的香气; 丙烯酸异辛酯作为胶黏剂; 3-羟基-3-苯基丁烷-2-酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮用作耐黄变型光敏引发剂, 用来固化包装材料表面印刷的油墨; 1,1'-(1-甲基-1,2-乙亚基)二(氧)二-2-丙醇主要用作印刷油墨的溶剂; 十四烷主要用于有机合成, 也可用作溶剂; 2,6-二叔丁基对甲酚用作包装材料表面印刷油墨中的油性抗氧化剂。由于卷烟包装材料中残留的挥发性有机化合物种类较多, 且其中沸点较低的危害性挥发组分还会扩散到卷烟烟丝中, 使卷烟成品在燃烧和抽吸时, 有害物

质通过“蒸馏”现象大部分或部分直接转移到卷烟烟气中, 对卷烟的香气质量和协调性产生不利的影响, 同时还可能增加吸烟对人体的危害。采用文中所开发的基于 SPME-GC-MS 分析卷烟包装材料挥发性气体的方法, 对生产原料和生产过程的样品进行检测, 也可以高效地确定异味气体的来源, 从而进一步改进卷烟包装材料的生产工艺, 控制异味和提高卷烟产品的质量。

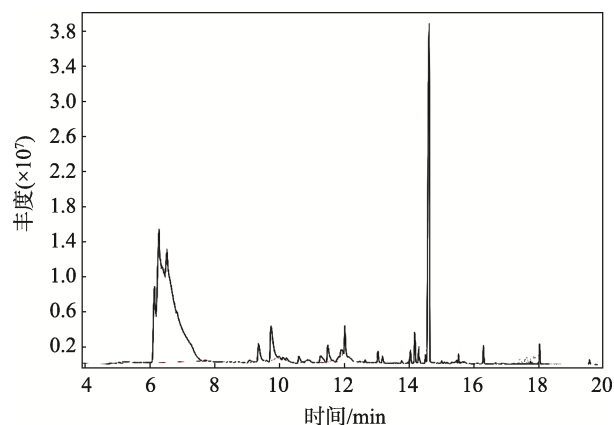


图 4 固相微萃取-气相色谱/质谱联用法分析卷烟包装材料的总离子流

Fig.4 Total ion chromatograms of volatile components in cigarette packing materials by SPME-GC-MS

表 1 卷烟包装材料中挥发性有机化合物的检测结果
Tab.1 Test results of volatile organic compounds in cigarette packaging materials

序号	保留时间/min	名称	化学物质登录号(CAS)	质量分数/%
1	4.782	5,5-二甲基-2-(5H)-呋喃酮	20019-64-1	0.043
2	5.268	苯甲醛	100-52-7	0.677
3	6.294	1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)异丙醇	20324-32-7	69.775
4	7.737	苯乙酮	98-86-2	0.109
5	8.422	壬醛	124-19-6	0.091
6	9.086	戊二酸二甲酯	1119-40-0	0.232
7	9.271	2-乙基己酯乙酸	103-09-3	0.010
8	9.617	3-甲基十一烷	1002-43-3	0.021
9	9.759	1,1,3-三甲基茛	2177-45-9	4.308
10	10.004	1,2,3-三甲基茛	4773-83-5	0.692
11	10.126	正十二烷	112-40-3	0.527
12	10.235	癸醛	112-31-2	0.796
13	10.619	丙烯酸异辛酯	54774-91-3	0.576
14	10.751	2-乙基己基-2-溴乙酸酯	68144-73-0	0.091
15	11.293	3-羟基-3-苯基丁烷-2-酮	3155-01-9	0.994
16	11.505	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	7473-98-5	1.083
17	11.791	十一醛	112-44-7	0.148
18	11.928	1,1'-[(1-甲基-1,2-乙亚基)二(氧)]二-(2-丙醇)	1638-16-0	0.605
19	12.661	3,5-二甲基十二烷	107770-99-0	0.238
20	12.949	1-十六烷醇	36653-82-4	0.108
21	13.058	十四烷	629-59-4	0.581
22	13.195	十二醛	112-54-9	0.233
23	13.333	长叶烯	475-20-7	0.015
24	13.621	5-甲基-2-(4-吡啶基)-吡啶	107919-92-6	0.021
25	13.784	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮香叶基丙酮	3796-70-1	0.087
26	13.87	2-溴十二烷	13187-99-0	0.018
27	14.056	2,6-二(叔丁基)-4-羟基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮	10396-80-2	0.432
28	14.52	十三醛	10486-19-8	0.156
29	14.631	2,6-二叔丁基对甲酚	128-37-0	16.641
30	14.791	铃兰醛	80-54-6	0.012
31	15.197	3-甲基-十五烷	2882-96-4	0.042
32	15.487	Z-8-十六烯	35507-10-9	0.219
33	15.539	正十六烷	544-76-3	0.194
34	15.59	(Z)-7-十六烯	35507-09-6	0.007
35	15.719	十六醛	629-80-1	0.026
36	16.683	十七烷	629-78-7	0.049
37	16.88	1,30-三十烷二醇	36645-68-8	0.025
38	17.068	1,3,3-三甲基-1-苯基茛满	3910-35-8	0.006
39	17.452	1-碘十六烷	544-77-4	0.007
40	17.552	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	1620-98-0	0.009
41	17.663	1-苯基-1,2,3,4-四氢化萘	3018-20-0	0.017
42	17.712	(3E)-3-十八碳烯	7206-19-1	0.003
43	17.762	十八烷	593-45-3	0.057
44	17.808	(E)-5-十八烯	7206-21-5	0.002
45	17.964	Z-8-十六烯	35507-10-9	0.011
46	18.497	1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊并[g]-2-苯并吡喃	1222-05-5	0.002
47	19.783	正二十四烷	646-31-1	0.003

3 结语

对比了传统顶空-气相色谱-质谱联用和固相微萃取-气相色谱-质谱联用对盒包卷烟材料中挥发分气体的检测效果,并得出最佳的检测条件,建立了一种高效固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析方法,可以对盒包卷烟包装材料挥发性气体异味进行快速有效的定性和定量分析。应用文中建立的方法有效地检测了盒包卷烟包装的生产原料、生产过程的主要挥发性气体组分的种类和含量,并对盒包卷烟包装材料的印刷质量提出更高的要求,进一步降低其产生不良气味和危害健康的挥发性有机化合物的残留量,为盒包材料的品质评价和印刷过程中异味检测提供新的策略。

参考文献:

- [1] 孙林, 杨柳, 缪明明, 等. 吹扫捕集-串联双检测器气相色谱法同时测定卷烟包装材料中的 6 种溶剂残留[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(3): 8—12.
SUN Lin, YANG Liu, LIAO Ming-ming, et al. Simultaneous Determination of Six Solvent Residues in Cigarette Packaging Materials by Purge-and-Trap Coupled to Gas Chromatography with Series Connected Dual Detectors[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2008, 14(3): 8—12.
- [2] HAYATOM H, SHIZUO S. The Quality Estimation of Different Tobacco Types Examined by Headspace Vapor Analysis[J]. Beitr Tabak, 1999, 18(5): 213.
- [3] 赵文杰. 环保型材料在卷烟包装印刷中应用的研究[J]. 工业设计, 2017(4): 104—105.
ZHAO Wen-jie. Application of Environmental Protection Material in Cigarette Packaging Printing[J]. Engineering Design, 2017(4): 104—105.
- [4] 朱凯祥. 卷烟包装材料中高关注物质的色谱检测方法应用研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015: 1—2.
ZHU Kai-xiang. Studies and Applications of Chromatographic Method for Substances of Very High Concern in Tobacco Packaging Materials[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015: 1—2.
- [5] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 12—15.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei. Residual Contaminates in Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging engineering, 2007, 28(7): 12—15.
- [6] 刘文博. 降低卷烟包装材料中甲醛含量的措施探讨[J]. 纸和造纸, 2016, 35(9): 26—27.
LIU Wen-bo. A Discuss on the Measures of Decreasing the Content of Formaldehyde in Cigarette Packaging Materials[J]. Paper and Paper Making, 2016, 35(9): 26—27.
- [7] 袁志远. 烟用包装材料中六种着色剂残留量的高效液相色谱法测定[J]. 云南化工, 2018, 45(10): 126—127.
YUAN Zhi-yuan. Determination of Residues of Six Colorants in Cigarette Packaging Materials by HPLC[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(10): 126—127.
- [8] 张翼鹏, 李超, 赵敏, 等. 基于近红外光谱法的卷烟包装材料色差分析[J]. 烟草科技, 2016, 49(2): 75—81.
ZHANG Yi-peng, LI Chao, ZHAO Min, et al. Analysis of Color Difference of Cigarette Packaging al based on Near-Infrared Spectroscopy[J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(2): 75—81.
- [9] 许曼筠, 张婕, 李美萍, 等. HS-GC-O-MS 分析细叶韭花易挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 199—203.
XU Man-jun, ZHANG Jie, LI Mei-ping, et al. Analysis of the Volatile Compounds in the Flowers of Allium Tenuissimum by Hesdspace-Gas Chromatography Olfactometry-Mass Spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(10): 199—203.
- [10] 穆启运. 细叶韭花化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2001, 21(6): 1204—1208.
MU Qi-yun. Studies on Chemical Constituents of Allium Tenuissimum[J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2001, 21(6): 1204—1208.
- [11] 张小利, 刘烈森. 超临界 CO₂ 提取细叶韭花提取液花香精油的工艺研究[J]. 中国调味品, 2012, 37(8): 74—78.
ZHANG Xiao-li, LIU Lie-miao. Study on Extraction Process of Flower Essential Oil in Allium Tenuissimum L by Supercritical CO₂ Fluid[J]. China Condi-ment, 2012, 37(8): 74—78.
- [12] 于海英, 丁鹏霞, 李美萍, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析细叶韭花水提液易挥发成分[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 169—176.
YU Hai-ying, DING Peng-xia, LI Mei-ping, et al. Analysis of Volatile Component from Allium tenuissimum Flowers Water Extracts by HS-SPME-GC-MS[J]. Food Research and Development, 2020, 41(14): 169—176.
- [13] 王成成. 烟草香气特征的 HS-SPME-GC-MS 分析研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2019: 8—9.
WANG Cheng-cheng. Analysis of Aroma Characteristics of Tobacco by HS-SPME-GC-MS[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2019: 8—9.
- [14] 国田, 夏晓雨, 张娜, 等. 顶空固相微萃取-气质联

- 用分析不同发酵方式蓝莓酒的香气物质成分及特征[J]. 中南林业科技大学学报, 2020(10): 150—159.
- Guo Tian, XIA Xiao-yu, ZHANG Na, et al. Analysis of Aroma Components and Characteristics of Different Fermentation Modes of Blueberry Wine by Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Mass Spectrometry[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2020(10): 150—159.
- [15] 康明星, 宋爱英, 苏文渊. 固相微萃取技术在滥用药物分析中的应用进展[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(8): 1313—1320.
- KANG Ming-xing, SONG AI-ying, SU Wen-yuan. Application of Solid Phase Microextraction in Analysis of Abused Drugs[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(8): 1313—1320.
- [16] 马洁瑶, 史思林, 罗贞贵, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用鉴定马卡列丙挥发性成分[J]. 中国药业, 2020, 29(19): 23—25.
- MA Jie-yao, SHI Si-lin, LUO Zhen-gui, et al. Analysis of Aroma Characteristics of Tobacco by HS-SPME-GC-MS[J]. China Pharmaceuticals, 2020, 29(19): 23—25.
- [17] 张晓艳, 王庆, 刘卫杰, 等. 顶空-GC 法测定卷烟包装材料用胶粘剂中挥发性有机化合物[J]. 化学分析计量, 2013, 22(6): 62—65.
- ZHANG Xiao-yan, WANG Qing, LIU Wei-jie, et al. Volatile Organic Compounds in Adhesives for Cigarette Packaging by Headspace Gas Chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22(6): 62—65.
- [18] 金永灿, 崔柱文, 孔维松, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定卷烟包装材料中残留溶剂[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(12): 1424—1426.
- JIN Yong-can, CUI Zhu-wen, KONG Wei-song, et al. GC Determination of Residual Solvents in Cigarette Packaging Materials with HS-SPME[J]. PTCA(PART B: Chem Anal), 2011, 47(12): 1424—1426.