

DOI: 10.12101/j.issn.1004-390X(n).201710006

顶空—离子分子反应质谱在卷烟真伪鉴别中的应用*

高莉¹, 王猛^{1**}, 廖头根¹, 朱保昆¹, 马慧宇²,
李源栋¹, 刘秀明¹, 顾健龙²

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231;

2. 云南省烟草质量监督检测站, 云南昆明 650106)

摘要:【目的】利用顶空—离子分子反应质谱(HS-IMR-MS)对真品卷烟和冒牌卷烟的挥发性成分进行分析, 以期卷烟真伪鉴别提供一种新方法, 进一步提高卷烟真伪鉴别的准确性和客观性。【方法】以云烟(软珍品)和云烟(紫)两个牌号各20批次卷烟及各5种冒牌卷烟为试验材料, 研究不同电离源、顶空平衡温度及平衡时间对分析效果的影响, 通过选取群体特征离子, 利用平均法构建两个牌号卷烟的特征质谱指纹图谱, 并利用以相关系数法确定的合格阈值及主成分分析, 对不同批次真品卷烟及冒牌卷烟进行评价。【结果】(1)以Xe做电离源, 顶空平衡温度140℃, 顶空平衡时间15 min时, 卷烟分析效果最佳; (2)两个牌号不同批次卷烟与其特征质谱指纹图谱的相关系数均在0.99以上, 而冒牌卷烟分别为0.914 7~0.934 3和0.884 7~0.908 8, 且在主成分分析投影图上, 同一牌号卷烟表现为相互聚集。【结论】HS-IMR-MS法能有效区分真品卷烟和冒牌卷烟, 可为卷烟真伪鉴别提供新的参考依据。

关键词: 离子分子反应质谱; 指纹图谱; 相似度; 主成分分析; 假冒卷烟

中图分类号: TS 411

文献标识码: A

文章编号: 1004-390X(2018)06-1099-06

Application of Headspace Coupled with IMR-MS in Discriminating Counterfeit Cigarette from Genuine

GAO Li¹, WANG Meng¹, LIAO Tougen¹, ZHU Baokun¹, MA Huiyu²,
LI Yuandong¹, LIU Xiuming¹, GU Jianlong²

(1. Technical Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;

2. Yunnan Tobacco Quality Inspection & Supervision Station, Kunming 650106, China)

Abstract: [Purpose] In order to explore a new cigarette determination method and improve the accuracy and objectivity of discriminating counterfeit cigarette from genuine, headspace coupled with ion-molecule reaction mass spectrometry (HS-IMR-MS) was used to detect volatile constituent in genuine cigarettes and counterfeit samples. [Methods] Twenty batches of Yunyan (Soft Rarity) and Yunyan (Purple) respectively and corresponding 5 counterfeit cigarettes respectively were used as the test material. Effects of different types of ionization reagents, balanced temperatures and balanced times on the results were studied, and the representing mass spectrum fingerprints of the 2 brands were established by getting group characteristic ion peaks with average method. Besides, with the rep-

收稿日期: 2017-10-13

修回日期: 2018-03-21

网络出版时间: 2018-12-08

*基金项目: 云南中烟工业有限责任公司科技项目(2015CP04); 云南省科技厅青年项目(2017FD237)。

作者简介: 高莉(1990—), 女, 云南昭通人, 硕士, 工程师, 主要从事烟用香精香料及卷烟产品分析研究。

E-mail: gaoli_cpu@163.com

**通信作者 Corresponding author: 王猛(1987—), 女, 山东聊城人, 博士, 工程师, 主要从事烟用香精香料和卷烟产品开发研究。E-mail: mengwang2008@126.com

网络出版地址: [http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201710006](http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201710006)

representing mass spectrum fingerprints as reference, different batches of genuine cigarettes and counterfeit samples have been evaluated with principal component analysis (PCA) and qualified thresholds by correlation coefficient. [Results] (1) The optimal analysis conditions were selected as following: after balanced at 140 °C for 15 min with Xe being the ionization reagents. (2) The correlation coefficients were greater than 0.99 between different batches samples of the two brands respectively and their representing mass spectrum fingerprints. And for counterfeit samples, the correlation coefficients were at 0.914 7~0.934 3 and 0.884 7~0.908 8. In the PCA projection drawing, the cigarettes were gathered for their brands. [Conclusion] HS-IMR-MS can be a new reference to discriminate counterfeit cigarettes from genuine for quickly and effectively.

Keywords: ion-molecule reaction mass spectrometry (IMR-MS); fingerprint; similarity; principal component analysis (PCA); counterfeit cigarettes

中国是卷烟生产大国, 卷烟产量高, 生产牌号多。虽然国家采取各种措施, 但仍有一些不法分子利用各种手段制造和销售假冒卷烟。而且, 随着现代科学技术的高度发展, 假冒卷烟的制造者使用较先进的卷包设备, 有自己的工艺配方, 卷制加工质量与“正宗产品”无明显差别, 达到了以假乱真的程度, 消费者往往上当受骗^[1]。

在卷烟真伪鉴别研究中, 其检测方法历经感官鉴别^[2-3]、评吸鉴别^[1]、物理指标鉴别^[4-6]、常规化学指标鉴别^[7-8]等发展过程。其中, 辅之以评吸鉴别的感官鉴别法仍是目前卷烟真伪鉴别过程中常用的鉴别方法^[9]。然而, 这种针对样品原材料、生产工艺特征、防伪技术等标准为基础的鉴别方法, 在一定程度上较高地依赖于鉴定人员的鉴别技术。对于仿真程度较高的卷烟产品而言, 采用此种方法实现卷烟的真伪鉴别具有一定的局限性^[9-10]。随着仪器分析技术的发展, 基于感官鉴别等的局限性, 卷烟真伪鉴别技术逐渐与仪器分析技术相结合。有别于感官鉴别技术, 仪器分析技术摆脱了鉴别者的主观因素, 应用精密的仪器, 通过数据处理, 实现对卷烟真伪的鉴别。目前, 仪器分析技术中的电子鼻技术^[11]、近红外光谱技术^[12-14]、气相色谱^[15]、气相色谱—质谱技术^[16-17]等都在卷烟真伪鉴别中显示出明显的优势。

离子分子反应质谱 (IMR-MS) 采用离子分子反应技术, 利用低离子能的 Hg^+ 、 Xe^+ 和 Kr^+ 等把待测分析化合物分子离子化后经过四极杆质量分析器后得到分子计数, 由软件系统来采集并处理、保存、传输数据, 进行样品的实时分析。为了探讨 IMR-MS 在卷烟真伪鉴别中的应用可能性, 本研究将顶空进样器与 IMR-MS 串联, 使其

成为一种集样品采集、进样、分析为一体的挥发性成分分析技术, 结合特征质谱指纹图谱分析, 以期卷烟真伪鉴别提供一种操作简便、科学准确的分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料

选取云烟 (软珍品)、云烟 (紫) 2 个牌号 (各 20 个批次, 2017 年 1—8 月生产) 的真品卷烟, 由云南中烟工业有限责任公司提供。选取仿真度较高的冒牌云烟 (软珍品)、冒牌云烟 (紫) 样品各 5 种, 由云南省烟草质量监督监测站提供。

1.2 方法

1.2.1 样品准备

取 1 整支烟, 除去滤嘴, 剥去卷烟纸, 取中间的烟丝 0.5 g (精确到 0.001 g) 作为分析样品, 样品装入 20 mL 样品瓶, 加盖密封, 待进行 HS-IMR-MS 检测。

1.2.2 顶空自动进样器分析条件

打开 G1888 顶空自动进样器 (美国安捷伦公司), 设置样品平衡温度: 140 °C, 定量环温度: 150 °C, 传输线温度: 160 °C; 定量环体积: 1 mL; 样品平衡时间: 10 min; 加压时间: 0.2 min; 环路充装时间: 0.2 min; 环路平衡时间: 0.05 min; 进样时间: 1 min。

1.2.3 IMR-MS 分析条件

IMR-MS 是一个软电离过程, 有 Hg、Xe 和 Kr 三种电离源可选择。AIRSENSE Compact 离子分子反应质谱仪 (奥地利 V&F 公司) 预热 48 h 以上, 在 IMR-MS 工作站中设置 Single Masses 方法, 并在该方法中进行如下参数设置。添加质荷

比25~200的各扫描离子并设置每种离子:扫描时间100 ms;质谱采样压力25 mbar;电离源: Hg(电离能10.44 eV), Xe(电离能12.13 eV), Kr(电离能14.00 eV);分辨率1 amu;样品循环扫描10次。

因质谱仪内部管道加热温度最高能达到150℃,为保证受热的连续性,顶空平衡温度优化试验以Xe作电离源,平衡时间10 min,在60、80、100、120和140℃5个不同顶空平衡温度下进行采样优化选择;为保证检测高效性,顶空平衡时间优化试验以Xe作电离源,平衡温度140℃,在5、10、15、20和30 min 5个不同顶空平衡时间下进行采样优化选择。

1.2.4 不同品牌卷烟特征质谱指纹图谱的建立

以卷烟样品的各离子峰强度平均值和相应质荷比作图,即得该批次卷烟的质谱指纹图谱。选取同一牌号20批次中离子峰强度 $>10^5$ 的共有离子,作为该牌号卷烟的群体特征离子,计算20批次卷烟的平均质谱指纹图谱,即该牌号卷烟的特征质谱指纹图谱。涉及统计离子数目时,取离子峰强度 $>10^5$ 的离子进行计算。

1.2.5 数据处理与分析

相似度的评价方法主要有欧氏距离法、相关系数法、向量夹角余弦法、指数相似系数法等^[18-19]。本研究利用Chempattern统计分析软件[科迈恩(北京)科技有限公司]进行数据的处理,以特征质谱指纹图谱为对照,采用皮尔逊相关系数法,计算同一牌号不同批次卷烟、冒牌卷烟的质谱指纹图谱与其特征质谱指纹图谱的相关系数,考察真品卷烟之间相似度的变化范围以及与冒牌卷烟的差异性。另外,本研究也采用ChemPattern软件对云烟(软珍品)和云烟(紫)各20批次卷烟及各5个冒牌卷烟的质谱指纹图谱进行主成分分析(PCA),以考察卷烟样品之间的相似性和差异性。

2 结果与分析

2.1 IMR-MS 不同电离源对分析效果的影响

当Hg作电离源时,所得质谱离子数和总离子峰强度都较小;Kr作电离源时,能获得最大离子数,但电离源自身会在78~87 m/z出现离子峰,与样品离子峰重叠,产生较大干扰;而选用Xe作电离源,质谱总离子峰强度和离子数都较大,且Xe在128~137 m/z产生离子碎片,与样品离子峰不重叠,因此,选择Xe作为电离源进

行质谱分析。

2.2 不同顶空平衡温度对分析效果的影响

由图1可知:以云烟(软珍品)为例,随着温度的升高,质谱图中总离子峰强度和检出离子数持续增加,直至140℃,总离子峰强度和离子数都达到最大值。因此,选择140℃的平衡温度进行试验。同理,经分析,云烟(紫)也选择140℃的平衡温度进行试验。

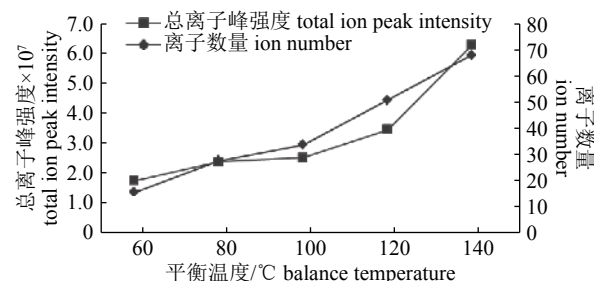


图1 不同顶空平衡温度对采样效果的影响

Fig. 1 The effect of different headspace balance temperature on the sampling

2.3 不同顶空平衡时间对分析效果的影响

由图2可知:以云烟(软珍品)为例,当平衡时间为15 min时,其检出离子数从5 min时的54个大幅增加到73个,之后保持不变;而总离子峰强度随时间一直呈现较缓慢增长,15 min之后基本保持不变,故选取15 min为最佳平衡时间。同理,经分析,云烟(紫)也选择15 min为最佳平衡时间。

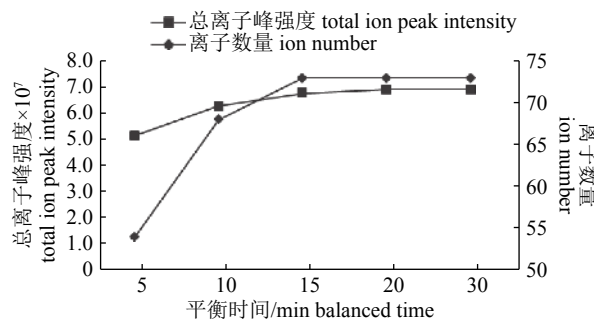


图2 不同平衡时间对采样效果的影响

Fig. 2 The effect of different headspace balance time on the sampling

2.4 方法学考察

在Xe作电离源、平衡温度140℃、平衡时间15 min的最佳试验条件下,任选同一批次样品,连续进样6次,离子峰强度 $>5 \times 10^5$ 的离子的相对标准偏差为1.13%~11.54%。每天1次,连

续 6 d 进行分析, 离子峰强度 $>5\times 10^5$ 的离子相对标准偏差为 2.08%~14.45%, 说明 HS-IMR-MS 法用于卷烟真伪考察, 其精密度和稳定性是可以接受的。

2.5 不同牌号卷烟的平均质谱指纹图谱和相似度分析

采用优化后的 HS-IMR-MS 法对两种牌号的

各 20 批次卷烟进行质谱分析, 从所得的质谱指纹图谱上均可观察到近 70 个峰 (电离源 Xe 在 128~137 m/z 的离子峰未计入), 它们的离子峰强度占总离子峰强度的 95% 以上, 因此可以作为判别该牌号卷烟的群体特征离子。真品卷烟的特征质谱指纹图谱即是由群体特征离子组成的, 同一牌号 20 批次卷烟的平均质谱指纹图谱 (图 3)。

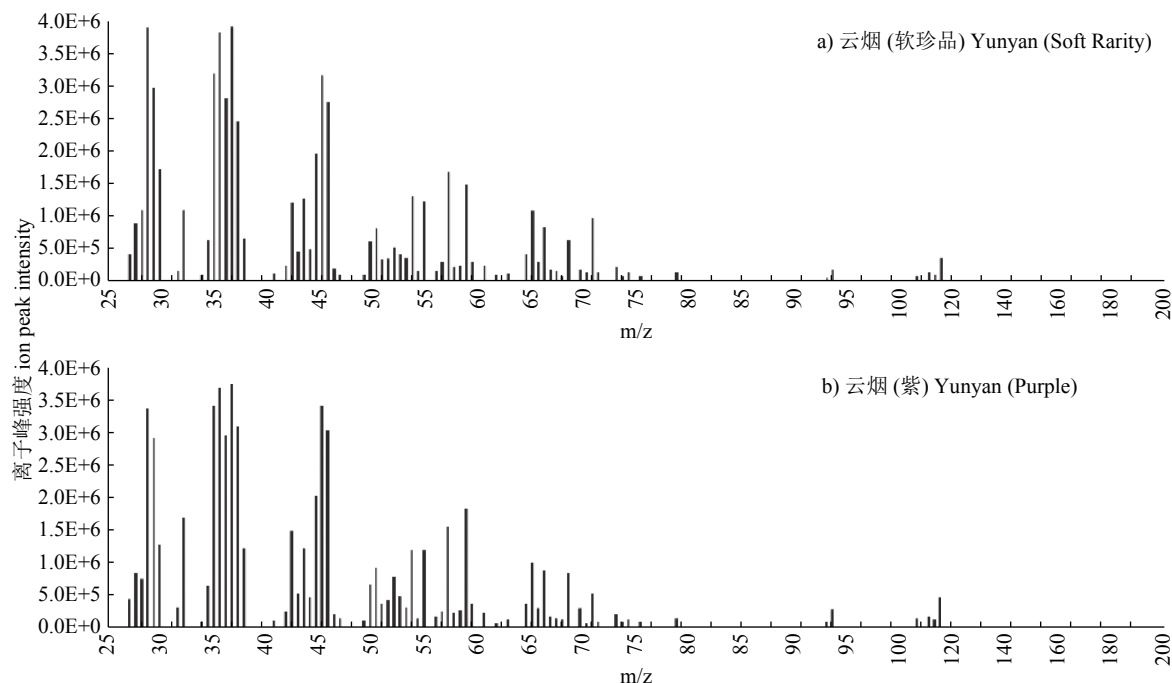


图 3 两种牌号卷烟的特征质谱指纹图谱

Fig. 3 The representing mass spectrum fingerprints of the two different cigarette brands

由表 1 可知: 云烟 (软珍品) 不同批次卷烟与其特征质谱指纹图谱的最小相关系数为 0.990 0, 云烟 (紫) 不同批次卷烟与其特征质谱指纹图谱的最小相关系数为 0.993 2。根据相似度评价结果, 两个牌号不同批次卷烟与其特征质谱指纹图谱的相关系数均在 0.99 以上, 设定两个牌号真品卷烟的合格阈值比 0.99 小 3%, 即合格阈值为 0.96。

由表 1 还可知: 仿真度较高的冒牌云烟 (软珍品) 和冒牌云烟 (紫) 与特征质谱指纹图谱的相似度范围为 0.914 7~0.934 3 和 0.884 7~0.908 8, 均低于真品卷烟合格阈值 0.96, 确定为假冒或不合格产品。由此可见, 构建的两个卷烟牌号的特征质谱指纹图谱体系可以用于卷烟的真伪鉴别。

2.6 不同牌号卷烟的模式识别和真伪鉴别

对云烟 (软珍品) 和云烟 (紫) 的不同批次卷烟与冒牌卷烟质谱指纹图谱进行主成分分析, 分别

求得对应于 3 个特征值的主成分 PC1、PC2、PC3, 并以此得到三维投影图 (图 4), 样品越相似, 在投影图上就处在越相近的位置。

由图 4 可知: 主成分分析结果与相关系数法的评价结果一致。同一牌号的卷烟样品较为相似, 相互聚集, 而不同牌号间则存在着明显差异, 在 PCA 投影图上表现为相互分离的。因此, 按牌号可以分成不同的类, 且类别间的边界清晰明显。冒牌的云烟 (软珍品) 和云烟 (紫) 与真品卷烟间都表现为相互离散, 差异较大, 冒牌卷烟之间互相混合, 无明显区别。

3 讨论

本研究表明: 利用 HS-IMR-MS 进行卷烟挥发性成分分析, 结合以相关系数法确定的合格阈值及主成分分析, 对真品卷烟与冒牌卷烟的质谱

表 1 两种牌号卷烟的相似度鉴定结果

Tab. 1 The similarity results of two different cigarette brands

样品序号 sample No.	云烟 (软珍品) Yunyan (Soft Rarity)	相关系数 correlation coefficient	样品序号 sample No.	云烟 (紫) Yunyan (Purple)	相关系数 correlation coefficient
1	真品 genuine sample	0.997 0	1	真品 genuine sample	0.993 2
2	真品 genuine sample	0.998 0	2	真品 genuine sample	0.994 9
3	真品 genuine sample	0.996 7	3	真品 genuine sample	0.995 4
4	真品 genuine sample	0.998 3	4	真品 genuine sample	0.994 2
5	真品 genuine sample	0.999 0	5	真品 genuine sample	0.995 5
6	真品 genuine sample	0.998 5	6	真品 genuine sample	0.996 1
7	真品 genuine sample	0.999 0	7	真品 genuine sample	0.995 9
8	真品 genuine sample	0.998 9	8	真品 genuine sample	0.997 6
9	真品 genuine sample	0.998 8	9	真品 genuine sample	0.997 4
10	真品 genuine sample	0.997 1	10	真品 genuine sample	0.998 3
11	真品 genuine sample	0.999 5	11	真品 genuine sample	0.994 1
12	真品 genuine sample	0.998 4	12	真品 genuine sample	0.996 6
13	真品 genuine sample	0.997 1	13	真品 genuine sample	0.999 0
14	真品 genuine sample	0.996 9	14	真品 genuine sample	0.998 5
15	真品 genuine sample	0.998 2	15	真品 genuine sample	0.996 3
16	真品 genuine sample	0.997 3	16	真品 genuine sample	0.995 6
17	真品 genuine sample	0.995 0	17	真品 genuine sample	0.994 2
18	真品 genuine sample	0.990 0	18	真品 genuine sample	0.994 4
19	真品 genuine sample	0.991 6	19	真品 genuine sample	0.998 1
20	真品 genuine sample	0.991 1	20	真品 genuine sample	0.998 1
21	伪品 counterfeit sample	0.931 2	21	伪品 counterfeit sample	0.902 4
22	伪品 counterfeit sample	0.932 9	22	伪品 counterfeit sample	0.906 9
23	伪品 counterfeit sample	0.928 7	23	伪品 counterfeit sample	0.893 8
24	伪品 counterfeit sample	0.914 7	24	伪品 counterfeit sample	0.908 8
25	伪品 counterfeit sample	0.934 3	25	伪品 counterfeit sample	0.884 7

指纹图谱进行比较, 可以科学客观地鉴别卷烟的真伪。同一牌号的卷烟, 不论是相关系数, 还是在 PCA 投影图上都表现得更为接近, 具有明显的集中聚拢趋势。因为每个牌号真品卷烟都有各自固定的叶组配方、加工工艺参数等, 能保证质量的稳定性, 所以不同批次卷烟间的相似度也很高。不同牌号间, 则由于叶组配方、加香加料等工艺参数的整体差异, 表现为相互离散。对于冒牌卷烟而言, 由于配方参差不齐和加工工艺不规范, 即使外观仿真度再高, 在分析其挥发性成分时, 都表现出了与真品卷烟的较大差距。

目前, 仪器分析鉴别法是卷烟真伪鉴别方法的一个重点研究方向。然而, 仪器分析一般都需

要对样品进行预处理, 且分析时间较长, 致使整个分析过程复杂耗时。另外, 烟草本身较为复杂的化学成分, 导致数学建模准确度的降低, 也制约了仪器分析在卷烟真伪鉴别中的应用^[9], 但这并不意味着放弃新兴分析技术在真伪鉴别中的应用。离子分子反应质谱 (IMR-MS) 作为一种新型软电离质谱, 已被广泛应用于呼吸器气体分析^[20]、汽车尾气分析^[21]、废弃物焚化挥发性气体分析^[22]等, 在卷烟主流烟气的相成分分析中也有少量研究^[23-24]。本研究将顶空与 IMR-MS 结合, 相较于目前卷烟鉴别的仪器分析方法, 具有分析速度快、无须前处理等优势, 其分析过程和数据处理过程较简单易行, 便于推广, 能应用于不同牌号

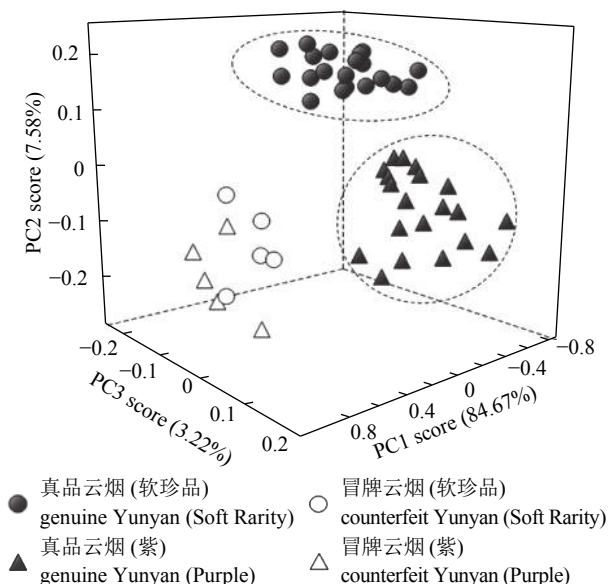


图 4 卷烟样品的主成分分析投影图

Fig. 4 The principal component analysis (PCA) projection drawing of cigarette samples

卷烟的识别, 也能为卷烟真伪鉴别提供一种新的途径, 为打击制售假冒伪劣卷烟产品违法活动提供科学依据。

[参考文献]

- [1] 苏红雪, 赵航, 王琼, 等. 卷烟真伪的鉴别[J]. 烟草科技, 2001(12): 36. DOI: [10.3969/j.issn.1002-0861.2001.12.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-0861.2001.12.013).
- [2] 陈仁芳, 章小丰. 感官法鉴别冒牌卷烟[J]. 烟草科技, 1994(4): 22. DOI: [10.16135/j.issn1002-0861.1994.04.010](https://doi.org/10.16135/j.issn1002-0861.1994.04.010).
- [3] 王荣梅, 王南云, 刘海玲, 等. 微观细节特征在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(26): 319. DOI: [10.13989/j.cnki.0517-6611.2015.26.244](https://doi.org/10.13989/j.cnki.0517-6611.2015.26.244).
- [4] 潘海波. 卷烟纸透气度指标在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 广西轻工业, 2011(1): 24. DOI: [10.3969/j.issn.1003-2673.2011.01.011](https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-2673.2011.01.011).
- [5] 卢嫣萍. 真品卷烟与假冒卷烟的质量差异研究[J]. 轻工科技, 2015(9): 110.
- [6] 张薇. 测定物理指标鉴别真伪卷烟的研究[J]. 现代科学仪器, 2009(1): 81.
- [7] 李春. 常规化学指标在卷烟真伪鉴别中的研究[J]. 中国高新技术企业, 2014(1): 22.
- [8] 唐雪梅. 测定常规化学指标鉴别卷烟真伪的研究[J]. 现代科学仪器, 2007(5): 128. DOI: [10.3969/j.issn.1003-8892.2007.05.042](https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-8892.2007.05.042).
- [9] 吉绍长, 李元崇, 刘红, 等. 卷烟真伪鉴别的相关技术研究[J]. 中国科技信息, 2013(10): 154. DOI: [10.3969/j.issn.1001-8972.2013.10.088](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8972.2013.10.088).
- [10] 朱梅华, 潘海波, 梁洪波, 等. 卷烟真伪鉴别技术研究[J]. 中国科技信息, 2016(5): 50. DOI: [10.3969/j.issn.1001-8972.2016.05.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8972.2016.05.017).

- [11] 田耀伟, 杨雷玉, 朱先约, 等. 电子鼻在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, 32(4): 376. DOI: [10.13386/j.issn.1002-0306.2011.04.086](https://doi.org/10.13386/j.issn.1002-0306.2011.04.086).
- [12] 张灵帅, 王卫东, 谷运红, 等. 近红外光谱的主成分分析-马氏距离聚类判别用于卷烟的真伪鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1254. DOI: [10.3964/j.issn.1000-0593\(2011\)05-1254-04](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1254-04).
- [13] 段焰青, 李青青, 者为, 等. 近红外光谱相似度匹配分析方法鉴别烟支真伪[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2010, 32(4): 453.
- [14] 葛炯, 王瑾, 王维妙, 等. 近红外技术在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 烟草科技, 2007, 48(4): 29. DOI: [10.3969/j.issn.1002-0861.2007.04.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-0861.2007.04.008).
- [15] 林琳, 曲亚玲, 沈凤兰, 等. 真伪卷烟主流烟气指标的因子分析和聚类分析[J]. 中国烟草学报, 2010, 16(4): 5. DOI: [10.3969/j.issn.1004-5708.2010.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-5708.2010.04.002).
- [16] 聂磊, 张福民, 朱友, 等. 顶空-气相色谱-质谱技术应用于卷烟真伪鉴别[J]. 中国烟草学报, 2012, 18(3): 16. DOI: [10.3969/j.issn.1004-5708.2012.03.004](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-5708.2012.03.004).
- [17] 陈毅力, 纪立顺, 聂磊, 等. 一种应用 HS-GC-MS 总离子流色谱图技术鉴别真假卷烟的方法[P]. CN 1022 88718 A.
- [18] 谷瑞敏, 涂洪谊, 孙鹤. 中药色谱指纹图谱相似度计算方法探讨[J]. 中成药, 2009, 31(7): 988. DOI: [10.3969/j.issn.1001-1528.2009.07.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1528.2009.07.002).
- [19] 李希强, 王笛, 陆舍铭, 等. 皮尔逊相关系数与 UP-LC 相结合研究烟用香精香料指纹图谱[J]. 精细化工, 2008, 25(5): 476. DOI: [10.11857/j.issn.1674-5124.2015.05.013](https://doi.org/10.11857/j.issn.1674-5124.2015.05.013).
- [20] BENNETT L, CIAFFONI L, DENZER W, et al. A chemometric study on human breath mass spectra for biomarker identification in cystic fibrosis[J]. Journal of Breath Research, 2009, 3(4): 046002. DOI: [10.1088/1752-7155/3/4/046002](https://doi.org/10.1088/1752-7155/3/4/046002).
- [21] DEARTH M A. Evaluation of a commercial mass spectrometer for its potential to measure auto exhaust constituents in real time[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(6): 2203. DOI: [10.1021/IE980116S](https://doi.org/10.1021/IE980116S).
- [22] WANKE T, VEHLLOW J. IMR-MS on-line measurements in the exhaust gas of a municipal solid waste incineration pilot plant (Tamara)[J]. Chemosphere, 1997, 34(2): 345. DOI: [10.1016/S0045-6535\(96\)00381-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(96)00381-5).
- [23] 陈敏, 王申, 郑赛晶, 等. 离子分子反应质谱 (IMR-MS) 在线逐口检测卷烟主流烟气中重要气相成分[J]. 烟草与烟气化学, 2013, 19(5): 1. DOI: [10.3969/j.issn.1004-5708.2013.05.001](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-5708.2013.05.001).
- [24] 陈敏, 陶立奇, 傅靖刚, 等. 离子分子反应质谱法研究滤嘴中活性炭添加量对卷烟主流烟气有害成分的影响[J]. 烟草科技, 2016, 49(1): 38.

责任编辑: 何馨成