基于 AMI-MS 法的印刷背面粘脏测试方法研究

张 琳，张美云，吴养育
（陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室，西安 710021）

摘要： 利用 AMI-MS（Ambient Ionization-accurate Mass）质谱技术，检测和识别食品包装不可见背面粘脏化合物，并识别基本组分。结果表明，AMI-MS 可在不进行任何样品处理的条件下，直接测得其背面粘脏化合物的成分，而且可以通过质谱对其化合物结构进行确认，相比常用的 GC-MS 法，具有简便、快速、准确、便于高通量分析等优势。

关键词： 印刷背面粘脏；AMI-MS；GC-MS
中图分类号： TS803.9 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2013)21-0100-05

Printing Set-off Test Method Based on AMI-AMS

ZHANG Lin, *ZHANG Mei-yun*, *WU Yang-yu*
(Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Invisible set-off compounds from print in reverse side of food packaging was detected and identified using ambient ionization-accurate mass spectrometry (AMI-AMS). The result showed that AMI-AMS is able to detect print set-off and identify different compounds without any pretreatment of sample; the structure of the compounds detected can be confirmed using gas chromatographic-mass spectrometric (GC-MS) analysis; compared with GC-MS, AMI-AMS has the advantages of simple, fast, accurate, and convenient for high throughput analysis.

Key words: set-off; AMI-AMS; GC-MS

随着人们环保意识的增强，各国在包装印刷方面提出了许多卫生、环保方面的要求和制约条件，尤其是对食品、医药、化妆品等行业的包装印刷[1]。目前，印刷材料如油墨、上光油中常常包含不能与食品、药品直接接触的成分，如果不慎食用，就会影响消费者的健康。政府已经严格禁止这些成分通过印刷包装材料直接迁移污染，例如有害成分通过包装印品渗透进入食品的情况目前已经较少[2-3]。人们容易忽略的是印刷背面粘脏有可能将这些成分传递给内包装物。印刷背面粘脏指从用于包装的外部印刷表面到内部食物、药品等接触表面的有害成分的无意粘着，这在进行印刷后复卷或堆放、包装时均可能发生。背面粘脏可以通过目测或视觉质量控制系统检测，这对某些颜料和染料等可见背面粘脏方面是有用的，但是对某些成分如透明上光油、粘合剂、喷粉等化学品却不可行[4-6]。

目前用于食品包装样品中化合物的分析检测方法有色谱-质谱联用法（GC-MS），但是传统的色谱-质谱联用技术分析时需要复杂的样品处理以及耗时的色谱分离过程，不利于高通量和快速的分析筛选[2-5]。近年来，以解吸电喷雾离子化（DESI）和实时直接分析（DRAT）为代表的常压敞开式离子化（AMI）方法的发展，为固体样品的直接质谱分析提供了可能[7-8]。这类方法在实验室开放环境中以及维持待测物本身性质的条件下，无需或只需简单的样品处理即可完成对样品的离子化，因此大大提高了分析的速度和简便性[7-8]。

笔者尝试利用新近的 AMI 质谱技术检测和识别

收稿日期： 2013-08-13
基金项目： 陕西省教育厅科研项目（12JK0820）；校内资助国家自然科学基金项目（2012SB009）；校博士科研启动基金项目（BJ13-18）
作者简介： 张琳（1979-），女，西安人，博士，陕西科技大学副教授，主要从事印刷工程的教学与研究。

食品包装不可见背面粘脏化合物，通过比较相同包装的印刷和非印刷样品，迅速发现背面粘脏发生情况，并将识别的背面粘脏化合物与印刷包装化合物数据库进行比较，识别基本组分，最后将结果与传统的 GC-MS 检测法进行比较分析。

1　实验

1.1　样品

实验样品选取纸铝塑 3 层复合食物包装材料，其中：塑料为低密度聚乙烯（LDPE），与食品直接接触；印刷外表面为纸层，采取柔性版印刷，曾在堆放条件下放置，可能会背面粘脏，将印刷前后材料进行比较分析。样本量为 600 张，其印刷和非印刷样品各为 300 张。

1.2　AMI-MS 实验

1.2.1　仪器与试剂

实验仪器：MS JEOL AccuTOF 质谱系统（Peabody，美国），配备 LCQ-tune 工作站（美国菲尼根质谱公司），DART-SVP 离子源，固相萃取装置（Agilent，美国），氮吹仪（美国 Organomation 公司）；数据分析采用 Mass Spec Tools of ChemSW 数据处理系统。

实验试剂：甲醇、亚甲基氯、聚乙二醇 600（色谱纯，美国 Fluka 公司），压缩氮气和压缩氦（99.999%），N-乙基-2-甲苯磺酰胺（正位，CAS：1077-56-1）和 N-乙基-4-甲苯磺酰胺（对位，CAS：80-39-7）的混合物，2，4-二苯-4-甲基-1-戊烯（97%，CAS：6362-80-7），2，4，7，9-四甲基-5-癸炔-4，7-二醇（98%，CAS：126-86-3），苯甲酸（99%，CAS：65-85-0），六亚甲基四胺（99%，CAS：100-97-0），甲基丙烯酸环己酯（97%，CAS：101-43-9），1-（（2 氨乙基）氨基）-2-异丙胺（CAS：123-84-2）等（分析纯，南京化学试剂有限公司）。

1.2.2　质谱试验条件

DART to MS 孔口为 1.0 cm，离子源采样距离为 23 mm，氦流量为 1.0 L/min，温度为 550 ℃，出口电压为 530 V，分析模式为正负离子模式。MS 孔口 1 电压为 30 V（质子化离子），60 V（碎片），孔口 1 温度为 105 ℃，质敏入口四极透镜电压（峰值电压）为 600 V。TOF 模式，AccuTOF 环形透镜电压为 5 V，孔口 2 电压为 5 V。TOF 校准为 PEG 600/1000，质谱分辨率 > 5000，最大误差<5 mDa，质谱采集范围 m/z（质子数与电荷数的比值）为 59 ~ 899。包装样本被切割成 6 cm^2 的区域，折叠时仅将所研究的表面（内部或外部）进入氦流，离子累积时间为 100 ms。为了扩展质谱范围，进行质轴校准。

在正离子模式下，检查下面电离形式：$[M+H]^+$，$[M+H_3O]^+$和$[M+NH_4]^+$，形成二聚体$[2\times M+H]^+$，$[2\times M+H_3O]^+$，$[2\times M+NH_4]^+$，$[M-H_2O+H]^+$。在负离子模式下，检查电离形式为$[M-H]^-$。根据质谱列表进行试探匹配；内表面光谱寻找匹配每个初步确认背面粘脏离子的同位素较多的离子；光谱包装在孔 1 高电压条件（更多碎片）寻找碎片离子，这些碎片离子同时也存在于初步确认化合物的标准光谱（在相同的条件下收集）。

1.2.3　质谱库的建立

对间接食品添加剂、食品接触、包装油墨组分等成分标准品进行 EPI 扫描，得到碎片离子的质谱信息。编写食品包装和印刷油墨化合物谱库，包括化学名、分子式、相对分子质量、保留时间、EPI 谱图、质谱参数等信息。在 Mass Spec Tools of ChemSW 软件常用谱库的基础上增加相应内容。

1.2.4　背面粘脏判断方法

测量已印刷和未印刷材料内外表面的质谱。将未印刷材料的食物接触表面质谱与已印刷材料食物接触表面质谱相减（布尔减），质谱阈值为 5 mDa。在此基础上，寻找对应外表面（已印刷）质谱的印刷材料内部表面离子。如果某离子同时能在印刷表面内部和外部找到而不能在原始（未印刷）材料找到，该离子认为是背面粘脏离子。

1.3　ATR-FTIR 实验

利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱（Attenuated total reflectance Fourier transform infrared）检查包装内外表面的聚合物层，对每个样本收集背景光谱，最后获得的光谱在 HR Hummel Polymer and Additives（version 2005）数据库中匹配。

1.4　气相色谱质谱（GC-MS）验证实验

实验仪器：Agilent 6890N 气体色谱仪、5973 网络质谱仪、HP-5MS UI 毛细管柱（（30 m×0.25 mm）。

载体为 1.0 mL/min 氦流，烤箱设置为 3 min，50 ℃，并以 10 ℃/min 的速度升高至 295 ℃，保持 2.5 min。splitless 模式设置为 1 min，溶剂延迟实验设置为 3 min，界面、源和四极的温度分别为 290，230，150 ℃，气相色谱质谱扫描范围为 50 ~ 550。SIM 模式，对

于每个化合物获得2种不同的可能离子,每个离子保压时间为100 ms。检出限(LOD)由注射稀释标准确定,产生信号/噪声比> 3 的最集中浓度被公认为LOD。

分别在2个食物接触表面和外印刷表面进行单面提取检测背面粘脏化合物,包装表面(0.44 dm^2)在21 ℃用二氯甲烷(50 mL) 提取30 min,提取物用约1 mL 氮流蒸发。

2 结果和讨论

2.1 检测背面粘脏

已印刷和未印刷包装材料经过 AMI-MS 检测内表面质谱,发现由此产生的离子大约包含100种。因为内表面(即接触食物表面)的背面粘脏化合物来自油墨,在印刷外表面中查找相同组分仍保留的离子。有25种离子同时在已印刷外表面和背景减内表面检测到,见图1,因此被归类为可能的背面粘脏离子。

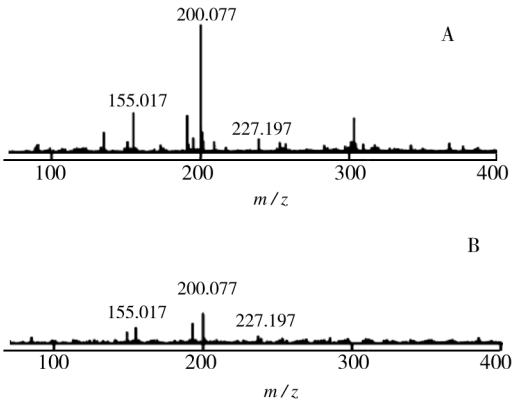

图1 印刷外表面A和背景减内表面B质谱图

Fig. 1 Mass spectra of outer printed surface A and inner background-subtracted surface B

2.2 背面粘脏的识别

通过结合质谱、元素限制、氮原则、相对同位素丰度,通常可以对于单一的带电离子指定一个分子量低于800 Da的特有化合物分子式,这些公式可以被修正为中性分子公式,然后在数据库中搜索可能匹配的化合物,质谱误差阈值控制在5 mDa之内。当离子强度低于一定值时,标准质谱误差急剧增加;当饱和度和质谱峰偏移超过一定强度时,误差增加缓慢,因此确定采集质谱范围 m/z 为59~899。

相关可能的背面粘脏离子的识别使用 Search-PromList 程序化合物数据库,该软件数据库包含用于食品包装和印刷油墨的2000多个化合物分子式。将目标分子式与数据库对比,考虑到化学电离中常见的电离模式,提供出所有可能具有该分子式的化合物。应用时,当程序获得质谱,高达70%的离子被数据库匹配一个或更多的化合物,会得到每个离子的不同分子式,即出现同分异构体,连同潜在的加合物和二聚体的组合,导致多个匹配,需要进一步选择。

基于此,执行下列步骤确定背面粘脏化合物。首先,检查已发现离子的同位素和它们的相对强度。同位素的相对丰度匹配应该在0.1%以内、质谱在5 mDa以内。其次,进一步根据印刷中使用的相关化合物各自的结构,筛选出相匹配的背面粘脏离子电离模式,例如,电离模式$[M-H_2O+H]^+$应该匹配酒精,而不是异构醚。最后,在质谱条件下寻找可能分歧派生的特征碎片。如果发现一个预测中的碎片,那么化合物被认为是"暂时确定"。

事实上,在600个样本中,使用 AMI-MS 研究测试了34种聚合物,包括不能用气相色谱-质谱法确定的化合物,如酸或抗氧化剂(>800 Da)。其中,9种化合物没有作为第一选择匹配实际的经验公式,9种离子中6种丰度太低,其他3种包含硫作为第一选择匹配,而在数据库中没有含硫化合物,因此匹配无效。

与前节结果相同,在程序数据库中25种离子视为可能的背面粘脏化合物,经匹配有20个离子初步鉴定属于7种化合物。7种初步分类为背面粘脏化合物的主要特征见图2。可以看到,观测质谱与理论质谱匹配,误差范围为0.2~2.9 mDa。5种背面粘脏的相关离子不匹配列表中任何化合物,质谱 m/z 为253.206,157.115,156.019,256.217,185.144,这与GC及EI-MS确认的背面粘脏化合物结果相同,也没有发现匹配的化合物,由此没有进一步尝试识别。

初步分类为背面粘脏的7种化合物,大多数显然与油墨相关。m/z 200.074 所代表的离子被确认为N-乙基-2(或4)-甲苯磺酰胺,通常用作油墨增塑剂。m/z 121.029 所代表的甲基离子可能来自苯甲酸,而苯甲酸常用于印刷油墨染料添加剂。m/z 191.179 和209.187 离子被确定为 bicyclodiene 聚合物的基本单位,常作为包装行业的直接添加剂,没有发现印刷油

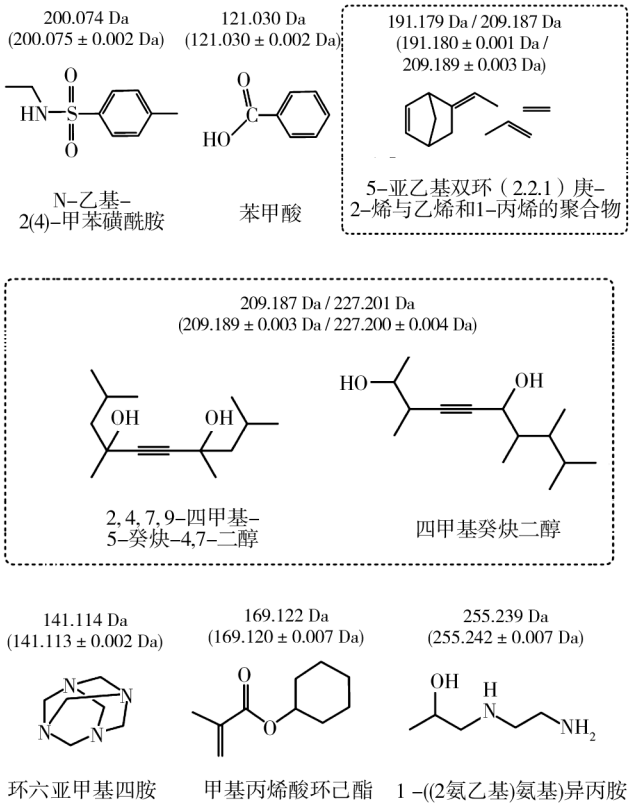

图 2　通过 AMI-MS 初步确认的 7 类背面粘脏化合物

Fig. 2 7 kinds of set-off compounds tentatively identified by AMI-MS

墨含有这种化合物，由此可知为误判离子或化合物，与背面粘脏无关。另一方面，无论是 *m/z* 209.187 还是 227.197，均符合四甲基癸炔二醇结构，见图 2。化合物 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7 二醇（TMDD）比 tetramethyldery-nediol 异构体更常用，所以预计这些离子属于 TMDD，TMDD 在水性印刷油墨常用作非离子表面活性剂。由于 *m/z* 227.197 的离子对应质子化的离子，而 *m/z* 209.187 对应质子化的失水分子，所以 *m/z* 191.179 离子应该匹配损失 2 个羟基组的 TMDD 碎片离子。*m/z* 255.240 离子被确认为 N-（2 羟丙基）-乙二胺，这种化合物也是在食品包装使用的直接添加剂，没有发现印刷油墨含有相关这种化合物，也可能是误判离子或化合物与背面粘脏无关。*m/z* 144.141 识别为环六亚甲基四胺，作为酚醛树脂固化剂。*m/z* 169.121 离子与甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生物公式匹配，说明这测试包装外层油墨可能包含或被涂以丙烯酸树脂，这些树脂被广泛用作 UV 所用的印刷油墨。

2.3　背面粘脏的确认

2.3.1　内外层的 ATR-FTIR 表征

在印刷材料的内、外表面均存在某个离子可能是因为印刷材料有相同的聚合物层覆盖 2 个表面。使用 ATR-FTIR 光谱法确定双方的聚合物身份后，否定了这种可能性。因为结果表明，食品接触内表面与线性聚乙烯匹配度为 95%，而外层表面与聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯等的匹配度为 78%，两者情况不吻合，且外部印刷表面覆盖着丙烯酸树脂，这种类型树脂广泛用于印刷油墨。事实上，前面 AMI-MS 就检测到甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生物，这与 FTTR 结果符合。

2.3.2　AMI-MS 与传统 GC-MS 检测法的比较

表 1 列出了分别用传统 GC-MS 法和 AMI-MS 法检测的 8 种背面粘脏化合物结果，GC-MS 法的实验情况见 1.4 节。粘脏化合物在印刷材料的内外表面被发现，而在非印刷包装或空白地方则没有。其中，5 种被 GC-MS 证实（3 种离子的 GC-MS 内、外表面含量检测<LOD）。AMI-MS 仅仅对 2 个同分异构体（*m/z* 119.086）检测失败，因为只有观察到特征碎片离子而无法确定：2,4-二苯-4-甲基-1-戊烯和 2,4-二苯-4-甲基 2（E）-戊烯。该类化合物常用来作为阻止聚合链转移剂，通过印刷包装数据库识别属于背面粘脏化合物。这说明，AMI-MS 可以分析发现用 GC-MS 未识别的额外背面粘脏化合物，但 AMI-MS 也可能会发生识别错误。研究表明，背面粘脏相关离子可能与高分子量、波动性小的化合物碎片相关，化合物常常不挥发及不稳定，而这些化合物用 GC-MS 不易检测到。GC-MS 法和 AMI-MS 法的检测正确率分别为 62.5% 和 75%，显然，AMI-MS 比气相色谱质谱在检测背面粘脏化合物范围方面更广，AMI-AMS 显示足够的灵敏度检测不可视的背面粘脏化合物，涵盖了比 GC 广泛的化合物，自动化程度也更高。实验检测的背面粘脏化合物种类较少，样本量也不够多，还需要进行进一步的研究。

表 1 还显示，大约 1% ~4% 的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、N-乙基-2-甲苯磺酰胺同分异构体可能从食物接触表面转移到印刷表面。21% ~24% 的 2,4-二苯 4 甲基戊烯同分异构体可能转移，这证明以前未识别的不可视背面粘脏的确分布在食品接触表面，且比之前预计的背面粘脏转移率更大。

表 1 气相色谱质谱和 AMI AMS 检测背面粘脏化合物
Tab. 1 Set-off compounds determined by GC-MS and AMI-AMS

名称	CAS 登记号	分子式	GC-MS 检测		AMI-AMS 检测			
			内表面含量/($\mu g \cdot dm^{-2}$)	外表面含量/($\mu g \cdot dm^{-2}$)	背面粘脏离子(m/z)	确定	离子强度	温度/℃
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	126-86-3	$C_{14}H_{26}O_2$	0.21±0.07	5.6±2.1	$[M+H—H_2O]^+$ (209.187) 碎片(125.097)	是	7601	500
N-乙基-2-甲苯磺酰胺	1077-56-1	$C_9H_{13}NO_2S$	2.7±1.6	216±57	$[M+H]^+$(200.074) 同位素离子(201.077) 碎片 (155.016)	是	74 413	250/500
N-乙基-4-甲苯磺酰胺	80-39-7	$C_9H_{13}NO_2S$	1.7±1.1	135±41	$[M+H]^+$(200.074) 同位素离子 (201.077) 碎片 (155.016)	是	74 413	250/500
2,4-二苯-4-甲基-l-戊烯	6362-80-7	$C_{18}H_{20}$	1.4±1.0	6.3±1.0	碎片(119.086)	否	19 573	250/500
2, 4-二苯-4-甲基 2 (E)-戊烯	22768-22-5	$C_{18}H_{20}$	1.1±0.6	4.8±1.0	碎片(119.086)	否	19 573	250/500
苯甲酸	65-85-0	$C_7H_6O_2$	<LOD	<LOD	$[M—H]^-$(121.029) 碎片(77.039)	是	14 957	500
5-亚乙基双环(2.2.1)庚-2-烯与乙烯和1-丙烯的聚合物	25038-36-2	$C_{14}H_{22}$	超出范围	超出范围	$[M+H]^+$(191.179) 碎片(121.101)	是	7973	500
环六亚甲基四胺	100-97-0	$C_6H_{12}N_4$	<LOD	<LOD	$[M+H]^+$(141.111) 碎片(114.103)	是	7453	500
甲基丙烯酸环己酯	101-43-9	$C_{10}H_{16}O_2$	<LOD	<LOD	$[M+H]^+$(169.121) 碎片 (83.086)	是	6803	500
1-((2 氨乙基)氨基)异丙胺	123-84-2	$C_5H_{14}N_{20}$	超出范围	超出范围	$[2\times M+H_3O]^+$ (255.240) 碎片(137.128)	是	4622	500
			检测正确率:62.5%		检测正确率:75%			

3 结语

不论背面粘脏化合物中含有一种还是多种成分,以及适合正离子还是负离子模式分析,AMI-MS 均可在不进行任何样品处理的条件下直接测得其背面粘脏化合物成分,而且还可以通过质谱对其化合物结构进行确认。与传统 GC-MS 检测法相比,AMI-MS 不使用任何溶质或气体辅助离子化,可以避免对印品的污染,检测正确度更高,具有简便、快速、准确、便于高通量分析等优势。由此可见,AMI-MS 法在检测包装印刷品污染方面具有可行性,特别是对于较难发现的不可视内装物污染方面更具有应用分析价值,对于印刷包装品中禁用化学品的检测也是一个发展方向。

参考文献:

[1] 朱怀远,庄亚东,尤晓娟,等. GC-MS 法同时快速测定食品包装纸中的 5 种有害物质[J]. 包装工程,2013,34(5):20-25.
ZHU Huai-yuan, ZHUANG Ya-dong, YOU Xiao-juan, et al. Simultaneous Determination of 5 Harmful Ingredients in Food Packaging Paper by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 20-25.

[2] 孙希岚,朱争礼,单营营,等. 食品金属罐用涂层中双酚 A 的快速定性分析方法[J]. 包装工程,2013,34(1):38-43.
SUN Xi-lan, ZHU Zheng-li, SHAN Ying-ying, et al. Quick Qualitative Analyzing Method of Bisphenol A in Metal Food Cans Coating[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(1): 38-43.

[3] 杨春莉. 纸质食品包装材料上印刷油墨组分迁移的 AAS 和 GC-MS 研究[J]. 包装工程,2012,33(11):38-43.
YANG Chun-li. AAS and GC-MS Study of Migration of Printing Ink Components into Flour from Printed Paper Packaging [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 38-43.

(下转第 113 页)

区域，2#纸样色域范围明显比 1#纸张小，并且色域明显偏离白点，这说明纸张偏色对亮调区域的色域影响最为严重。

3　结语

实验表明，Mimaki UV 喷墨打印机在中间调和亮调区域，在纸样上呈现出不错的色域范围。在暗调区域，纸样上的呈色范围有一定偏色现象。通过在 2 种纸样上打印 UV 白墨可以使 2 种偏色有差异的纸张达到相同的偏色情况，UV 白墨的遮盖能力和较小偏色的性能使得 Mimaki UV 喷墨打印机在暗调区域的偏色情况得到很大改观，并在各阶调提高了打印的色域范围。UV 墨量的微量调节对各阶调的色域再现范围产生了一定的影响，尤其是在亮调区域，不适合低墨量打印。通过实验结果分析，得到对于 Mimaki UV 喷墨打印机，可通过打印 UV 白墨在纸张上的方式来进行避免承印材料影响的色彩再现；根据图像的阶调主要分布情况，来选择输出墨量值。同样这对于其他印刷与打印方式也有一定的指导意义。

参考文献：

[1] MOROVIC J. Color Gamut Mapping [M]. Barcelona, Spain: Hewlett-Packard Company, 2008.

[2] MOROVIC J, LUO M R. The Fundamentals of Gamut Mapping: A Survey[J]. Draft Submitted to Journal of Image Science and Technology, 2000, 6: 1-36.

[3] CHEN Guang-xue, LI Xiao-zhou. Study on Original Image Gamut and Gamut Mapping Adaptability in Digital Printing [C]//ICIS2010 The 31st International 184 Congress on Image Science, Beijing, 2010: 184-188.

[4] 姜浩. 色域拓展算法研究及硬件实现[D]. 上海：上海交通大学，2007：32-35.
JIANG Hao. Research of Color Gamut Expansion Algorithm and Hardware Implementation [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007: 32-35.

[5] 黄灵阁，杨操. BOPP 膜上油墨显色色域的分析[J]. 包装工程，2010，31(9)：128-131.
HUANG Ling-ge, YANG Cao. Analysis of Printing Ink Color Gamut on BOPP Film[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 128-131.

[6] 宣柱香. 颜色色域的比较[J]. 今日印刷，2004(3)：37-39.
XUAN Zhu-xiang. Comparison of Color Gamut[J]. Print Today, 2004(3): 37-39.

[7] 蒋飞飞，徐兰萍，郑立扬. 网络图像的色彩管理[J]. 包装学报，2012(1)：40-43.
JIANG Fei-fei, XU Lan-ping, ZHENG Li-yang. Color Management for Web Image[J]. Packaging Journal, 2012(1): 40-43.

[8] 刘瑜，金杨，张晓帆. 高保真六色印刷复制色域分析[J]. 中国印刷与包装研究，2010(11)：122-125.
LIU Yu, JIN Yang, ZHANG Xiao-fan. Analysis of Gamut on Hi-Fi Si_x Color Printing[J]. China Printing and Packaging Study, 2010(11): 122-125.

(上接第 101 页)

[4] 文韵漫，张亚宁，杨坚，等. GC-MS 法测定食品包装材料印刷油墨中光引发剂二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J]. 包装工程，2012，33(15)：6-11.
WEN Yun-man, ZHANG Ya-ning, YANG Jian, et al. Determination of Benzophenone and 4-methylbenzophenone Photoinitia-tors[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(15): 6-11.

[5] 李亚玲，魏建华，孙雯，等. 固相微萃取-气相色谱法测试凹印油墨 VOC 的条件优化研究[J]. 包装工程，2012，33(11)：18-21.
LI Ya-ling, WEI Jian-hua, SUN Wen, et al. Condition Optimization for Measuring VOC in Gravure Ink by SPME-GC [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 18-21.

[6] 任昕昕，刘佳，张成森，等. 大气压激光解吸附离子化质谱技术用于药片有效成分的快速实时分析[J]. 分析化学，2013，41(3)：366-370.
REN Xin-xin, LIU Jia, ZHANG Cheng-sen, et al. Rapid and Direct Analysis of Active Ingredients in Tablets Using Atmospheric Pressure Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2013, 41(3): 366-370.

[7] HARRIS G A, GALHENA A S, FERNANDEZ F M. Ambient Sampling/Ionization Mass Spectrometry: Applications and Current Trends[J]. Anal Chem, 2011, 83: 4508-4538.

[8] ACKERMAN L K, NOONAN G O, BEGLEY T H. Assessing Direct Analysis in Real-time-mass Spectrometry (DART-MS) for the Rapid Identification of Additives in Food Packaging[J]. Food Addit Contam, 2009, 26: 1611-1618.