

顶空固相微萃取-气相色谱/飞行时间质谱法分析再造烟叶提取液中的中性挥发性成分

李晓瑜, 雷文莲, 薛建中, 张利涛, 许红涛 (河南卷烟工业烟草薄片有限公司, 河南许昌 461000)

摘要 [目的]分析再造烟叶提取液中的中性挥发性成分。[方法]通过考察 SPME 萃取头类型、样品体积、萃取时间等因素,建立顶空固相微萃取(HS-SPME)与气相色谱/飞行时间质谱(GC/TOFMS)联用的方法,对再造烟叶提取液中的中性挥发性成分进行测定。[结果]确定了 HS-SPME 的最优参数为 PDMS/DVB 固相微萃取头、样品用量 2 mL、萃取温度 75 °C、萃取时间 40 min、解吸时间 3 min。该方法相关性关系良好、重现性较好,平均加标回收率在 80%~120%。[结论]该方法操作方便、简单,可满足再造烟叶提取液中中性挥发性成分的测定要求。

关键词 顶空固相微萃取;气相色谱/飞行时间质谱联用;再造烟叶;提取液;中性挥发性成分

中图分类号 TS41⁺1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)08-0191-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.08.050

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Neutral Volatile Components in the Extract of Reconstituted Tobacco Leaves by HS-SPME-GC/TOFMS

LI Xiao-yu, LEI Wen-lian, XUE Jian-zhong et al (Henan Cigarette Industrial Reconstituted Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang, Henan 461000)

Abstract [Objective] To analyze the neutral volatile components in the extract of reconstituted tobacco. [Method] A method of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC/TOFMS) was established by investigating the SPME extractor type, sample volume, extraction time and other factors. The neutral volatile components in the reconstituted tobacco extract were measured. [Result] The optimum parameters of HS-SPME were determined as follows: PDMS/DVB solid phase microextraction head, 2 mL sample volume, extraction temperature 75 °C, extraction time 40 min, desorption time 3 min. The method had good correlation linear relationship and good reproducibility, and the average recovery rate of standard addition was 80%~120%. [Conclusion] The method is convenient and simple, and could meet the requirements of determination of neutral volatile components in the extract of reconstituted tobacco.

Key words Headspace solid phase microextraction; Gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry; Reconstituted tobacco leaves; Extract; Neutral volatile components

造纸法再造烟叶的生产工艺主要包括提取、浓缩、制浆、抄造等步骤,其中,提取的主要目的是将烟草原料中对产品品质有利的成分尽可能地溶出,为提高再造烟叶的抽吸品质及适用性提供保障^[1]。中性挥发性成分作为提取液的重要组成部分,也是产品中致香成分的主要来源,其含量高低直接决定了提取液的内在品质^[2]。目前,提取液的中性挥发性成分的测定通常采用气相色谱/飞行时间-质谱联用法(GC/TOF-MS),其前处理主要有溶剂萃取法、固相萃取法、同时蒸馏萃取法等^[3-5],这些方法均需要大量的有机溶剂,试验周期长且样品耗费用多。固相微萃取方法(SPME)集采样、萃取、浓缩、进样为一体,方法简单且自动化程度高,在食品、中药、环境等领域已有广泛应用^[6-10]。笔者对固相微萃取头类型、进样体积、萃取温度等因素进行了优化,旨在建立一种快速、准确的再造烟叶提取液中的中性挥发性成分测定方法,为再造烟叶生产工艺优化和质量稳定提供保障。

1 材料与方

1.1 试材 样品提取液由河南卷烟工业烟草薄片有限公司提供。2-庚酮、2-乙酰基咪唑、6-甲基-2-庚酮、6-甲基-5-庚烯-2-醇、2,3-二氢苯并咪唑(标准品, J & K scientific LTD 公司); 芳樟醇、2,6-二甲基苯酚、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4 二酮(标准品, 英国 Alfa Aesar 公司); 藏红花醛(标准品, 美国 SAFC 公司); 香茅醇、邻叔丁基苯酚、吡啶、茄尼酮、β-

大马酮(标准品, 美国 Sigma 公司); 香叶基丙酮(标准品, 瑞士 Adamas 公司)。

1.2 仪器 Agilent 7890A 气相色谱-飞行时间质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 自动进样器(美国 Gerstel 公司); 固相微萃取手柄(美国 Supelco 公司); 聚二甲基硅氧烷(100 μm, PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(65 μm, PDMS/DVB)、碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(85 μm, CAR/PDMS)、二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(50/30 μm, DVB/CAR/PDMS) 4 种固相微萃取头(美国 Supelco 公司); 电子天平(感量 0.1 mg, 梅特勒托利多)。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制。 单标储备液: 取适量“1.1”标准品, 精确至 0.1 mg, 用乙醇作溶剂, 配成约 100 mg/mL 的单标储备液。混合标准液: 以乙醇为稀释溶剂, 用标准储备液配制成混合标准储备液, 浓度为 10 mg/mL, 置于 4 °C 冰箱中保存。

1.3.2 GC/TOF-MS 条件。 色谱柱为 Rxi-5sil MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度 250 °C; 载气为高纯氮气; 载气流速 1.0 mL/min; 炉温平衡时间 1 min; 进样方式为不分流进样; 程序升温: 初始温度 50 °C, 初始时间 0.2 min, 以 4 °C/min 速率由 50 °C 升至 250 °C, 保持 4 min。

1.3.3 自动进样器设定。 孵化温度 75 °C, 萃取时间 40 min, 萃取深度 38 mm, 解吸时间 180 s, 解吸深度 54 mm, 振荡速度 250 r/s, 振荡方式间隔 30 s 振荡 10 s。

1.4 数据处理

1.4.1 定性。 利用 GC/TOF-MS 的 Chroma TOF 分析软件完

作者简介 李晓瑜(1989—), 女, 河南禹州人, 工程师, 从事再造烟叶基础研究。

收稿日期 2020-12-16; **修回日期** 2021-01-07

成,未知化合物经计算机检索的同时与 NIST08 谱库相匹配,只有当匹配度大于 800 的鉴定结果才予以确认。结合标准样品的 GC 保留时间和烟草中化学成分的相关文献^[11-14]进行定性分析。

1.4.2 定量。将配制好的混合标准溶液按需要稀释成一定梯度的系列标准溶液,在优化后的条件下进行分析,以其峰面积与浓度的关系进行线性回归,并定量样品中的未知化合物。

2 结果与分析

2.1 SPME 萃取头的筛选 不同的萃取头涂层类型不同,涂层的性质能够影响特定极性和挥发性目标分析物的萃取效率^[15]。分别选取 4 种适合不同类型挥发性成分的自动固相微萃取头,即 100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm CAR/PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS,在同样的条件下对同一个样品萃取效果进行对比分析,结果如图 1 所示。对于提取液来说,65 μm PDMS/DVB 萃取头对提取液中挥发性成分的萃取灵敏度最高,检测出的化合物数量及峰面积总和远远高于其他 3 种。

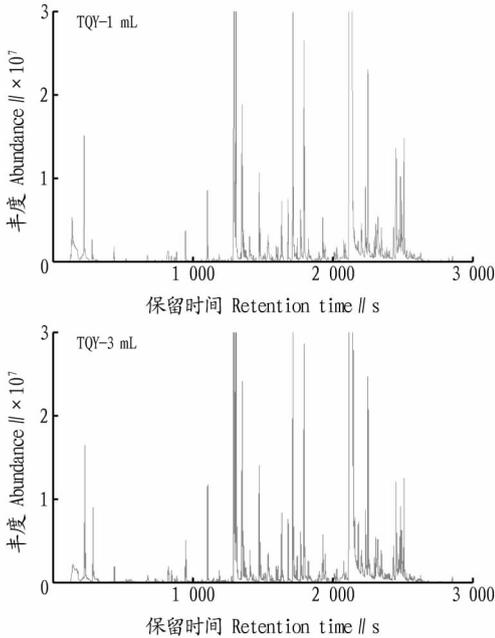


图 2 不同体积的提取液固相微萃取挥发性成分总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatograms of volatile components in solid phase microextraction of different extraction volume

2.3 萃取温度的优化 取提取液 2 mL,分别在 75、85、95 $^{\circ}\text{C}$ 孵化温度下,用 65 μm PDMS/DVB 萃取头在设定条件下自动进样,结果如图 3 所示。由图 3 可知,化合物数量与峰面积总和变化趋势并不一致。但对于烟碱、苯甲醛、薄荷醇、二氢-5-戊基-2(3H)-咪唑酮等低沸点易挥发成分,75 $^{\circ}\text{C}$ 萃取峰面积总和比 95 $^{\circ}\text{C}$ 高(图 4)。因为温度升高会增加萃取头固有组分的解吸,从而降低萃取头萃取分析组分的能力^[16],故最佳萃取温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 萃取时间的优化 取提取液 2 mL,用 65 μm PDMS/DVB 萃取头在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自动进样,萃取时间分别为 20、30、40、50 min,结果如图 5 所示。由图 5 可知,萃取时间为 40 min 时,峰面积总和及化合物数量均达到最大,随着萃取

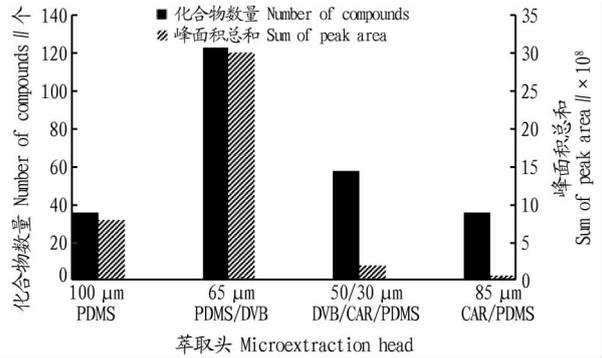


图 1 4 种类型固相微萃取头萃取效果对比

Fig.1 Comparison of extraction effects of 4 types of solid phase microextraction heads

2.2 样品体积的优化 分别取提取液 1、2、3、4 mL,用 65 μm PDMS/DVB 萃取头在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自动进样,结果如图 2 所示。3 和 4 mL 的提取液中部分含量高的成分有超载现象;1 mL 的提取液中出峰较早,沸点低的成分含量过低;2 mL 的提取液体积为最佳。

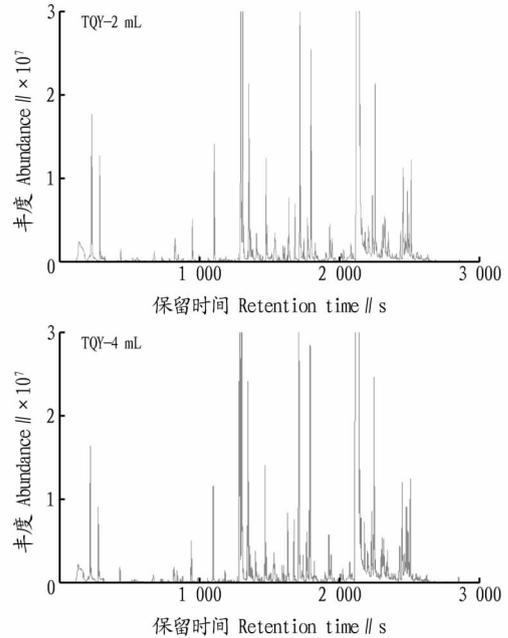


图 3 不同萃取温度的提取液固相微萃取效果对比

Fig.3 Comparison of the extraction effect of liquid solid phase microextraction at different extraction temperatures

时间的延长,一些低沸点组分可能会脱附分解,二者均呈下降

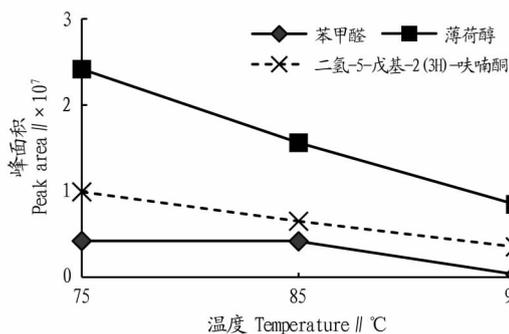


图4 提取液中的个别组分在不同萃取温度的固相微萃取效果对比

Fig.4 Comparison of the solid phase microextraction effects of individual components in the extract at different extraction temperatures

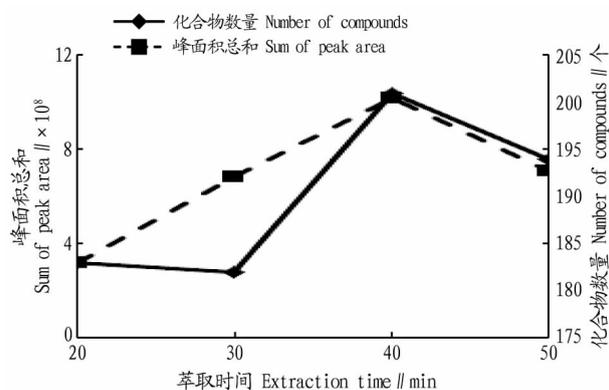


图5 不同萃取时间的提取液固相微萃取效果对比

Fig.5 Comparison of the effect of extraction liquid solid phase microextraction with different extraction times

2.5 解吸时间的优化 取提取液 2 mL,用 65 μm PDMS/DVB 萃取头在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自动进样,解吸时间分别为 2、3、4、5 min,结果如图 6 所示。由图 6 可知,解吸时间的变化对化合物数量影响并不大,但解吸时间为 3 min 时,峰面积总和达到最大值,随着解吸时间的延长,峰面积总和有所下降趋势。因此对于提取液来说,最佳解吸时间为 3 min。

2.6 方法的验证

2.6.1 重复性验证。取提取液 2 mL,用 65 μm PDMS/DVB 萃取头在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自动进样,GC/TOF-MS 条件不变,重复试验 6 次,以 1#样品为参照,对峰面积总和进行归一化处理,结果如表 1 所示。6 个样品的峰面积总和 RSD 在 10% 以内,样品间峰面积总和的重复性较好。选取烟草中比较常见的 38 种中性挥发性成分在 6 个样品中的峰面积总和 RSD 如表 2 所示,大部分成分的偏差都在 10% 以内。样品中物质的种类及峰面积总和重复性较好。

表 2 同一样品中同一成分的峰面积总和 RSD

Table 2 RSD of total peak area of the same component in the same sample

序号 No.	保留时间 Retention time//s	英文名称 English name	中文名称 Chinese name	RSD %
1	280.4	Propylene Glycol	丙二醇	6.680
2	413.0	2-Propanone, 1-hydroxy-	1-羟基-2-丙酮	12.786
3	464.8	Butyrolactone	丁内酯	10.163
4	684.6	Pantolactone	泛内酯	9.771
5	722.2	Acetophenone	苯乙酮	2.911

趋势。因此对于提取液来说,最佳的萃取时间为 40 min。

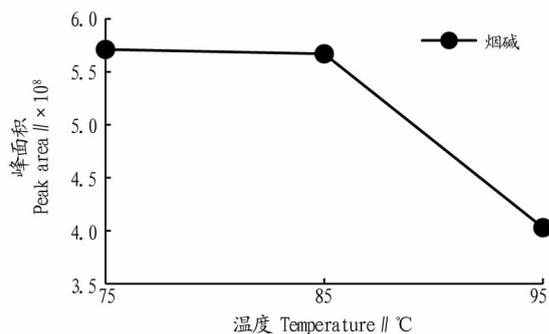


图6 不同解吸时间对提取液固相微萃取效果的影响

Fig.6 Effect of different desorption times on the effect of extracting liquid solid phase microextraction

2.6.2 加标回收率的验证。取提取液 2 mL 于 20 mL 顶空瓶中,并加入 300 μL 已知浓度的系列标准溶液,重复 3 次取平均值。加标回收率结果如表 3 所示,共定量出 16 种化合物, R^2 值在 0.990 1 以上,加标回收率在 80%~120%。

表 1 6 个样品中所有成分的峰面积总和对比

Table 1 Comparison of total peak area of all components in 6 samples

样品名称 Sample name	峰面积总和比值 Total peak area ratio	RSD %
1	1.000	9.96
2	0.967	
3	1.141	
4	0.897	
5	1.123	
6	1.139	

续表 2

序号 No.	保留时间 Retention time//s	英文名称 English name	中文名称 Chinese name	RSD %
6	948.1	Levomenthol	薄荷醇	2.835
7	976.9	Octanoic acid, ethyl ester	十八酸乙酯	18.550
8	982.9	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	3.975
9	1 061.3	Benzofuran, 2,3-dihydro-	2,3-二氢苯并呋喃	9.904
10	1 079.5	Benzenoacetic acid, ethyl ester	苯乙酸乙酯	0.927
11	1 096.9	Geraniol	香叶醇	1.938
12	1 294.0	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-	烟碱	20.971
13	1 310.2	6,8-Nonadien-2-one, 8-methyl-5-(1-methylethyl)-, (E)-	(E)-8-甲基-5-(1-甲基乙基)-6,8-壬二烯-2-酮	2.310
14	1 352.2	2-Buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-, (E)-	β -大马酮	1.483
15	1 369.6	α -Damascone	α -大马酮	1.417
16	1 394.7	Vanillin	香兰素	19.306
17	1 431.7	Cyclohexanepropanoic acid, 2-propenyl ester	菠萝酯	4.470
18	1 473.9	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	0.077
19	1 481.1	5,9-Undecadien-2-ol, 6,10-dimethyl-	6,10-二甲基-5,9-十一碳烯-2-醇	0.824
20	1 536.4	trans- δ -Ionone	紫罗兰酮	1.380
21	1 611.5	Dibenzofuran	二苯并呋喃	2.078
22	1 634.5	2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	猕猴桃内酯	1.717
23	1 715.2	Megastigmatrienone	巨豆三烯酮	1.720
24	1 735.1	Hexadecane	十六烷	9.825
25	1 744.9	ζ -Elemene	C-榄香烯	0.730
26	1 837.7	Triethyl citrate	柠檬酸三乙酯	14.863
27	1 943.5	Undecanoic acid, methyl ester	十一酸甲酯	1.573
28	2 078.6	Solavetivone	马铃薯螺二烯酮	2.967
29	2 120.0	3-Octadecyne	3-十八炔	0.553
30	2 134.5	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇	4.724
31	2 231.5	1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	0.683
32	2 232.6	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	(E,E)-6,10,14-三甲基-5,9,13-十五碳三烯-2-酮	4.003
33	2 249.9	Hexadecanoic acid, methyl ester	十六酸甲酯	1.652
34	2 277.8	Isophytol	异植醇	4.612
35	2 345.0	Hexadecanoic acid, ethyl ester	十六酸乙酯	3.746
36	2 468.7	Andrographolide	穿心莲内酯	9.977
37	2 525.9	Methyl stearate	硬脂酸甲酯	5.544
38	2 828.3	9-Octadecenamide, (Z)-	油酸酰胺	19.572

表 3 提取液加标回收率结果

Table 3 Result for the recovery rate of standard addition

序号 No.	保留时间 Retention time//s	化合物名称 Compound name	定量离子 Quantitative ion	相关曲线 Correlation curve	决定系数 Determination coefficient (R^2)	回收率 Recovery rate//%
1	432.5	2-庚酮 2-Heptanone	58	$y = 425\ 292x + 2.339\ 2E + 006$	0.993 04	89.59
2	468.2	2-乙酰基呋喃酮 Ethanone, 1-(2-furanyl)-	95	$y = 44\ 114.3x + 8\ 108.21$	0.998 62	86.25
3	546.8	6-甲基-2-庚酮 2-Heptanone, 6-methyl-	58	$y = 74\ 694.3x + 2.621\ 19E + 006$	0.991 58	99.19
4	623.3	6-甲基-5-庚烯-2-醇 5-Hepten-2-ol, 6-methyl-	95	$y = 174\ 875x + 371\ 168$	0.992 71	90.74
5	805.9	2,3-二氢苯并呋喃 Benzofuran, 2,3-dihydro-	91	$y = 1.733\ 71E + 006x + 952\ 153$	0.997 48	93.01
6	848.3	芳樟醇 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	93	$y = 2.835\ 03E + 006x + 753\ 146$	0.995 18	87.22
7	864.7	2,6-二甲基苯酚 Phenol, 2,6-dimethyl-	122	$y = 466\ 084x + 2.220\ 99E + 006$	0.991 45	99.22
8	946.2	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione	68	$y = 122\ 935x + 1916\ 84$	0.993 56	118.16
9	1 077.0	藏红花醛 1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde 2,6,6-trimethyl-	121	$y = 541\ 349x + 557\ 422$	0.991 27	89.81
10	1 116.2	香茅醇 Citronellol	69	$y = 1.212\ 22E + 006x + 263\ 063$	0.992 12	97.73
11	1 206.4	邻叔丁基苯酚 Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-	107	$y = 5.643\ 12E + 006x + 196\ 954$	0.994 48	94.38
12	1 372.6	桉叶油 Eugenol	164	$y = 211\ 368x - 218\ 398$	0.993 75	117.55
13	1 389.7	(E)-8-甲基-5-(1-甲基乙基)-6,8-壬二烯-2-酮 6,8-Nonadien-2-one, 8-methyl-5-(1-methylethyl)-, (E)-	93	$y = 3.287\ 15E + 006x - 1.906\ 4E + 006$	0.998 25	90.42
14	1 427.0	β -大马酮 2-Buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-	69	$y = 1192\ 89x - 232\ 468$	0.999 53	116.21
15	1 523.0	香叶基丙酮 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-	69	$y = 2.591\ 08E + 006x + 107\ 797$	0.990 21	93.48
16	1 560.9	香叶基丙酮 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	69	$y = 3.443E + 006x - 1.924\ 77E + 006$	0.995 03	83.78

(下转第 198 页)

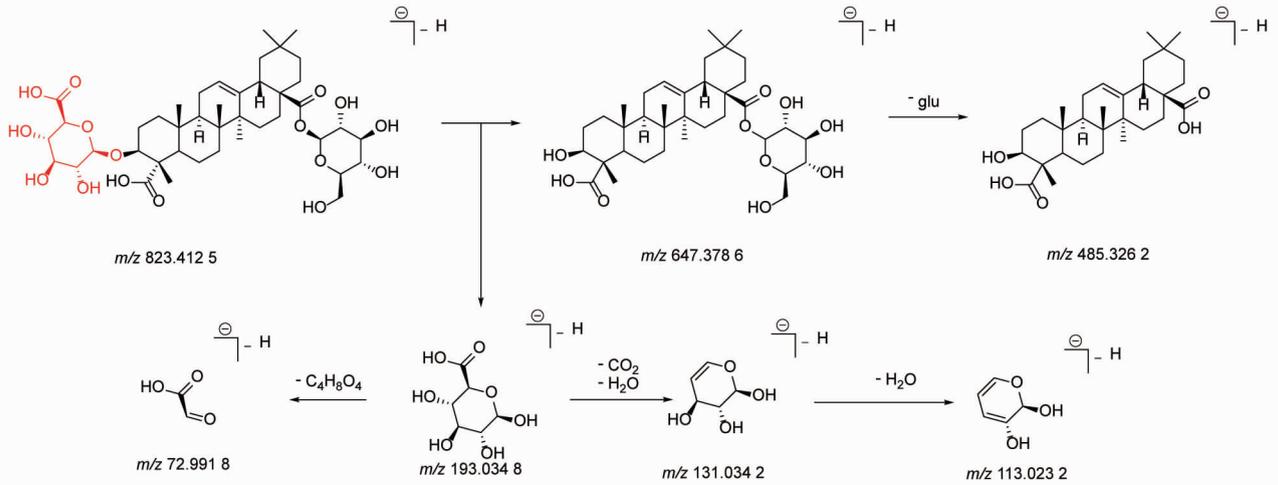


图4 化合物5的质谱裂解途径

Fig.4 Mass spectrometry fragmentation pathway of compound 5

参考文献

- [1] 熊鹏辉.几种常用中药材与混伪品鉴别[J].时珍国医国药,2000,11(1):51.
- [2] YOSHIKI Y, KIM J H, OKUBO K, et al. A saponin conjugated with 2,3-dihydro-2,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one from *Dolichos lablab* [J]. Phytochemistry, 1995, 38(1): 229-231.
- [3] YOSHIKAWA M, MURAKAMI T, KOMATSU H, et al. Medicinal foodstuffs. XI. Saponin constituents with adjuvant activity from hyacinth bean, the seeds of *Dolichos lablab* L. (1); Structures of lablabosides A, B, and C [J]. Chemical & pharmaceutical bulletin, 1998, 46(5): 812-816.
- [4] 杨忠义. Lablaboside F 的高效合成 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [5] HA T J, LEE B W, PARK K H, et al. Rapid characterisation and comparison of saponin profiles in the seeds of Korean Leguminous species using ultra performance liquid chromatography with photodiode array detector and electrospray ionisation/mass spectrometry (UPLC-PDA-ESI/MS) analysis [J]. Food chemistry, 2014, 146(3): 270-277.

- [6] KOKANOVA-NEDIALKOVA Z, NEDIALKOV P T, MOMEKOV G. Saponins from the roots of *Chenopodium bonus-henricus* L. [J]. Natural product research, 2019, 33(14): 2024-2031.
- [7] SHI J J, CAI Z C, CHEN S Y, et al. Qualitative and quantitative analysis of saponins in the flower bud of *Panax ginseng* (Ginseng Flos) by UFLC-Triple TOF-MS/MS and UFLC-QTRAP-MS/MS [J]. Phytochemical analysis, 2020, 31(3): 287-296.
- [8] 刘瑞, 张弘驰, 延文星, 等. XDA-4 型大孔树脂对黄芪总皂苷富集工艺的优选 [J]. 食品研究与开发, 2020, 41(23): 92-98.
- [9] 林伟鑫, 姚曦, 李勇, 等. 三七总皂苷提取、大孔树脂纯化工艺研究 [J]. 食品与药品, 2015, 17(3): 156-161.
- [10] 张新宇, 张笛, 王琳, 等. 胶股蓝皂苷提取纯化工艺研究进展 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 378-382, 386.
- [11] 何弦, 唐晓花, 闫海全, 等. 液相色谱分离-飞行时间质谱法鉴定中药三七中主要皂苷化合物 [J]. 四川化工, 2014, 17(2): 26-29.

(上接第 194 页)

3 结论

SPME-GC/TOF-MS 法测定再造烟叶提取液中挥发性成分的方法具有样品用量少、方法简单快速的优点, 能有效地萃取出样品中的醇类、酮类、酯类、醛类、含氮化合物等挥发性成分。优化后的 SPME 条件为 PDMS/DVB 固相微萃取头、样品用量 2 mL、萃取温度 75 °C、萃取时间 40 min、解吸时间 3 min。用该方法对挥发性成分的峰面积总和及其中的 38 种典型物质进行重复性验证, 相对标准偏差均小于 20%, 重复性较好。烟草中常见的 16 种挥发性物质的回收率均在 80%~120%。说明该法能较准确地用于烟叶提取液中挥发性成分的定性分析与定量分析, 能够为分析再造烟叶提取液中的挥发性成分、改善再造烟叶品质提供依据。

参考文献

- [1] 赵英良, 段孟, 史近文, 等. 造纸法再造烟叶提取过程中关键化学成分的溶出规律 [J]. 湖北农业科学, 2015, 54(1): 114-117.
- [2] 李华雨, 常岭, 王相凡, 等. 再造烟叶生产中浓缩温度对提取液中中性香味成分的影响 [J]. 烟草科技, 2016, 49(7): 60-69.
- [3] 吴银菊, 吴名剑, 蒋腊梅, 等. 固相萃取-气相色谱/质谱同时测定卷烟滤嘴中的四种芳香胺 [J]. 分析科学学报, 2008, 24(5): 557-560.
- [4] 张丹丹, 李晓路, 周宇, 等. 利用 GC-MS 分析不同白酒中的微量组分

- [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(10): 167-169, 214.
- [5] 吴丽君, 段佳, 李春子, 等. 同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法分析烟草中挥发性成分 [J]. 分析科学学报, 2012, 28(6): 807-810.
- [6] 李建勋, 孙梦圆, 胡雪艳, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定茶叶中 11 种酰胺类除草剂残留 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(11): 1339-1345.
- [7] 冯涛, 桑敏, 庄海宁, 等. 顶空固相微萃取 GC-MS 联用测定竹叶青酒中的挥发性成分 [C]//中国香料香精化妆品工业协会. 第十一届中国香料香精学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2016: 7.
- [8] 宋晓娟, 李海燕, 李春玲, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定地表水中 15 种硝基苯类化合物 [J]. 环境科技, 2018, 31(4): 63-68.
- [9] 张婕, 许曼筠, 李美萍, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱分析艾叶中的挥发性成分 [J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 803-811.
- [10] 林杰, 江汉美, 卢金清, HS-SPME-GC-MS 法分析杜仲和杜仲叶中挥发性成分 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(10): 165-166, 199.
- [11] 蔡冰, 王建新, 陈祖刚, 等. 造纸法再造烟叶致香成分的分析 [J]. 烟草科技, 2002, 35(6): 19-23.
- [12] 李炎强, 郝建辉, 赵明月, 等. 烤烟烟梗和叶片中性香味成分的分析 [J]. 烟草科技, 2002, 35(11): 3-6.
- [13] 周淑平, 向章敏, 张长云, 等. 贵州不同产地烟叶中重要挥发性中性致香成分的检测与分析 [J]. 贵州农业科学, 2011, 39(12): 83-86, 90.
- [14] 鹿洪亮, 钟巧霞, 赵明月, 等. GC/MS, GC×GC/TOFMS 分析烟草半挥发性中性成分比较 [J]. 烟草科技, 2007, 40(1): 32-37, 45.
- [15] 傅若农. 固相微萃取 (SPME) 近几年的发展 [J]. 分析实验室, 2015, 34(5): 602-620.
- [16] 严留俊, 张艳芳, 陶文沂, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法快速测定酱油中的挥发性风味成分 [J]. 色谱, 2008, 26(3): 285-291.