第 46 卷 第 x 期 质 谱 学 报 Vol. 46 No. x
2025 年 x 月 Journal of Chinese Mass Spectrometry Society xxx. 2025

基于快速蒸发电离质谱法快速鉴别纺织品纤维成分

高海燕[1,2]，尚宇瀚[1]，赵 钢[2]，葛运程[1,3]，王松莹[2]，吕悦广[1]，马 强[1]
（1. 中国检验检疫科学研究院，北京 100176；2. 内蒙古自治区市场监督管理审评查验中心，内蒙古 呼和浩特 010070；
3. 大连理工大学化工海洋与生命学院，辽宁 盘锦 124221）

摘要：本研究建立了电烙铁灼烧-快速蒸发电离质谱法，以实现对纺织品质谱数据的快速采集。通过电烙铁直接灼烧样品表面产生烟气，供快速蒸发电离质谱系统分析，无需样品前处理，操作简便，单次数据采集用时仅 4～5 s。经优化，该方法可产生稳定的质谱信号，能够满足质谱分析的重复性要求。使用本方法采集 7 类 39 种经鉴定的纺织品标准样品质谱数据共 359 组，组成了包含 4 500 个变量（*m/z* 值）的纤维成分质谱数据集。将数据集导入 LiveID 软件，建立主成分分析-线性判别分析相结合（PCA-LDA）预测模型，用于对 7 类纺织品纤维成分进行分类。所得模型经五折交叉验证，误判率为 2.23%；其对棉、蚕丝、聚酯纤维和锦纶的分类准确率、精确度、召回率和 F1 分数均大于 99%，对羊毛不低于 90%，对氨纶、腈纶不低于 75%，基本满足快速鉴别要求。结合模型变量重要性分析与 Progenesis QI 软件筛选结果，识别出分别属于 7 类纤维的 29 个特征碎片离子。将训练的 PCA-LDA 模型应用于 20 种纺织品实际样品的纤维种类鉴别，得到的结果与样品宣称及人工鉴定的纤维成分一致。该方法可为服装、家用纺织品等产品或面料的真实属性鉴别与品质评价提供技术参考。

关键词：快速蒸发电离质谱（REIMS）；主成分分析（PCA）；线性判别分析（LDA）；纤维成分；快速鉴别
中图分类号：O657.63 **文献标志码：**A **文章编号：**1004-2997(2025)00-0001-11
DOI: 10.7538/zpxb.2024.0205 **CSTR:** 32365.14.zpxb.2024.0205

Fast Identification of Textile Fiber Composition Using Rapid Evaporative Ionization Mass Spectrometry

GAO Hai-yan[1,2], SHANG Yu-han[1], ZHAO Gang[2], GE Yun-cheng[1,3],
WANG Song-ying[2], LYU Yue-guang[1], MA Qiang[1]
（1. *Chinese Academy of Inspection and Quarantine*, *Beijing* 100176, *China*;
2. *Inner Mongolia Autonomous Region Institute of Product Quality Inspection*, *Huhhot* 010070, *China*;
3. *School of Chemical Engineering*, *Ocean and Life Sciences*, *Dalian University of Technology*, *Panjin* 124221, *China*）

Abstract: A rapid and efficient method of soldering iron cauterization coupled with rapid evaporative ionization mass spectrometry (SIC-REIMS) was developed for fast acquisition of mass spectrometric data from textile samples. This approach utilized a heated electric soldering iron to directly cauterize the sample surface, generating smoke plumes that were simultaneously analyzed by a REIMS system. The method required no sample pretreatment, making it straightforward and time-efficient, with each data acquisition cycle completed within just 4-5 s. The performance of SIC-REIMS was optimized by

国家重点研发计划（2022YFF0607204）；中央引导地方科技发展资金项目（2022ZY0151）
本文共同第一作者高海燕，尚宇瀚；通信作者马强

adjusting key operational parameters, the cone voltage was set to 50 V, the heating bias voltage to 60 V, the auxiliary solvent flow rate to 200 μL/min, and the soldering iron temperature to 450 ℃. These optimized conditions ensured stable and reproducible mass spectrometric signals, which met reproducibility standards for MS analysis. Mass spectrometric data were collected from 39 authenticated textile samples spanning seven fiber categories by SIC-REIMS, including cotton, silk, wool, polyester, polyamide, spandex, and acrylic. The resulting dataset, comprising 359 mass spectra and 4 500 variables (*m*/*z* values), was processed with the LiveID software to develop a principal component analysis-linear discriminant analysis (PCA-LDA) model for classifying textile fiber compositions. The PCA-LDA model undergoing five-fold cross-validation achieves a misclassification rate of 2.23%. It exhibits exceptional classification performance for various fiber types, accuracy, precision, recall, and F1 scores exceed 99% for cotton, silk, polyester, and polyamide. For wool, these metrics are not less than 90%, and for spandex and acrylic, they are over 75%. This accuracy makes the method suited for rapid and reliable identification of textile fiber, addressing the needs of rapid quality assessments. Feature importance analysis of the PCA-LDA model combined with Progenesis QI screening identifies 29 characteristic fragment ions specific to the seven fiber categories, including seven ions from cotton, four from silk, three from wool, eight from polyester, five from polyamide, and one each from spandex and acrylic. These characteristic ions provide critical chemical markers for further understanding and classification of textile fibers. The trained PCA-LDA model was subsequently applied to analyze 20 textile samples obtained from the market or online. Using LiveID's offline recognition mode, the predicted results aligned with both the claimed fiber compositions and manual identification results. Overall, the SIC-REIMS method offers a rapid, accurate, and technically advanced solution for textile authentication and quality evaluation, serving as a valuable reference for the authentication and quality control of clothing and textile products.

Key words: rapid evaporative ionization mass spectrometry (REIMS); principal component analysis (PCA); linear discriminant analysis (LDA); fiber composition; fast identification

随着纺织行业的创新发展，对服装、家用纺织品等产品和面料的质量安全监管日趋严格，相关质量安全问题的持续减少，使消费者选择纺织服装产品的关注点逐渐转向产品品牌、款式设计、使用舒适度等方面。纺织品的纤维种类和组成直接影响面料弹性、透气性、抗撕强度等性能，是决定纺织品质量、舒适度等的重要因素。通常，不同品牌的纺织品会采用特定的纤维组成，以满足消费者的特殊需求。在这种情况下，开发适用于鉴别纺织品纤维材质的方法，不仅可以回应消费者关切，对进一步加强纺织品质量安全监管也具有重要意义。

传统的纺织品纤维定性鉴别方法主要包括感官检测、显微镜法、燃烧法、溶解法等，这些方法操作简单，但因检测过程中存在各种问题，通常需要配合使用[1]。其中，感官检测和燃烧法的结果受检测者主观意识与环境因素的共同影响，可靠性较差；显微镜法和溶解法的准确率相对较高，但必须与标准样品或标准图谱比对。近几年，一系列基于现代仪器分析技术的纺织品鉴别方法被开发并投入应用，如，热分析法[2-4]是通过监测纤维在温度变化过程中伴随的质量或吸热/放热变化，对具有不同热变化特征的纤维进行区分，具有样品用量少、操作简便、准确度高等优点，但准确的热量分析往往依赖专用的精密仪器与稳定的实验室环境，且单次分析用时较长；红外光谱法[5-6]和拉曼光谱法[7-8]是通过分析不同种类纤维特征分子结构产生的吸收峰，鉴别不同红外/拉曼吸收特征的纤维，有着分析速度快、样品制备简单、支持无损检测等优点，但对具有相似化学结构纤维的鉴别效果不够理想，且易受环境干扰；质谱法[9-12]是通过电离不同纤维中的特征化合物，比较质谱数据的区别，实现对纤维种类的鉴别，具有定性准确、灵敏度高、

分析通量大等特点，同时能够兼顾纤维样品中其他关注化学物质的检测。原位电离质谱法是在传统质谱法的基础上进一步简化样品的前处理过程，克服操作繁琐、耗时冗长、污染环境等弊端，体现了化学测量学向着快速高效、实时原位、灵敏特异、环境友好等方向发展的重要趋势，在纺织品快速鉴别中展现出巨大潜力。例如，Zhang 等[13]采用加热辅助-大气压辉光放电质谱（TA-APGD-MS）法直接对聚苯乙烯（PS）、聚甲醛（POM）和聚丁二醇琥珀酸酯（PBS）等典型聚合物样品进行分子水平表征，成功实现了对均聚物和共聚物的结构解析。快速蒸发电离质谱（rapid evaporative ionization mass spectrometry, REIMS）是由 Takáts 等[14]于 2009 年开发的一种原位电离方法。Waters 公司于 2014 年收购 REIMS 技术，并于 2015 年推出商品化的 REIMS 研究系统，通过医用手术电刀或电烙铁灼烧待测物表面产生含有正负离子及中性粒子的气溶胶，并使用特制的文丘里泵装置与 1 根长 2 m 的 PTFE 导管将气相粒子输送到质谱仪入口。其中，将文丘里泵的气流方向被设计为与质谱仪加热毛细管入口垂直，以减少气溶胶对质谱仪大气压界面的污染。进入大气压界面的气溶胶与 1 个恒定电流的高温发热体碰撞后进入四极杆-飞行时间质谱仪，整个分析过程仅需几秒钟[15]。目前，该方法已广泛应用于医学组织鉴定[16]、微生物鉴定[17]、食品品质分析与真伪鉴别[18-19]、皮革鉴别[20]等场景，但在纤维分析中的应用还鲜有报道。

值得注意的是，使用红外/拉曼光谱法、质谱法等采集的纤维谱学数据通常包含数百甚至上千个波长/波数或质荷比及其对应的强度信息，具有极高的数据维度。当基于此类数据进行纤维种类鉴别时，通常需要提前进行降维处理。主成分分析（principal component analysis, PCA）是一种常用的无监督的数据降维方法，通过线性变换将原始数据映射到新的坐标系中，使数据在新坐标系下的方差最大化[21]。线性判别分析（linear discriminant analysis, LDA）是一种有监督的数据降维与分类方法，通过线性变换将原始数据映射到新的坐标系，使同类数据在新坐标系下的投影尽可能接近[21]。而主成分分析-线性判别分析（PCA-LDA）模型将 PCA 降维后的主成分用于 LDA 分析，能够在保留数据主要特征信息的同时有效去除噪声干扰，并显著降低计算成本。该方法提高了模型的泛化能力，比单独使用 PCA 或 LDA 具有明显优势，已应用于多种场景[22-25]。在 Waters 公司开发的 LiveID 软件中，主要采用 PCA-LDA 方法进行分类模型的构建和样品的实时鉴定。

本工作采用电烙铁灼烧-快速蒸发电离质谱（SIC-REIMS）法，在负离子模式下采集纺织品标准样品和实际样品的质谱数据，并通过比对分析，识别不同种类纤维的质谱特征差异。在此基础上，利用 Waters LiveID 软件建立 PCA-LDA 预测模型，对 7 类不同纤维成分（棉、蚕丝、羊毛、聚酯纤维、锦纶、氨纶、腈纶）的纺织品样品进行快速鉴别，并筛选不同种类纤维对应的特征化学成分，旨为服装、家用纺织品等产品的纤维材质鉴别工作提供参考。

1　实验部分

1.1　主要仪器与装置

快速蒸发电离系统、Xevo G2-XS QTof 四极杆飞行时间质谱仪（配有 MassLynx 4.2质谱仪控制软件）：美国 Waters 公司产品；WSD 71 手持式电烙铁：德国 Weller 公司产品。

Waters LiveID 1.2 软件、Waters Progenesis QI 软件（配有 ezinfo 3.0 数据处理插件）：美国 Waters 公司产品。

1.2　主要材料与试剂

39 个纺织品标准样品：由内蒙古自治区市场监督管理审评查验中心提供，纤维种类、含量经内蒙古自治区市场监督管理审评查验中心鉴定，具体信息列于表 1；20 个纺织品实际样品：网络购买，纤维种类、含量经内蒙古自治区市场监督管理审评查验中心鉴定；亮氨酸脑啡肽标准溶液（浓度 200 μg/L，溶剂为乙腈-0.1%甲酸水溶液（1:1, *V*/*V*））：美国 Waters 公司产品；甲醇（色谱纯）：美国 Fisher 公司产品；无尘纸：美国 Kimberly-Clark 公司产品；铝箔：网络购买。

1.3　实验条件

1.3.1　样品前处理　采用 SIC-REIMS 法直接分析纺织品，通常无需样品前处理。对于纺织品标准样品，裁取 2 cm×4 cm 布条用于数据采集；对于纺织品实际样品，从其内侧或边角处裁取不小于 0.3 cm×0.6 cm 布条用于数据采集。采集数据前，使用无尘纸蘸取甲醇擦拭布条表面，去除灰

表 1 用于建立质谱数据集的纺织品标准样品

Table 1 Textile standard samples used to build the mass spectral dataset

序号 No.	样品种类 Type	颜色 Color	宣称纤维成分 Claimed fiber composition	经鉴定纤维成分 Identified fiber composition
1	棉花	白色	棉花	棉
2	棉花	白色	棉花	棉
3	棉花	白色	棉花	棉
4	籽棉	白色	籽棉	棉
5	籽棉	白色	籽棉	棉
6	纯棉布料	乳白色	棉100%	棉
7	布料-纯棉	彩棉	棉100%	棉
8	布料-纯棉	白色	棉100%	棉
9	布料-纯棉	浅粉色	棉100%	棉
10	布料-纯棉	乳白色	棉100%	棉
11	四件套	绿底白花	棉100%	棉
12	被套	蓝底白花	棉100%	棉
13	床单	紫色	棉100%	棉
14	T恤	浅灰色	棉100%	棉
15	真丝重缎布料	白色	桑蚕丝100%	桑蚕丝
16	真丝双绉布料	白色	桑蚕丝100%	桑蚕丝
17	素绉缎面丝巾	白色	桑蚕丝100%	桑蚕丝
18	素绉缎面丝巾	橘色	桑蚕丝100%	桑蚕丝
19	真丝背心	土黄色	柞蚕丝100%	柞蚕丝
20	蚕丝被	白色	桑蚕丝100%	柞蚕丝
21	围巾	米色、咖啡色	羊毛100%	羊毛
22	12064羊毛	白色	未标明	羊毛
23	羊剪绒毛皮	白色	羊皮、羊毛	羊毛
24	2021羊毛	白色	羊毛	羊毛
25	#1羊毛	白色	羊毛	羊毛
26	#2羊毛	白色	羊毛	羊毛
27	布料	白色	聚酯纤维100%	聚酯纤维
28	T恤	浅灰色、绿色	聚酯纤维100%	聚酯纤维
29	衬衫	白底红花	聚酯纤维100%	聚酯纤维
30	家居服	杏黄色	聚酯纤维100%	聚酯纤维
31	布料	白色	聚酯纤维100%	聚酯纤维
32	线团	绿色、白色、宝蓝色	未标明	聚酯纤维
33	尼龙线卷	无色	未标明	锦纶
34	防晒衣	灰色	锦纶100%	锦纶
35	布料	白色	锦纶100%	锦纶
36	布料	白色	锦纶100%	锦纶
37	线团	咖啡色	腈纶100%	腈纶
38	线轴	无色	氨纶	氨纶
39	线轴	白色	D40蔓越	氨纶

尘及潜在干扰物。

1.3.2 REIMS 研究系统工作条件　加热偏置电压 60 V，亮氨酸脑啡肽标准溶液流速 200 μL/min。Xevo G2-XS QTof 四极杆飞行时间质谱仪的工作条件：负离子模式，灵敏度模式，毛细管电压 2.5 kV，采样锥孔电压 50 V，离子源偏移电压 80 V，离子源温度 100 ℃，脱溶剂气温度 250 ℃，锥孔气流速 0 L/h，脱溶剂气流速 600 L/h，数据采集模式 MS^1，质量扫描范围 *m/z* 50～1 200，分辨率 22 000。

1.3.3 采样方法　将加热至 450 ℃ 的电烙铁与纺织品样品接触 4～6 s，产生烟雾气溶胶，生成的气溶胶通过聚四氟乙烯导管被质谱仪真空系统吸入 REIMS 研究系统并形成气相离子，最终进入飞行时间质谱仪进行分析。每个样品需平行采集至少 3 次。为了使产生的烟气流速稳定，对于厚度较小或不均匀的样品，可以在折叠 2～3 次并压紧后用于电烙铁灼烧解吸。当观察到 PTFE 导管中有明显烟气沉积，或质谱背景信号中出现来自样品烟气的离子残留时，需在使用甲醇清洗导管后再进行实验。

1.4 数据处理

1.4.1 基于 PCA-LDA 算法的判别模型　使用 Waters LiveID 1.2 软件，基于上述纤维样品的 REIMS 数据，建立 PCA-LDA 判别模型。训练模型使用的质谱数据质量轴范围为 *m/z* 100～550，质量数分选窗口大小为 *m/z* 0.1。模型的主成分数量设为 25，线性判别因子数量设为 6，离群值判断条件设为标准偏差大于 10%。所得模型经五折交叉验证后，用于快速鉴别纺织品实际样品的种类。

1.4.2 Progenesis QI 鉴别不同种类纤维的特征化合物　使用 Waters Progenesis QI 软件筛选通过 REIMS 负离子模式采集的质谱信息，筛选条件设为 ANOVA p 值≤0.05、最大差异倍数≥2、VIP 值≥1、*m/z* 100～550。由于采集的质谱数据中未包括 MS/MS 碎片离子与保留时间信息，不能满足 Progenesis QI 软件中化合物匹配功能对数据的要求，因此未对碎片离子进行化合物匹配。

2 结果与讨论

2.1 电烙铁灼烧-快速蒸发电离质谱法

2.1.1 条件优化　以特定纺织品样品（表 1，序号 6）在 REIMS 负离子模式下的总离子流（total ion current, TIC）信号强度作为评价指标，采用控制变量法分别对采样锥孔电压、REIMS 系统加热偏置电压、辅助溶剂流速与电烙铁温度进行优化，以期在减少单次检测样品用量的同时，获得较丰富的全扫描质谱信息和较高的信噪比。实验过程中，上述 4 项参数的缺省值分别为 50 V、80 V、150 μL/min 和 450 ℃，相关优化结果示于图 1。可以看出，随着锥孔电压增加，样品 TIC 强度呈先增大后减小的趋势，其最大值为锥孔电压 50 V，示于图 1a；样品 TIC 强度随加热偏置电压增大的变化趋势与锥孔电压类似，其最大值出现在电压 60 V 时，示于图 1b；样品 TIC 强度随辅助溶剂流速的升高而持续增大，当流速达到 200 μL/min 时，继续提高流速对 TIC 的影响不显著，示于图 1c；随着电烙铁温度升高，烟气产生量不断增加，样品 TIC 信号强度也随之增大，当温度由 350 ℃ 升至 450 ℃ 时，TIC 出现跃升，继续升高温度至电烙铁工作温度上限，样品 TIC 增量不大，示于图 1d。综上，选择锥孔电压 50 V、加热偏置电压 60 V、辅助溶剂流速 200 μL/min、电烙铁温度 450 ℃ 作为后续实验条件。

2.1.2 纤维样品质谱数据采集　与负离子模式相比，正离子模式下采集的碎片离子种类更多、信号更强，但会导致总离子流图中峰拖尾严重、背景信号偏高、分析准确性降低。因此，基于优化后的实验条件，采用 REIMS 负离子模式采集 39 种纺织品标准样品的质谱数据。在使用电烙铁灼烧纺织品样品时，样品表面与电烙铁接触部分发生剧烈氧化，产生的大量小分子以烟气形式进入气相，供 REIMS 系统电离。通过这种方法得到的质谱数据，碎片离子主要集中在 *m/z* 100～550 范围内。经归一化的不同纤维成分纺织品标准样品的代表性质谱图示于图 2。可以看出，在碎片离子种类与数量、基峰质荷比等方面，7 类纤维的特征质谱图均存在显著差异，表明通过基于标准样品质谱数据集训练预测模型鉴别未知样品纤维种类具有可行性。

2.2 使用 PCA-LDA 模型快速鉴别纺织品纤维种类

2.2.1 PCA-LDA 模型训练与验证　将采集的纺织品质谱数据导入 LiveID 软件进行预处理，噪声阈值设为最大信号强度的 10%，最终得到 359 组有效数据，分别为 152 组棉、52 组蚕丝、24 组羊毛、63 组聚酯纤维、31 组锦纶、24 组氨

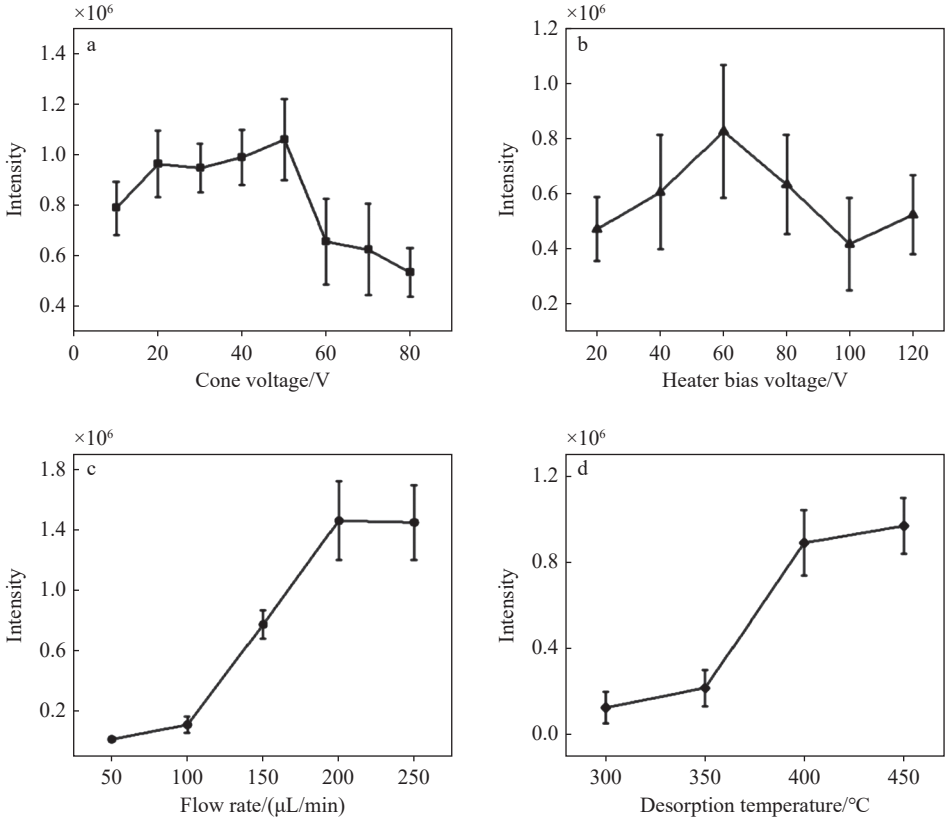

图 1 采样锥孔电压(a)、加热偏置电压(b)、辅助溶剂流速(c)与电烙铁温度(d)的优化

Fig. 1 Optimization of sampling cone voltage (a), heating bias voltage (b), auxiliary solvent flow rate (c) and soldering iron temperature (d)

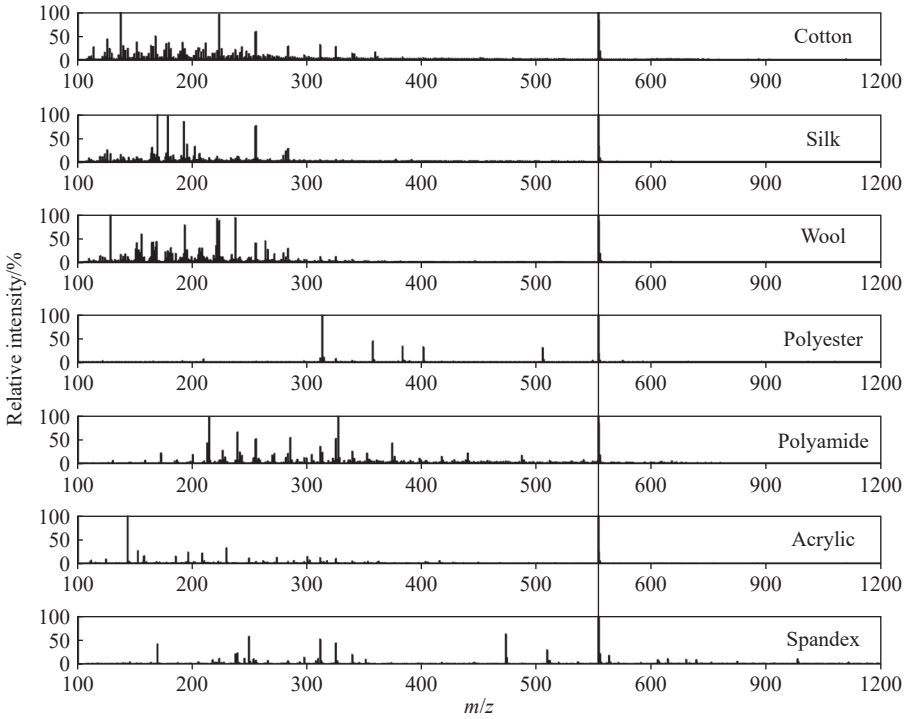

图 2 不同纤维成分纺织品标准样品的代表性质谱图

Fig. 2 Representative mass spectra of textile standard samples with different fiber compositions

纶和 12 组腈纶。从上述有效数据中提取质谱信息，形成纤维成分质谱数据集。在此基础上，采用 PCA-LDA 算法训练预测模型，并通过五折交叉验证评估其可靠性。结果表明，该模型的平均预测正确率为 97.77%，每一折的预测正确率分别为 100%、97.22%、97.22%、97.22%、97.22%，预测性能可靠，且在不同折的验证中表现出较高的稳定性。训练的 PCA-LDA 模型对 7 类纤维成分纺织品样品的分类情况示于图 3。可以看出，不同纤维成分的样品数据点各自成簇分布，且簇间间隔清晰，未出现交叠现象，表明该模型在纤维成分质谱数据集上具有良好的分类效果。

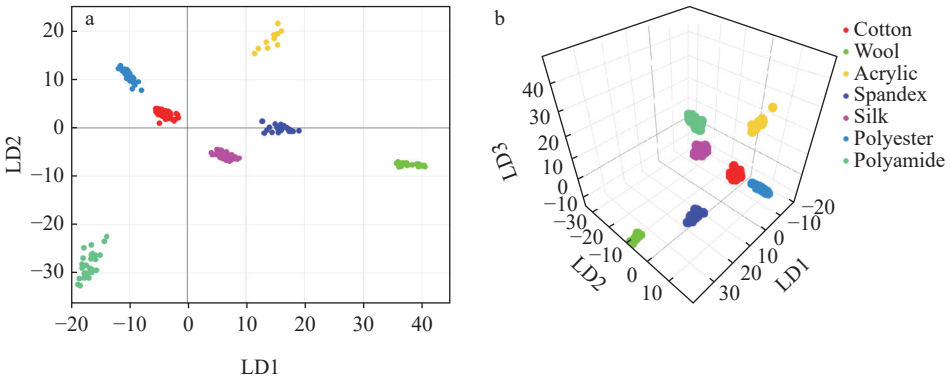

图 3　对训练的 PCA-LDA 模型分类 7 种纤维成分纺织品样品的二维(a)与三维(b)可视化结果

Fig. 3　2D (a) and 3D (b) visualization of the trained PCA-LDA model for classifying textile samples with 7 fiber compositions

2.2.2　PCA-LDA 模型预测性能评估　将 2.2.1 节中的纤维成分质谱数据集作为测试集，评估训练的 PCA-LDA 模型的预测性能，从 LiveID 软件输出结果中提取的混淆矩阵示于图 4。可以看出，该模型对 359 组质谱数据的总体分类准确率为 97.77%，对棉、蚕丝、羊毛、聚酯纤维、锦纶、氨纶和腈纶 7 类纤维成分的分类准确率分别为 100%、100%、91.7%、100%、100%、87.5%、75%，过程中未出现分类错误情况，但有 8 组数据因标准偏差大于 10%被判定为离群值。基于混淆矩阵可分别计算该模型预测 7 类纤维成分的精确度(precision)、召回率(recall)和 F1 分数(F1 score)。其中，该模型预测 7 类纤维成分的精确度均为 100%，几乎未出现误报情况；模型召回率分别为 100%、100%、91.7%、100%、100%、87.5%、75%，表明其对棉、蚕丝、聚酯纤维和锦纶的漏报率较低，而对羊毛、氨纶、腈纶的漏报率偏高；模型 F1 分数分别为 100%、100%、95.7%、100%、100%、93.3%、85.7%，除腈纶外，所有纤维种类均表现出较好的整体性能。由于收集的羊毛、氨纶、腈纶样品数量偏少，导致用于训练的 PCA-LDA 模型的有效质谱数据数量不足，无法提取足够的分类特征，最终对这 3 种纤维的模型分类性能产生影响。

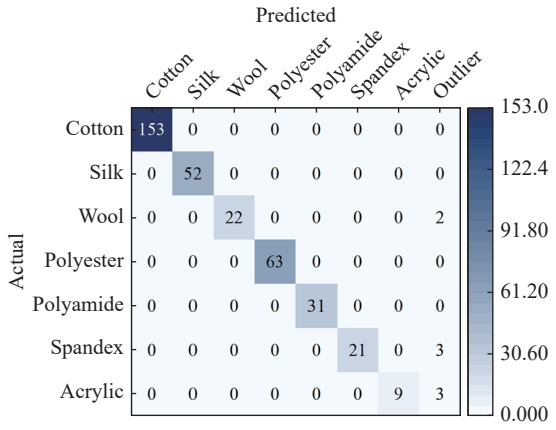

图 4　训练的 PCA-LDA 模型的混淆矩阵

Fig. 4　Confusion matrix of the trained PCA-LDA model

2.2.3　识别不同种类纤维的特征碎片离子　为了量化评估纤维成分质谱数据集中各变量(m/z 值)在 PCA-LDA 分类过程中的重要性，将 PCA 载荷矩阵与 LDA 权重矩阵相乘，得到原始变量对 LDA 判别轴的贡献矩阵，再基于贡献矩阵计算各变量的总体贡献值。然而，在 PCA-LDA 模型训练完成后，LiveID 软件会分别输出 25 个主成分的一维载荷图与对应的贡献率，但不会输

出 LDA 权重矩阵。因此，后续将基于 PCA 载荷矩阵进行变量重要性分析。当以各主成分贡献率和累积贡献率分别对主成分序号作图时，即可得到碎石图和累计贡献率图，示于图 5。可以看出，第一主成分对 PCA 分析的贡献率最大，为 56.61%，后续主成分的贡献率不断下降，从主成分 12 起贡献率低于 1%；前 5 个主成分的累积贡献率为 80.575%，前 8 个主成分的累积贡献率为 90.238%。因此，对于该 PCA-LDA 模型，选取前 8 个主成分即可解释 90%以上的方差。

基于以上结论，从 LiveID 软件输出的前 8 个主成分的一维载荷图中提取载荷矩阵用于计算变量重要性。综合考虑主成分贡献率与变量对主成分的绝对影响，采用绝对值加权载荷求和进行计算，即对每个变量，首先取其对应主成分载荷值的绝对值，乘以该主成分的贡献率，然后对所有主成分的加权结果求和，最终将得到的值作为该变量在 PCA 模型中的重要性权重。通过筛选，得到 66 个权重≥0.02 的变量。另一方面，使用 Progenesis QI 软件筛选纤维成分质谱数据集中的各变量，得到 64 个 ANOVA p≤0.05、最大差异倍数≥2、VIP 值≥1、m/z 100～550 之间的变量。对比这两部分结果，最终得到 29 个特征碎片离子，具体信息列于表 2。其中，属于棉、蚕丝、羊毛、聚酯纤维、锦纶、氨纶、腈纶的特征碎片离子分别有 7 个（m/z 125.024 3、137.025 3、167.034 4、177.021 2、181.047 1、189.054 8、247.029 8）、4 个（m/z 169.061 2、178.060 3、179.076 2、202.052 1）、3 个（m/z 153.057 2、193.034 6、223.074 6）、8 个（m/z 123.008 4、191.037 4、313.070 7、341.069 3、357.063 3、383.077 3、505.113 4、549.113 1）、5 个（m/z 212.127 4、214.143 5、281.248 2、285.180 8、325.183 4）、1 个（m/z 249.063 1）、1 个（m/z 143.025 2）。

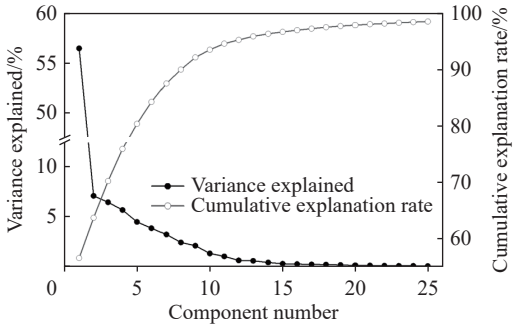

图 5 训练的 PCA-LDA 模型的碎石图和累计贡献率图

Fig. 5 Scree plot and cumulative contribution rate plot of the trained PCA-LDA model

表 2 结合变量重要性分析与 Progenesis QI 筛选结果识别出的特征碎片离子

Table 2 Characteristic fragment ions identified by combining feature importance analysis and Progenesis QI screening results

序号 No.	变量名称 Variable name	质荷比 m/z	最高平均丰度 Highest mean abundance	最低平均丰度 Lowest mean abundance	PCA重要性权重 PCA importance weight
1	123.05	123.0084	聚酯纤维	锦纶	0.02493
2	125.05	125.0243	棉	锦纶	0.04080
3	137.05	137.0253	棉	锦纶	0.06809
4	143.05	143.0252	腈纶	聚酯纤维	0.04979
5	153.05	153.0572	羊毛	锦纶	0.02280
6	167.05	167.0344	棉	锦纶	0.04715
7	169.05	169.0612	蚕丝	锦纶	0.08248
8	177.05	177.0212	棉	氨纶	0.05197
9	178.05	178.0603	蚕丝	锦纶	0.05720
10	179.05	179.0762	蚕丝	聚酯纤维	0.04038
11	181.05	181.0471	棉	锦纶	0.02592
12	189.05	189.0548	棉	氨纶	0.02125
13	191.05	191.0374	聚酯纤维	锦纶	0.02562

续表

序号 No.	变量名称 Variable name	质荷比 *m/z*	最高平均丰度 Highest mean abundance	最低平均丰度 Lowest mean abundance	PCA重要性权重 PCA importance weight
14	193.05	193.0346	羊毛	氨纶	0.05427
15	202.05	202.0521	蚕丝	锦纶	0.02464
16	212.15	212.1274	锦纶	棉	0.02150
17	214.15	214.1435	锦纶	腈纶	0.04383
18	223.05	223.0746	羊毛	锦纶	0.09024
19	247.05	247.0298	棉	锦纶	0.02272
20	249.05	249.0631	氨纶	锦纶	0.04888
21	281.25	281.2482	锦纶	氨纶	0.02074
22	285.15	285.1808	锦纶	棉	0.02678
23	313.05	313.0707	聚酯纤维	锦纶	0.56488
24	325.15	325.1834	锦纶	蚕丝	0.04033
25	341.05	341.0693	聚酯纤维	羊毛	0.02305
26	357.05	357.0633	聚酯纤维	锦纶	0.32329
27	383.05	383.0773	聚酯纤维	羊毛	0.23114
28	505.15	505.1134	聚酯纤维	锦纶	0.22792
29	549.15	549.1131	聚酯纤维	锦纶	0.03275

2.3　实际样品鉴别

使用 SIC-REIMS 法采集 20 种纺织品实际样品的质谱信息，通过 LiveID 的离线识别功能，并基于训练的 PCA-LDA 模型对纤维组成进行鉴定，结果列于表 3。可以看出，对 20 种样品进行 PCA-LDA 模型鉴别的结果与人工鉴别结果一致，且 2 种鉴别结果与样品宣称的纤维成分一致，表明所建立的方法适用于纺织品样品纤维种类的快速、准确鉴别。

表 3　使用训练的 PCA-LDA 模型鉴别 20 种纺织品实际样品的纤维成分

Table 3　Recognition of 20 textile real samples using the trained PCA-LDA model

序号 No.	样品种类 Type	颜色 Color	宣称纤维成分 Claimed fiber composition	鉴定纤维成分 Identified fiber composition	PCA-LDA鉴别结果 PCA-LDA identification result	
					纤维种类 Fiber composition	置信度 Confidence/%
1	T恤	白色、灰色	棉100%	棉	棉	100
2	儿童背心	白色、粉色	棉100%	棉	棉	100
3	T恤	白色	棉100%	棉	棉	100
4	床单	蓝白格子	棉	棉	棉	69.91
5	床单	灰绿格子	全棉	棉	棉	95.58
6	T恤	白色	棉100%	棉	棉	99.88
7	丝巾	粉色	桑蚕丝100%	桑蚕丝	蚕丝	99.99
8	真丝乔其纱布料	白色	桑蚕丝100%	桑蚕丝	蚕丝	100
9	丝巾	米兰色	桑蚕丝100%	桑蚕丝	蚕丝	97.81
10	丝巾	紫红色	桑蚕丝100%	桑蚕丝	蚕丝	99.66
11	丝巾	绿底白花	桑蚕丝100%	桑蚕丝	蚕丝	98.24
12	围巾	仓粉色	初剪小羊羔毛100%	羊毛	羊毛	100

续表

序号 No.	样品种类 Type	颜色 Color	宣称纤维成分 Claimed fiber composition	鉴定纤维成分 Identified fiber composition	PCA-LDA鉴别结果 PCA-LDA identification result	
					纤维种类 Fiber composition	置信度 Confidence/%
13	毛衣	紫色	羊毛100%	羊毛	羊毛	100
14	#3羊毛	白色	羊毛	羊毛	羊毛	100
15	围巾	水佩风裳	聚酯纤维100%	聚酯纤维	聚酯纤维	100
16	裙原料5号	翠绿色	聚酯纤维100%	聚酯纤维	聚酯纤维	100
17	裙原料2号	蓝黑色	聚酯纤维100%	聚酯纤维	聚酯纤维	100
18	布料	白色	锦纶	锦纶	锦纶	99.82
19	线团	绿色	腈纶100%	未检测	腈纶	100
20	线轴	白色	D40申枫	氨纶	氨纶	97.13

3 结论

本工作建立了适用于快速采集纺织品质谱数据的电烙铁灼烧-快速蒸发电离质谱法，无需样品前处理，操作简便，单次数据采集仅需 4～5 s，经优化后可产生稳定的质谱信号。在此基础上，采集 39 种经鉴定的纺织品标准样品的 359 组质谱数据，构建纤维成分质谱数据集，供 LiveID 软件建立 PCA-LDA 模型。所得模型经五折交叉验证显示，误判率为 2.23%，除氨纶、腈纶外，其他 5 类纤维成分的分类准确率、精确度、召回率和 F1 分数均大于 90%，能够满足快速鉴别的要求。将该模型应用于 20 种纺织品实际样品的纤维种类鉴别，得到的结果与人工鉴别结果具有一致性，且与样品宣称的纤维成分一致。

参考文献：

[1] FZ/T 01057.2−2007 纺织纤维鉴别试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[2] CABRALES L, ABIDI N. On the thermal degradation of cellulose in cotton fibers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 102(2): 485-491.

[3] XIA Z, YAO C E, ZHOU J, YE W, XU W. Comparative study of cotton, ramie and wool fiber bundles' thermal and dynamic mechanical thermal properties[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(8): 856-867.

[4] BASAK S, LAHA A. Thermal analysis of polymeric materials[M]. Weinheim, Gernany: WILEY-VCH GmbH, 2022: 623-636.

[5] PEETS P, LEITO I, PELT J, VAHUR S. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 173: 175-181.

[6] SHARMA V, MAHARA M, SHARMA A. On the textile fibre's analysis for forensics, utilizing FTIR spectroscopy and machine learning methods[J]. Forensic Chemistry, 2024, 39: 100 576.

[7] ZAPATA F, ORTEGA-OJEDA F E, GARCÍA-RUIZ C. Forensic examination of textile fibres using Raman imaging and multivariate analysis[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 268: 120 695.

[8] RYDZAK P M, ELWICK K E, DAMASO N, ROBERTSON J M. Assessment of detection limits for dyed and mounted textile fibers using Raman spectroscopy[J]. Journal of Forensic Sciences, 2022, 67(6): 2 278-2 290.

[9] RUAN Y, MENG X, WANG J, WANG H, YE Q, SHOU Q, MA Q. Applications of mass spectrometry in textile analysis: an overview[J]. Journal of Analysis and Testing, 2024, 8(4): 518-537.

[10] NACCI T, SABATINI F, CIRRINCIONE C, DEGANO I, COLOMBINI M P. Characterization of textile fibers by means of EGA-MS and py-GC/MS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 165: 105 570.

[11] COCHRAN K H, BARRY J A, MUDDIMAN D C, HINKS D. Direct analysis of textile fabrics and dyes using infrared matrix-assisted laser desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(2): 831-836.

[12] GB/T 42699.2−2023 纺织品 某些动物毛纤维蛋白质组定性和定量分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

[13] ZHANG N, ZHOU Y, ZHEN C, LI Y, XIONG C, WANG J, LI H, NIE Z. Structural characterization of synthetic polymers using thermal-assisted atmospheric pressure glow discharge mass spectrometry[J]. Analyst,

2012, 137(21): 5 051-5 056.

[14] SCHÄFER K C, DÉNES J, ALBRECHT K, SZANISZLÓ T, BALOG J, SKOUMAL R, KATONA M, TÓTH M, BALOGH L, TAKÁTS Z. *In vivo*, *in situ* tissue analysis using rapid evaporative ionization mass spectrometry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(44): 8 240-8 242.

[15] 高海燕, 孟宪双, 付珺珺, 王松莹, 马强. 快速蒸发电离质谱技术及其应用研究进展[J]. 分析测试学报, 2021, 40(2): 159-170.
GAO Haiyan, MENG Xianshuang, FU Junjun, WANG Songying, MA Qiang. Research progress on rapid evaporative ionization mass spectrometry and its applications[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(2): 159-170(in Chinese).

[16] MASON S, MANOLI E, POYNTER L, ALEXANDER J, PAIZS P, ADEBESIN A, GOLDIN R, DARZI A, TAKATS Z, KINROSS J. Mass spectrometry transanal minimally invasive surgery (MS-TAMIS) to promote organ preservation in rectal cancer[J]. Surgical Endoscopy, 2020, 34(8): 3 618-3 625.

[17] BARDIN E E, CAMERON S J S, PERDONES-MONTERO A, HARDIMAN K, BOLT F, ALTON E W F W, BUSH A, DAVIES J C, TAKÁTS Z. Metabolic phenotyping and strain characterisation of pseudomonas aeruginosa isolates from cystic fibrosis patients using rapid evaporative ionisation mass spectrometry[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 10 952.

[18] SONG G, LI L, WANG H, ZHANG M, YU X, WANG J, SHEN Q. Electric soldering iron ionization mass spectrometry based lipidomics for *in situ* monitoring fish oil oxidation characteristics during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(7): 2 240-2 248.

[19] 刘鸣畅, 林继红, 刘哲硕, 杨艳歌, 王洪越, 张峰, 吴亚君. 快速蒸发电离质谱技术(REIMS)鉴别肉品[J]. 质谱学报, 2020, 41(5): 470-479.
LIU Mingchang, LIN Jihong, LIU Zheshuo, YANG Yange, WANG Hongyue, ZHANG Feng, WU Yajun. Identification of meat by rapid evaporation ionization mass spectrometry (REIMS)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(5): 470-479(in Chinese).

[20] GAO H, LIN J, JIA X, ZHAO Y, WANG S, BAI H, MA Q. Real-time authentication of animal species origin of leather products using rapid evaporative ionization mass spectrometry and chemometric analysis[J]. Talanta, 2021, 225: 122 069.

[21] 吴喜之. 多元统计分析: R 与 Python 的实现[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2019: 129-130.

[22] MALONEK D, DEKEL B Z, HARAN G, REENS-CARMEL R, GROISMAN G M, HALLAK M, BRUCHIM I. Rapid intraoperative diagnosis of gynecological cancer by ATR-FTIR spectroscopy of fresh tissue biopsy[J]. Journal of Biophotonics, 2020, 13(9): e202000114.

[23] ALI S, NASEER K, QAZI J. Diagnosis of HCV infection using attenuated total Reflection-FTIR spectra of Freeze-Dried sera[J]. Infrared Physics & Technology, 2022, 121: 104 019.

[24] FALAMAS A, FAUR C I, CIUPE S, CHIRILA M, ROTARU H, HEDESIU M, CINTA PINZARU S. Rapid and noninvasive diagnosis of oral and oropharyngeal cancer based on micro-Raman and FT-IR spectra of saliva[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 252: 119 477.

[25] ITURRIOZ-RODRÍGUEZ N, DE PASQUALE D, FIASCHI P, CIOFANI G. Discrimination of glioma patient-derived cells from healthy astrocytes by exploiting Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 269: 120 773.

（收稿日期: 2024-12-05; 修回日期: 2025-01-06）