

氢火焰解吸离子化质谱技术快速分析印章印文

张强^{1,2}, 詹绍旭¹, 王珊珊³, 黄小波¹, 陈佳骏¹, 时秋娜¹, 郭寅龙²

(1. 河南警察学院刑事科学技术系, 河南 郑州 450046;

2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海有机质谱中心, 上海 200032;

3. 长安大学理学院, 陕西 西安 710064)

摘要:建立了氢火焰解吸离子化质谱(HFDI-MS)法结合多元统计分析快速鉴别和溯源印章印文。采用金属探针取样, HFDI-MS技术快速分析光敏印油、原子印油和雕刻类印章专用印油(泥)所盖印形成的印文, 得到的质谱信息差异显著。采用聚类分析进一步鉴别印章印文, 结果表明, 可将印章印文分为三类, 并筛选出三类印章印文的26个特征离子信号。HFDI-MS技术操作简便、无需电压、分析快速直接, 氢气的燃烧产物不会引入杂质干扰, 不会对仪器造成污染, 没有记忆效应, 可为公安、司法、文物鉴定等领域印章印文的快速鉴别和溯源提供分析策略。

关键词:氢火焰解吸离子化质谱(HFDI-MS); 印章印文; 快速分析; 鉴别; 法庭科学

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2021)04-0470-10

doi: 10.7538/zpxb.2021.0048

Rapid Analysis of Stamp Seals by Hydrogen Flame Desorption Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Qiang^{1,2}, ZHAN Shao-xu¹, WANG Shan-shan³, HUANG Xiao-bo¹,
CHEN Jia-jun¹, SHI Qiu-na¹, GUO Yin-long²

(1. Department of Criminal Science and Technology, Henan Police College,

Zhengzhou 450046, China; 2. National Center for Organic Mass Spectrometry in Shanghai,

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China;

3. College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: A method for rapid analysis of stamp seals using hydrogen flame desorption ionization mass spectrometry (HFDI-MS) was developed. HFDI-MS combined with multivariate statistical analysis provides an analysis strategy for the identification and traceability of stamp seals. First, HFDI-MS was used to quickly analyze different types of stamp ink (mud) samples, and it was found that the captured mass spectra were significantly different. The characteristic ion signals on the mass spectra of different types of stamp inks were different, indicating that HFDI-MS has the potential of analyzing

stamp seals. It was also found that the reproducibility of HFDI-MS was good. Subsequently, the mass spectra of two different types of probes (smooth surface probe and sand surface probe) for HFDI-MS analysis were compared after sampling. The experimental results showed that more abundant mass spectrometry information could be captured with the combination of sand probe sampling and HFDI-MS analysis. Therefore, the sand surface probe was used for sampling in HFDI-MS analysis of the stamp seals. At last, the feasibility of HFDI-MS to directly analyze the stamp seals was examined. Photosensitive ink, atomic ink and ink pad (for engraving seal) were used to make stamp seals. The seal stamp was placed in the air for 4 h before being analyzed by HFDI-MS. A sand surface probe was used to collect samples of the simulated stamp seal. Then, HFDI-MS was used to quickly analyze the stamp seals. The mass spectra captured by HFDI-MS were significantly different in the number and intensity of ion signals. So cluster analysis was used to identify stamp seals. The results showed that the three types of stamp seals from different sources were clearly distinguished. Finally, the signals of 26 characteristic ions of the three types of stamp seals were screened out by combining the mass spectra. According to the reference, the characteristic ion signals of pigment 21 and polyacrylic alcohol compounds have been found. HFDI-MS has the advantages of no voltage, easy operation, and the method is rapid and direct. The combustion product of hydrogen will not introduce impurity interference and cause pollution to the mass spectrometer. In addition, there is no memory effect for HFDI-MS. HFDI-MS can provide a new analysis strategy for the rapid identification and traceability of stamp seals in forensic science, cultural relic identification or other fields. It was worth noting that HFDI-MS cannot be considered as an absolute non-destructive analysis, and it was not suitable for scenarios that require non-destructive analysis of materials. However, it could be considered as minimally invasive sampling to ensure that the original file was not damaged.

Key words: hydrogen flame desorption ionization mass spectrometry (HFDI-MS); stamp seal; rapid analysis; identification; forensic science

印章印文在中国具有悠久的历史,广泛应用于书法作品、合同、协议、收据等文件,是文件真实性、有效性的重要凭证之一。然而,在利益的驱使下,伪造印章印文的现象从古至今一直存在,且随着科学技术的发展,伪造技术不断提升,甚至可以以假乱真。印章印文鉴定作为文件检验鉴定领域的重要组成部分,一直是司法鉴定人员关注的重点。如今,人们的社交活动频繁,涉及印章印文鉴定的案件量急剧增多,因此,公安、司法、文物等部门越来越重视印章印文分析鉴定技术的研究。

印章印文的形成离不开印油(泥),目前市面上有多种印油(泥),如传统朱砂印泥、光敏印油、原子印油等。印油(泥)的主要材料各

不相同,包含色料、溶剂、助溶剂、分散剂、表面活性剂等。因文化差异,国外主要以签字为据,国内以盖章为凭,因此对印章印文的研究主要以国内为主。印章印文的鉴定手段有多种,例如溶剂提取化学分析法、薄层色谱法^[1]、液相色谱-质谱法^[2]、气相色谱-质谱法^[3],但这些方法会对样品造成较大破坏,一般不采用^[4]。拉曼光谱法、荧光光谱法、红外光谱法等分析技术^[5-7]能对样品进行无损检测,但也存在一定的局限性^[8],如不能捕获丰富的物质组成信息、化学特异性差等。

敞开式离子化质谱技术(AIMS)具有原位、快速、无损等优点,已应用于医药、化工、生物、公共安全等领域^[9-20],为文件检验提供了新

技术。目前,有纸喷雾质谱(PS-MS)^[21-22]、实时直接分析质谱(DART-MS)^[23]、解吸电喷雾电离质谱(DESI-MS)^[24]等技术在笔迹和纸张分析方面应用的报道,但在印章印文鉴定方面的报道较少。Li等^[25]应用表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS)对朱墨时序进行研究;吕小宝等^[26]采用实时直接分析飞行时间质谱(DART-TOF MS)检验红色印油;王悦等^[8]采用实时直接分析-高分辨质谱(DART-HRMS)鉴别红色印泥(油)种类。

常压火焰离子化质谱(AFI-MS)只需火焰即可实现有机分子的快速解吸与离子化,可分析气态、液态、固态样品,已在多个领域进行了定性和定量应用^[27-29]。随后开发的氢火焰解吸离子化质谱(HFDI-MS)快速分析技术具有操作简便、无需电压、分析快速直接等优点,氢气的燃烧产物不会引入杂质干扰,不会对仪器造成污染,没有记忆效应^[30]。目前该技术已应用于多种化合物的分析,还应用于单细胞水平上代谢物的直接定量分析^[31],但未见在文件检验

领域的报道。系统聚类是一种经典多元统计分析方法,将待分析数据聚类分析后,由分析结果可以看出样品间的分组情况和关系。

本文拟采用 HFDI-MS 法快速分析光敏印油、原子印油和雕刻类印章专用印油(泥)所盖印形成的印章印文,结合多元统计分析,鉴别印章印文的类型,旨在法庭科学等领域印章印文的快速鉴定和溯源分析提供技术参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器

印油和印泥(含印台)样品:购自当地商超和网上商城,其详细信息列于表 1;纸张(80 g A4 复印纸):泰国亿王纸业有限公司产品;一次性无菌毫针(ϕ 0.25 mm):苏州医疗用品厂有限公司产品,市售品为光面,使用前对针尖进行处理,制成砂面探针;SGH-300 高纯氢气发生器:北京东方精华苑科技有限公司产品;PHD Ultra型注射泵:美国 Harvard Apparatus 公司产品。

表 1 样品信息
Table 1 Information of samples

样品编号 No.	品牌 Brand	型号 Model	标示类型 Label type	厂家 Manufacturer	形成的印章印文 Stamp seal	类型 Type
1	deli	No. 9879	光敏印油	得力集团有限公司	S1	光敏
2	晨光	AYZ97509	光敏印油	上海晨光文具股份有限公司	S2	光敏
3	晨光	AYZ975E0	光敏印油	上海晨光文具股份有限公司	S3	光敏
4	齐心	B3722	光敏印油	深圳齐心集团股份有限公司	S4	光敏
5	SIMAA	No. 9811	光敏印油	北京西玛玛正科技发展有限公司	S5	光敏
6	晨光	AYZ97508	原子印油	上海晨光文具股份有限公司	S6	原子
7	齐心	B3721	原子印油	深圳齐心集团股份有限公司	S7	原子
8	SIMAA	9812	原子印油	北京西玛玛正科技发展有限公司	S8	原子
9	Kingdee	YZ-101	原子印油	深圳市金蝶妙想互联有限公司	S9	原子
10	deli	No. 9874	快干印油	得力集团有限公司	S10	未知
11	TANGO	8028	快干印油	广东天章信息制品有限公司	S11	未知
12	TANGO	No. 8106	印油	广东天章信息制品有限公司	S12	未知
13	deli	No. 9863	快干印台	得力集团有限公司	S13	雕刻
14	酷沃	K1084	工艺印泥	上海酷沃文具有限公司	S14	雕刻
15	意宝	No. 1004	印泥	玉田县玉美工贸有限公司	S15	雕刻
16	亚信	No. 053	印泥	石家庄亚信文具有限公司	S16	雕刻

1.2 实验装置

本文采用的 HFDI-MS 为自制离子源,示于图 1。两根平行管路正对质谱入口,一根管路通入氢气(H_2),另一管路通过蠕动泵通入辅助溶剂甲醇(CH_3OH),同时该管路的前端再通入辅助气(N_2)以形成喷雾效果。在两根管路的末端点燃氢气,即为 HFDI-MS 离子源。管路前端距质谱口 2 cm,探针采样后直接置于氢火焰的外焰部分进行解吸离子化,待测物离子进入质谱仪后被捕获得到质谱图。对印油(泥)的直接分析只需 1 次采样即可,而在分析印章印文时,为保证不因采样问题而导致分析结果出现误差,需在印章印文的 3 个不同位置各采集 1 个待分析样品,连续分析,捕获平均质谱图。

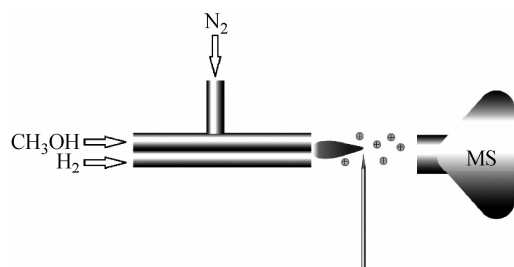


图 1 HFDI-MS 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HFDI-MS device

1.3 样品与试剂

甲醇(HPLC 级):德国 Merck 公司产品,泵流速 $20 \mu\text{L}/\text{min}$;TSQ Quantum Access 三重四级杆质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品。

1.4 样品制备

印油(泥)样品采用探针取样,随后直接进行 HFDI-MS 分析。

印章印文样品先采用实验用章盖印在 A4 纸张上,制成印章印文样品,静置 4 h,随后用探针直接采样进行 HFDI-MS 分析。1~16 号样品制成的盖印印文样品对应标注为 S1~S16。

1.5 实验条件

真空 $3.90 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,扫描宽度 1.0 u ,扫描时间 0.5 s ,峰宽 0.7 u ,毛细管温度 250°C ,正离子模式分析。

1.6 数据分析

使用 Xcalibur 软件包(2.2 版本,Thermo Fisher Scientific)收集和分析数据,一级质谱图经背景扣除处理,输出质量范围 m/z 50~1 000 的离子信号强度值,再进行峰对齐,转换为相对丰度值,以 Excel 格式保存质谱数据。采用 SPSS 26.0 软件对数据进行系统聚类分析,比较组间差异。

2 结果与讨论

2.1 HFDI-MS 直接分析不同类型印油(泥)

通过 HFDI-MS 直接分析 3 种不同类型印油(泥),得到部分样品的质谱图示于图 2。光敏印油样品 1 的质谱图中,出现特征离子信号 m/z 251、309、367、384、425、442、483、500、541、558、599、616 等;原子印油样品 6 的质谱图中出现特征离子信号 m/z 149、167、181、279、391、408、423 等;印泥样品 16 的质谱图中出现特征离子信号 m/z 163、195、264、265、278、280、293、294、312、368、384 等。由于不同类型印油(泥)所含成分不同,导致图谱特征离子信号差异显著,表明 HFDI-MS 对不同类型印油(泥)的直接分析具有可行性。

另外,实验还考察了 HFDI-MS 方法的重现性,样品 6 的 6 份平行样品的 HFDI-MS 谱图示于图 3, m/z 149 与 391 峰高比值的相对标准偏差(RSD)为 4.8%,表明本方法重现性良好。

2.2 HFDI-MS 对印章印文快速分析的可行性

以 1 号样品所盖印印文 S1 为例,采用光面探针和砂面探针对 S1 取样后进行 HFDI-MS 分析,结果示于图 4,捕获的质谱信号强度分别为 1.88×10^5 和 2.84×10^6 ,砂面探针的信号强度约为光面探针采集信号的 10 倍。分别采用光面探针和砂面探针分析其他种类印油(泥),所得结果相似,即砂面探针得到的信号强度均有不同程度的提升。这可能是因为砂面探针的针尖表面存在凹凸纹理,按照物质交换原理,在取样时能够解吸更多化合物,在进行 HFDI-MS 分析时,因待分析物的增多得到了更丰富的质谱信息;而光面探针进行了电镀、抛光等物理化学处理,针尖表面光滑,不易解吸化合物,得到的质谱信息更简单。

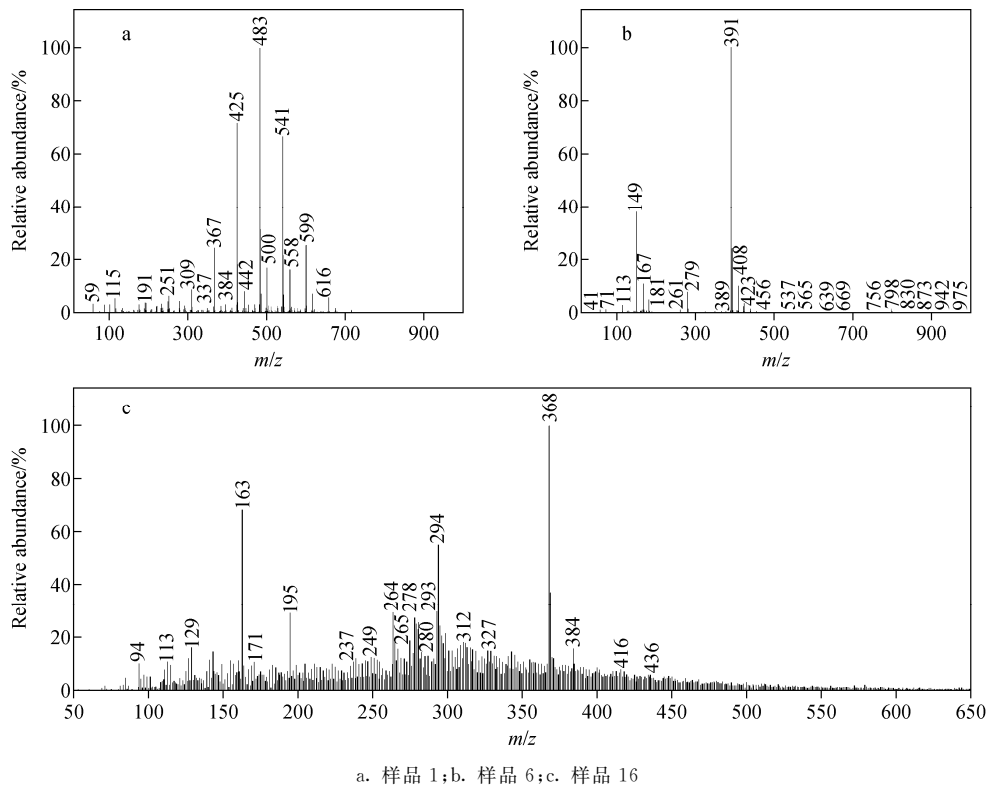


图 2 HFDI-MS 直接分析印油(泥)捕获的质谱图

Fig. 2 Mass spectra obtained by HFDI-MS directly analyzing stamp ink (mud)

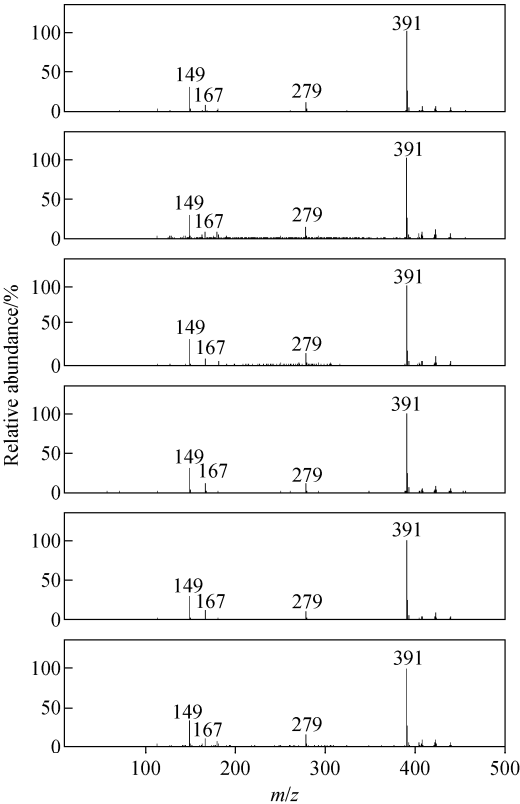


图 3 样品 6 的重现性

Fig. 3 Reproducibility of sample No.6

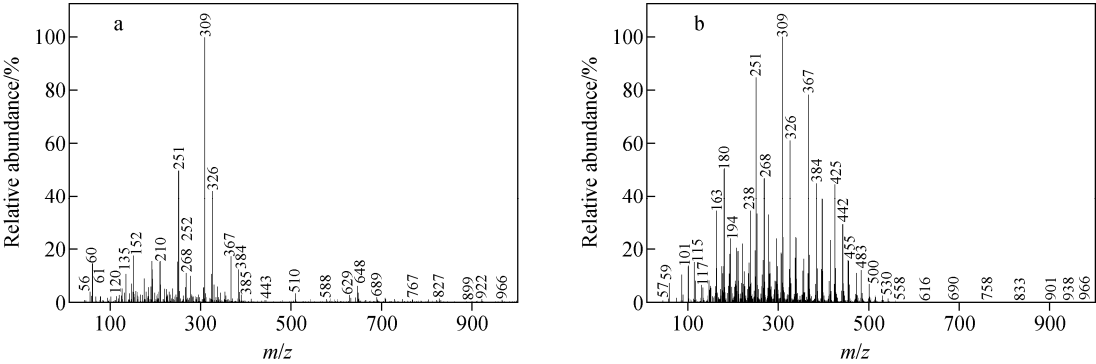
因此,后续研究均采用砂面探针对印章印文进行采样分析。

图 4b 中捕获的 m/z 251、309、367、384、425、442、483、500 与图 2a 中捕获的部分特征离子信号一致,因此,初步推断,印油(泥)盖印后形成的印文,经 HFDI-MS 分析依然能够捕获其来源印油(泥)的部分特征离子信号。此外,图 2a 中的部分离子信号在图 4b 中未出现,例如大于 m/z 500 区间,可能是印章印文含有的某些成分在放置过程中损失,也可能是样品中某些成分和纸张的吸附作用较强,不易通过探针取样解吸出来,所以其离子信号没有被捕获到。

上述实验结果表明,HFDI-MS 对模拟的盖印印文快速分析具有一定的可行性。

2.3 HFDI-MS 快速分析不同来源的印章印文

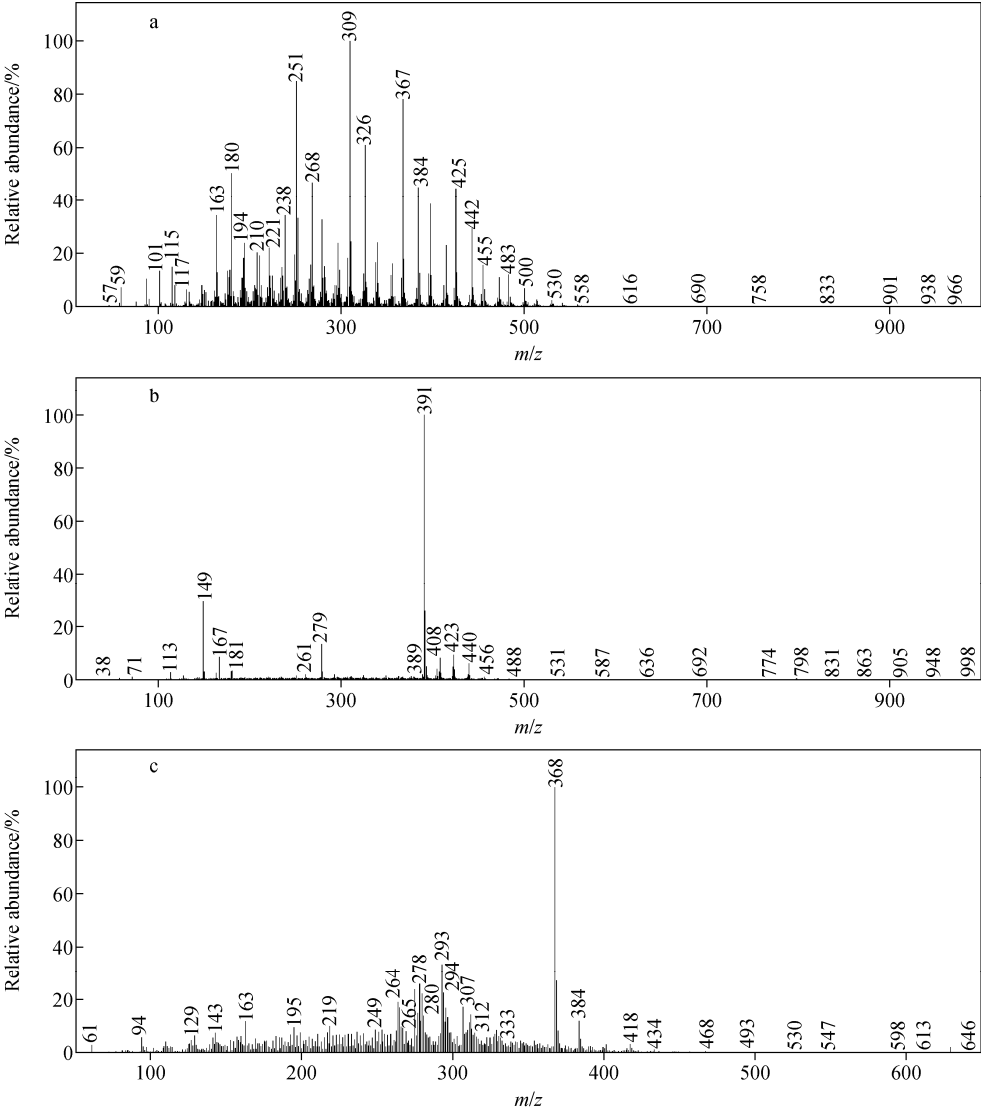
为考察 HFDI-MS 对印章印文分析的普适性,对不同类型印油(泥)所盖印印文(S1~S16)进行快速分析,得到的部分质谱图示于图 5。



注：a. 光面探针;b. 砂面探针

图 4 不同探针采样的 HFDI-MS 图

Fig. 4 Mass spectra obtained by HFDI-MS from different probes



注：a. S1;b. S6;c. S16

图 5 不同印章印文的 HFDI-MS 图

Fig. 5 Mass spectra of the stamp seals obtained by HFDI-MS

图 5a 中捕获的 m/z 251、309、367、384、425、442、483, 图 5b 中捕获的 m/z 149、167、181、279、391、408、423, 图 5c 中捕获的 m/z 195、264、265、278、280、293、294、312、368、384, 分别与图 2a、2b、2c 中捕获的部分特征离子信号基本一致。值得注意的是, 对比印油(泥)及其形成盖印印文的 HFDI-MS 分析结果发现, 盖印印文捕获的质谱信息会有损失, 主要表现在某些离子信号丢失或相对丰度降低, 这在 2.2 节已经讨论过。

上述实验结果表明, HFDI-MS 技术对快速分析不同类型的印泥(油)及其印章印文具有一定的普适性, 后续的深入研究还需要进一步扩大样本量。

2.4 聚类分析

采用探针取样 S1~S16 印章印文样品, 直接进行 HFDI-MS 快速分析, 捕获了 16 组质谱数据。将一级质谱图按 1.2 节方法处理, 输出质谱数据, 采用 SPSS 软件对 16 组数据进行系统聚类分析。聚类方法为组间连接, 测量区间采用余弦, 其聚类结果示于图 6。可见, 3 种不同类型的印油(泥)其盖印印文得到清晰的区分。其中, S1~S5 样品的 HFDI-MS 分析结果与 1~5 号商品标示类型一致, 均为光敏印油, 适用于光敏印章; S6~S9 样品的 HFDI-MS 分析结果与 6~9 号商品标示类型一致, 均为原子印油, 适用于原子印章; S13~S15 样品的 HFDI-MS 分析结果与 13~15 号商品标示类型一致, 均为印泥(印台), 适用于雕刻类印章。

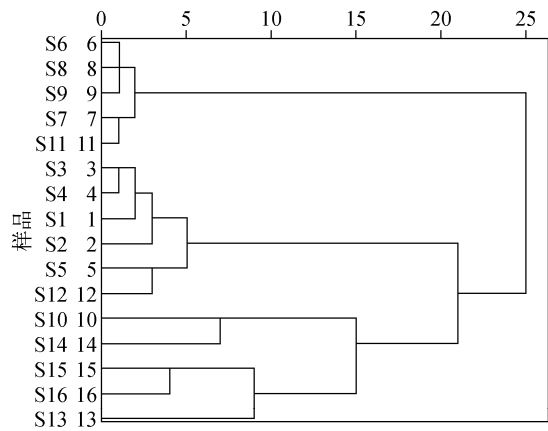


图 6 聚类分析结果
Fig. 6 Results of cluster analysis

S10~S12 样品对应的 10~12 号商品外包装未标示印油种类, 也未标示适用的印章类型。经 HFDI-MS 和聚类分析, S10、S11、S12 样品分别为雕刻类印章专用印油、原子印油和光敏印油盖印形成的印文。因此, 可知 S10、S11、S12 对应的 10、11、12 号印油分别属于雕刻、原子、光敏类型。通过查询同一样品其他批次的商品详情, 与上述 HFDI-MS 及聚类分析结果一致。

另外, 结合质谱图上碎片离子相对丰度的显著差异进行合理性验证, 共筛选出 26 个特征离子信号, 其归属列于表 2。其中, m/z 264、368 可能是颜料红 21 的特征离子信号; m/z 251、309、367、425 等相邻两离子间质量差 58 u, 可能是聚丙烯醇类化合物的特征离子信号^[8]。这些特征离子可为印油(泥)相关鉴定工作提供数据基础。

表 2 印章印文的特征离子
Table 2 Characteristic ion signals of stamp seal

印章印文类型 Type of stamp seal	特征离子 Characteristic ion (m/z)
光敏	210, 221, 238, 251, 268, 309, 326, 367, 384, 425, 442
原子	149, 167, 181, 279, 391, 408, 423, 440
雕刻	163, 195, 264, 280, 294, 312, 368, 384

本文所建立的 HFDI-MS 法可实现印章印文的快速分析, 结合聚类分析可实现印章印文快速鉴别和溯源追踪, 为法庭科学等相关领域物证分析工作提供技术支持和快速分析策略, 为相关部门规范市场环境提供参考依据。但本方法不是绝对无损分析, 不适用于检材无损分析的场景, 可认为是微创采样, 能最大程度保证原文件不被破坏, 可作为光谱等无损分析技术无法成功鉴定时的补充方法。

3 结论

本研究建立了 HFDI-MS 法快速分析印章印文。HFDI-MS 结合金属探针取样, 可实现对光敏印油、原子印油和雕刻类印章专用印油(泥)所盖印印文的快速分析。结果表明, 不同来源的印章印文捕获的质谱信息不同, 通过对

不同来源的印章印文获得的质谱数据进行聚类分析,可鉴别印章印文所使用的印油(泥)类型及来源。该方法简单、快速直接、无需电压,氢气的燃烧产物不引入杂质干扰,没有记忆效应,为印章印文的快速鉴别分析提供了新策略,适用于公安、司法、文物等领域中物证鉴定场景,为法庭诉讼提供证据,未来可与小型质谱仪联用用于现场检测。

参考文献:

- [1] 张凌燕,潘自勤,祁堃,荣静月,陈浩. 薄层色谱法鉴定原子印油印文盖印形成时间[J]. 分析仪器,2012(1):58-62.
- ZHANG Lingyan, PAN Ziqin, QI Kun, RONG Jingyue, CHEN Hao. Identifying stamping time of atomic seal ink on paper by thin layer chromatography[J]. Analytical Instrumentation, 2012(1): 58-62(in Chinese).
- [2] 章晴,邹积鑫,石高军,张丽娟. 超高效液相色谱-质谱联用法与气相色谱-质谱联用法分析水性印油印记的主要成分[J]. 色谱,2010,28(12): 1 132-1 136.
- ZHANG Qing, ZOU Jixin, SHI Gaojun, ZHANG Lijuan. Analysis of major components in water based stamp pad inks and their imprints by ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(12): 1 132-1 136(in Chinese).
- [3] YAO Y T, SONG J, YU J, WANG X F, HOU F, ZHANG A, LIU Y, HAN J, XIE M X. Differentiation and dating of red ink entries of seals on documents by HPLC and GC/MS[J]. Journal of Separation Science, 2009, 32(17): 2 919-2 927.
- [4] 张云,余静,谢孟峡. 印章印文的鉴定方法[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(11): 1 470-1 475.
- ZHANG Yun, YU Jing, XIE Mengxia. Identification methods of stamp impressions[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(11): 1 470-1 475(in Chinese).
- [5] 黄红娟,郑一平,楼寿松. 傅立叶显微红外化学成像在朱墨时序鉴定中的应用研究[J]. 刑事技术,2010(4):29-32.
- HUANG Hongjuan, ZHENG Yiping, LOU Shousong. Application of FT-IR microscopic chemical imaging system to identify the sequence of crossed writings and seal stamps[J]. Forensic Science and Technology, 2010(4): 29-32(in Chinese).
- [6] OUYANG G, LI B, ZHAO P, GUO X, WANG C. Preliminary studies on the absorbance ratio method used to determining the age of stamp-pad ink seal[J]. Journal of Forensic Sciences, 2019, 64(4): 1 203-1 212.
- [7] 韩伟,黄建同,陈维娜,王皓. 利用显微拉曼光谱技术鉴别印文形成时间的应用研究[J]. 光散射学报,2017,29(1):44-49.
- HAN Wei, HUANG Jiantong, CHEN Weina, WANG Hao. Research on dating of inkpad seals by micro-raman spectroscopy[J]. The Journal of Light Scattering, 2017, 29(1): 44-49(in Chinese).
- [8] 王悦,张清华,朱仲良,杨旭. 基于实时直接分析串联高分辨质谱的红色印泥油种类鉴别[J]. 中国司法鉴定,2017(6):75-80.
- WANG Yue, ZHANG Qinghua, ZHU Zhongliang, YANG Xu. Discrimination of red seal inks by DART-MS[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2017(6): 75-80(in Chinese).
- [9] 黄鑫,刘文龙,张勇,刘淑莹. 敞开式离子化质谱技术在中草药研究中的应用[J]. 质谱学报,2017,38(1):1-10.
- HUANG Xin, LIU Wenlong, ZHANG Yong, LIU Shuying. Application of ambient ionization mass spectrometry in chinese herbal medicine research[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 1-10(in Chinese).
- [10] 李宝强,张众垚,孔景临,张琳,郭成海,李翠萍. 敞开式离子化质谱技术研究进展[J]. 质谱学报,2020,41(3):221-235.
- LI Baoqiang, ZHANG Zhongyao, KONG Jinglin, ZHANG Lin, GUO Chenghai, LI Cuiping. Research progress of ambient ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(3): 221-235(in Chinese).
- [11] 徐加泉,肖义坡,陈焕文,张小平. DART-MS 在中国的应用研究现状[J]. 质谱学报,2018,39(1):120-128.
- XU Jiaquan, XIAO Yipo, CHEN Huanwen,

- ZHANG Xiaoping. Current application status of DART-MS in China[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(1): 120-128 (in Chinese).
- [12] 王春, 孟宪双, 李文涛, 王长海, 闻路红, 赵鹏, 白桦, 马强. 介质阻挡放电电离技术及其应用研究进展[J]. 质谱学报, 2018, 39(4): 500-512.
- WANAG Chun, MENG Xianshuang, LI Wentao, WANG Changhai, WEN Luhong, ZHAO Peng, BAI Hua, MA Qiang. Research progress of dielectric barrier discharge ionization and its application[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(4): 500-512 (in Chinese).
- [13] 李中权, 张芳, 苏越, 郭寅龙. 质谱直接定量分析技术的应用进展[J]. 质谱学报, 2018, 39(2): 129-140.
- LI Zhongquan, ZHANG Fang, SU Yue, GUO Yinlong. Advances in direct quantification analysis by mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(2): 129-140 (in Chinese).
- [14] ZHANG L, ZHAO X, ZHAO Y, XU F, KONG J, HU Z, MA M, ZHANG S, ZHANG X. Rapid analysis of chemical warfare agents by metal needle-enhanced low-temperature plasma mass spectrometry[J]. Analytical Methods, 2019, 11(29): 3 721-3 726.
- [15] 王霄, 刘艳, 曹艳萍, 郝红霞. 敞开式离子化质谱在法庭科学中的应用[J]. 中国司法鉴定, 2017(6): 50-55.
- WANG Xiao, LIU Yan, CAO Yanping, HAO Hongxia. The applications of ambient mass spectrometry in forensic science[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2017(6): 50-55 (in Chinese).
- [16] ZHANG Q, LIU X, LI Z, SU Y, GUO Y. Rapid quantitative analysis with low matrix effects of capsaicin in various samples by thermal desorption carbon fiber ionization mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1 048: 115-122.
- [17] ZHU S, ZHANG L, ZHANG J, GUO Y. Arc plasma-based dissociation device: fingerprinting mass spectrometric analysis realized at atmospheric condition[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(21): 14 633-14 639.
- [18] 张强, 苏越, 郭寅龙. 碳纤维电离质谱快速分析中药中挥发性成分[J]. 质谱学报, 2021, 42(2): 118-128.
- ZHANG Qiang, SU Yue, GUO Yinlong. Rapid analysis of volatile components in traditional chinese medicine by carbon fiber ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(2): 118-128 (in Chinese).
- [19] XU S, MA W, BAI Y, LIU H. Ultrasensitive ambient mass spectrometry immunoassays: multiplexed detection of proteins in serum and on cell surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(1): 72-75.
- [20] KANG M, LIAN R, ZHANG X, LI Y, ZHANG Y, ZHANG Y, ZHANG W, OUYANG Z. Rapid and on-site detection of multiple fentanyl compounds by dual-ion trap miniature mass spectrometry system[J]. Talanta, 2020, 217: 7.
- [21] da SILVA FERREIRA P, FERNANDES de ABREU a SILVA D, AUGUSTI R, PICCIN E. Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry[J]. Analyst, 2015, 140(3): 811-819.
- [22] AMADOR V S, PEREIRA H V, SENA M M, AUGUSTI R, PICCIN E. Paper spray mass spectrometry for the forensic analysis of black ballpoint pen inks[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2017, 28(9): 1 965-1 976.
- [23] CASTRO G, RODRÍGUEZ I, RAMIL M, CELA R. Direct analysis in real time accurate mass spectrometry determination of bisphenol A in thermal printing paper[J]. Talanta, 2019, 205: 120 086.
- [24] LEE G, CHA S. Depth-dependent chemical analysis of handwriting by nanospray desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2021, 32(1): 315-321.
- [25] LI M, JIA B, DING L, HONG F, OUYANG Y, CHEN R, ZHOU S, CHEN H, FANG X. Document authentication at molecular levels using desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry imaging[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2013, 48(9): 1 042-1 049.

- [26] 吕小宝, 连茹, 王长亮, 王莹, 张玉荣. DART-TOFMS 检验红色印油初探[J]. 中国司法鉴定, 2015(3): 65-67, 72.
LV Xiaobao, LIAN Ru, WANG Changliang, WANG Ying, ZHANG Yurong. A preliminary study of red stamp ink by DART-TOFMS[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2015(3): 65-67, 72(in Chinese).
- [27] LIU X, WANG H, ZHANG J, WU M, QI W, ZHU H, GUO Y. Direct and convenient mass spectrometry sampling with ambient flame ionization[J]. Sci Rep, 2015, 5: 9.
- [28] LI Z, ZHANG F, ZHAO J, LIU X, CHEN X, SU Y, GUO Y. High-throughput quantification of sodium saccharin in foods by ambient flame ionization mass spectrometry[J]. Talanta, 2018, 182: 241-246.
- [29] 刘小潘, 王昊阳, 郭寅龙. 常压火焰离子化质谱技术对食用植物油快速分析的初探[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 37-41.
LIU Xiaopan, WANG Haoyang, GUO Yinlong. Preliminary study on fast analysis of edible vegetable oils by ambient flame ionization-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(1): 37-41(in Chinese).
- [30] LI Y, CAO Y, GUO Y. Recent advances in atmospheric ionization mass spectrometry: developments and applications[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38(1): 25-38.
- [31] ZHAO J, ZHANG F, GUO Y. Quantitative analysis of metabolites at the single-cell level by hydrogen flame desorption ionization mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(4): 2 752-2 758.

(收稿日期:2021-03-29;修回日期:2021-04-16)