

针阱微萃取技术的研究与应用进展

赵金凤 王希越* 娄大伟*

(吉林化工学院化学与制药工程学院 吉林 132022)

摘要 随着检测需求的提高与分析技术的发展,简单、自动化、环保与小型化的微型样品前处理技术越来越受到关注。针阱微萃取(NTME)是在固相微萃取技术的理论上发展起来的一种新型微型萃取技术,其萃取装置将吸附剂填充到不锈钢针内制得,可避免固相微萃取纤维易碎及涂层脱落的问题,而且通过动态萃取,可使目标物被彻底萃取,具有更好的耐用性和富集能力。近年 NTME 结合气相色谱法在挥发性和半挥发性有机污染物分析中获得广泛应用,已有诸多关于 NTME 的研究被报道。吸附剂是影响 NTME 萃取性能的核心,本文简要概述了近年 NTME 的吸附剂种类,并综述了其在环境、食品、生物领域的应用进展。

关键词 针阱微萃取 有机污染物 吸附剂

Progress in Research and Application of Needle Trap Microextraction Technology

Zhao Jinfeng, Wang Xiyue*, Lou Dawei*

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, 132022)

Abstract With the improvement of detection demand and the development of analytical technique, the micro-sample pretreatment technology with simplicity, automation, environmental friendliness and miniaturization has attracted more and more attention. Needle trap microextraction (NTME) is a new microextraction technology developed based on solid phase microextraction (SPME). Its extraction device is prepared with the adsorbent packed into the stainless steel needle, which can avoid the problem of fiber fragility and coating loss in the SPME. Moreover, the analytes can be extracted thoroughly by dynamic extraction in NTME, which has better durability and enrichment ability. In recent years, NTME combined with gas chromatography has been widely used to analyze volatile and semi-volatile organic pollutants, and many studies on NTME have been reported. Adsorbents are the core factors affecting the extraction performance of NTME. This paper briefly summarizes the types of adsorbents for NTME developed in recent years and outlines the progress of their applications in the fields of environment, food, and biology.

Keywords Needle trap microextraction, Organic pollutants, Adsorbents

环境、食品、生物等实际样品基质复杂,目标物通常以痕量浓度存在,因此,直接进行仪器检测难以实现,甚至会损坏仪器^[1],需要选用适当的样品前处理方法对分析物进行提纯富集,以去除基质干扰物,并提高检测灵敏度和准确度。传统的样品前处理方法有沉淀分离、蒸馏挥发、液-液萃取等,这些方法操作繁琐、耗时长,不仅会造成

样品损失,有机溶剂的使用还会对人体和环境带来危害^[2]。随着技术的发展,高效、便捷、环保、易于自动化的微型样品前处理方法备受关注。固相微萃取技术(SPME)是由 Pawliszyn 等^[3]在 1990 年提出的一种将采样、提取和进样集于一体的微型样品前处理方法,将萃取相涂在熔融石英纤维的外表面制得萃取装置,通过顶空或直接浸

* 联系人,王希越 女,博士,讲师,主要从事色谱质谱技术应用及样品前处理研究,E-mail:wangxiyue119@163.com;娄大伟 男,博士,教授,主要从事样品前处理技术的开发及现代分离分析方法研究,E-mail:dwlou@hotmail.com

吉林省科技发展计划项目(202002008JC, 20210509063RQ)、吉林省产业技术研究与开发项目(2020C028-1)和吉林省自然科学基金项目(YDZJ20220ZYTS460)资助

入的方式萃取目标物,再与气相色谱仪或液相色谱仪联用,进行目标物分析检测。SPME操作简单、经济、绿色,具有较高的萃取效率,在环境、食品、生物等多个领域被广泛应用。但纤维易折断、涂层易脱落、有限的吸附容量等问题限制了其适用性。2001年Pawliszyn等^[4]在SPME的基础上提出了针阱微萃取(NTME),SPME和NTME比较如表1所示。

表1 NTME和SPME的比较

Tab.1 Comparison of NTME and SPME

	针阱微萃取	固相微萃取
采样特点	快速 主动/被动采样	快速 被动采样
样品量	小	小
溶剂损耗	无	无
萃取针/纤维特点	被保护在钢针内;使用寿命长;与色谱仪器兼容	涂覆在纤维上,且暴露在外;纤维易碎,使用寿命短;与色谱仪器兼容

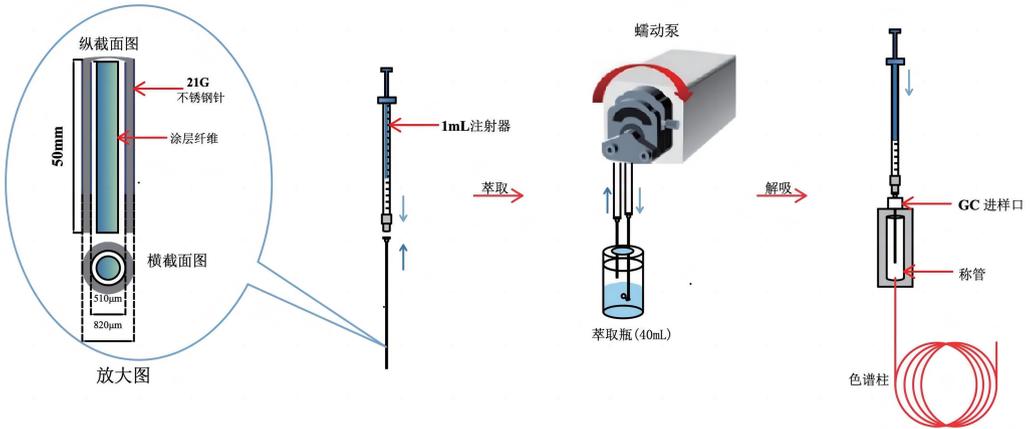


图1 NTME萃取步骤图

Fig.1 Schematic drawing of NTME procedure

1 NTME 萃取材料

1.1 商业吸附剂

常用的商业吸附剂,如二乙烯基苯颗粒(DVB)、碳分子筛(CMSs)、石墨化碳黑X(Carbopack X)、甲基丙烯酸/乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物(MAA/EGDMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚乙二醇(PEG)等已被广泛用作固相萃取、固相微萃取的萃取材料,开发的商品化装置也成功用于各类物质的萃取富集。基于这些研究基础,目前,研究者将这类材料用在NTME技术中,并取得一些研究成果。

Ueta等^[5]以Shin-carbon ST(60/80目)、

NTME是将吸附剂或涂层纤维填充到不锈钢针内制得,相较于SPME,NTME的显著优势是萃取相被保护在不锈钢针内,有效防止涂层脱落问题,可提高装置的使用寿命;另外其增大了萃取相体积,可提高萃取效率,而动态取样的方式可实现目标物完全提取,可与气相色谱仪器联用。目前NTME被广泛应用于多种领域中挥发性或者半挥发性化合物的提取和检测,NTME萃取步骤示意图如图1所示。吸附剂是影响NTME萃取性能的核心,选择合适的吸附剂可以使得NTME获得良好的回收率和较高的富集率,近年来,除了商业吸附剂,人们开发出多种类型的萃取材料,包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、氧化石墨烯(GO)、金属有机骨架(MOF)、分子印迹聚合物(MIPs)和其他纳米材料等。本文综述了NTME的萃取材料种类以及NTME在环境、食品、生物医学领域的应用情况。

Carbopack-X(60/80目)和碳分子筛(60/80目)作为吸附剂填充于不锈钢针内,制得的萃取针与气相色谱-质谱仪(GC-MS)联用,建立了土壤样品中氯乙烯、二氯甲烷、四氯化碳等13种挥发性氯代烃的快速定量分析方法。研究发现,Shin-carbon ST对1,2-二氯乙烷和苯的吸附能力较强,Carbopack X(10mm)和碳分子筛(20mm)组合材料对考察的所有分析物都表现出令人满意的萃取和解吸性能。碳分子筛具有高度发达的孔隙结构(含大孔、中孔、微孔和亚微孔)、热稳定性好、比表面积大(800~1000 m²/g),Carbopack-X有均匀石墨化表面的规则多面体结构,通过范德华力实现对目标物的有效吸附。Komatsu等^[6]在不锈钢

针内填充 10mm DVB 颗粒(70/80 目)和 20mm 碳分子筛(60/80 目),采用吹扫捕集法提取水样中的二氯甲烷、四氯化碳、甲苯等 23 种挥发性有机物(VOCs),并利用 GC-MS 实现定量检测,该方法的检测限在 0.003~0.2 $\mu\text{g/L}$ 范围内,定量限在 0.05~1 $\mu\text{g/L}$ 之间,应用此方法检测到山梨县自来水样品中含有三氯甲烷(13 $\mu\text{g/L}$)、溴二氯甲烷(1 $\mu\text{g/L}$),定量分析结果与该县水务局的检验结果基本一致,验证了该方法的适用性。虽然商品化吸附剂在各领域研究中被广泛使用,但由于种类有限,其吸附能力和选择性受到很大限制,因此针对目标物的特点发展特异性的吸附材料是非常必要的。

1.2 碳纳米管及其复合材料

CNTs 是在 1991 年由 Lijima^[7]首次发现的一种由碳原子 sp^2 杂化形成的一种圆柱形纳米结构的材料,具有较高的比表面积、良好的机械强度和化学稳定性,由于高度疏水的表面和独特的中空管状结构使得 CNTs 对有机化合物展现出较强的物理吸附和 π - π 堆积作用。CNTs 按照组成的层数可以分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs),SWCNTs 是由一层石墨烯构成的高度均一的分子纤维,MWCNTs 由数层同心管叠加而成^[8]。CNTs 作为固相萃取吸附剂,已被证明其对有机污染物具有优异的吸附性能。从 2010 年开始,CNTs 的复合材料作为 NTME 萃取介质已有研究^[9-11],并且萃取性能要优于商业吸附剂 PDMS^[10,11]。

Khotbesara 等^[9]以三聚氰胺和对苯二甲醛为单体合成了一种新型的共价有机骨架—席夫碱网络-1(SNW-1),通过溶剂热法与 SWCNTs 进行复合,制备得到 SNW-1/SWCNTs 纳米材料。将 SNW-1/SWCNTs 填充于钢针内制得的针式萃取装置(NTD)用于空气中苯酚、间氯苯酚、邻甲酚等酚类化合物的提取。SNW-1 呈球形,粒径小,内部的分子传输孔道多,在有机相和水相中均可稳定存在,SWCNTs 具有的羧基和羟基等活性官能团使其具有良好的萃取能力。SNW-1/SWCNTs 通过氢键作用吸附酚类等极性化合物,同时可选择性吸附极性分子,而不会吸附苯系物和多环芳烃等非极性化合物,因此 SNW-1/SWCNTs-NTD 在采样过程中消除了空气中许多干扰物对后续分析过程的影响。Zeverdegani 等^[10]采用溶胶-凝胶技术制备了 SWCNTs/SiO₂ 纳米复合材料,填充

在钢针内得到 SWCNTs/SiO₂-NTD 用于提取人体尿液中低浓度的甲苯。对比发现,SWCNTs/SiO₂ 复合材料的耐热性能和萃取性能优于商业吸附剂 PDMS。Heidari 等^[11]采用溶胶凝胶法,制备得到 MWCNTs/SiO₂ 复合材料,将其填充于钢针内得到的 MWCNTs/SiO₂-NTD 用于空气中的四氯化碳、三氯乙烯等高挥发性有机化合物采样。MWCNTs 通过物理吸附和 π - π 堆积作用实现对目标分子的有效吸附,同时羧基和羟基官能团的存在也有助于更好地吸附目标物。研究表明,MWCNTs/SiO₂-NTD 对四氯化碳、三氯乙烯、二氯甲醚和氯甲醚的萃取性能优于 PDMS-NTD。

1.3 石墨烯/氧化石墨烯及其复合材料

石墨烯是一种以 sp^2 杂化连接的呈蜂窝状晶体结构、单原子厚度的二维碳纳米材料,具有高热导率、高电导率、大比表面积、优异的光学性能、热稳定性和化学稳定性、超高的机械强度和低成本等优势^[12-15]。

Heidari 等^[16]将填充有石墨烯纳米片的 NTD(G-NTD)用于干洗店内四氯乙烯(PCE)的采样,G-NTD 与涂有 CAR/PDMS 的固相微萃取纤维的萃取性能相近。在现场工作环境的采样研究中显示,样品在 G-NTD 中储存 5d 后,分析物的回收率仍然大于 95%,可用于野外采样。Ghiasvand 等^[17]采用溶胶凝胶法合成石墨烯纳米片/二氧化硅(G/SC)复合材料,将其作为萃取相应于固相微萃取技术(G/SC-SPME)和针阱微萃取技术(G/SC-NTME),结合气相色谱法来检测空气中四氯化碳的含量。G/SC 材料表面含有硅醇和硅氧烷官能团,与商品化涂层 PDMS 相比,G/SC-NTD 与 G/SC-SPME 的萃取性能优于 PDMS-NTD 与 PDMS-SPME。

GO 是制备石墨烯的前驱体,是一种含有一个大的离域 π -电子体系的疏水性纳米材料,具有良好的机械性能,优异的热学、电化学、光学性质,含有羟基、羰基、羧基等大量的含氧官能团,易于进行结构调控和表面功能化。GO 中的羟基、羧基和羰基等官能团可以与水分子形成氢键^[18],这些官能团可以改变氧化石墨烯表面的电子云密度,使 GO 与疏水有机污染物(HOCs)分子之间形成 π - π 相互作用^[19],对有机污染物展现出强吸附能力;同时它在水和极性有机溶剂中分散性良好^[20],已被开发作为萃取材料用于有机污染物的吸附。

Behfar 等^[21]在镀铂不锈钢丝表面涂覆了聚

吡咯/氧化石墨烯 (PPy/GO) 纳米复合材料, 将其置于不锈钢针内制成一种针阱微萃取装置, 与氢火焰离子化气相色谱仪 (GC-FID) 联用, 建立 PPy/GO-INCF-GC-FID 方法来测定土壤样品中的多环芳烃 (萘、荧烯、菲、荧菲和芘)。PPy/GO 涂层坚固耐用、机械强度大、热稳定性良好, 通过 $\pi-\pi$ 作用对多环芳烃实现有效吸附, 同时 PPy/GO 涂层的多孔结构使其有更高的负载能力。实验结果表明, 在相同的实验条件下, PPy/GO-INCF 比涂覆商业吸附剂的针阱微萃取装置 PDMS-INCF、PDMS/CAR-INCF 和 PA-INCF 具有更好的萃取效率。Heidari 等^[22] 将氨基-二氧化硅/GO 纳米复合材料通过共价键键合到棉花纤维上制备得到一种高效、低成本的新型吸附剂 CoT/GO/Si, 填充于不锈钢针中制得 CoT/GO/Si-NTD, 与 GC-FID 联用测定土壤样品中的多环芳烃。由于 $\pi-\pi$ 作用, CoT/GO/Si 对样品中多环芳烃具有较好的萃取能力, 研究发现 CoT/GO/Si 对固体样品中多环芳烃的萃取效率是商业吸附剂 PDMS 和 C_{18} 的 1~2.5 倍。

1.4 金属有机骨架

MOF 是由 Yaghi 等^[23] 在 1995 年首次提出的由金属离子或金属簇和有机配体通过配位键键合形成的多孔晶体材料, 具有很高的比表面积、永久孔隙度、孔径可调、结构多样性、大量的活性位点、低密度、良好的热稳定性等独特性质^[24], 作为 NTME 萃取介质在样品前处理领域受到研究人员的青睐。

Soury 等^[25] 将合成的 MIL-100(Fe) MOF 作为 NTME 萃取介质, 用于提取空气中的有机氯农药 (如六氯苯、艾氏剂、 α -氯丹、狄氏剂等)。MIL-100(Fe) MOF 是一种多面体的微孔结构吸附剂, 具有很高的结晶度和纯度, 铁元素、碳元素和氧元素在材料中均匀分布。建立的 MIL-100(Fe) MOF-NTD-GC-ECD 方法对分析物的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别在 0.04~0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.21~1.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内。Rahimpoor 等^[26] 通过水热法合成了三维微孔结构的 Ni/Co-BTC 双金属 MOF, 将其作为新型高效吸附剂填充在不锈钢针内制得 NTD, 用于动态顶空萃取尿样中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯 (BTEX)。Ni/Co-BTC-MOF 呈簇状的柱立方晶体结构, 构型均匀, Ni/Co 双金属阳离子赋予了 MOF 材料更高的比表面积、更多的活性中心、更强的键能和更高

的热稳定性。建立的 Ni/Co-BTC-MOF-NTD-GC-FID 方法对实际尿样中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯的相对回收率在 95%~99% 之间。Firoozichahak 等^[27] 将合成的 MOF UIO-66-NH₂ 填充在 22G 的不锈钢针内, 制得的 NTD 用于空气中氯仿、四氯化碳和四氯乙烯等挥发性有机化合物的采样。UIO-66-NH₂ 吸附剂与商业吸附剂相比, 具有更低的密度和更高的吸附容量, 比表面积达 1580 m^2/g , 孔洞大小规则均匀提高了对目标分子的选择性。实验结果表明, 建立的 UIO-66-NH₂-NTD-GC-FID 方法比标准 NIOSH 1003 方法具有更高的灵敏度, 对氯仿、四氯化碳和四氯乙烯的检测限分别为 0.02、0.01 和 0.03 ng/mL , RSD 在 2.3%~10.2% 之间。Noorpoor^[28] 首先合成了富氮配体, 然后采用溶剂热法合成了锌基金属有机骨架—ZMOF, 表征结果显示, ZMOF 呈现三维网状结构, 其比表面积为 204.67 m^2/g , 孔径 < 1 nm, 合成的晶体纯度高, 氮元素含量均匀, ZMOF 的多孔结构和大比表面积使其成为高效萃取相。ZMOF-NTD 结合 GC-MS 联用技术, 对环境水样中的苯、甲苯、乙苯等苯同系物 (20 ng/L 浓度水平) 进行动态顶空提取, 相对回收率 85%~96%, 且没有显著的基质效应。

1.5 分子印迹聚合物

MIPs 的制备通常是将模板分子与功能单体通过 (非) 共价键合的方式进行预组装后, 再加入交联剂和引发剂经过聚合反应得到高度交联聚合物, 最后用合适的溶剂洗脱除去模板分子, 即可得到具有特定空穴结构和作用位点的 MIPs^[29]。由于 MIPs 的特异识别能力, 作为一种优异的吸附剂被用于各种样品前处理方法中。

本课题组报道过多篇关于 MIPs 作为 NTME 萃取介质的文章。例如, 采用真空倒吸的方法, 将本体聚合法制备得到甲酸分子印迹聚合物, 填充至钢针内, 制得的 NTD 与气相色谱仪联用测定气体中痕量的甲酸^[30]。此外, 以甲醛为模板分子, 采用矿物油包被悬浮聚合法制备了甲醛分子印迹聚合物^[31], 直接将其填充至钢针内制得 NTD 用于提取气体中的甲醛, 这两种 MIPs 都展现了对目标物高选择性和较强的萃取能力。然而吸附剂直接填充的方式制得的 NTD 通透性较差, 针内的吸附剂颗粒易脱落, 基于以上问题, 我们又开发了 MIPs 涂层纤维填充针^[32,33]。纤维填充针是将吸附剂负载到纤维上, 然后将纤维束纵向填充至不

锈钢针内制得,纤维基材一般选择具有较高的热稳定性和机械强度的 Zylon 或 Technora 纤维。涂层纤维束填充的方式极大改善了 NTD 的通透性,避免堵塞。

Lou 等^[32]将 Zylon 纤维束填充至熔融毛细管中,采用原位聚合在毛细管中合成苯甲酸分子印迹聚合物,将聚合物纤维填充至 21G 的钢针内得到 MIPs-NTD,用于气态苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯 (BTEXs) 的提取。建立的 MIPs-NTD-GC-FID 方法对 BTEXs 的检出限为 11~20 ng/L,定量限为 31~52 ng/L。将取样后的 MIPs-NTD 在室温下储存 7d,目标物损失率小于 30%。Lou 等^[33]利用上述方法在 Zylon 纤维表面涂覆茚 (PYR) MIPs,填充在钢针内制得 MIPs-NTD,用于顶空萃取松花江水样中的多环芳烃(萘、蒽、芴和菲)。为了获得良好的选择性和萃取效率,在制备 PYR 分子印迹聚合物的过程中,将 PYR、4-乙烯基吡啶 (4-VP) 和乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EDMA) 配比进行优化,当 PYR:4-VP:EDMA 为 1:4:15 时,对多环芳烃 (PAHs) 的萃取效率最佳。实验结果表明, MIPs-NTD 具有良好的耐热性和储存性能,可重复使用 60 次,储存 7d 后,分析物的回收率在 70.39%~80.99% 之间。与 PDMS-SPME-GC-FID 方法相比,建立的 MIPs-NTD-GC-FID 方法对分析物的检测限 (0.09~0.4 $\mu\text{g/L}$) 更低,可用于水样中痕量 PAHs 的检测。此外,近期 Lou 等^[34]发展以氯苯 (CBs) 为模板分子、氯化 1-乙烯-3-氨基吡啶甲基咪唑鎓离子液体为功能单体的分子印迹聚合物作为纤维涂层,制得纤维填充针阱微萃取装置,动态顶空提取饮用水、河水和工业废水中的 5 种痕量 CBs,结合 GC-FID 进行定量检测,由于氯苯类印迹聚合物 (CBs-MIP) 具有较大的比表面积和丰富的识别位点,对 CBs 物质具有很好的萃取效果,优化后的方法检出限可达 0.0073~0.013 $\mu\text{g/L}$ 。

1.6 其他纳米材料

Roostaie 等^[35]以水玻璃为硅源、三甲基氯硅烷水溶液为改性剂,制得三维网状结构的改性纳米多孔二氧化硅气凝胶,其孔隙均匀,具有很强的疏水性和热稳定性,而且该制备方法简单、成本低、耐用性强,作为 NTD 吸附剂对饮用水中 0.1ng/mL 的 4 种痕量氯苯 (MCB、14DCB、12DCB 和 124TCB) 有良好的富集能力,相对回收率为 96%~101%。

Bagheri 等^[36]采用界面聚合法和化学吸附法

合成了一种直径为 90nm 的二氧化钛-聚苯胺核壳 (TiO_2 -PANI) 结构纳米复合材料,作为 NTD 的吸附剂用于尿样中痕量的氯仿、苯、甲苯、二甲苯和氯苯等 11 种化合物的提取。通过对尿样的分析,验证了 TiO_2 -PANI-NTD-GC-MS 方法的适用性,样品加标回收率 81%~105%。

2 NTME 应用领域

2.1 环境分析领域

VOCs 在室内和工业环境中痕量存在,油漆、树脂、粘合剂、化石燃料燃烧、洗涤剂和车辆尾气都是其排放来源^[37],人体长期暴露在含有 VOCs 的空气中,容易造成肝脏、肾脏和中枢神经系统的损害^[38],因此环境中 VOCs 浓度监测非常重要。

Baysal 等^[39]将填充有多床吸附剂 PDMS/Carbopack-X/Carboxen-1000 的 NTD 与安捷伦 7820A 气相色谱仪联用,测定室内空气中的二氯甲烷、苯、甲苯、对二氯苯和四氯乙烯等。建立的 PDMS/Carbopack-X/Carboxen-1000-NTD-GC-FID 方法对二氯甲烷、苯、甲苯、四氯乙烯和苯乙烯等 10 种目标化合物的检测限在 0.002~0.298 mg/m^3 之间,定量限在 0.007~0.983 mg/m^3 之间,日内和日间的 RSD 分别在 1.4%~5.3% 和 3.5%~6.8% 之间。将建立的方法应用于分析三种不同室内环境(办公室、走廊和 Ege 大学化学系实验室)空气样品中的 VOCs 浓度。在气体样本中添加了确定浓度的标准 VOCs,添加的二氯甲烷、苯、四氯乙烯和甲苯等标准 VOCs 的浓度分别是 416、280、506 和 277 mg/m^3 ,考察了该方法对目标物的回收率,结果表明,此方法对所研究的 10 种目标化合物的回收率接近 100%。该方法与其他昂贵、耗时的方法相比,具有成本低、灵敏度高、省时等优点,可用于检测室内环境中大多数痕量水平的 VOCs。Zave 等^[40]将合成的具有微观多孔结构、热稳定性良好的 XAD-2/PANI 复合材料填充在 22G 钢针内制得 XAD-2/PANI-NTD,并与 GC-FID 联用,建立了一种测定空气中萘和菲的高灵敏度分析方法。此方法对菲和萘的检出限在 0.002~0.09 ng/L 之间,定量限在 0.01~0.23 ng/L 之间,RSDs 在 7.1%~15.7% 范围内。将此方法用于交通繁忙、汽车拥堵的城市地段空气中萘和菲的检测,结果表明,NIOSH 5515 方法未检测出城市空气中的萘和菲,而 XAD-2/PANI-NTD-GC-FID 方法检测到了低浓度的萘和菲,可见,XAD-2/PANI-NTD-GC-

FID 方法具有更高的灵敏度和准确性。Rahimpoor 等^[41]采用湿法沉淀法合成了吸附容量大、成本低廉的纳米片状羟基磷灰石 (n-HA), 将其作为吸附剂填充在 22G 不锈钢针内制得 n-HA-NTD, 结合 GC-FID 分析空气中酚类化合物 (苯酚、氯酚、邻甲苯酚和对甲苯酚)。建立的 n-HA-NTD-GC-FID 方法对分析物检出限和定量限分别在 0.001~0.01 ng/mL 和 0.004~0.023 ng/mL 范围内。将该方法用于塑料厂和石化厂中酚类化合物的检测, 在塑料厂中检测到的氯酚、邻甲苯酚、对甲苯酚、苯酚的浓度分别是 0.0072‰、0.0047‰、0.0055‰、0.0062‰; 在石化厂检测到的氯酚、邻甲苯酚、对甲苯酚、苯酚的浓度分别是 0.0093‰、0.0068‰、0.0061‰、0.0082‰。此方法与美国国家职业安全与健康研究所 (NIOSH 2546) 和职业安全与健康管理局 (OSHA 32) 推荐的方法相比, 具有较高的重复性和灵敏度, 是一种更环保、可靠、高效、快速、经济的测定酚类化合物的方法。Doosti 等^[42]将采用溶剂热法合成的纳米棒形态的配位聚合物 CPs (机械强度大、热稳定性良好) 作为 NTD 的萃取相, 结合 GC/MS 技术用于香烟气溶胶中芘、蒽、芴、蒾和蔡五种多环芳烃的检测。建立的 CPs-NTD-GC/MS 方法具有很高的灵敏度 (LOD: 0.05~5 ng/L)、线性范围较宽 (0.2~750 ng/L)、重复性良好 (日内和日间 RSD<12%)。为了评估该方法的适用性, 研究人员在优化条件下对三种传统卷烟烟雾和一种电子烟雾进行了提取和分析, 结果显示, 在四种烟雾中均检测到了芘、蒽、芴、蒾和蔡, 测得浓度分别为 11.9~35.4 ng/L、<LOD~79.9 ng/L、88.9~296.2 ng/L、<LOD~154.0 ng/L 和 <LOD~417.3 ng/L。此方法对五种多环芳烃的相对回收率 (83%~105%) 高于先前其他研究报道的结果^[43-45]。Roostaie 等^[46]以板栗壳为原料, 炭化后经盐酸/硝酸改性制备活性炭材料 (表面粗糙多孔, 比表面积达 526 m²/g, 活性位点多、低成本高效) —ATCSAC, 作为一种新型吸附剂填充于钢针内用于动态顶空提取水溶液中的酚类化合物 (苯酚、4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚), 建立的 ATCSAC-NTD-GC-MS 方法检出限低 (0.75~5 ng/L), 定量限为 5~15 ng/L。将该方法应用于加标氯酚的自来水样分析时, 在 50、100 和 200 ng/L 加标浓度下, 方法具有重复性, RSD% 为 5%~12%。回收率在 84%~99% 之间。Duan 等^[47]在最新研究中建立

了一种针式捕集装置与气相色谱-质谱仪联用快速测定空气中低分子量多环芳烃 (LPAHs) — 蔡、蒾、芴、芴、菲和蒽的方法, 检出限为 0.40~0.55 ng/L。将其用于吸烟室和喷漆室中 LPAHs 的测定, 结果显示, 在吸烟室中检出蔡的最高浓度为 471.4±102.1 ng/L, 在涂漆室中检出蒾和芴的最高浓度分别为 203.5±32.15 ng/L 和 184.0±29.64 ng/L。

2.2 食品分析领域

食品分析主要用于监测人类消费产品中可能发现的有益或者有害的化合物, 由于食品样品是由有机物和无机物组成的复杂混合物, 在进行仪器分析之前, 必须采用适当的样品制备技术进行预处理^[48]。NTD 由于具有高吸附容量、方便快捷、良好的样品储存能力等优势, 在食品分析领域得到广泛应用。

Figueira 等^[49]将 DVB/Car1000/CarX 填充于不锈钢针内, 制得三床吸附剂填充针 DVB/Car1000/CarX-NTD。将建立的 DVB/Car1000/CarX-NTD-GC-MS 方法与多元统计分析方法相结合, 鉴定了来自不同国家 (葡萄牙、阿根廷和南非) 种植的青柠果皮中包括 D-柠檬烯、β-品烯、γ-松油烯和 α-品烯等 75 种 VOCs, 应用此种方法鉴定出的 VOCs 的种类高于其他相关研究^[50-52]。Ueta 等^[53]在不锈钢针内填充 35mm 长的碳分子筛制得 CMSs-NTD 并与 GC-MS 联用, 将建立的 CMSs-NTD-GC-MS 方法成功应用于葡萄汁、橙汁和苹果汁等商品中乙酸乙酯、甲醇和乙醛等化合物的测定。此方法对甲醇、乙醛、乙醇、丙酮、乙腈和二氯甲烷的定量限分别为 75、75、7.5、0.5、10 和 0.5 μg/L, 检测限分别是 25、25、2.5、0.2、3.0 和 0.2 μg/L。将此方法应用于商业样品中 VOCs 定量测定的结果显示, 在葡萄汁中检测到的甲醇、乙醛、乙醇、丙酮和乙酸乙酯的浓度分别是 2.6×10⁴、9.8×10²、1.5×10⁵、2.1×10⁴ 和 15×10⁴ μg/L; 在苹果汁中检测到的乙醛、乙醇、丙酮和乙酸乙酯的浓度分别是 6.7×10²、1.0×10⁴、9.0×10¹ 和 2.7×10³ μg/L; 在橙汁中检测到的甲醇、乙醛、乙醇和丙酮的浓度分别是 2.8×10³、4.8×10²、1.2×10⁵ 和 8.6×10² μg/L。此方法在样品制备过程中无需借助其他仪器, 方便快捷, 可应用于复杂食品基质中 VOCs 定量分析。Ueta 等^[54]采用高吸水性聚合物 (SAP) 微粒聚丙烯酸钠吹扫捕集法萃取果汁样品中的甲醇, 并用 GC-FID 进行测定。实际样检测

结果显示,在非浓缩橙汁和葡萄汁样品中检测到高浓度的甲醇,用纯水稀释后检测到的甲醇含量分别为 68 和 130 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法在采样过程中不产生气泡,因此适用于饮料等气泡样品中 VOCs 的检测。

2.3 生物医学分析领域

呼气的化学成分可实时反映出患者体内的生理和病理变化,但呼气中的水分含量较高,直接进行呼气离线分析比较困难,因此研究人员以针阱微萃取、固相微萃取等预浓缩技术富集呼气中分析物,其中 NTD 已被证明是一种可通过直接采样来监测呼气中 VOCs 的有效工具,还被应用于尿样中苯系物和挥发性代谢产物的提取。

Rahimpoor 等^[26]将合成的 3D Ni/Co-BTC 双金属有机骨架作为固体吸附剂填充在钢针内制得 NTD,与 GC-FID 联用,建立的 3D Ni/Co-BTC-NTD-GC-FID 方法成功应用于实际尿样中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯 (BTEXs) 的检测。此方法对 BTEXs 的检出限在 0.2 ~ 1.1 ng/L 之间,重复性和重现性分别在 1.9% ~ 5.8% 和 5.5% ~ 8.2% 之间。为了评估该方法用于实际尿样中 BTEXs 提取的可行性,从来自三个不同加油站的 9 名工作人员身上采集尿样,对尿样进行三次提取和热解吸,结果表明,提取到的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯和对二甲苯的浓度分别在 0.13 ~ 0.17、0.83 ~ 1.03、0.59 ~ 0.95、0.11 ~ 0.18 和 0.63 ~

1.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间。此方法具有高灵敏度、良好的精密度,可实现尿样中苯系物的快速、灵敏监测。Porto-Figueira 等^[55]将 DVB/CARX/CAR1000 填充于不锈钢针内制得 NTD,与 GC-MS 联用,建立的 DVB/CARX/CAR1000-NTD-GC-MS 方法应用于分离和检测 17 例肺癌患者和 30 例健康人尿液中的丙酮、异戊二烯和甲苯等挥发性代谢产物 (VOMS),此方法检测出 98 种 VOMS,包括戊烷、苯、己醛、苯酚等多种类型化合物。该方法可用于分析尿液中的挥发性成分,可作为一种非侵入性肺癌疾病诊断的方法。Djozan 等^[56]研制了一种新型自动无吸附低温针捕集装置 (ASCNTD),ASCNTD 采用流动的液氮实现循环采样,通过低温 (-196 $^{\circ}\text{C}$) 方式使得分析物滞留在萃取针内,卷绕在装置中的镍铬电阻丝被加热后,将分析物解吸,并在载气作用下进入 GC 毛细管柱。此装置内部无吸附剂,因此样品转移到 GC 柱的效率更高,将其用于提取固体药物头孢他啶、头孢曲松和阿莫西林中的二氯甲烷、吡啶、三乙胺、二乙胺、异丙醇和乙酸丁酯等 9 种有机挥发性杂质 (OVIS)。建立的 ASCNTD-GC-FID 方法对 9 种 OVIS 的检出限范围在 1.3 ~ 34 ng/g ,回收率高 (81.2% ~ 87.2%),精密度良好 (RSD < 8.4%)。

表 2 列举了 NTME 萃取介质种类、性质及其在环境、食品和生物领域的应用情况。

表 2 NTME 萃取介质种类、性质及其在环境、食品和生物领域的应用

Tab. 2 Types, properties and applications of NTME extraction media in environmental, food and biological fields

吸附剂	目标物	采样方法	检测手段	加标回收率	RSD	LOD	应用领域	文献
Shin-carbon ST/Carbopack-X/CMSs	氯乙烯、二氯甲烷、四氯化碳等	主动采样	GC-MS	12.0% ~ 57.4%	2.3% ~ 9.4%	1.0 ~ 20 $\text{ng}/10\text{g soil}$	环境领域	[5]
DVB/CMSs	二氯甲烷、四氯化碳、甲苯	被动采样	GC-MS	-	<15%	0.003 ~ 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$	环境领域	[6]
SNW-1/SWCNTs	苯酚、间氯苯酚、邻甲酚等酚类化合物	主动采样	GC-FID	-	3.3% ~ 11.55%	0.002 ~ 0.011 ng/mL	环境领域	[9]
SWCNTs/SiO ₂	甲苯	被动采样	GC-FID	86% ~ 95%	8.4% ~ 25.2%	0.0012 $\mu\text{g}/\text{L}$	生物领域	[10]
MWCNTs/SiO ₂	四氯化碳、三氯乙烯和二氯甲醚等	主动采样	GC-MS	-	1.1 ~ 7.8%	0.01 ~ 0.05 ng/mL	环境领域	[11]
石墨烯 (G)	四氯乙烯	主动采样	GC-MS	>95%	<6.1%	0.023 ng/mL	环境领域	[16]
G/SC	四氯化碳	主动采样	GC-MS	>95.2%	3.1%	0.021 ng/mL	环境领域	[17]
PPy/GO	萘、荧烯、菲、荧菲和芘	被动采样	GC-FID	-	4.9% ~ 13.5%	0.2 ~ 0.8 pg/g	环境领域	[21]
CoT/GO/Si	多环芳烃	被动采样	GC-FID	-	9.7% ~ 15.4%	0.05 ~ 0.17 ng/g	环境领域	[22]
MIL-100 (Fe) MOF	六氯苯、艾氏剂、 α -氯丹、狄氏剂等	主动采样	GC-ECD	80% ~ 93%	6.7% ~ 9.5%	0.04 ~ 0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	环境领域	[25]
Ni/Co-BTC	苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯	被动采样	GC-FID	95% ~ 99%	1.9% ~ 5.8%	0.01 ~ 0.04 ng/mL	生物领域	[26]
UIO-66-NH ₂	氯仿、四氯化碳和四氯乙烯等	主动采样	GC-FID	-	2.3% ~ 10.2%	0.01 ~ 0.03 ng/mL	环境领域	[27]

续表 2

吸附剂	目标物	采样方法	检测手段	加标回收率	RSD	LOD	应用领域	文献
ZMOF	苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯	被动采样	GC-MS	85%~96%	5%~11%	0.5~1 ng/L	环境领域	[28]
甲酸分子印迹聚合物	甲酸	主动采样	GC-FID	-	-	-	环境领域	[30]
甲醛分子印迹聚合物	甲醛	主动采样	GC-FID	-	-	-	环境领域	[31]
苯甲酸分子印迹聚合物	苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯	主动采样	GC-FID	90.43%~107.78%	<5%	11~20 ng/L	环境领域	[32]
苊分子印迹聚合物	萘、苊、芴和菲	被动采样	GC-FID	81.19%~89.65%	<6.4%	0.09~0.4 μg/L	环境领域	[33]
氯苯分子印迹聚合物	1,2-氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯和1,2,4,5-四氯苯	被动采样	GC-FID	80.01%~97.10%	<7.70%	0.0073~0.0130 μg/L	环境领域	[34]
改性纳米多孔二氧化硅气凝胶	1,2,4-三氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯和一氯苯	被动采样	GC-MS	96%~101%	3%~7%	0.4~0.8 ng/L	环境领域	[35]
TiO ₂ -PANI	一氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯和1,2,3,4-四氯苯	被动采样	GC-MS	81%~105%	5%~10%	0.5~3 ng/L	生物领域	[36]
PDMS/Carbopack-X/Carboxen-1000	二氯甲烷、苯、甲苯、对二氯苯和四氯乙烯	主动采样	GC-FID	近似 100%	5.5%~9.9%	0.002~0.3 mg/m ³	环境领域	[39]
XAD-2/PANI	萘和菲	主动采样	GC-FID	-	7.1%~15.7%	0.002~0.09 ng/L	环境领域	[40]
n-HA	苯酚、氯酚、邻甲苯酚和对甲苯酚	被动采样	GC-FID	>98%	3.3%~9.2%	0.001~0.01 ng/mL	环境领域	[41]
CPs	苊、蒽、芴、苊和萘	主动采样	GC-MS	83%~105%	<12%	0.05~5 ng/L	环境领域	[42]
ATCSAC	Ph、4CP、24DCP、246DCP	被动采样	GC-MS	84%~99%	5%~12%	0.75~5 ng/L	环境领域	[46]
Carboxen 1000	萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽	主动采样	GC-MS	85.63%~106.6%	<12.34%	0.40~0.55 ng/L	环境领域	[47]
DVB/Car1000/CarX	D-柠檬烯、β-品烯、γ-松油烯和 α-品烯等	主动采样	GC-MS	-	-	-	食品领域	[49]
CMSs	甲醇、乙醛、乙醇、丙酮、乙腈和二氯甲烷	被动采样	GC-MS	-	7.0%~13%	0.2~25 μg/L	食品领域	[53]
高吸水性聚合物微粒聚丙烯酸钠	甲醇	主动采样	GC-FID	97±4.8%	-	2.5 ng/mL	食品领域	[54]
DVB/CARX/CAR1000	戊烷、苯、己醛、苯酚等	主动采样	GC-MS	-	-	-	生物领域	[55]
ASCNTD (内部无吸附剂)	二氯甲烷、吡啶、三乙胺、二乙胺、异丙醇和乙酸丁酯	被动采样	GC-MS	81.2%~87.2%	<8.4%	1~34 ng/g	医药领域	[56]

3 总结与展望

针阱微萃取技术是基于固相微萃取技术的原理发展起来的一种简单高效、经济环保的新型样品制备技术。针阱微萃取装置的核心在于吸附剂被填充在特制的不锈钢针内,有效避免了 SPME 纤维涂层易脱落的问题。早期的针阱微萃取装置多采用商业吸附剂作为萃取介质,其无法对特定的目标物实现选择性萃取,因此,研究人员开发了萃取效率高、选择性好的吸附材料,如石墨烯、氧化石墨烯及其复合材料、碳纳米管、分子印迹聚合物、金属有机骨架和其他纳米材料等,并在环境、食品、生物等多种领域

得到广泛应用。

针阱微萃取技术因其商业设备的供应有限还没有被广泛接受为主流的分析技术,未来的研究方向应着眼以下四点:(1)NTD 多见于与气相色谱仪、气质联用仪联用,但尚未见与高效液相色谱联用的报道,未来研究者可着重开发 NTD 装置与仪器的兼容技术来扩大其适用范围。(2)采样过程中 NTD 内部的吸附剂颗粒/涂层存在脱落风险,严重损害装置的使用寿命,期待研究人员能够开发出一种高孔隙率、高提取效率、高通透性的整体式吸附剂来弥补这一缺陷。(3)共价有机骨架(COFs)及其衍生物具有很高的比表面积、永久孔隙度、孔径可调、结构多样性和大量的活性位点,

在固相微萃取中被广泛应用,但在针阱微萃取技术中尚未见报道,因此研究人员可考虑将其作为萃取介质应用于针阱微萃取技术中。(4)针阱微萃取装置具有设备体积小、便于携带、无溶剂损耗、取样过程简单等优点,为其作为样品前处理技术在各领域的分析应用中创造机会,未来可在工作场所的环境质量监测中发挥重要作用。研究人员通过改进设备、开发高选择性的吸附材料、优化萃取和解吸条件提高萃取性能等方式来扩大其应用范围,并通过设计采样流速、色谱仪器参数等方式提高对痕量分析物的检测灵敏度是今后重要的研究方向。

参 考 文 献

- [1] 郭姝荃. 资源节约与环保, 2022(04): 42~45.
- [2] 邵鸿飞. 化学分析计量, 2007, 16(05): 81~83.
- [3] Arthur C L, Pawliszyn J. Anal. Chem., 1990, 62(19): 2145~2148.
- [4] Koziel J A, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Anal. Chem., 2001, 73(1): 47~54.
- [5] Ueta I, Syuhei K, Yoshihiro S. J. Chromatogr. A, 2022, 1685: 463586.
- [6] Ueta I, Komatsu T, Fujimura K, et al. Chromatographia, 2022, 85(01): 7~12.
- [7] Lijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56~58.
- [8] 郭晓琦, 白云起, 白青子, 等. 炭素, 2018(02): 40~44.
- [9] Negar K S, Abdulrahman B, Majid M H, et al. Microchem. J., 2022, 172: 106984.
- [10] Zeverdegani S K, Bahrami A, Shahna F G, et al. Anal. Lett., 2014, 47(13): 2165~2172.
- [11] Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand A R, et al. Anal. Chim. Acta, 2013, 785: 67~74.
- [12] 崔小明. 橡胶科技, 2022, 20(03): 109~116.
- [13] 杨松涛, 陈国旭, 张军霞, 等. 信息记录材料, 2022, 23(04): 6~8.
- [14] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Nano Lett., 2008, 8(10): 3498~3502.
- [15] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, et al. Adv. Mater., 2008, 20(18): 3557~3561.
- [16] Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand A R, et al. Talanta, 2015, 131: 142~148.
- [17] Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand A R, et al. J. Sep. Sci., 2015, 38(24): 4225~4232.
- [18] Yu S, Wang X, Yao W, et al. Environ. Sci. Technol., 2017, 51(6): 3278~3286.
- [19] Yang K, Xing B. Chem. Rev., 2010, 110(10): 5989~6008.
- [20] 张笑娟, 魏琦峰, 任秀莲. 应用化工, 2022, 51(07): 2106~2112.
- [21] Behfar M, Ghiasvand A R, Yazdankhah F. J. Sep. Sci., 2017, 40(14): 2975~2983.
- [22] Heidari N, Ghiasvand A, Abdolhosseini S. Anal. Chim. Acta, 2017, 975: 11~19.
- [23] Yaghi O M, Li G, Li H. Nature, 1995, 378(6558): 703~706.
- [24] 陈智帆. 金属-有机骨架复合材料在食品中固相萃取的应用. 广西民族大学硕士学位论文, 2022.
- [25] Soury S, Nematollahi D, Alizadeh S, et al. Microchem. J., 2021, 171: 106866.
- [26] Rahimpoor R, Firoozchahak A, Nematollahi D, et al. Microchem. J., 2021, 166: 106229.
- [27] Firoozchahak A, Bahrami A, Ghorbani Shahna F, et al. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2021, 101(2): 263~280.
- [28] Noorpoor Z. J. Coord. Chem., 2021, 74(13): 2213~2226.
- [29] 王莉燕, 王加男, 李金花, 等. 色谱, 2020, 38(03): 265~277.
- [30] 祝波, 娄大伟, 欧俊杰, 等. 现代科学仪器, 2011(1): 69~72.
- [31] 娄大伟, 欧俊杰, 祝波, 等. 分析科学学报, 2011, 27(6): 723~726.
- [32] Lou D, Chen H, Wang X, et al. J. Sep. Sci., 2016, 39(19): 3769~3774.
- [33] Yue B, Zhang X, Wang X, et al. Water Air Soil Pollut., 2022, 233(1): 21.
- [34] Yue B, Wang X, Lian L, et al. Microchem. J., 2023, 190: 108592.
- [35] Roostaie A, Mohammadiazar S, Bargozi H, et al. Chromatographia, 2018, 81: 649~655.
- [36] Banihashemi S, Bagheri H. J. Sep. Sci., 2017, 40(9): 1985~1992.
- [37] Wang A, Fang F, Pawliszyn J. J. Chromatogr. A, 2005, 1072(1): 127~135.
- [38] O'Brien P J, Siraki A G, Shangari N. Crit. Rev. Toxicol., 2005, 35(7): 609~662.
- [39] Baysal E, Uzun U C, Ertaş F N, et al. Chemosphere, 2021, 277: 130251.
- [40] Zave Z G, Bahrami A, Shahna F G, et al. J. Chromatogr. A, 2019, 1602: 74~82.
- [41] Rahimpoor R, Langari A A, Alizadeh S, et al. Chin. J. Anal. Chem., 2021, 49(12): 27~35.
- [42] Doosti M, Soufi G, Bagheri H. Microchem. J., 2023, 187: 108439.
- [43] Zhang X, Hou H, Chen H, et al. J. Sep. Sci., 2015, 38(22): 3862~3869.
- [44] Shi R, Yan L, Xu T, et al. J. Chromatogr. A, 2015, 1375: 1~7.
- [45] Wang X, Wang Y, Qin Y, et al. Talanta, 2015, 140: 102~108.
- [46] Roostaie A, Mohammadiazar S, Haddad R, et al. J. Sep. Sci., 2022, 45(24): 4439~4447.

- 843: 155895.
- [56] Yang H, Sang M, Li G, et al. *J. Energy Storage*, 2022, 45: 103766.
- [57] Jian Y, Handschuh-Wang S, Zhang J, et al. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(2): 351~369.
- [58] Wu L, Li L, Qu M, et al. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 2(8): 3094~3106.
- [59] Sun H, Zhao Y, Jiao S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(24): 2101696.
- [60] He L, Wang J, Weng S, et al. *Carbohydr. Polym.*, 2023, 306: 120587.
- [61] Yu H, Rouelle N, Qiu A, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, 12(34): 37977~37985.
- [62] Hu Q, Cui S, Sun K, et al. *J. Energy Storage*, 2022, 50: 104231.
- [63] Liu C, Zeng B, Jiang L, et al. *Chem. Eng. J.*, 2023, 460: 141787.
- [64] Huang J, Peng S, Gu J, et al. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(1): 2768~2769.
- [65] Zeng J, Dong L, Sun L, et al. *Nanomicro Lett.*, 2020, 13(1): 19.
- [66] Wang J, Zhang S, Ma Z, et al. *Green Chem. Eng.*, 2021, 2(4): 359~367.

(上接第 409 页)

- [71] He Y, Zhang N, Gong Q, et al. *Carbohydr. Polym.*, 2012, 88(3): 1100~1108.
- [72] Deepachitra R, Ramnath V, Sastry T P. *RSC Adv.*, 2014, 4(107): 62717~62727.
- [73] Callow J A, Callow M E. *Nat. Commun.*, 2011, 2(1): 244.
- [74] Prabakar S J R, Hwang Y H, Bae E G, et al. *Carbon*, 2013, 52: 128~136.
- [75] Mirmohseni A, Azizi M, Dorraji M S S. *Prog. Org. Coat.*, 2019, 131: 322~332.
- [76] Luo X, Zhong J, Zhou Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2018, 10(21): 18400~18415.
- [77] Musico Y L F, Santos C M, Dalida M L P, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, 2(7): 1559~1565.
- [78] Kumar S, Ghosh S, Munichandraiah N, et al. *Nanotechnology*, 2013, 24(23): 235101.
- [79] Bao Q, Zhang D, Qi P. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, 360(2): 463~470.

(上接第 418 页)

- [47] Duan Y, Ao Y, Huang L, et al. *Anal. Lett.*, 2023, 56(17): 2764~2776.
- [48] Gavrilescu M, Demnerová K, Aamand J, et al. *New Biotechnol.*, 2015, 32(1): 147~156.
- [49] Figueira J A, Porto-Figueira P, Pereira J A M, et al. *Microchem. J.*, 2020, 157: 104933.
- [50] Lota M L, de Rocca Serra D, Tomi F, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50(4): 796~805.
- [51] Zhong S, Ren J, Chen D, et al. *Food Sci. Technol. Res.*, 2014, 20(1): 167~174.
- [52] Zhang H, Xie Y, Liu C, et al. *Food Chem.*, 2017, 230: 316~326.
- [53] Ueta I, Mitsumori T, Suzuki Y, et al. *J. Chromatogr. A*, 2015, 1397: 27~31.
- [54] Ueta I, Komatsu T, Nakagami K, et al. *Chromatography*, 2022, 43(3): 127~132.
- [55] Porto-Figueira P, Pereira J, Miekisch W, et al. *Sci. Rep.*, 2018, 8(1): 13113.
- [56] Djozan D, Norouzi J. *J. Chromatogr. Sci.*, 2022, 60(4): 309~315.