

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024092302 CSTR:32061.14.hjhx.2024092302

陈靖琳, 冯小盈, 韦纯英, 等. 固相微萃取在新污染物检测中的研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 742-755.

CHEN Jinglin, FENG Xiaoying, WEI Chunying, et al. Research progress of solid phase microextraction in the detection of emerging contaminants[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 742-755.

固相微萃取在新污染物检测中的研究进展^{*}

陈靖琳 冯小盈 韦纯英 郑娟^{**} 欧阳钢锋

(中山大学化学工程与技术学院, 珠海, 519082)

摘要 基于新污染物的痕量存在、广泛分布、多样化物化性质, 传统方法难以实现其高效检测, 样品前处理技术成为有新污染物检测中不可或缺的一部分。固相微萃取技术日趋成熟, 是一种集采样、萃取、富集于一体的样品前处理技术, 凭借高效、溶剂少、易于自动化等优点在新污染物检测中具有广阔的发展前景。固相微萃取的萃取效果主要与涂层材料和萃取装置密切相关, 本文系统总结了多孔材料作为吸附剂在固相微萃取中的应用, 并介绍了四种具有代表性的萃取装置, 为进一步推动固相微萃取的发展及其在新污染物检测领域的应用提供参考。

关键词 新污染物, 固相微萃取, 涂层材料, 萃取装置。

中图分类号 X-1; O658.2 文献标识码 A

Research progress of solid phase microextraction in the detection of emerging contaminants

CHEN Jinglin FENG Xiaoying WEI Chunying ZHENG Juan^{**} OUYANG Gangfeng

(School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai, 519082, China)

Abstract Given the low environmental concentrations, widespread sources, and diverse physicochemical properties of emerging contaminants, their effective detection may not be realized by traditional method. Sample pretreatment techniques have thus become an indispensable part for the determination of emerging contaminants. Solid phase microextraction (SPME), integrating sampling, extraction, and enrichment into one step, has been matured and recognized as a green sample pretreatment technique. Due to its high efficiency, reduced solvent usage, and easy automation, SPME is greatly promising for enriching emerging contaminants. The extraction efficiency of SPME is closely related to the coating materials and designed extraction devices. This work systematically reviews the application of porous materials as efficient adsorbents in SPME, and introduces four representative extraction configurations. Through this review, we aim to provide a reference for further development and application of SPME for emerging contaminants.

Keywords emerging contaminants, solid phase microextraction, coating materials, extraction devices.

2024年9月23日收稿(Received: September 23, 2024).

* 国家自然科学基金(22276222, 22208118, 22476219)和中央高校基本科研业务费专项资金(24pnpy215)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22276222, 22208118, 22476219) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (24pnpy215).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhengj55@mail.sysu.edu.cn

随着各类化学物质的大量生产和使用,内分泌干扰物、全氟化合物和抗生素等新近发现或引起关注的新污染物在环境中的检出频率不断增加^[1-3]。由于这些物质具备抗降解性、生物积累能力以及潜在的神经毒性、生殖毒性等,即便在较低浓度下亦可能对生态系统及人类健康造成不利影响^[4]。为此,党中央、国务院高度重视其治理工作,正在建立新污染物环境调查监测体系和管理信息系统,进行化学物质调查,掌握其在环境中的赋存情况^[5,6]。目前全球在新污染物的定性定量检测方面面临着巨大的挑战,主要体现在以下几个方面:(1)标准化问题:针对新污染物的检测标准和方法尚未完全建立,限制了相关检测技术的普及与应用^[7,8];(2)复杂的物化性质:新污染物在使用和环境中展现出多样化和变化的物理化学特性,增加了检测难度^[9];(3)检测技术的开发:为了实现对环境中新污染物的精准识别与量化,亟需建立全面且高效的检测和分析方法。在此过程中,考虑到环境基质的复杂性,提高前处理效率变得至关重要^[10]。因此迫切需要开发损失少、适用性广且高效的方法,以实现新污染物的超灵敏测定。

新污染物通常存在于复杂的基质中,易与多种环境成分相互作用,直接使用分析仪器对其进行检测可能会出现干扰结果^[11]。此外,相较于重金属和挥发性有机化合物,新污染物结构复杂、来源广泛且浓度低,传统方法难以直接实现其准确定量,主要受限于分析仪器的灵敏度。因此,在对新污染物进行仪器分析前,样品前处理技术显得尤为重要。

样品前处理技术是提高检测可靠性的关键步骤,能够有效地去除样品基质并浓缩目标组分,以提高分析方法的灵敏度。目前,对新污染物的前处理技术主要以液相萃取(LLE)和固相萃取(SPE)为基础。LLE利用两种不相混溶的液体之间的分配系数差异实现不同物质的分离和富集,但需要消耗大量有机溶剂,对环境产生一定的负面影响^[12]。相对而言,SPE通过固体吸附剂完成选择性吸附后,仅需较少的有机溶剂即可完成洗脱,不仅减少了基质干扰,还提高了分析方法的灵敏度^[13]。然而SPE的萃取过程繁琐且样品需求量大,也限制了其发展。

固相微萃取(SPME)是基于SPE原理的微型化且环境友好的绿色化样品前处理技术,已广泛应用于食品、环境和生物分析,能够一步完成采样、样品净化、分离和富集等步骤,对气体、液体和固体等复杂介质中的目标分析物进行高效、快速萃取^[14]。自20世纪90年代由Janusz Pawliszyn课题组首次提出以来^[15],SPME不断发展,不仅引入不同类型的多孔材料作为萃取涂层,还衍生出多种萃取装置,成功与液相色谱-质谱(HPLC-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)、拉曼光谱等分析仪器相结合,在处理复杂样品并萃取新污染物方面具有潜在的应用优势。

本文综述了近年来SPME技术在涂层材料和萃取装置方面的进步,并介绍了SPME技术在新污染物萃取领域的进展,期望为SPME技术推动新污染物的高灵敏准确检测提供思路。

1 SPME技术(SPME technique)

SPME技术的工作原理是将涂有适量固相涂层的萃取相暴露于样品基质中,分析物通过界面层扩散到萃取相,直至趋近萃取平衡。这一过程主要依赖于氢键、π-π堆积、静电作用力等特定的物理化学相互作用,从而实现有效富集。随后再在一定条件下(改变温度、溶剂)将目标组分解吸并进入仪器进行定性和定量分析。

固相微萃取探针是最早出现的SPME装置,其基本装置结构类似于气相色谱的微量进样器,如图1所示。使用石英丝或不锈钢丝作为载体,涂覆一定厚度的涂层材料,并将其固定于不锈钢套管上,作为探针的萃取头。外层套管对涂层起保护作用,能有效避免涂层的污染和损坏。通过调节推杆,可实现探针在套管内的伸缩,完成对目标分析物的萃取^[16]。基于SPME的操作简便、少溶剂甚至无溶剂、可实现自动化等优点,SPME于1993年开始商业化,市场上可直接购买多种吸附材料以及涂层厚度不同的商业化萃取探针,满足多个领域的应用需求。

理想的SPME涂层材料不仅需要具有大比表面积、高稳定性、丰富吸附位点,而且还要考虑涂覆过程的简便性以及重现性。常见的市售SPME涂层主要包括二乙烯基苯(DVB)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)、碳分子筛(CAR)及其复合材料,它们对目标物具有大的吸附容量和良好的选择性。但商用探针普遍存在价格昂贵、涂层易磨损、使用寿命短等问题^[17]。此外,值得注意的是,全

氟或多氟烷基物质、四环素、酚类内分泌干扰物等新污染物具有极性特征^[18–20]。但目前主流的商用涂层主要对非极性或弱极性污染物的萃取效果较为理想, 对极性物质的萃取效率较低, 这限制了其在新污染物检测中的实用性。因此, SPME 技术亟需创新与发展, 以提升其对物化性质多样化的新污染物的萃取效果。

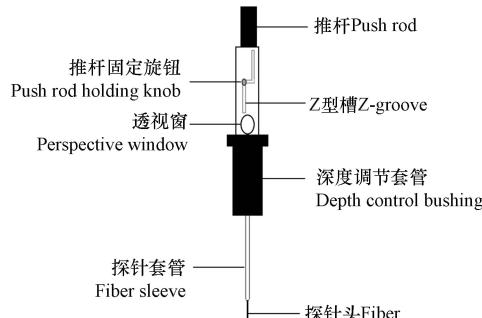


图 1 SPME 探针装置结构图^[16]

Fig.1 Structure diagram of SPME fiber device^[16]

对于直接萃取过程, 相平衡时的萃取效率可以根据公式(1)^[21] 得到:

$$n = \frac{K_{es} V_e V_s}{K_{es} V_e + V_s} C_s \quad (1)$$

在这个方程中, 平衡萃取量(n)与萃取相的体积(V_e)、样品相和萃取相之间的分配系数(K_{es})、分析物的初始浓度(C_s)以及样品体积(V_s)之间存在比例关系。其中, K_{es} 是一个热力学参数, 主要与吸附涂层的物理化学特性有关, 而 V_e 则取决于萃取相与目标分析物之间的接触体积。针对痕量新污染物的高效萃取, 目前的研究主要集中在开发新的涂层材料以提高 K_{es} 或改进萃取装置以增加 SPME 装置中的 V_e , 进而提升整体萃取效率。

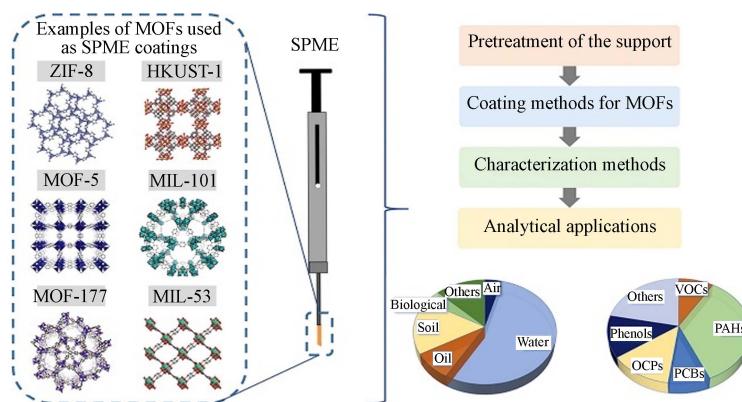
2 SPME 探针涂层材料(Coating material of SPME fiber)

在 SPME 中, 涂层材料的选择对萃取效率以及处理复杂样品基质的能力至关重要。针对上述商品化探针涂层的不足, 研发寿命更长、成本更低、稳定性更强的涂层材料, 是一个重要发展方向。目前, 已有多种实验室自制的多孔涂层材料被应用于 SPME, 以满足对新兴且复杂的有机污染物的富集需求, 包括金属有机框架、共价有机框架、分子印迹聚合物、碳材料和离子液体等。

2.1 金属有机框架

金属有机框架(MOFs)是一类晶体多孔材料, 主要由金属离子或金属簇作为连接点, 结合含氧或含氮的有机配体通过配位键构成^[22], 在吸附方面表现出色^[23]。常用作 SPME 涂层材料的 MOFs 一般可以根据其组成单元分为以下几类: 沸石-咪唑框架材料(ZIF)、莱瓦希尔有机框架材料(MIL)、网状金属有机框架材料(IRMOFs)和 HKUST-1^[24]。它们各具优缺点, 例如 ZIF 拥有出色的化学稳定性, 但其通道结构复杂, 可能会影响传质效率和吸附能力^[25]; MIL 则能够针对不同分析物调节孔隙结构, 但合成条件较为苛刻^[26]; IRMOFs 系列比表面积大且孔道结构规则, 但对水分敏感, 在潮湿的环境中易发生坍塌, 为保持其结构需要引入额外的保护层^[27]; HKUST-1 因其配位的不饱和金属位点在吸附领域前景广阔, 但其亲水特性通常允许水分子与金属位点结合, 降低了其用作吸附剂的潜力^[28]。因此在应用于 SPME 时, 需综合考虑其选择性、稳定性、合成复杂度、成本等, 以满足特定的应用需求。图 2 展示了部分 MOFs 作为 SPME 的涂层材料用于有机氯农药、多氯联苯、酚类化合物等新污染物的高效富集^[29]。

通过对 MOFs 进行改性, 可调控其孔径结构, 增加表面活性位点, 进而改变 MOFs 的萃取选择性、增强富集能力。Gong 等^[30] 制备的氨基功能化 ZIF-8, 能够与全氟烷基物质(PFAS)的酸基形成六元环结构, 从而增强静电作用力和氢键作用力。该涂层的萃取效果显著优于 ZIF-8 和商用涂层, 其富集因子为 8.5—34.9, 是 PDMS 探针的 2.94 倍至 13.77 倍。Mondal 等^[31] 通过用氨基修饰制备出 MIL-101(Cr)-NH₂ 探针用于测定活鱼背外肌中的抗生素。该材料不仅具有优异的孔径分布和高比表面积, 而且表面的氨基能够通过共价键连接抗生素的官能团, 显著提升萃取效果, 超过了商用探针的萃取性能。

图 2 基于 MOFs 的 SPME 涂层^[29]Fig.2 MOFs-based SPME coatings^[29]

MOFs 的合成通常需要高温和苛刻的 pH 条件。针对该问题, Lan 等^[32]在常温和中性 pH 值下, 通过更可控、更简单的电化学聚合方法研制出 E-MOF-5 涂层材料, 赋予其多孔结构、高比面积和丰富的功能化表面。与商用 PDMS 探针相比, E-MOF-5 涂层对 4 种外源性雌激素具有更高的富集选择性。

2.2 共价有机框架

共价有机框架(COFs)是由 C、H、O、N 等轻元素构成, 并通过稳定的共价键连接形成二维或三维的网络结构^[33]。其可控的官能团和稳定的孔隙结构使 COFs 成为了新污染物富集和吸附的理想材料^[34]。

具有苯基、氨基及其他官能团的 COFs 能够提供多种吸附机制, 例如 π - π 叠加、静电作用、氢键、疏水作用, 使其在 SPEM 涂层方面展现出广泛的应用前景^[35]。Ji 等^[36]通过微波促进 2,3,5,6-四氟-4-腈与 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯乙烯的亲核取代反应, 成功合成二噁英连接的 COF 涂层, 表现出大表面积 ($2034 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、有序的多孔结构和良好的疏水性, 对 PFAS 展现出色的亲和力。Guo 等^[37]报道了以 1,3,5-三-(4-甲酰苯基)苯和联苯胺为单体构建的 COF 探针 TFPB-BD 对环境水体中多氯联苯的有效富集。该涂层材料提供了比商用针 PDMS、PDMS/DVB 更大的富集因子, 范围在 4471—7488 之间。

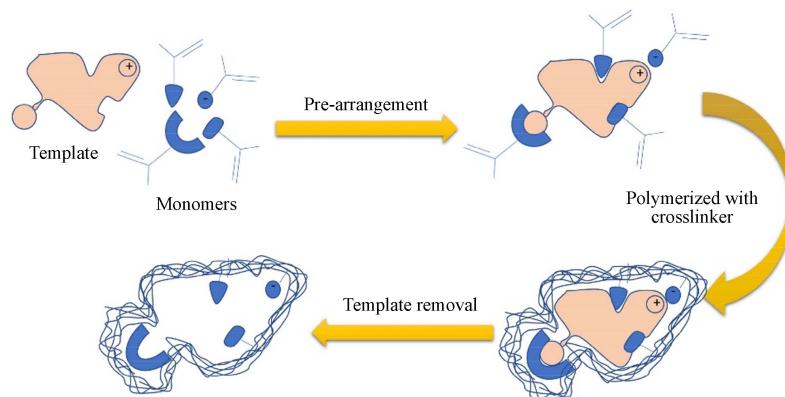
最重要的是, COFs 易于根据新污染物的特征定向构造, 设计含有功能基团的构建单体, 为新污染物的吸附提供丰富的作用位点。以 PFAS 为新污染物的典型代表, 其具有较高的电负性、疏水性以及氟化特性, 常规的涂层材料对其吸附效果均不太理想^[38]。为此, Huang 等^[39]利用方酰胺的内在优势, 将氢键给体、氢键受体和亲氟链段整合到 COF 框架中, 构建了一种新型二维 COF, 实现 PFAS 的广谱富集。该材料成功对饮用水中的 6 种不同 PFAS 进行快速吸附, 吸附量在 $338\text{--}375 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内。同样考虑到强氟-氟相互作用, Song 等^[40]通过自下而上的自组装策略和席夫碱反应, 制备出富氟原子的 COF 涂层, 成功富集了水样中的 14 种痕量 PFAS, 富集因子高达 66—160。这些研究结果表明, 定向设计的 COFs 涂层在复杂环境中目标有机污染物的选择性富集方面具有巨大潜力。

由于大多数 COFs 的价格较高, 这限制了它们作为吸附材料在新污染物检测中的实际应用。因此, 采用廉价试剂合成新型 COFs 将为其带来广阔的发展空间。Li 等^[41]以 2,4,6-三-(4-甲酰基苯氧基)-1,3,5-三嗪和 1,3-双(4-氨基苯基)尿素为结构单元, 通过醛-胺缩合反应合成了一种廉价且富含氮的新亚胺 COF。制备得到的 SPME 探针在蔬菜和水果(长叶莴苣、卷心菜、大白菜、苹果、梨和桃)中对有机氯农药具有高亲和力, 与商品化 PDMS 涂层相比具有更优越的萃取性能。

2.3 分子印迹聚合物

分子印迹聚合物(MIPs)是一类特殊的高分子材料, 通过以特定目标分子为模板, 结合功能单体和交联剂进行聚合, 从而形成具有特定识别能力的结构, 能够高选择性地识别和捕获目标分析物(图 3)^[42]。将具有优异选择性的 MIPs 与 SPME 进行组合已成功用于新污染物的富集, 并取得了显著成效^[43]。

MIPs 对特定目标物的高吸附性, 具体表现在其具备与底物分子形状相匹配的空腔以及特定的官能团, 可以对尺寸、形状和官能团相似的目标分子进行捕获。叶等^[44]分别以阿普唑仑、咪达唑仑和艾司唑仑为模板分子, 在不锈钢丝上涂覆特定的分子印迹聚合物涂层, 旨在检测肉牛血液和尿液中的苯二氮类药物。结果显示, 所制备的 MIPs 探针对特定目标物吸附量分别为 140.6、130.8、112.4 ng, 对目标物的选择性和识别性均优于商用针 PA。

图 3 分子印迹过程的示意图^[42]Fig.3 A diagram of the molecular imprinting process^[42]

但在实际检测中,常规的MIP-SPME通常仅能对特定物质进行选择性吸附,难以实现复杂基质中多种物质的同时萃取。针对该问题,采用多根MIPs探针同时萃取以提高多种新污染物的吸附容量是一种可行的策略。Zhou等^[45]以17 β -雌二醇为模板在不锈钢丝上原位聚合MIPs涂层,随后将三支探针绑定到自制手柄上,用于牛奶和酸奶中5种雌激素的萃取。与商用针PA相比,MIPs的三支探针的萃取量显著提高了145倍,富集因子为99.60—133.16,能够在复杂基质中选择性富集痕量雌激素。此外,分子印迹探针阵列不仅可以使用同种MIPs涂层构建萃取平台,还可以通过不同类型的MIP涂层开发组合萃取平台。Xu等^[46]制备了三模板MIPs(以邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二苯酯和邻苯二甲酸丁苄酯为模板分子)固相微萃取探针用于探究环境水中的邻苯二甲酸盐。相较于传统探针,三模板探针的可重复使用次数最多可达100次,能够同时对五种分析物展现出高选择性吸附能力,富集因子范围为26.80—76.35。

2.4 碳材料

碳材料,如碳纳米管、石墨烯、碳纤维等,因其卓越的物理和化学性质而引起了广泛关注。这些材料不仅环境友好、廉价易得,而且在强度和稳定性方面表现优异,是一类在SPME领域中极具潜力的涂层材料。

但传统碳材料存在固定的骨架结构、较低的比表面积及强疏水性等局限,常导致其萃取性能无法满足SPME的应用需求。因此有必要对碳材料进行功能化改性,以增加活性位点、增大比表面积、调节孔隙结构,满足超痕量新污染物的富集需求^[47,48]。Khataei等^[49]选择热稳定性和化学稳定性好的氧化石墨烯作为前驱体,利用SNW-1表面的氨基还原氧化石墨烯得到rGO/SNW-1@PES材料,在富含N的同时,还保留了石墨烯的六边形共轭环,对饮用水中痕量的邻苯二甲酸酯表现出高亲和力。Zang等^[50]在多壁碳纳米管中掺杂了氮化硼从而增强了材料的极性,将其制作成SPME探针涂层,成功从水果和蔬菜中萃取了11种有机氯农药。Li等^[51]修饰纤维素制备了新型的疏松多孔石墨相氮化碳/多孔碳复合材料,用于水和果汁中有机氯农药的萃取。通过纤维素纳米晶体表面的羟基对石墨化氮化碳进行改性,解决了该材料的团聚问题,同时部分微孔通道得以扩展为介孔通道,提高了污染物的传质速率和活性位点的利用率,萃取效率比PA高出5—30倍。

2.5 离子液体

离子液体(ILs)是在室温或低于100℃条件下由有机部分和有机/无机部分离子组成的呈液态物质。基于阳离子和阴离子的多样化组合,ILs的物理化学性质具备极大的可调性,为极性不同的新污染物萃取提供了合适的选择^[52]。

由于直接涂覆在纤维上可能会造成ILs的流失,Cui等^[53]将[C₈MIM][PF₆]直接沉积到具有多孔结构和高表面积的蚀刻不锈钢丝表面,实现了IL涂层的原位制备,并用于萃取河水中的4种雌激素。蚀刻能够在不锈钢丝上形成粗糙表面,有助于沉积更多的IL,进而显著提高了对雌激素的萃取效率,其富集因子为1382至4779,是商用PA探针的6.5—16.8倍。Du等^[54]使用电化学方法制备出含IL和功能化石墨烯的共掺杂复合材料,该材料作为SPME探针涂层能够迅速吸附香水中的苯甲酸盐。在最佳

条件下, 其富集因子为 140—460; 经过 140 次重复萃取后, 涂层的萃取效率仍能够维持不变。

聚离子液体是通过聚合反应将离子液体单体转化而成的高分子材料。在有效保留离子液体特性的同时, 还展现了聚合物的独特特征, 已成为一类新的 SPME 萃取涂层。Nascimento 等^[55] 使用具有更高极性和更强氢键作用的羟基和羧基对聚离子液体进行功能化, 增加了对高极性分析物(如 2-甲基咪唑和 4-甲基咪唑)的亲和力, 并提供了丰富的活性位点。

总的来说, 针对复杂多变的新污染物, 研究人员研发了多种功能性材料, 并根据不同材料的独特优势将其组合成复合材料, 以期提高萃取效率和富集因子。这些涂层材料被制备为 SPME 探针后, 能够更加精确地识别并富集不同基质中的新污染物, 进而显著提高了检测方法的灵敏度, 在新污染物检测中扮演越来越重要的角色, 其具体细节可见表 1。

表 1 不同涂层材料的 SPME 探针在新污染物分析中的应用

Table 1 Application of SPME fibers with different coating materials in the analysis of new pollutants

涂层材料 Coating materials	分析物 Analytes	样品 Samples	分析仪器 Analytical instruments	检出限 Detection limit	富集因子 Enrichment factors	参考文献 References
DVB/CAR/PDMS	多氟烷基物质	饮用水、矿泉水、河水	GC-APPI-HRMS	0.02—15 ng·L ⁻¹	—	[56]
COF-NH ₂	多氟烷基物质	金鱼	UHPLC-MS/MS	0.001—0.25 ng·g ⁻¹	—	[57]
ISP	多氟烷基物质	自来水、河水和废水	MS	0.1—13 ng·L ⁻¹	48—491	[58]
NH ₂ -ZIF-8	全氟烷基物质	河水、海水、污水	HPLC-MS/MS	0.15—0.75 ng·L ⁻¹	8.5—34.9	[30]
TH-COF	全氟烷基物质	饮用水、地下水、河水	UPLC-MS/MS	2.0—4.5 pg·L ⁻¹	—	[36]
COF-F-1	全氟烷基物质	环境水	NanoESI-MS	0.02—0.8 ng·L ⁻¹	105—4538	[59]
COF-NH-CO-F9	全氟烷基物质	自来水、河水、湖水、池塘水、废水和农田用水	UHPLC-MS/MS	0.0035—0.18 ng·L ⁻¹	66—160	[40]
NH ₂ -UiO-66(Zr)-hp	全氟烷基物质	自来水、池水、河水	HPLC	0.035—0.616 ng·L ⁻¹	6.5—48	[60]
DVB/CAR/PDMS	邻苯二甲酸盐	瓶装水	GC-MS/MS	0.3—2.6 ng·mL ⁻¹	—	[61]
分子印迹聚合物	邻苯二甲酸盐	河水	HPLC	0.003 μg·L ⁻¹	26.80—76.35	[46]
Ppy/MnO ₂ -fGr/[AVIm]NTf ₂	苯甲酸盐	香水	GC-FID	2.84—6.42 ng·L ⁻¹	140—460	[54]
PDBA-MXene	邻苯二甲酸酯	果酱	GC-FID	0.10—6.0 ng·g ⁻¹	—	[62]
MWCNT-HMs	邻苯二甲酸酯	茶饮料	GC-MS/MS	0.11—2.6 ng·L ⁻¹	118—2137	[63]
FPBA-TAPT COF	邻苯二甲酸酯	自来水和瓶装水	GC-MS	0.018—0.106 μg·L ⁻¹	1444—3116	[64]
CC-TPC	邻苯二甲酸酯	矿泉水瓶、塑料快餐容器、食品包装袋和食品保鲜膜	GC-MS	0.027—0.10 ng·g ⁻¹	978—2210	[65]
DVB/CAR/PDMS	微/纳米塑料	海水、土壤	GC-MS	0.014 μg·L ⁻¹	—	[66]
氮掺杂多孔碳 N-SPCs	微/纳米塑料	瓶装水	GC-MS	0.0041—0.0054 μg·L ⁻¹	—	[67]
MIL-on-Uio	多氯联苯	湖水、橙汁	GC-FID	0.2—2 pg·mL ⁻¹	3530—7420	[68]
共价有机骨架 TFPB-BD	多氯联苯	水产品	GC-MS/MS	0.07—0.35 ng·L ⁻¹	4471—7488	[37]
3DPGF	多氯联苯	自来水和河水	GC-MS	0.03—0.2 ng·L ⁻¹	824—5716	[69]
CF-COF	多氯联苯	地表水	GC-MS	0.0015—0.0088 ng·L ⁻¹	699—4281	[70]
Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄	多氯联苯	绿茶、蜂蜜和瓶装饮用水	GC-FID	0.03—1.5 pg·mL ⁻¹	6884—9765	[71]
新型亚胺 COF	有机氯农药	蔬菜和水果	GC-ECD	0.03—0.3 ng·g ⁻¹	—	[41]
Tp-Azo-COF	有机氯农药	牛奶、绿茶、自来水和井水	GC-MS	0.002—0.08 ng·L ⁻¹	1061—3693	[72]
g-C3N4@PC	有机氯农药	水和果汁	GC-MS	0.0141—0.0942 ng·L ⁻¹	—	[51]
NU-1000	有机氯农药	池水和河水	GC-MS	0.011—0.058 ng·L ⁻¹	972—2255	[73]

续表 1

涂层材料 Coating materials	分析物 Analytes	样品 Samples	分析仪器 Analytical instruments	检出限 Detection limit	富集因子 Enrichment factors	参考文献 References
碳气凝胶	四环素	牛奶和鸡蛋	HPLC	0.52—1.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[74]
MIL-101	四环素	牛奶和鸡蛋	HPLC-UV-vis	0.13—1.16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	62.5—335	[75]
离子液-碳气凝胶	四环素	鸡蛋和废水	HPLC	0.36—0.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[76]
MOF-199	抗生素	尿液	HPLC-UV	0.14—0.62 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	32—55	[77]
分子印迹聚合物	抗生素	饮用水	ESI-MS	0.003—0.05 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	244—1604	[78]
SCWT	抗生素	自来水、河水	ESI-MS	1.8—4.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	146—548	[79]
E-MOF-5	雌激素	牛奶	HPLC	0.17—0.56 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	—	[32]
HCP-TCRA	雌激素	牛奶	HPLC-MS	0.3—10 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	63.7—78.3	[80]
TpBD-COF	四溴双酚A	自来水、河水、海水	AMS	0.92 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	185	[81]
PDMS/DVB	四溴双酚A和六溴环十二烷	自来水	LC-MS/MS	0.01—0.04 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	28—96	[82]
MON-NH ₂	酚类内分泌干扰物	婴儿奶嘴	GC-MS/MS	0.005 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[83]
分子印迹聚合物	酚类内分泌干扰物	牛奶和酸奶	HPLC-DAD	0.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	99.60—133.16	[45]
离子液体	酚类内分泌干扰物	河水	HPLC-UV	0.01—0.04 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	1382—4779	[53]

“—”代表该参考文献没有提供富集因子。

3 固相微萃取装置(The devices of SPME)

由上述的表 1 可以发现, SPME 探针对部分新污染物的富集因子较低, 这可能归因于 SPME 探针的涂层较薄, 导致有限的吸附容量和萃取效果。尽管增加涂层厚度(一般在 7—100 μm 范围内)可在一定程度上提高萃取容量, 但这不仅会延长平衡时间, 而且涂层极易从载体上脱落。为此, 目前除了 SPME 探针, 还发展了针内、管内、注射器内、薄膜、搅拌棒等多种萃取装置, 在提高吸附性和萃取效率的同时, 还有望推动多功能、一体化的前处理平台建设, 实现对新污染物的高通量、高灵敏分析。

3.1 薄膜固相微萃取

在 SPME 探针的基础上, 薄膜固相微萃取(TF-SPME)通过增大 V_e 和表面积与体积之比, 实现了更高的灵敏度和萃取效率, 同时显著减少了萃取时间^[84]。理论上, TF-SPME 的萃取量是 SPME 探针的 20—100 倍, 已被反复验证为一种适合于现场、环境及食品领域的新型萃取技术^[85]。

根据解吸方式, 通常可以将 TF-SPME 分为热解吸 TF-SPME 和溶剂解吸 TF-SPME(图 4)。热解吸 TF-SPME 能有效避免分析物损失, 具有良好的回收率。Chen 等^[86]将在载有二乙烯基苯颗粒的铜网作为固相微萃取薄膜, 结合 GC-MS 对水中的 3 种违禁药物(甲基苯丙胺、氯胺酮和甲喹酮)进行分离检测。所自制的薄膜在萃取效率上显著优于商用 PDMS 膜。通过简化的一步萃取-热脱附流程, 该方法的检出限达到了 $1.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 水样分析结果与传统的 SPE-GC-MS 相比, 未表现出显著差异。

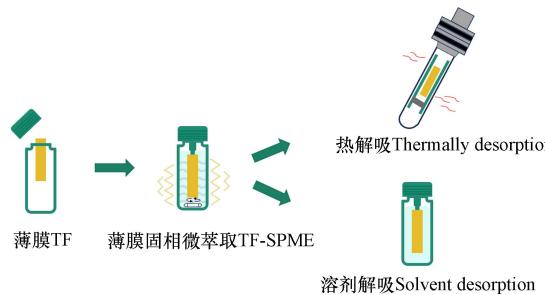


图 4 常用的 TF-SPME 解吸装置

Fig.4 Commonly used desorption devices for TF-SPME

在溶剂解吸 TF-SPME 中, 被吸附的分析物被甲醇和乙腈等有机溶剂溶解, 然后将脱附溶剂注入到分析仪器中进行后续检测, 该脱附策略对难以通过高温完全脱附的化合物尤为有效。Rickert 等^[87] 将亲

水亲脂性颗粒装载于碳纤维基质的薄膜上,采用溶剂(95 : 5 MeOH/H₂O)进行解吸脱附,并结合UHPLC-MS/MS对真实水样中的农药进行了筛查,定量限在0.5 ng·mL⁻¹以下。同时,他们采用一种新的磁性叶片喷雾装置对结果进行了验证,表明所构建的TF-SPME-UHPLC-MS/MS检测方法具有很好的可信度,并有效降低了检出限。Sereshti等^[88]采用静电纺丝技术,在细菌纤维素薄膜上涂覆由β-环糊精和海藻酸盐掺杂的聚乙烯醇,增加了活性位点,显著提高了对城市废水中抗生素的富集效率,富集因子的范围为19.4至37.5。薄膜在100 μL的甲醇中脱附后,含有目标分析物的脱附液被注入HPLC-UV进行分析,对抗生素的检出限可达到0.02 μg·L⁻¹。

作为一种常用的样品前处理方法,TF-SPME具有萃取时间短和高通量富集的优势。但TF-SPME需要配备专门的部件和材料,增加了使用成本。例如,热脱附仪通常超过10万人民币,导致热解吸的使用频率相对较低。而溶剂解吸虽然应用广泛,但其需要消耗较大量的有机溶剂,不符合绿色化学的理念。因此,TF-SPME技术未来将侧重于开发新型脱附部件和分析联用模式,进而扩大其应用范围。

3.2 管内固相微萃取

管内固相微萃取(IT-SPME)结合了SPME的优点和管状结构的便利性,不同于传统的SPME探针将分析物萃取到探针的外表面,IT-SPME采用毛细管将分析物萃取至其内表面,有效减少了萃取涂层的损害或污染,并有利于后续的脱附^[89]。在水样分析的应用中,IT-SPME技术仅需数毫升的样品,便能达到与其他预处理方法(如LLE或超临界萃取)相当的灵敏度,而后者通常需要几十或几百毫升的原始水样。

最早选用中空毛细管作为萃取管,随后发展出多种类型的萃取管,包括内壁涂覆型、颗粒填充型、纤维填充型以及棒状整体柱型等(图5)^[90]。Zhang等^[91]利用埃洛石纳米管(HNTs)的丰富羟基和阳离子交换位点,将HNTs掺入到有机聚合物整体柱,显著提高了其对极性阳离子农药吸附能力。经HPLC-MS/MS分析,马来酰肼、阿米特罗和灭蝇胺的检出限分别为1.9、2.1、0.1 μg·kg⁻¹。

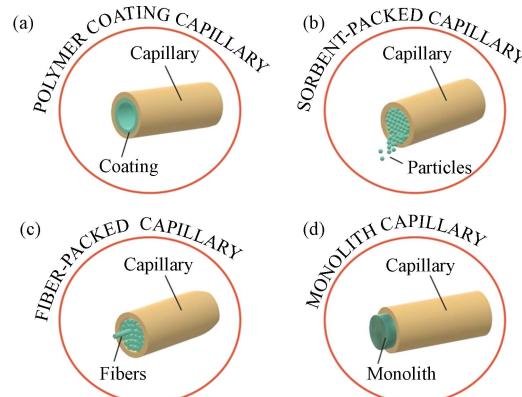


图5 管内SPME装置: (a) 内壁涂覆型; (b) 颗粒填充型; (c) 纤维填充型; 以及(d) 棒状整体柱型^[90]

Fig.5 Capillary column configuration for SPME in tubes. (a) Polymer wall coating, (b) packed particle filling, (c) fiber filling, and (d) rod-like whole filling^[90]

此外,IT-SPME还可以实现在线萃取,结合HPLC-DAD或LC-MS进行自动化分析,显著提高样品处理效率。Sun等^[92]建立了3种基于在线IT-SPME的方法用于水样中有机污染物(多环芳烃、雌激素、双酚)的灵敏检测。通过在碳纤维上原位生长TiO₂纳米棒阵列,成功获得纤维填充型萃取管,大幅提升了碳纤维对有机污染物的萃取效率,富集因子高达6784,所建立的IT-SPME-HPLC方法检出限低至0.001 μg·L⁻¹。Pang等^[93]开发了一种涂覆三维COF/整体式复合吸附剂的管内萃取装置,通过与HPLC-MS/MS联用实现对水样中的四环素的在线分析。在理想的萃取条件下,该方法可以检测低至0.48—1.76 pg水平的四环素,灵敏度是已报道方法的24—98倍。

IT-SPME技术克服了传统SPME在吸附能力低和易损性等方面的缺陷,展现了高水平的自动化及其与分析仪器的在线耦合能力,显著减少了人为误差,提高了准确性、精密度和灵敏度,特别适用于萃取含有新型污染物的液体样品。然而部分IT-SPME的萃取效率仍需提升,未来可考虑将磁性杂化材料固定在毛细管中,并通过施加磁场来进一步提高萃取效率^[94]。

3.3 分散固相微萃取

分散固相微萃取(DSPME)通过将吸附剂直接分散于样品溶液中,进而增大吸附剂与溶液之间的接触表面,显著提高了萃取效率。Cheng 等^[95]以氧化石墨烯分子印迹聚合物为分散吸附剂,用于环境水样中邻苯二甲酸酯的选择性富集。在优化条件下,制备的吸附剂在水溶液中表现出比传统球形分子印迹聚合物更高的容量与亲和力,其富集因子超过了 100。

相对来说,分散吸附剂从样品溶液中分离是比较困难的,而磁性颗粒无需额外的离心或过滤操作,借助外部磁力即可轻松实现吸附剂与溶液的分离,被认为是分散固相微萃取的一种优良载体材料。Hu 等^[96]开发了一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 复合材料作为磁性固相微萃取吸附剂。由于 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子对四环素具有极强的亲和力,同时具备二价锌和磁性二氧化硅特性的纳米材料可以有效地萃取牛奶中的四环素,萃取效率约为 87.6%。Viñas 等^[97]以油酸为表面活性剂对氧铁酸钴纳米颗粒进行改性,提高了材料的化学稳定性和抗氧化性,并降低基质效应,使其能够有效萃取果汁中的烷基酚。该磁性颗粒不仅可以重复使用,还极大简化了样品预处理过程,富集因子在 25—120 范围内。

作为一种简单、快速、廉价的技术,DSPME 消除了吸附剂在探针载体上应用的限制,展现出高萃取效率、高富集因子和低样品溶液消耗等特点,成功应用于新污染物检测领域。相较于常规的 SPME, DSPME 在自动化发展和动植物体内分析方面仍面临一定的局限性^[98],亟需克服这些挑战,以进一步提高其应用的广泛性和实用性。

3.4 其他萃取装置

除了上述常用的装置,近年来还开发了一系列独特的新型装置来改善 SPME 的局限,从而引入了具有更大可利用表面积、更高吸附能力、制造更简单的萃取装置,丰富了现有的萃取手段,为新污染物调查提供有力的支持。

由于全氟烷基膦酸(PFPA)的富集难度大,Huang 等^[99]根据 PFPA 独特的化学性质和分子结构合成了以丙烯酸十二氟庚基酯和 4-乙烯基苄基三甲基氯化铵为混合功能单体的吸附剂,并将其用于由四根无支撑的整体纤维组成的纤维束固相微萃取(MMF-SPME)装置,通过亲氟和阴离子交换等相互作用,实现了痕量 PFPA 的高效富集。经 HPLC-MS/MS 检测,PFPA 在水和蔬菜样品中的检出限分别在 0.11—0.86 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.2—55 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的范围内。

考虑到电场的高效驱动以及其与材料结构中分子之间的特殊相互作用,Chen 等^[100]将 SPME 与电场相结合,提出电增强固相微萃取(EE-SPME)技术,利用外部电场提高了萃取效率。在此技术中,EE-SPME 的富集因子达到了 1329,而不与电场结合的 SPME 富集因子为 1055。结合 GC/MS-MS,涂覆具有高导电性的卟啉基共价有机骨架的探针在 2.5 V 电压下成功用于饮料、工业废水、湖水和牡蛎样品中痕量邻苯二甲酸酯的富集,检出限为 0.002 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

注射器微萃取(MEPS)是指将吸附剂装入注射器中,通过按压和拉动注射器柱塞即可实现萃取^[101]。MEPS 可以直接连接分析设备,提高回收率,有效防止目标分析物的损失。da Silva 等^[102]以 $\text{Si}@\text{GO}@\beta\text{CD}$ 为吸附剂,制备了一种新型的 MEPS 装置,具有出色的耐久性、自动化、同步且连续富集等特点。将其与 LC-UV 联用,实现了雌激素的在线自动测定,检测时间不超过 17 min,方法检出限低至 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从最初的探针到如今的多样化、自动化萃取装置,萃取过程已经得到了显著简化,萃取性能也得到了有效提升。这些装置各有利弊,选择最合适的萃取装置仍需考虑诸多因素。例如,器件的物理性能、装置的性价比、分析物的物化性质等。此外,考虑到不同场合的需求,快速、高效的自动化萃取装置在实验室和现场监测中也愈发受到关注。因此,在选择萃取装置时,我们不仅要深入了解各种技术的优势与局限,还需结合实际应用场景,以达到最佳的萃取效果和检测灵敏度。

4 结论与展望(Conclusion and prospect)

与其他萃取技术相比,SPME 作为一种环境友好型的样品前处理技术,具有操作简便、萃取高效、低溶剂消耗等特性,更符合绿色分析化学的需求,为处于复杂基质中的新污染物检测提供了高效环保的新途径。目前,随着新型萃取涂层和装置的不断研发,SPME 已与多种分析技术相结合,应用于新污染物调查分析及风险评价工作中,有效地提高了新污染物的富集能力,帮助掌握新污染物在环境中的

赋存情况。考虑到当前部分新污染物具有较强的亲水性,并存在于复杂基质中,SPME 对其富集能力仍有待提升,以持续拓展 SPEM 的应用范围:

1) 研究吸附材料在处理新污染物时的选择性以及在复杂基质样品中的适用性,并明确其机理,以实现 SPME 对不同物理化学性质新污染物的广谱、高灵敏度分析。

2) 重视新型 SPME 装置的开发,实现全自动化,同时研究在线联用技术,进一步提升样品预处理的工作效率,减少实验误差,提高新污染物整体分析的通量。

3) 开发出适用于新污染物及其转化产物的现场、在线和原位检测的 SPME 装置,并与便携式仪器结合使用,获得比实验室分析更具有实际意义的新污染物定性定量信息。

4) 目前大多数涂层材料和萃取装置是实验室自主研发并应用,将 SPME 纳入关于新污染物检测的国家标准,将促进技术的标准化和规范化,确保分析结果的准确性和可比性。

综上所述,随着科技的进步和检测需求的变化,SPME 技术将持续发展,提供更高效、更可靠的技术保障。未来的研究方向可能会集中于使用 SPME 进行靶向和非靶向(副产物)分析,以研究环境中的降解过程及其副产物,并确定环境中新污染物的物理化学参数(分布系数、恒定速率),为制定有效的新污染物环境管理和控制策略提供科学依据。

参考文献 (References)

- [1] 吴颖娟,王龙,李志梅,等.新污染物以及其在水环境中的检测技术综述 [J].*广东化工*,2024,51(16):128-131,147.
WU Y J, WANG L, LI Z M, et al. Review of New Pollutants and Detection of New Pollutants in Water[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(16): 128-131,147 (in Chinese).
- [2] 李上,李雁宾.水环境优控污染物筛选研究进展 [J].*环境化学*,2024,43(6):1966-1979.
LI S, LI Y B. Research progress on screening priority pollutants in aquatic environments[J]. *Environmental Chemistry*[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(6): 1966-1979 (in Chinese).
- [3] 生态环境部.《新污染物生态环境监测标准体系表(2024 年版)》[S].北京:中国标准出版社,2024.
Ministry of Ecology and Environment. Table of New Pollutant Ecological Environment Monitoring Standard System (2024 edition) [S]. Beijing: Standards Press of China, 2024 (in Chinese).
- [4] 刘悦,王惠琴,张雨苗,等.表面增强拉曼光谱技术在水环境污染物检测中的研究进展 [J].*环境化学*,2025,44(3):217-228.
LIU Y, WANG H Q, ZHANG Y M, et al. Research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy in the detection of water environmental pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(3): 217-228 (in Chinese).
- [5] 高歌,张文晴,魏歆倪,等.新型优先管控污染物筛选研究进展 [J].*中国环境科学*,2024,44(11):6472-6483.
GAO G, ZHANG W Q, WEI X N, et al. Research Progress on Screening of Emerging Priority Controlled Contaminants[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(11): 6472-6483 (in Chinese).
- [6] 中共中央国务院.《新污染物治理行动方案》[EB/OL].(2022-05-04) [2024-10-20]
General Office of the State Council. Action programme on emerging contaminants [EB/OL]. (2022-05-04) [2024-10-20]
- [7] 钱慧敏,刘艳娜,姚林林,等.非靶标技术在新污染物识别中的应用 [J].*环境化学*,2024,43(2):363-376.
QIAN H M, LIU Y N, YAO L L, et al. Recent advances in nontarget discovery of emerging pollutants in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(2): 363-376 (in Chinese).
- [8] 王燕飞,蒋京呈,林军.新污染物的调查监测需求分析 [J].*生态毒理学报*,2023,18(2):23-32.
WANG Y F, JIANG J C, LIN J. Analysis on investigation and monitoring requirements of new pollutants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(2): 23-32 (in Chinese).
- [9] 张桂成,孙军.渤海环境污染现状及研究进展 [J].*环境化学*,2023,42(3):918-930.
ZHANG G C, SUN J. State of environmental pollution in the Bohai Sea, China: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(3): 918-930 (in Chinese).
- [10] 何晓杰,李菊英.环境中微/纳塑料的定量追踪与检测技术研究进展 [J].*分析测试学报*,2024,43(8):1135-1143.
HE X J, LI J Y. Recent advances in quantitative tracking and detection technologies for micro/nano plastics in the environment[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(8): 1135-1143 (in Chinese).
- [11] 赵淑莉,陈少坤,于秀豪,等.美丽中国建设过程中重点关注的新污染物监测研究 [J].*中国环境科学*,2024,44(8):4576-4587.
ZHAO S L, CHEN S K, YU X H, et al. Study on monitoring widespread concerned emerging contaminants under the construction of the Beautiful China[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(8): 4576-4587 (in Chinese).
- [12] 张秦铭,和莹,王蕾,等.液相微萃取技术在环境水体新污染物检测中的研究进展 [J].*中国环境科学*,2024,44(12):6949-

6961.

ZHANG Q M, HE Y, WANG L, et al. Research Progress of Liquid Phase Microextraction in Analysis of New Pollutants in Environmental Water[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(12): 6949-6961 (in Chinese).

- [13] LI C Y, LV S W, YANG L, et al. Facile preparation of uniform-sized covalent organic framework nanoflowers as versatile sample-pretreatment platforms for sensitive and specific determination of hazardous substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129566.
- [14] ZHENG J, KUANG Y X, ZHOU S X, et al. Latest improvements and expanding applications of solid-phase microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(1): 218-237.
- [15] ARTHUR CL, PAWLISZYN J. Solid-Phase microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 10,62(19): 2145-2148.
- [16] LORD H, PAWLISZYN J. Evolution of solid-phase microextraction technology[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 885(1/2): 153-193.
- [17] PIRI-MOGHADAM H, ALAM M N, PAWLISZYN J. Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 984: 42-65.
- [18] HASEGAWA T. Physicochemical nature of perfluoroalkyl compounds induced by fluorine[J]. *The Chemical Record*, 2017, 17(10): 903-917.
- [19] XU B L, LIU F, Brookes P C, et al. Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 87-94.
- [20] LI A J, WANG F B, TAO L, et al. Rapid and simultaneous determination of multiple endocrine-disrupting chemicals and their metabolites in human serum and urine samples[J]. *Talanta*, 2022, 248: 123639.
- [21] OUYANG G F, PAWLISZYN J. A critical review in calibration methods for solid-phase microextraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 627(2): 184-197.
- [22] EVANS J D, GARAI B, REINSCH H, et al. Metal-organic frameworks in Germany: From synthesis to function[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 380: 378-418.
- [23] ZHENG J, CHEN L Y, KUANG Y X, et al. Universal strategy for metal-organic framework growth: From cascading-functional films to MOF-on-MOFs[J]. *Small*, 2024, 20(34): e2307976.
- [24] 徐寅祺, 顾政, 陶海升. MOFs 表面修饰的电化学传感器在酚类污染物检测中的应用综述 [J]. *环境化学*, 2022, 41(9): 3094-3105.
XU Y Q, GU Z, TAO H S. Review of sensors based on MOFs-modified on the surface of bare electrodes for the detection of phenolic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(9): 3094-3105 (in Chinese).
- [25] WANG X M, WANG F B, JI H, et al. ZIF-67 derived hollow nanomaterials as solid phase microextraction coatings for rapid capture of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples[J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(3): 675-686.
- [26] WANG D Y, YAO H C, YE J S, et al. Metal-organic frameworks (MOFs): Classification, synthesis, modification, and biomedical applications[J]. *Small*, 2024: e2404350.
- [27] HAYAT A, RAUF S, AL ALWAN B, et al. Recent advance in MOFs and MOF-based composites: Synthesis, properties, and applications[J]. *Materials Today Energy*, 2024, 41: 101542.
- [28] KAMALABADI M, MADRAKIAN T, AFKHAMI A, et al. Crystal violet-modified HKUST-1 framework with improved hydrostability as an efficient adsorbent for direct solid-phase microextraction[J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(9): 305.
- [29] ROCÍO-BAUTISTA P, PACHECO-FERNÁNDEZ I, PASÁN J, et al. Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? - A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 939: 26-41.
- [30] GONG X Y, XU L Y, KOU X X, et al. Amino-functionalized metal-organic frameworks for efficient solid-phase microextraction of perfluoroalkyl acids in environmental water[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107661.
- [31] MONDAL S, XU J Q, CHEN G S, et al. Solid-phase microextraction of antibiotics from fish muscle by using MIL-101(Cr)NH₂-polyacrylonitrile fiber and their identification by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1047: 62-70.
- [32] LAN H Z, PAN D D, SUN Y Y, et al. Thin metal organic frameworks coatings by cathodic electrodeposition for solid-phase microextraction and analysis of trace exogenous estrogens in milk[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 937: 53-60.
- [33] LI N, DU J J, WU D, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 154-166.
- [34] ZHOU S X, KUANG Y X, SHI Y R, et al. Modulated covalent organic frameworks with higher specific surface area for the ultrasensitive detection of polybrominated biphenyls[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139743.
- [35] FENG J J, FENG J Q, JI X P, et al. Recent advances of covalent organic frameworks for solid-phase microextraction[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 137: 116208.

- [36] JI W H, GUO Y S, XIE H M, et al. Rapid microwave synthesis of dioxin-linked covalent organic framework for efficient micro-extraction of perfluorinated alkyl substances from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122793.
- [37] GUO J X, QIAN H L, ZHAO X, et al. In situ room-temperature fabrication of a covalent organic framework and its bonded fiber for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in aquatic products[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13249-13255.
- [38] 刘煦, 杨田, 雷秋霞, 等. 全氟和多氟烷基化合物去除进展 [J]. *环境化学*, 2024, 43(8): 2517-2538.
- LIU X, YANG T, LEI Q X, et al. Advances in removal of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(8): 2517-2538 (in Chinese).
- [39] HUANG J L, SHI Y R, HUANG G, et al. Facile synthesis of a fluorinated-squaramide covalent organic framework for the highly efficient and broad-spectrum removal of per- and polyfluoroalkyl pollutants[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(31): e202206749.
- [40] SONG C C, ZHENG J, ZHANG Q D, et al. Multifunctionalized covalent organic frameworks for broad-spectrum extraction and ultrasensitive analysis of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(19): 7770-7778.
- [41] LI J, WANG Z, LI J Q, et al. Novel N-riched covalent organic framework for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in vegetable and fruit samples[J]. *Food Chemistry*, 2022, 388: 133007.
- [42] SHAHHOSEINI F, AZIZI A, BOTTARO C S. A critical evaluation of molecularly imprinted polymer (MIP) coatings in solid phase microextraction devices[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 156: 116695.
- [43] BELBRUNO J J. Molecularly imprinted polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(1): 94-119.
- [44] 叶洪, 赖浩宇, 高博, 等. 分子印迹固相微萃取-超高效液相色谱串联质谱法检测肉牛体内三种苯二氮类药物 [J]. *农产品加工*, 2024(11): 70-76.
- YE H, LAI H Y, GAO B, et al. Determination of three benzodiazepines in beef cattles by molecularly imprinted polymers-solid phase micro extraction: Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Farm Products Processing*, 2024(11): 70-76 (in Chinese).
- [45] ZHOU Q Q, DUAN Y L, XU Z G, et al. A molecularly imprinted fiber array solid-phase microextraction strategy for simultaneous detection of multiple estrogens[J]. *Journal of Materials Chemistry. B*, 2023, 11(22): 4991-4999.
- [46] XU S F, ZHANG X L, XU Z G, et al. Exposure and risk assessment of phthalates in environmental water using a three-template molecularly imprinted fiber array strategy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132491.
- [47] ZHENG J, CHEN L Y, XIE X T, et al. Polydopamine modified ordered mesoporous carbon for synergistic enhancement of enrichment efficiency and mass transfer towards phenols[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1095: 109-117.
- [48] KUANG Y X, XIE X T, ZHOU S X, et al. Customized oxygen-rich biochar with ultrahigh microporosity for ideal solid phase microextraction of substituted benzenes[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 870: 161840.
- [49] KHATAEI M M, YAMINI Y, GHAEMMAGHAM M. Reduced graphene-decorated covalent organic framework as a novel coating for solid-phase microextraction of phthalate esters coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(4): 256.
- [50] ZANG X H, CHANG Q Y, PANG Y C, et al. Solid-phase microextraction of eleven organochlorine pesticides from fruit and vegetable samples by a coated fiber with boron nitride modified multiwalled carbon nanotubes[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129984.
- [51] LI H M, DONG P L, LONG A Y, et al. Cellulose nanocrystals induced loose and porous graphite phase carbon nitride/porous carbon composites for capturing and determining of organochlorine pesticides from water and fruit juice by solid-phase microextraction[J]. *Polymers*, 2023, 15(9): 2218.
- [52] PATINHA D J S, SILVESTRE A J D, MARRUCHO I M. Poly(ionic liquids) in solid phase microextraction: Recent advances and perspectives[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 98: 101148.
- [53] CUI M Y, QIU J X, LI Z H, et al. An etched stainless steel wire/ionic liquid-solid phase microextraction technique for the determination of alkylphenols in river water[J]. *Talanta*, 2015, 132: 564-571.
- [54] DU J, ZHAO F Q, ZENG B Z. Preparation of functionalized graphene and ionic liquid Co-doped polypyrrole solid phase microextraction coating for the detection of benzoates preservatives[J]. *Talanta*, 2021, 228: 122231.
- [55] NASCIMENTO L E S, THAPA B, DA SILVA OLIVEIRA W, et al. Multivariate optimization for extraction of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole from açai-based food products using polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2024, 444: 138593.
- [56] AYALA-CABRERA J F, CONTRERAS-LLIN A, MOYANO E, et al. A novel methodology for the determination of neutral perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water by gas chromatography-atmospheric pressure photoionisation-high resolution mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1100: 97-106.
- [57] SONG X, WANG R Y, WANG X, et al. An amine-functionalized olefin-linked covalent organic framework used for the solid-phase microextraction of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in fish[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423:

127226.

- [58] ZHONG C F, DENG J W, YANG Y Y, et al. Rapid and sensitive determination of legacy and emerging per- and poly-fluoroalkyl substances with solid-phase microextraction probe coupled with mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2024, 276: 126233.
- [59] HOU Y J, DENG J W, HE K L, et al. Covalent organic frameworks-based solid-phase microextraction probe for rapid and ultrasensitive analysis of trace per- and polyfluoroalkyl substances using mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(15): 10213-10217.
- [60] OUYANG S, LIU G F, PENG S, et al. Superficially capped amino metal-organic framework for efficient solid-phase microextraction of perfluorinated alkyl substances[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1669: 462959.
- [61] ALSHEHRI M M, ALI OULADSMANE M, ALI AOUAK T, et al. Determination of phthalates in bottled waters using solid-phase microextraction and gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2022, 304: 135214.
- [62] LIU S, LI Y H, ZANG X H, et al. Phenylenediboronic acid-intercalated MXene-based adsorbent for solid-phase microextraction of phthalate esters in jams[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 200: 110446.
- [63] SONG X L, LIU Y Q, HE F Y, et al. Facile fabrication of carbon nanotube hollow microspheres as a fiber coating for ultrasensitive solid-phase microextraction of phthalic acid esters in tea beverages[J]. *Analytical Methods*, 2024, 16(3): 420-426.
- [64] 张莹, 赵金凤, 费哲奇, 等. 共价有机框架衍生多孔碳固相微萃取纤维结合气相色谱法测定水样中的邻苯二甲酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2024, 45(8): 34-43.
ZHANG Y, ZHAO J F, FEI Z Q, et al. Determination of phthalates in water by covalent organic framework derived porous carbon solid phase microextraction fiber combined with gas chromatography[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2024, 45(8): 34-43 (in Chinese).
- [65] WANG Z, ZHANG X Y, YANG Q, et al. Covalent triazine-based frameworks for efficient solid-phase microextraction of phthalic acid esters from food-contacted plastics[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1681: 463474.
- [66] XU S R, LI H M, XIAO L, et al. Quantitative determination of poly(methyl methacrylate) micro/nanoplastics by cooling-assisted solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry: Theoretical and experimental insights[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(5): 2227-2235.
- [67] XU S R, LI H M, XIAO L, et al. Monitoring Poly(methyl methacrylate) and Polyvinyl Dichloride Micro/Nanoplastics in Water by Direct Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(26): 10772-10779.
- [68] MU M Y, ZHU S P, GAO Y M, et al. Efficient enrichment and sensitive detection of polychlorinated biphenyls using nanoflower MIL-on-Uio as solid-phase microextraction fiber coating[J]. *Food Chemistry*, 2024, 459: 140276.
- [69] YU J Y, JIANG X, LU Z H, et al. In situ self-assembly of three-dimensional porous graphene film on zinc fiber for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(18): 5585-5594.
- [70] SU L S, ZHANG N, TANG J P, et al. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1186: 339120.
- [71] ZHU S P, LOU X J, ZHU J W, et al. Ultra-stable $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ double-shelled hollow nanocages as headspace solid-phase microextraction coating for enhanced capture of polychlorinated biphenyls[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150876.
- [72] XIN J H, XU G J, ZHOU Y R, et al. Ketoenamine covalent organic framework coating for efficient solid-phase microextraction of trace organochlorine pesticides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(28): 8008-8016.
- [73] GONG X Y, XU L Y, HUANG S M, et al. Application of the NU-1000 coated SPME fiber on analysis of trace organochlorine pesticides in water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1218: 339982.
- [74] DONG Z M, CHENG L, SUN T, et al. Carbon aerogel as a solid-phase microextraction fiber coating for the extraction and detection of trace tetracycline residues in food by coupling with high-performance liquid chromatography[J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(3): 381-389.
- [75] DONG Z M, GUO Y Q, QIN L M, et al. Organic aerogels embedded in triple-shelled hollow MIL-101 as fiber coating for optimizing the solid-phase microextraction performances of tetracyclines in egg and milk samples[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 199: 110005.
- [76] DONG Z M, CHENG L, SUN T, et al. Carboxylation modified meso-porous carbon aerogel templated by ionic liquid for solid-phase microextraction of trace tetracyclines residues using HPLC with UV detection[J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(2): 43.
- [77] NIAZPOUR S, RAOOF J B, GHANI M. Template-directed synthesis of three-dimensional metal organic framework 199-derived highly porous copper nano-foam fiber for solid-phase microextraction of some antibiotics prior to their quantification by High performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1660: 462677.
- [78] LIU Y H, YANG Q X, CHEN X T, et al. Sensitive analysis of trace macrolide antibiotics in complex food samples by ambient mass spectrometry with molecularly imprinted polymer-coated wooden tips[J]. *Talanta*, 2019, 204: 238-247.
- [79] DENG J W, YU T T, YAO Y, et al. Surface-coated wooden-tip electrospray ionization mass spectrometry for determination of trace fluoroquinolone and macrolide antibiotics in water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 954: 52-59.

- [80] LIAO T, JIA J, TONG K, et al. Determination of synthetic estrogens in milk by a novel hyper-crosslinked polymer SPME coupled with HPLC-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 181: 107700.
- [81] GAO W, TIAN Y, LIU H, et al. Ultrasensitive determination of tetrabromobisphenol A by covalent organic framework based solid phase microextraction coupled with constant flow desorption ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 772-775.
- [82] YU Y J, ZHU X H, ZHU J Y, et al. Rapid and simultaneous analysis of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in water by direct immersion solid phase microextraction: Uniform design to explore factors[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 176: 364-369.
- [83] LI S H, BIAN L L, YANG C X, et al. Migration study of phenolic endocrine disruptors from pacifiers to saliva simulant by solid phase microextraction with amino-functionalized microporous organic network coated fiber[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129505.
- [84] OLCER Y A, TASCON M, EROGLU A E, et al. Thin film microextraction: Towards faster and more sensitive microextraction[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 93-101.
- [85] SEIDI S, TAJIK M, BAHARFAR M, et al. Micro solid-phase extraction (pipette tip and spin column) and thin film solid-phase microextraction: Miniaturized concepts for chromatographic analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 810-827.
- [86] CHEN X L, LIU S Q, JIANG R F, et al. Rapid detection and speciation of illicit drugs via a thin-film microextraction approach for wastewater-based epidemiology study[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156888.
- [87] RICKERT D A, SINGH V, THIRUKUMARAN M, et al. Comprehensive analysis of multiresidue pesticides from process water obtained from wastewater treatment facilities using solid-phase microextraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15789-15799.
- [88] SERESHTI H, MOUSAVI RAD N. Bacterial cellulose-supported dual-layered nanofibrous adsorbent for thin-film micro-solid-phase extraction of antibiotics in municipal wastewaters[J]. *Talanta*, 2024, 276: 126198.
- [89] KATAOKA H. In-tube solid-phase microextraction: Current trends and future perspectives[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1636: 461787.
- [90] COSTA QUEIROZ M E, DONIZETI DE SOUZA I, MARCHIONI C. Current advances and applications of in-tube solid-phase microextraction[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 111: 261-278.
- [91] ZHANG J H, CHEN Y H, NI M L, et al. A novel halloysite nanotubes-based hybrid monolith for in-tube solid-phase microextraction of polar cationic pesticides[J]. *Food Chemistry*, 2024, 458: 140205.
- [92] SUN M X, FENG J J, FENG J Q, et al. Biochar nanosphere- and covalent organic framework nanosphere-functionalized titanium dioxide nanorod arrays on carbon fibers for solid-phase microextraction of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133645.
- [93] PANG J L, CHEN H Z, GUO H G, et al. High-sensitive determination of tetracycline antibiotics adsorbed on microplastics in mariculture water using pre-COF/monolith composite-based in-tube solid phase microextraction on-line coupled to HPLC-MS/MS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133768.
- [94] MEI M, HUANG X J, LUO Q, et al. Magnetism-enhanced monolith-based in-tube solid phase microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(3): 1900-1907.
- [95] CHENG L D, PAN S H, DING C Y, et al. Dispersive solid-phase microextraction with graphene oxide based molecularly imprinted polymers for determining bis(2-ethylhexyl) phthalate in environmental water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1511: 85-91.
- [96] HU Y X, SU L Y, WANG S, et al. A ratiometric electrochemiluminescent tetracycline assay based on the combined use of carbon nanodots, Ru(bpy)₃²⁺, and magnetic solid phase microextraction. *Microchimica Acta*, 2019, 186(8): 512.
- [97] VIÑAS P, PASTOR-BELDA M, TORRES A, et al. Use of oleic-acid functionalized nanoparticles for the magnetic solid-phase microextraction of alkylphenols in fruit juices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 151: 217-223.
- [98] GHORBANI M, AGHAMOHAMMADHASSAN M, CHAMSAZ M, et al. Dispersive solid phase microextraction[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 793-809.
- [99] HUANG Y M, LU M, CHEN L, et al. Development of solid-phase microextraction with multiple interactions-based monolithic fibers for the sensitive determination of perfluoroalkyl phosphonic acids in water and vegetable samples[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120198.
- [100] CHEN H, WANG J, ZHANG W M, et al. In situ rapid electrochemical fabrication of porphyrin-based covalent organic frameworks: Novel fibers for electro-enhanced solid-phase microextraction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(9): 12453-12461.
- [101] POURSHAMSI T, AMRI F, ABNIKI M. A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2021, 18(2): 245-264.
- [102] DA SILVA L F, VARGAS MEDINA D A, LANÇAS F M. Automated needle-sleeve based online hyphenation of solid-phase microextraction and liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2021, 221: 121608.