

综述与专论

基于吸附剂的顶空萃取技术研究进展

王子宜*, 马国秀, 高新月, 何志兴, 张克龙

(兰州文理学院 化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 随着科学技术的飞速进步,特别是仪器和分析技术的显著提升,样品前处理技术也取得了显著的成果。其中,顶空(HS)萃取作为一种高效的绿色样品制备技术,受到了广泛关注。探讨近年来与绿色分析化学最新指南相契合的基于吸附剂的顶空萃取技术的最新研究动态。基于吸附剂的顶空萃取技术,作为一种基于平衡的萃取方法,已广泛应用于多种样品前处理装置中,如固相微萃取(SPME)设备、针状装置以及涂层搅拌棒等。探讨了这些技术的基本原理、优缺点,以及新型吸附剂的发展趋势和在环境、食品、生物分析等领域的代表性应用。最后,对基于吸附剂的顶空萃取技术的未来发展进行了展望,以期对相关领域的研究人员在选择合适的前处理方法时提供指导。

关键词: 顶空萃取;微萃取;气相色谱;样品制备技术;研究进展

中图分类号: O656.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)11-0001-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0213

Research Progress in Adsorbent-based Headspace Extraction WANG Zi-yi*, MA Guo-xiu, GAO Xin-yue, HE Zhi-xing, ZHANG Ke-long (College of Chemical Engineering, Lanzhou University of Arts and Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: With the rapid progress of science and technology development, especially the significant improvement of instrumentation and analytical techniques, sample pretreatment technology has made remarkable development. Headspace (HS) extraction, as an efficient green sample preparation technology, has attracted widespread attention. This review aimed to explore the latest research trends of sorbent-based HS extraction technology that is compatible with the latest guidelines for green analytical chemistry in recent years. Sorbent-based headspace extraction, as an equilibrium-based extraction method, has been widely used in a variety of sample pretreatment devices, such as solid phase microextraction (SPME) devices, needle-based devices, and coated stir bars. This article explored the basic principles and the advantages and disadvantages of these techniques, as well as the development trends of novel adsorbents and their representative applications in the fields of environmental, food, and biological analysis. Finally, the review provided an outlook on the future development of adsorbent-based HS extraction, aiming to offer guidance for researchers in related fields when selecting appropriate pretreatment methods.

Key words: headspace extraction; microextraction; gas chromatography; sample pretreatment; research progress

随着对复杂样品分析需求的增加,人们不仅希望缩短分析时间,而且对分析的灵敏度和精准度提出了更高的要求。目前,常见的复杂样品包括:生物样品(植物、细胞、尿液、血液等)、环境样品(空气、水、土壤)、食品、添加剂和石油衍生物等。为了准确分析这些样品,就需要对整个分析方法的原理和过程有深入的理解。而在样品分析中,样品制备作为关键步骤,旨在有效分离和预富集分析物,同时减少不必要组分的共萃取。该步骤是影响分析方法的精密度和准确度的主要因素。随着样品制备技术的不断发展,费时费力、多步骤的传统技术逐渐被简单、快速、可靠、高度集成和自动化的新方法所取代。此外,新的样品制

备技术还应遵循绿色化学的 12 条原则^[1],致力于减少有害物质的使用和生成,从而推动化学分析向更环保、可持续发展的方向发展。

自上世纪 90 年代 Pawliszyn 及其团队首次提出微萃取技术以来^[2],这一方法便凭借其独特的

收稿日期:2024-04-01;网络首发日期:2024-08-01

基金项目:甘肃省教育厅青年博士支持项目(2023QB-118);兰州文理学院校级博士专项项目(2020BSZX08)。

作者简介:王子宜(1985-),女,甘肃文县人,博士,副教授,主要研究方向为环境分析化学,E-mail:568280702@qq.com。

引用本文:王子宜,马国秀,高新月,等.基于吸附剂的顶空萃取技术研究进展[J].化学试剂,2024,46(11):1-9。

选择性、传质速率的提高以及样品萃取容量的增加,在化学分析领域引起了广泛关注。随着微型化技术的快速发展,为人们提供了自动化、小型化、绿色环保的样品制备技术。微型化技术不仅简化了样品制备的流程,还使得样品制备过程更加便捷、高效,并且能够与各种类型的分析仪器联用,为复杂样品的精确分析提供了坚实的基础。其中 HS 萃取是绿色化样品制备的最佳方法之一。

1 顶空萃取技术

1.1 固相微萃取(SPME)

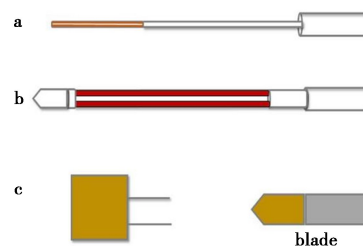
SPME 被认为是目前最通用和最受欢迎的样品制备技术之一,是基于吸附平衡的方法。被开发以来,已大量用于靶向或非靶向分析,为绿色分析方法的开发(即无溶剂方法)提供了理想的平台,同时与分析仪器联用为各种分析研究提供了可靠且精确的数据。

顶空固相微萃取(HS-SPME)的过程首先要进行预平衡,以促进目标分析物从基体向 HS 转移。然后,HS-SPME 置于吸附剂相中一段时间(通过实验确定平衡或萃取时间)进行吸附,其中平衡时间是 HS-SPME 萃取方法开发中的关键性能参数。在实际应用中,当萃取量达到平衡期望值的 95% 时,即视为达到了平衡^[3]。对于理想系统,建议在达到平衡后进行 SPME 实验,以确保方法的稳定性和可靠性。然而,在复杂体系中,影响 SPME 纤维提取分析物的主要因素是竞争吸附过程,而不仅是平衡时间,如果实验灵敏度足够高,分析人员也可以选择平衡时间之前结束萃取过程。

分析物在吸附剂相与样品基质之间的分配系数(K_{es})也是影响 HS 萃取效率和选择性的关键参数,对提高萃取效率有着至关重要的作用。除了 K_{es} , HS-SPME 的动力学和热力学过程还受到一系列实验参数的影响,这些参数包括相体积、盐析效应、pH 和温度等。比如,适当的提高萃取温度可以加快多相体系中的传质过程(从而缩短萃取时间),并可能提高分配系数 K_{es} ,这是由于 HS 萃取通常是吸热过程,温度的升高有利于分析物从样品基质向吸附剂相转移。然而,涂层对分析物的吸收通常是放热过程。为了解决这种温度悖论,可以利用冷纤维固相微萃取(CF-SPME)技术。该方法可以冷却萃取相同时加热样品基体,

从而为分析物从样品基体汽化到被 SPME 涂层萃取提供最优温度。CF-SPME 的最新应用包括测定土壤样品中的多环芳烃(PAHs)^[4]、测定瓶装水和咖啡^[5]中的邻苯二甲酸酯和测定血液样品中的 3 种抗抑郁药^[6]。

影响萃取的另一个附加参数是萃取相的几何结构。尽管过去人们开发了许多不同的 SPME 几何结构,但在最近的报道中,基于纤维和薄膜 SPME(TF-SPME)结构占主导地位。纤维形 SPME(图 1a)是一种细丝状(长至 2 cm)基材(如熔融石英或 Stable Flex 材料),表面涂覆有薄层吸收剂相(<100 nm),放置在注射器式的保护装置中。为了提高 SPME 装置的萃取能力,还开发箭形 SPME。箭形 SPME 固定在不锈钢纤维上因此吸收剂相的比表面积较大,从而提高了萃取能力和灵敏度(图 1b)。其箭头状尖端,不仅可以保护石英纤维涂层,又可以增加纤维的机械性能。最初对箭形 SPME 的报道主要集中在中在空气采样和 HS-SPME 实验,最近的研究应用已包括:食品检测^[7]、水样中的脱腥剂^[8]以及植物萜属指纹图谱分析^[9]。



a. 纤维形 SPME; b. 箭形 SPME; c. TF-SPME

图 1 顶空固相微萃取装置(HS-SPME)的主要几何结构

Fig.1 Representation of the main geometries for headspace solid-phase microextraction (HS-SPME)

然而,SPME 也存在一些局限性。由于 SPME 纤维对所有挥发性有机化合物的敏感性并不相同,因此通过 SPME 技术获取的样品峰面积不能准确地反映挥发性有机物在顶空萃取中的实际含量。此外,挥发性有机物在 SPME 纤维上的竞争吸附也可能影响定量的准确性。同时,极性化合物对用于 SPME 纤维涂层的亲和力较低,可能导致挥发性有机物出现饱和、膨胀和位移效应^[10]。另外,SPME 还面临纤维成本高昂的限制,并且这些纤维相当脆弱,容易断裂。为了克服这一限制,人们尝试在金属基体上制备更耐用且稳定的 SPME 纤维,从而提高器件的机械强度。

1.2 顶空吸附萃取(HSSE)

搅拌棒吸附萃取(SBSE)最早由 Sandra 和同事^[11]于 1999 年提出,作为一种提高水样中痕量化合物回收率的新萃取技术。该技术通过在搅拌棒上涂覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜来吸附分析物。在萃取过程中,搅拌棒直接与水样接触,并通过搅拌一段时间直至达到吸附平衡。萃取后,可以用溶剂热脱附或反萃取对分析物进行气相色谱(GC)分析。2000 年, Bicchi 等^[12]开发了一种新型的 SBSE 方法,被称为顶空吸附萃取(HSSE)。在 HSSE 技术中,取样过程是通过将搅拌棒置于液体或固体样品的 HS 中来进行的。HSSE 目前已成功应用于食品^[13]、细胞培养^[14]以及法医医学^[15]的分析。

与 SPME 纤维相比,HSSE 的研究较少。这主要因为利用 HSSE 开发出真正绿色的方法,需要 1 个热脱附单元,而长期以来,PDMS 是唯一被开发的涂层材料。然而,PDMS 对极性化合物的亲和力有限,无法满足从样品中萃取多种不同极性化合物的需求。这种非选择性涂层会导致水相基质中氢键化合物的回收率显著降低。最近,聚乙二醇(PEG)/PDMS 和聚丙烯酸盐(PA)涂层的搅拌棒已上市,但与传统 PDMS 涂层^[16]相比,这些极性涂层并未显著提升萃取效率。而 SPME 可以提供更多种类的涂层选择,能够根据不同需求选用不同极性的纤维涂层,因此可能成为 HSSE 的一个更有价值的替代品。

1.3 针式微萃取技术

针式微萃取,这一静态顶空萃取方法自 20 世纪 60 年代初被开发以来,凭借其自动化程度高、机械强度优异以及操作简便等特点,成为分析挥发性有机物的最成熟技术之一。源于管内固相微萃取(In-tube SPME)技术,并已广泛应用于固相动态萃取(SPDE)、管内萃取(ITEEX)以及针阱装置(NTD)等类似技术中^[17]。然而,由于该技术缺乏预浓缩步骤,导致其灵敏度相对较低。为了提高该技术的灵敏度,在特定类型的顶空采样器中,研究者采取了特殊的 Tenax 阱进行多次顶空萃取的方法。在多次提取之后,这些被萃取的物质会被统一解吸到气相色谱(GC)中进行进一步的分析。

针式微萃取的原理与传统的热解吸(TD)管吹扫捕集方法工作原理相似,是一种非平衡萃取技术。因此,为了优化提取条件,需要优化萃取参

数(如样品温度、吸入循环次数、柱塞速度和采样顶空空间体积等)以最大限度地提高回收率。

与 SPME 相比,针式微萃取技术与动态顶空进样技术结合,能够显著提升吸收剂材料的提取效率。在萃取过程中,影响针式萃取技术萃取效率的参数与影响 SPME 的参数相似。该过程在规定的温度和时间下进行样品预平衡。然后将含有吸附相的不锈钢针插入瓶中,进行顶空萃取取样(图 2)。萃取后,用注射器抽出一定量的气体,在 GC 的进样口进行热脱附。因解吸过程的效率很大程度上受气体体积和流量的影响,为保证较高的峰容量,常使用 GC 仪器的聚焦接口^[18]。

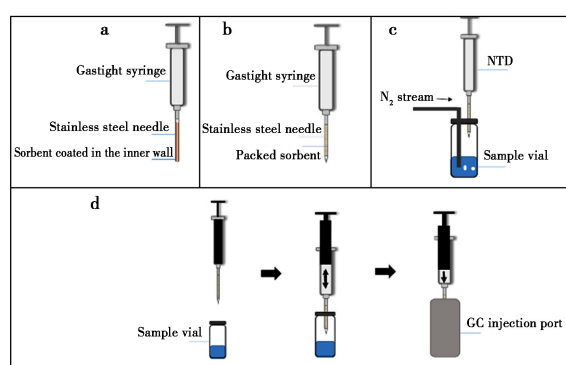


图 2 a.固相动态萃取(SPDE)装置;b.管内萃取(ITEEX)/针阱装置(NTD);c.使用NTD进行净化和捕集装置;d.针状萃取的一般萃取过程

Fig.2 a.Generic representation of a solid-phase dynamic extraction (SPDE) device;b.In-tube extraction (ITEEX)/needle trap device (NTD);c.Syringe and purge and trap using NTD experiment;d.A general extraction procedure of needle-based extractions

SPDE、ITEEX 和 NTD 的主要区别在于吸附剂的构型。特别是在 HS-SPDE 中,吸附剂膜被固定在不锈钢针的内表面上,这种方式与壁涂开管式 GC 柱的设计颇为相似。这种构型使得吸附剂能够有效地捕获和浓缩样品中的挥发性化合物,为后续的色谱分析提供更高的灵敏度和分辨率。HS-SPDE 可应用于尿液^[19]、血浆^[20]、啤酒^[21]和生物分析^[22]中。然而,SPDE 在连续萃取过程中可能表现出携带效应,这可能是由于分析物从针内壁解吸不完全所致。ITEEX 和 NTD 使用的是装有固体吸附剂的针头,很像 TD 管的小型化版本。在 ITEEX 中,萃取过程可以完全自动化。NTD 由于其较大的吸附剂体积($\sim 120 \mu\text{L}$)和很高的灵敏度,可以作为 SPDE 很好的替代品,并无需额外的仪器,是目前应用最广泛的针式微萃取技术。

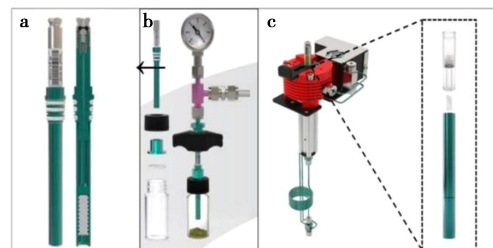
NTD 萃取可以在动态(主动)或静态(被动)HS 采样中进行。动态 HS 取样是通过使用惰性气体不断地从样品基质中剥离分析物来促进快速萃取,这也增加了分析物的回收率。这种方法也称为吹扫捕集(P&T)采样(图 2c)。P&T 将萃取和预富集整合为一个步骤可获得较好重复性。P&T-NTD 是水样分析中最常用的技术之一,已成功用于苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘、挥发性硫有机物、二甲基硫化物、挥发性有机物、芳香烃、豆腥味化合物、氨、甲酸和乙酸、甲基氯化物、溴代甲烷和二恶烷等多种物质的测定。最近,一种低温捕集器被用来协助从天然水体中提取异戊二烯,以提高该方法的检出限(LOD)^[23]。

1.4 真空辅助技术

真空辅助萃取(VA)特别适用于低挥发性有机物。根据热力学理论^[24],HS-SPME 实验中,平衡时分析物的分压和浓度与总压无关。因此,无论在环境压力下还是在真空条件下,平衡时提取的分析物总量都是相同的,而 VA 在温和的温度就具有较高的萃取效率,并能防止活性化合物的分解和萃取伪影的形成。因样品基质与顶空的传质过程是决定萃取速率关键因素,VA 方法增强了样品与 HS 之间的传质动力学使萃取更快,尤其是对亨利常数(KH) $<1.6 \times 10^4 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 的分析物。VA-SPME 是目前最流行的 VA 技术,可以扩展到许多装置,如箭形 SPME,TF-SPME,NTD,ITEX,甚至 TD 管。最近一些研究探索了 VA-SPME 萃取技术的应用,包括在 PDMS 和 DVB/CAR/PDMS 等商用 SPME 涂层中的应用,及水和土壤中多环芳烃的测定^[25]、食品^[26]和饮料^[27]的挥发性分析和植物中挥发性有机物(VOCs)的分析^[28]。研究者还通过对比 HS-SPME 和 VA-ITEX 萃取牛奶基质中 43 种分析物,后者具有更高的萃取效率。与 HS-SPME 相比,VA-ITEX 得到的一些化合物的峰面积增加了 450 倍^[29]。

真空辅助吸收剂萃取(VASE)还可以对 TD 管进行改性称为吸收剂笔(SP_s),用于 VA 的萃取(图 3)。该方法通过在 1/4 英寸的 SP_s 上安装了一个单向微阀,内部填充了固体吸附剂。SP_s 中连续 3 个 O 环提供无漏损的连接,用于样品吸附和分析物脱附。SP_s 允许在 GC 分析前将分析物存储几天,从而能够进行批量提取提高样品通量。然而,VASE 法比 SPME 法复杂,需要对萃取变量(pH、盐析效应、样品量、温度、时间和搅拌速率)

和解吸条件(温度、时间等)进行多元优化。所以 VASE 报道较少,仅有关于啤酒中酚类化合物的测定^[30]和水中紫外吸收剂的测定^[31]。酚类化合物的相对标准偏差(RSD)均为 7.77%,紫外线吸收剂的 RSD 均为 14%。这些结果表明 VASE 可用于分析物定量研究。



a.SP;b.样品瓶、SP 和真空装置;c.热解吸装置

图 3 真空辅助吸附剂萃取设备

Fig.3 Vacuum-assisted sorbent extraction (VASE) equipment

2 吸附剂

在样品制备技术中吸附剂的性质很大程度上决定了其性能,是确保选择性萃取和获得有效 GC 图关键因素。选择吸附剂时必须考虑分析物和样品基质的性质,以避免分析物和吸附剂之间发生反应。新型吸附剂材料克服了传统材料的局限性,在过去的几年中,报道了大量使用不同工艺制备的新型萃取剂,如表面粘附、分子印迹、溶胶-凝胶技术、固定化单体和溶剂交换工艺等。而金属有机骨架(MOFs)、碳基纳米材料等也已被成功应用于顶空萃取吸附涂层。

2.1 金属有机骨架

MOFs 是一种以金属离子为中心,并通过有机配体作为桥接单元自组装而成的三维纳米材料。它们展现出独特的性能,包括出色的热稳定性、高表面积、结构均匀且可控,以及纳米级的空腔。作为新型晶体多孔材料的代表,MOFs 已经激发了科研人员的浓厚兴趣和广泛研究。Zang 等^[32]使用锆基 MOF(UiO-67)追踪水样中的硝基苯化合物,因 UiO-67 具有较大的表面积($4\,170 \text{ m}^2/\text{g}$)和强烈的 π - π 相互作用,所以表现出比商用纤维更好的性能,Omarova 等^[33]使用不锈钢基体的 MOF(MOF-199)的涂层作为 SPME 纤维,用于空气样品中挥发性有机化合物的检测并研究了溶剂、金属盐、化学调节剂和配料比对 MOF-199 涂层理化性能的影响。

同时,特殊类别的 MOFs 也已被开发,如沸石咪唑框架(ZIF)^[34]和金属有机气凝胶(MOA)^[35]。该凝胶以 MOF 颗粒为构建单元,然后去除溶剂转化为 MOA。铁基 MOA 涂层被用于分析水样、污泥和土壤中的氯苯,与商用 PDMS 纤维和纳米结构 PDMS 纤维相比,其提取性能更好。共价有机框架(COFs)与 MOFs 类似,但在水介质中表现出了更好的稳定性,提高了 SPME 纤维的使用寿命(可循环使用 150 次),该 SPME 涂层已成功用于测定受污染蔬菜中的邻苯二甲酸酯(PAES)^[36]。

2.2 碳基吸附剂

通常,分析物的萃取能力取决于多种分子间的相互作用,例如色散相互作用、偶极子型相互作用、 π - π 和非键电子相互作用、氢键以及离子交换等。因此,具备多功能基团的碳基纳米材料被视为优异的涂层材料。这些材料能够通过多种相互作用有效地吸附和萃取目标分析物,从而提高萃取效率和选择性。

Mehdinia 等^[37]通过对比在铂丝上直接电聚合合成的石墨烯-聚苯胺(G/PAN)复合涂层与聚苯胺-多壁碳纳米管(PANI-MWCNTs)复合涂层,评估了两者在测定海水样品中有机氯农药方面的应用效果。PANI-MWCNTs 除了表现出良好的热稳定性(320 °C)和足够的回收率(81%~112%)外,该纤维的寿命也增加了 3 倍。

层状双氢氧化物(LDH)是另一类用于与碳基纳米材料结合来调节纤维选择性的材料。LDH 是阴离子粘土,具有带正电的金属氢氧化物层、位于这些层之间的水分子和反阴离子^[38]。它们多变的结构和化学成分使其成为具有很大潜力的新型吸附剂。一种基于 MWCNTs/LDH 复合材料的吸附剂已成功用于测定水样中的酚类化合物^[39]。与使用 PA、氧化 MWCNTs 和十二烷基硫酸盐掺杂聚吡咯纤维的其他方法相比,该方法具有更低的 LOD^[39]。这种优异的性能可能与 MWCNTs 通过 π - π 和疏水相互作用提取芳香族分析物与 LDH 之间的协同效应有关,后者提供了更大的表面积和阳离子 π - π 相互作用。

亲水亲脂平衡(HLB)颗粒因为它们能够萃取从非极性到极性化合物各种分析物。HLB 的结构是由聚(二乙烯基苯-*N*-乙烯基-吡咯烷酮)形成的,确保了吡咯烷酮中极性基团的亲水相互作用和芳香族部分的疏水相互作用之间的最佳平衡^[40]。Emmons 等^[41]使用沉积在碳网上的 HLB/

PDMS 薄膜,通过 HS-TF-SPME-GC-MS 方法成功萃取了水中挥发性有机物。优化后的样品制备方案比传统的样品制备方案更简单、更环保。

3 应用

3.1 环境分析

水、土壤和空气是环境分析中最常见的基质。空气采样采用的原理与 HS 采样相似。由于便携式仪器的不断发展,样品处理技术在这领域应用也越来越重要。并且,采样技术与便携式 GC-MS 结合可用于现场取样分析。如 NTD 和便携式 GC-MS 结合在一起,用于识别失火现场中的危险有机物^[42]。该系统还可以检测和分离大量的化合物,包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、萘等^[43]。虽然这类系统不像台式仪表那样灵敏,但它们可以对现场进行快速评估。Sahar 等^[44]利用一种含有亚胺基共价有机框架的 NTD,用于土壤中 PAHs 的取样,Hou 等^[45]将涂有聚乙二醇溶胶-凝胶涂层的耐热纤维封装在不锈钢针头中,研制了一种纤维封装的 NTD 用于水样中 5 种多氯联苯的顶空萃取。Safarpour 等^[46]填充新型席夫碱网络/单壁碳纳米管(SNW-1/SWCNT)吸附剂的 NTD 用于空气中酚类化合物的采样分析。

3.2 食品分析

微萃取的稳健性和操作的简便性是其得以广泛应用的主要原因。目前,便携式微萃取方法也正逐步被引入到食品分析领域。如,Beck 等^[47]采用 NTD 提取和便携式 GC-MS 分析了不同湿度条件下杏仁中真菌的生长情况。研究者还通过开发新型吸附剂来更有效地提取目标分析物。例如,挥发性醛类是脂质氧化的副产物是食品变质的指示剂。Hasanli 等^[48]利用沉积在多孔 Ag 纳米树枝状纤维上的 PDMS/PEG 溶胶-凝胶膜的 HS-SPME 方法从加标葵花油中提取挥发性醛类物质。Ghiasvand 课题组^[49]采用聚苯胺/聚吡咯/氧化石墨烯纳米复合材料的 SPME 涂层对大米样品中的脂肪族 C₄-C₁₁ 醛进行了测定。自从 HS-SPME 首次用于食品中农药^[50]的测定以来,大量旨在测定食品中污染物的研究相继发表。Zali 课题组^[51]采用 HS-SPME-GC-MS,开发了电纺纳米结构聚苯乙烯吸附剂涂层,用于监测蜂蜜样品中 7 种农药的痕量水平。Rahimpoor 等^[52]首次采用分子印迹聚合物和金属-有机骨架(MIP@MOF)组成的新型高效的多孔吸附剂纳米复合材料,

利用 NTD 对空气中的二噁磷进行采样、萃取和分析。

3.3 生物分析

生物分析领域,最近的一个显著进展是 HS-SPME 与离子迁移谱(IMS)的直接耦合技术。这项技术为生物样本中的挥发性成分分析带来了革命性的变化,大大加速和简化了分析过程。由于 HS-SPME 平衡条件温和,可以防止生物样品中代谢组学发生变化,为生物分析探索了一个很好的选择。

由于 HS-SPME 的平衡条件温和,能够有效地防止生物样品中的代谢组学发生变化,这一特点使得 HS-SPME 成为生物分析中一个极佳的选择。这项技术特别适用于不希望代谢改变(或降解)的分析物或在活体实验。HS-SPME-IMS 成功开发了对呼出气中微量潜在肺癌标志物丙酮、乙醛和乙腈的靶向空气采样方法^[53]。Li 等^[54]利用氧化石墨烯复合材料涂层对肺癌的潜在生物标志物进行了检测,其 LOD 值低于商业涂层纤维。这些研究报道都表明通过对吸附剂涂层改良可以改善分析方法的灵敏度和选择性。Barati 等^[55]通过 HS-SPME-IMS 法测定了人血浆样品中 3 种常用抗抑郁药物。所提出的方法指纹图谱理想、速度快、性价比高。但与基于 GC 的方法相比,HS-SPME-IMS 方法缺乏灵敏度。而使用 TF-SPME 技术进行生物分析的重要应用包括了开发一种非侵入性和体内的方法来监测皮肤挥发物^[56]。该方法显示了临床和法医学研究的潜力,能够检测体内 77 种挥发性化合物。而 NTDs 现被广泛用于生物分析中,如分析尿液样品中芳香胺含量检测和药物^[57]、心力衰竭患者呼出气 VOCs 的测定^[58]、食物摄入对 VOCs 的影响^[59]、生酮治疗中儿童的呼吸情况^[60]等。

4 结论

过去,分析研究的焦点主要集中在仪器分析方法上,如多维色谱、高分辨率和精确测量的质谱技术,以及离子迁移实验中分辨率的提高。然而,随着分离技术研究的不断深入与成熟,人们逐渐认识到,无论仪器技术如何先进,样品制备技术始终是分析方法中的关键环节,甚至可能成为限制分析准确性的瓶颈。在此背景下,基于吸附剂的顶空萃取样品前制备技术显得尤为重要。这种方法能够有效地富集目标化合物,提高分析的灵敏

度和准确性。在此背景下,对基于吸附剂的顶空萃取样品制备技术的基本原理和重要研究进展进行综述,通过探讨其原理,以期能够更好地应对现代分析化学所面临的研究挑战。

最新研究趋势显示,开发新型吸附剂以及省略色谱分离步骤以缩短分析时间,依旧是样品制备技术的重要研究方向。然而,使用新型萃取装置需要适配的耦合接口,尤其在采用绿色方法时,应尽量避免使用溶剂解吸。近年来,多个生产厂家已开发出仪器兼容的第三方样品制备平台,能够广泛使用基于吸附剂的顶空萃取,如英国 Markes 公司的 Restek SPME Arrow 转换工具包和 Centri 样品自动化平台。然而,一种装置不可能应用于所有样品制备,每种装置/设备应找到其最佳应用范围。如,TF-SPME 有望在直接 MS 分析中发挥重要作用,以及 VA 可能在快速提取中得到更好应用。今后希望在绿色分析化学的指导方针下,研究者可以开发更多新的衍生化并可重复使用的样品制备方法以及具有强大吸附能力材料。在方法优化方面,因为实验变量之间存在正(或负)相互作用,会显著影响在评估范围内找到最佳提取条件,因此,多变量实验设计(DOE)作为提取参数的评价和优化的必要工具,应尽可能多地进行探索。

参考文献:

- [1] ANASTAS P, EGHBAI N. Green chemistry: Principles and practice[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**: 301-312.
- [2] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. *Anal. Chem.*, 1990, **62**: 2 145-2 148.
- [3] LASHGARI M, YAMINI Y. An overview of the most common lab-made coating materials in solid phase microextraction[J]. *Talanta*, 2019, **191**: 283-306.
- [4] XU S, LI H, WU H, et al. A facile cooling-assisted solid-phase microextraction device for solvent-free sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil based on matrix solid-phase dispersion technique[J]. *Anal. Chem.*, 2020, **1 115**: 7-15.
- [5] WANG Y C, WANG J L, SHU Y Y. Purge-assisted and temperature-controlled headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for determination of six common phthalate esters in aqueous samples[J]. *Food Meas. Charact.*, 2020, **141**: 833-841.
- [6] BANITABA M H, DAVARANI S S H, AHMAR H, et al.

- Application of a new fiber coating based on electrochemically reduced graphene oxide for the cold-fiber headspace solid-phase microextraction of tricyclic antidepressants [J]. *Separ. Sci.*, 2014, **37**: 1 162-1 169.
- [7] 安琪, 刘珏玲, 孙红, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术在食品领域的应用进展[J]. *食品工程*, 2021, **4**: 43-47.
- [8] KAZIUR W, SALEMI A, JOCHMANN M A, et al. Automated determination of picogram per liter level of water taste and odor compounds using solid phase microextraction arrow coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**: 2 653-2 662.
- [9] KIM S J, LEE J Y, CHOI Y S, et al. Comparison of different types of SPME arrow sorbents to analyze volatile compounds in *Cirsium setidens* Nakai [J]. *Foods*, 2020, **9**(6): 785-792.
- [10] 王子宜, 张兴辉, 许士彦, 等. 二氧化硅纳米片在钛纤维上的自组装及对环境水样中紫外线吸收剂的固相微萃取[J]. *分析试验室*, 2023, **42**(8): 1 080-1 087.
- [11] BALTUSSEN E. New concepts in sorption based sample preparation for chromatography [D]. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [12] BICCHI C, CORDERO C, IORI C, et al. Headspace sorptive extraction (HSSE) in the headspace analysis of aromatic and medicinal plants [J]. *High Resolut. Chromatogr.*, 2000, **23**(9): 539-546.
- [13] TRIAUX Z, PETITJEAN H, MARCHIONI E, et al. Optimization by experimental design of headspace sorptive extraction and solid-phase microextraction for the determination of terpenes in spices [J]. *Food Anal. Method.*, 2019, **12**: 2 764-2 776.
- [14] YAMAGUCHI M S, MCCARTNEY M M, LINDERHOLM A L, et al. Headspace sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry method to measure volatile emissions from human airway cell cultures. *Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2018, **1 090**: 36-42.
- [15] LEE J, SHIBAMOTO T, HA J, et al. Identification of volatile markers for the detection of adulterants in red ginseng (*Panax ginseng*) juice using headspace stir-bar sorptive extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry [J]. *Separ. Sci.*, 2018, **41**: 2 903-2 912.
- [16] CACHO J I, CAMPILLO N, VINAS P, et al. Evaluation of three headspace sorptive extraction coatings for the determination of volatile terpenes in honey using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2015, **1 399**: 18-24.
- [17] 侯爽. 新型针式萃取装置的制备及其在痕量有机污染物分析中的应用 [D]. 吉林: 吉林化工学院, 2021.
- [18] DAI Y, YU K, ZHU H Y. Determination of the water vapor transmission rate of cellulose-based papers by multiple headspace extraction analysis [J]. *J. Chromatogr. A*, 2023, **1 710**: 464 404.
- [19] ROSSBACH B, KEGEL P, LETZEL S. Urinary excretion of heptanones, heptanols and 2, 5-heptanedione after controlled acute exposure of volunteers to heptane [J]. *Toxicol. Lett.*, 2018, **298**: 81-90.
- [20] WANG T M, DING L Q, JIN H J, et al. Simultaneous quantification of multiple volatile active components in rat plasma using a headspace-solid phase dynamic extraction method coupled to gas chromatography-tandem mass spectroscopy: Application in a pharmacokinetic study of Longhu Rendan pills [J]. *RSC Adv.*, 2015, **5**: 29 631-29 638.
- [21] CASTRO L F, ROSS C F, VIXIE K R. Optimization of a solid phase dynamic extraction (SPDE) method for beer volatile profiling [J]. *Food Anal. Method.*, 2015, **8**(8): 2 115-2 124.
- [22] 王天明, 王国凤, 石荣, 等. HPLC-MS/MS 和 HS-SPDE-GC-MS/MS 法分析甘草与冰片在大鼠体内的药代动力学及配伍规律 [J]. *上海中医药大学学报*, 2020, **34**(1): 36-44.
- [23] ZHANG H H, LI J L, YANG G P, et al. Purge-trap gas chromatography and mass spectrometric method for analysis of isoprene in natural waters [J]. *Anal. Chem.*, 2015, **43**: 333-337.
- [24] LIU S, HUANG Y, QIAN C, et al. Physical assistive technologies of solid-phase microextraction: Recent trends and future perspectives [J]. *Anal. Chem.*, 2020, **128**: 115 916.
- [25] BEIRANVAND M, GHIASVAND A. Low-cost and reliable device for vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction of volatile and semivolatile compounds from complex solid samples [J]. *Chromatographia*, 2018, **80**: 1 771-1 780.
- [26] VAKINTI M, MELA S M, FERNANDEZ E, et al. Room temperature and sensitive determination of haloanisoles in wine using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction [J]. *Chromatographia*, 2019, **1 602**: 142-149.
- [27] RICE S, MAURER D L, FENNELL A, et al. Biogenic volatiles emitted from four cold-hardy grape cultivars during ripening [J]. *Data*, 2019, **4**(1): 1-9.
- [28] FUNG A G, YAMAGUCHI M S, MCCARTNEY M M, et

- al.SPME-based mobile field device for active sampling of volatiles[J].*Microchem. J.*, 2019, **146**:407-413.
- [29] FUCHSMANN P, STERN M T, BISCHOFF P, et al. Development and performance evaluation of a novel dynamic headspace vacuum transfer ‘In Trap’ extraction method for volatile compounds and comparison with headspace solid-phase microextraction and headspace in-tube extraction[J].*J. Chromatogr. A*, 2019, **1 601**: 60-70.
- [30] JELEN H H, GACA A, MARCINKOWSKA M. Use of sorbent-based vacuum extraction for determination of volatile phenols in beer[J].*Food Anal. Methods*, 2018, **11**:3 089-3 094.
- [31] TRUJILLO-RODRÍGUEZ M J, ANDERSON J L, DUNHAM S J B, et al. Vacuum-assisted sorbent extraction: An analytical methodology for the determination of ultraviolet filters in environmental samples [J]. *Talanta*, 2020, **208**:120 390.
- [32] ZANG X, ZHANG X, CHANG Q, et al. Metal-organic framework UiO-67-coated fiber for the solid-phase microextraction of nitrobenzene compounds from water[J]. *Separ. Sci.*, 2016, **39**(14): 2 770-2 776.
- [33] OMAROVA A, BAIMATOVA N, KAZEMIAN H. MOF-199-based coatings as SPME fiber for measurement of volatile organic compounds in air samples: Optimization of in situ deposition parameters[J].*Microchem. J.*, 2023, **185**:108 263.
- [34] GHANI M, MASOUM S, GHOREISHI S M, et al. Nanoparticle-templated hierarchically porous polymer/zeolitic imidazolate framework as a solid-phase microextraction coatings[J].*J. Chromatogr. A*, 2018, **1 567**:55-63.
- [35] SARAJI M, SHAHVAR A. Metal-organic aerogel as a coating for solid-phase microextraction [J].*Anal. Chim. Acta*, 2017, **973**:51-58.
- [36] YUE Q, HUANG Y Y, SHEN X F, et al. In situ growth of covalent organic framework on titanium fiber for headspace solid-phase microextraction of 11 phthalate esters in vegetables[J].*Food Chem.*, 2020, **318**:126 507.
- [37] MEHDINIA A, KHANI H, MOZAFFARI S. Fibers coated with a graphenepolyaniline nanocomposite for the headspace solid-phase microextraction of organochlorine pesticides from seawater samples [J]. *Microchim. Acta*, 2014, **181**:89-95.
- [38] LASHGARI M, YAMINI Y. An overview of the most common lab-made coating materials in solid phase microextraction[J].*Talanta*, 2019, **191**:283-306.
- [39] ABOLGHASEMI M M, YOUSEFI V, PIRYAEI M. Synthesis of carbon nanotube/layered double hydroxide nanocomposite as a novel fiber coating for the headspace solid-phase microextraction of phenols from water samples[J].*Separ. Sci.*, 2015, **38**:1 344-1 350.
- [40] GRANDYJ J, SINGH S, LASHGARI M, et al. Development of a hydrophilic lipophilic balanced thin film solid phase microextraction device for balanced determination of volatile organic compounds [J].*Anal. Chem.*, 2018, **90**:14 072-14 080.
- [41] EMMONS R V, LIDEN T, SCHUG K A, et al. Optimization of thin film solid phase microextraction and data deconvolution methods for accurate characterization of organic compounds in produced water [J]. *Separ. Sci.*, 2020, **43**:1 915-1 924.
- [42] LAM R, LENNARD C, KINGSLAND G, et al. Rapid on-site identification of hazardous organic compounds at fire scenes using person-portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) dpart 1: Air sampling and analysis[J].*Forensic Sci. Res.*, 2020, **5**:134-149.
- [43] 孙明. GC-MS 法与 NTD 联用快速测定环境空气中硝基苯类化合物[J].*化学时刊*, 2021, **9**(35): 9-11.
- [44] SAHAR C, KOLSOUM N, ALIREZA G. A novel needle trap device containing an imine-based covalent organic framework for sampling of PAHs in soil[J].*Microchem. J.*, 2023, **193**:109 034.
- [45] HOU S, WANG X Y, LIAN L L, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in water samples using a needle trap device combined with gas chromatography [J]. *LCGC North America*, 2022, **40**(10): 502-506.
- [46] SAFARPOUR K N, BAHRAMI A, HABIBI M M, et al. Farhadian maryam development of a needle trap device packed with the schiff base network-1/single-walled carbon nanotube for sampling phenolic compounds in air [J].*Microchem. J.*, 2022, **172**:106 984.
- [47] BECK J J, WILLETT D S, GEE W S, et al. Differentiation of volatile profiles from stockpiled almonds at varying relative humidity levels using benchtop and portable GC-MS[J].*Food Chem.*, 2016, **64**:9 286-9 292.
- [48] HASANLI F, MOHAMMADIAZAR S, BAHMAEI M, et al. Coating of sol-gel film on silver nanodendrite as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of volatile aldehydes in edible oils[J].*Food Anal. Method.*, 2018, **11**:2 149-2 157.
- [49] GHIASVAND A, NASIRIAN A, KOONANI S, et al. A platinized stainless steel fiber with in-situ coated polyaniline/polypyrrole/graphene oxide nanocomposite sorbent for headspace solid-phase microextraction of aliphatic aldehydes in rice samples[J].*Biomed. Chromatogr.*, 2017, **31**:4 024-4 035.

- [50] BOYD-BOLAND A A, PAWLISZYN J B. Solid-phase microextraction of nitrogencontaining herbicides [J]. *J. Chromatogr. A*, 1995, **704**: 163-172.
- [51] ZALI S, JALALI F, ES-HAGHI A, et al. Electrospun nanostructured polystyrene as a new coating material for solid-phase microextraction; Application to separation of multipesticides from honey samples [J]. *J. Chromatogr. B*, 2015, **1 002**: 387-393.
- [52] RAHIMPOOR R, FIROOZICHAHAKI A, ALIZADEH S, et al. Application of a needle trap device packed with a MIP@ MOF nano-composite for efficient sampling and determination of airborne diazinon pesticide [J]. *RSC Adv.*, 2022, **12**(25): 16 267.
- [53] ALLAFCHIAN A R, MAJIDIAN Z, IELBEIGI V, et al. A novel method for the determination of three volatile organic compounds in exhaled breath by solid-phase microextraction-ion mobility spectrometry [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, **408**: 839-847.
- [54] LI J, XU H. A novel polyaniline/polypyrrole/graphene oxide fiber for the determination of volatile organic compounds in headspace gas of lung cell lines [J]. *Talanta*, 2017, **167**: 623-629.
- [55] BARATI E, ALIZADEH N. Simultaneous determination of sertraline, imipramine and alprazolam in human plasma samples using headspace solid phase microextraction based on a nanostructured polypyrrole fiber coupled to ion mobility spectrometry [J]. *Anal. Methods*, 2020, **12**: 930-937.
- [56] JIANG R, CUDJOE E, BOJKO B, et al. A non-invasive method for in vivo skin volatile compounds sampling [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2013, **804**: 111-119.
- [57] RAHIMPOOR R, MURTADA K, FIROOZICHAHAK A, et al. Urinary bio-monitoring of aromatic amine derivatives by new needle trap device packed with the multi-component adsorbent [J]. *Sci. Rep.*, 2023, **13**(1): 4 243-4 251.
- [58] BIAGINI D, LOMONACO T, GHIMENTI S, et al. Determination of volatile organic compounds in exhaled breath of heart failure patients by needle trap micro-extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Breath Res.*, 2017, **11**: 047 110.
- [59] FISCHER S, BERGMANN A, STEFFENS M, et al. Impact of food intake on in vivo VOC concentrations in exhaled breath assessed in a caprine animal model [J]. *Breath Res.*, 2015, **9**: 047 113.
- [60] RUZSANYI V, PETER KALAPOS M, SCHMIDL C, et al. Breath profiles of children on ketogenic therapy [J]. *Breath Res.*, 2018, **12**: 036 021.