

综述专论

静电纺丝技术在违禁药物固相萃取领域的研究进展*

牛可歆¹, 廉洁^{1**}, 赵霞^{2**}, 宋树强³, 苏雪³, 肖楠³

(1. 中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038; 2. 国家毒品实验室北京分中心, 北京 100164;

3. 天津市公安局物证鉴定中心, 天津 300380)

摘要: 违禁药物以微量、痕量甚至超痕量的水平, 广泛分布于生物、食品、环境和药物等复杂基质, 可能会造成急性中毒、慢性中毒、毒品滥用等问题, 违禁药物分析是公共安全领域一直以来的关注焦点。固相萃取是分析复杂基质中违禁药物常用的前处理技术, 但萃取痕量级别违禁药物时, 易出现样品利用率低、萃取灵敏度差等问题, 难以满足公共安全领域灵敏快速的分析需求。为此, 具有强大尺寸优势的纳米纤维、纳米颗粒等材料, 用于固相萃取技术的开发和创新。静电纺丝技术是连续、大量生产纳米纤维最常用的方法, 具有工艺简单、材料多样、纤维尺寸可控等优势, 现已广泛用于分析萃取领域。静电纺丝技术经历了从采用单一聚合物纺丝, 到多种聚合物混纺、添加功能材料的纳米颗粒修饰等发展, 制备的静电纺丝纳米纤维机械性、选择性和稳定性均逐渐提升, 拓宽了该技术在违禁药物分析中的适用范围。目前, 静电纺丝技术在违禁药物固相萃取中的应用仍属起步阶段, 本文系统地综述了静电纺丝在传统固相萃取、微型化固相萃取和分散固相萃取中的研究现状, 并对未来可能的发展方向提供了建议, 以期对相关问题的深入研究提供参考。

关键词: 违禁药物; 固相萃取; 静电纺丝; 静电纺丝纳米纤维; 金属有机框架; 固定相材料; 复合纳米纤维

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254 - 1793 (2024) 04 - 0553 - 09

doi: 10. 16155/j. 0254 - 1793. 2024. 04. 01

Research of illicit drugs extraction technology based on electrospinning*

NIU Ke - xin¹, LIAN Jie^{1**}, ZHAO Xia^{2**},SONG Shu - qiang³, SU Xue³, XIAO Nan³

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. National Anti - Drug Laboratory Beijing Regional Center, Beijing 100164, China; 3. Institute of Forensic Science, Tianjin Municipal Public Security Bureau, Tianjin 300380, China)

Abstract: Illicit drugs are widely distributed in complex substrates such as biology, food, environment and drugs at minor, trace and even ultra - trace levels, which may cause acute poisoning, chronic poisoning, drug abuse and other problems. The analysis of illicit drugs has always been the focus of public safety. Solid phase extraction is a commonly used pretreatment technology for the analysis of illicit drugs in complex substrates. However, when extracting trace level illicit drugs, problems such as low sample utilization rate and poor extraction sensitivity may occur, which are difficult to meet the needs of sensitive and rapid analysis in the field of public safety. To this end, nanofibers, nanoparticles and other materials with strong size advantages are used for optimization and

* 双一流建设科研项目: 中国人民公安大学刑事科学技术双一流创新研究专项(2023SYL06)

** 通信作者 廉洁 Tel: 17310411051; E - mail: rlianjie@163.com

赵霞 Tel: 13681526636; E - mail: lubin_fast@sohu.com

第一作者 Tel: 18810153657; E - mail: niukexin_0212@163.com

innovation of solid phase extraction technology. Electrospinning technology is the most commonly used method for continuous and mass production of nanofibers. It has the advantages of simple process, diverse materials and controllable fiber size, and has been widely used in the field of analysis and extraction. The electrospinning technology has experienced the development from spinning with a single polymer to blending with a variety of polymers and modifying nanoparticles with functional materials. The mechanical properties, selectivity and stability of the electrospinning nanofibers prepared have also been gradually improved, broadening the application scope of this technology in the analysis of illicit drugs. At present, the application of electrospinning technology in solid phase extraction of illicit drugs is still in its infancy. This paper systematically reviews the research status of electrospinning in traditional solid phase extraction, micro-solid phase extraction and dispersed solid phase extraction, and provides suggestions for its possible future development, in order to provide reference for further research on related issues.

Keywords: illicit drugs; electrospinning; solid-phase extraction; electrospinning nanofibers; metal-organic framework; stationary phase material; composite nanofiber

违禁药物因影响身体健康,依赖性强,易造成精神紊乱等问题,一直是食品安全、司法鉴定、环境治理等领域研究的重点。违禁药物包含精神类药物、激素类药物、毒品、农药等品类,常见于食品、环境和生物基质中,它们通过摄入和暴露等途径进入人体,对人的生理和精神造成威胁,国内外研究者已对违禁药生理毒性、食品安全等方面进行了广泛的研究^[1-6]。固相萃取(solid phase extraction, SPE)、液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、液相微萃取(liquid-phase micro-extraction, LPME)等的前处理方法^[7-10],已应用于打击和管控痕量的违禁药物。然而,随着违禁药物基质逐渐复杂化、含量逐渐降低,以及公安、海关、监管等部门快速原位检测的要求,急需开发灵敏度更高、选择性更好、速度更快的违禁药物样品前处理方法,以应对以上实际场景中所出现的新兴挑战。

SPE 是分析各类复杂基质中痕量违禁药物常用的前处理技术,相较于传统的 LLE, SPE 在降低基质效应,提高目标物的回收率,满足检验自动化等方面优势明显;相较于 SPME, SPE 应用场景广,成本低,研发多样性强,更适用于血液、脏器、食品等复杂基质的分析^[11-12]。吸附相是 SPE 技术的核心,其组成、形态、结构直接影响 SPE 的性能和效率。研发高性能吸附相一直是 SPE 的发展热点,将吸附相的尺寸降至微纳级别,大大增加违禁药物萃取的比表面积,显著提升 SPE 的萃取效率和分析方法的灵敏度、精确度。

静电纺丝技术具有简单灵活,易自动化,成本低廉的特点,已应用于癌症治疗、组织工程、药物递送、伤口包覆、疾病诊断等众多医药相关领域^[13-16]。静电纺丝技术是如今连续、大量生产微纳级别纤维的热门手段^[17],生产的静电纺丝纳米纤维(electrospinning nanofibers, ESNFs)具有良好热力学性能和机械性能,其纳米级别的直径和多孔结构为 SPE 提供了高效吸附相,推动了 SPE 技术绿色化、微型化的发展。综上,本文聚焦静电纺丝技术在违禁药物 SPE 中的应用,分别综述了静电纺丝技术在传统的 SPE、微型化固相萃取,以及分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)中的研究进展,以期对静电纺丝技术在 SPE 中的研究提供参考。

1 静电纺丝技术概述

静电纺丝技术是聚物流体在高压电场下固化成丝的纤维制造工艺,因其原料来源广,ESNFs 形态可控,制备工艺简单等特点,成为制备纳米纤维的常用技术^[18]。静电纺丝的过程受表面张力与静电场力共同作用,当二者达平衡时,球形的液滴形成泰勒锥,进一步增大静电场力,液滴表面的稳态被破坏,形成射流,实现喷丝。喷丝过程中,静电场力对射流的拉伸,使溶剂挥发,熔体冷却,最终只留下固体纤维,沉积到收集器上,形成直径为纳米级的聚合物纤维。可通过改变电源的电压、喷丝头和收集器的形态和距离(如图 1),实现 ESNFs 形态和尺寸的控制与设计^[19]。

ESNFs 直径小,孔隙率高,比表面积大,机械稳定性强的特点,使 ESNFs 受到了分离科学领域研究者

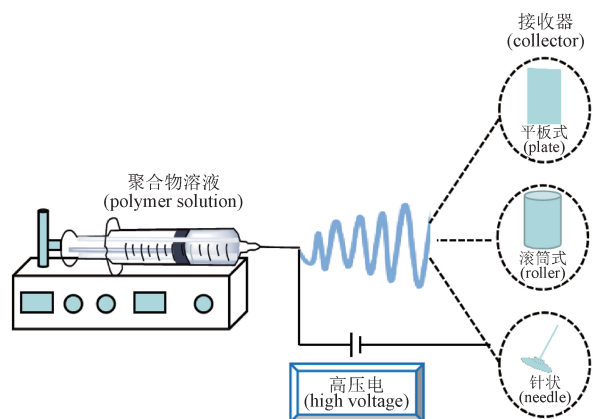


图1 静电纺丝设备示意图

Fig. 1 Equipment for electrospinning

的关注。聚合物溶液是静电纺丝技术最常用的纺丝材料,其类型影响 ESNFs 的性能^[20],天然高分子、合成聚合物、共聚物等均已用于分离科学领域。纺丝材料在前处理中的发展,经历了从单一聚合物,到多种聚合物混合,以及添加功能材料的纳米颗粒修饰等阶段,使 ESNFs 的机械性、选择性和稳定性均逐渐提升。随着静电纺丝设备的发展,同轴、无针、交流等静电纺丝新技术开始应用至前处理领域^[21-23],它们在进一步提升 ESNFs 性能的同时,简化了制备过程,拓宽了 ESNFs 在前处理中的应用范围。

2 静电纺丝技术在传统固相萃取中的应用

传统的 SPE 技术以填充于 SPE 柱的聚合物颗粒为吸附相,在违禁药物分析中常遇到高脂血液、腐败样本等复杂基质,易出现 SPE 柱的阻塞,最终导致样品浪费,因此,需进一步开发萃取效果更好的 SPE 吸附相。通过缩小吸附相粒径,增加萃取表面积,能够提升 SPE 的萃取效果,但当其粒径降至纳米尺度,依据伯努利原理,SPE 柱的柱压显著上升,极易出现柱子堵塞,流速不稳,分析物洗脱不完全等问题。纳米纤维长度可控,易于修饰,利用纳米纤维填充的 SPE 柱柱压明显低于聚苯乙烯纳米颗粒填充,现已成为 SPE 吸附相的热门形态。

聚苯乙烯是最早用作静电纺丝的聚合物,无定形的聚苯乙烯属于硬质聚合物,利用静电纺丝纤维化后,提升了聚苯乙烯的柔韧性。聚苯乙烯 ESNFs 具有弱极性、超疏水的特点,易通过疏水相互作用吸附弱极性的目标物,适合于多数弱极性的碱性违禁药物的萃取,因此,聚苯乙烯也是最早用作制备违禁药物 SPE 吸附相的聚合物。通过调控供试品溶液的

pH 至碱性,使曲唑酮、双嘧达莫、维拉帕米、地西洋、苯并咪唑等弱极性镇静类违禁药物以其原体的形式存在^[24-27],便可实现对药物原体的 SPE。聚苯乙烯 ESNFs 的超疏水性,使它对血液、尿液等生物基质中违禁药物的萃取效果良好,以聚苯乙烯 ESNFs - SPE 分析犬血浆中的地西洋及其代谢物,检测灵敏度达到 $1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[26]。为充分评价电纺聚苯乙烯 ESNFs 用于 SPE 吸附相的性能,Tania 等^[28]将聚苯乙烯 ESNFs 用于环境废水中磺胺类药物的富集,新型吸附相相较于商品化的 C_{18} 柱和 HLB 柱,萃取效率高,制备简单,环境友好。此外,具有更好更优纤维韧性的聚酰胺 6 ESNFs^[29]和醋酸纤维素 ESNFs^[30],被填充至不锈钢柱后,通过六通阀与 HPLC 系统相连,实现了环境中的除草剂和生物基质中非甾体抗炎药物的在线分析,提升了利用 SPE 技术分析违禁药物的稳定性,推动其自动化进程。

以聚苯乙烯为代表的单一聚合物电纺丝技术,已广泛应用于复杂基质中碱性和弱极性违禁药物的萃取,为进一步拓宽静电纺丝技术在违禁药物萃取中的应用范围,功能化 ESNFs 成为近年来利用静电纺丝技术制备 SPE 吸附相的研究热点。利用纳米颗粒修饰是 ESNFs 功能化的常用方法,纳米颗粒与 ESNFs 间形成的特殊孔道,有助于目标物的保留,从而提升萃取效率。金属有机骨架 (metal - organic frameworks, MOFs) 是一类新型的超多孔纳米颗粒,比表面积高,热稳定性好,结构拓扑性强,是近年来萃取分离领域热门的吸附材料。MOFs 已用于 ESNFs 的制备,它能够自身特有的官能团引入 ESNFs,改善 ESNFs 的化学特性,并且 MOFs 引入后的 ESNFs 表面粗糙度和表面积增加,二者综合作用显著提升了特定目标物的萃取效率^[31-32]。Asiabi 等^[33]和 Amini 等^[34]分别将 $\text{CH}_3\text{MOF}-5$ 与 $\text{Ni}-\text{MOF}-74$ 2 种 MOFs 颗粒分散至聚丙烯腈静电纺丝溶液中,制备了聚丙烯腈/ $\text{CH}_3\text{MOF}-5$ 和聚丙烯腈/ $\text{Ni}-\text{MOF}-74$ 新型复合纤维,二者分别用于尿液中雌激素,以及阿替洛尔和卡托普利 2 种降压药的萃取。聚丙烯腈因密度低,亲水,机械和热稳定性强,对各种有机溶剂耐受性强等特点,成为制备 ESNFs 的静电聚合物材料,经典 MOFs 材料 $\text{MOF}-5$ 甲基化后的 $\text{CH}_3\text{MOF}-5$,具有强疏水性,以 $\text{CH}_3\text{MOF}-5$ 功能化的 ESNFs 改善了聚丙烯腈的亲水性,使功能化后的 ESNFs 适用于水基质中目标物的萃取,以此 SPE 柱与 HPLC 联

用分析尿液中的雌激素 LOD 为 $0.02 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; 而 Ni-MOF-74 则丰富了聚丙烯腈与目标物间的 $\pi-\pi$ 堆积、氢键和疏水等弱相互作用位点, Ni-MOF-74/聚丙烯腈萃取尿液中的 ATN 和 CAP, LOD 分别为 $0.15 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.13 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3 静电纺丝技术在 SPE 微型化中的应用

随着目标物存在水平的降低和前处理技术小型化的趋势, 微型化的 SPE 逐渐引起研究者的重视。SPE 的微型化不同于 SPME, 它是传统 SPE 小型化形式, 仅需几毫克吸附相便可展现强大的萃取吸附能力, 相较于 SPME 纤维常用的顶空萃取形式、较小的吸附容量和较高的使用成本, 微型化后的 SPE 具有简单易行、吸附剂和溶剂消耗少, 所需样品量低, 快速廉价等优势^[35], 更适用于高脂高蛋白的生物和食品基质, 是一种绿色环保的新型 SPE 技术。

3.1 填充吸附剂微固相萃取 填充吸附剂微萃取 (microextraction by packed sorbent, MEPS) 是将吸附剂直接填充于注射器尖端, 容易实现自动化。以聚苯乙烯为基础, 结合聚丙烯腈、聚冠醚、聚乙烯基吡咯烷酮、聚吡咯制备的复合纳米纤维是 MEPS 的常用吸附剂, 进一步拓宽了 ESNFs 在违禁药物分析中的应用。Wei 等^[36] 利用静电纺丝技术最常用的 2 种原料聚苯乙烯和聚丙烯腈混纺, 得到的聚苯乙烯/聚丙烯腈 ESNFs 扩大了聚合物主链中的共轭结构, 使吸附相与目标物间展现出更强的 $\pi-\pi$ 相互作用, 用于牛奶中 9 种氟喹诺酮类违禁抗菌药的萃取, 回收率相较于聚丙烯腈 ESNFs 显著提升。以上 2 种聚合物材料可直接使用商品化材料, 不需要进行实验室合成, 相较于其他混纺材料, 可显著简化材料制备工艺。

聚冠醚结构中巨大的含氧空腔, 为目标物的吸附提供了更多的位点, 聚冠醚常通过氢键建立与客体分子间的识别能力, 将它与聚苯乙烯混纺, 显著提升复杂基质中极性和中极性目标物的分析效果。Chen 等^[37] 将聚苯乙烯/聚冠醚 ESNFs 用于尿液中 DA、去甲肾上腺素和肾上腺素的分析, 显著提升了三者的萃取效率。此外, 该纤维也已用于猪肉中瘦肉精的萃取^[38], 含有苯环、酰胺基和冠醚结构的复合纤维与 β -激动剂的结合, 除非极性相互作用外, 还通过聚冠醚提供的氢键得到进一步增强, 使得聚冠醚修饰后的 ESNFs 相较于同质量的聚苯乙烯 ESNFs 展现出更高的吸附效率, 与国标方法相比, 聚苯乙烯/聚冠醚 ESNFs-MEPS 法试剂用量少 (仅 0.5 mL),

萃取时间短 (仅 0.5 h), 无需蒸发, 具有显著的经济优势。

聚酰胺 6 是一种半结晶聚合物, 具有优良的热稳定性和机械稳定性^[39], 可通过碳氢链和酰胺基团与多种化合物发生相互作用^[40], 因而成为静电纺丝和 SPE 的常用材料。混纺 ESNFs 综合了多种材料的优势, 能够进一步提升聚酰胺 6 的萃取性能^[41]。层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是一类组成和结构高度可调的无机材料, 引入 LDHs 使调控 ESNFs 结构成为可能。Shahram 等^[42] 利用 LDHs 和聚酰胺 6 混纺, 制备 MSPS 的吸附相, 用于人全血中微量非甾体抗炎药检测时, 回收率为 $90.7\% \sim 109.8\%$ 。聚酰亚胺结构与聚酰胺 6 相似, 它与目标物的结合也依赖于碳氢链和酰亚胺基团, 现已引入混纺 ESNFs 的制备。向聚酰亚胺中加入亲水改性剂聚乙二醇和成孔剂聚乙烯基吡咯烷酮, 制备的多孔混纺纤维具有更细的直径和更高的表面积, 实现了鸡蛋和牛奶中低至 $2.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟喹诺酮类抗菌药萃取^[21]。

3.2 移液器尖端固相萃取 移液器尖端固相萃取 (pipette-tip micro solid phase extraction, PT-SPE) 将纳米级别的吸附相填充于移液枪头尖端, 进一步减少了吸附剂和有机溶剂的用量, 是近年来常用于萃取违禁药物的一种环保型 SPE 技术。目前商品化的移液枪头类型有限, 对亲水性目标物的分析效果较差, 因此, 开发更多类型的自制移液枪头是 PT-SPE 的研究热点。MOFs、共价有机骨架 (covalent organic frameworks, COFs)、碳纳米管 (carbon nanotubes, CNT) 等多孔纳米颗粒是分离科学中极具吸引力的材料, 填充于移液器枪头尖端时, 所产生的高压问题亟待解决^[43], 以静电纺丝技术制备掺杂有多孔纳米颗粒的复合 ESNFs, 能够解决上述问题, 使 PT-SPE 技术的萃取效率得到飞跃式的提升。

COFs 纳米颗粒、MOFs 纳米颗粒与经典的电纺聚合物聚丙烯腈混纺, 能够解决 COFs、MOFs 材料表面能高, 干燥后容易结块, 导致有效吸附位点减少的问题。利用聚丙烯腈/COFs ESNFs 作为 PT-SPE 吸附相, 萃取了草鱼和鸭肉中的抗生素, 检出限为 $0.6 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[44]。Yan 等^[45] 首次用 UiO-66 MOFs 材料制备聚丙烯腈/UiO-66 ESNFs, 完成了西瓜和绿豆芽中 4 种吲哚类植物激素的萃取, 检测灵敏度为 $0.01 \sim 0.02 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; 后期该课题组利用 MIL-

53/聚丙烯腈复合纤维,完成了血浆中苯二氮䓬类药物硝西洋和噁西洋的萃取^[46],二者的 LOD 分别为 $1.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

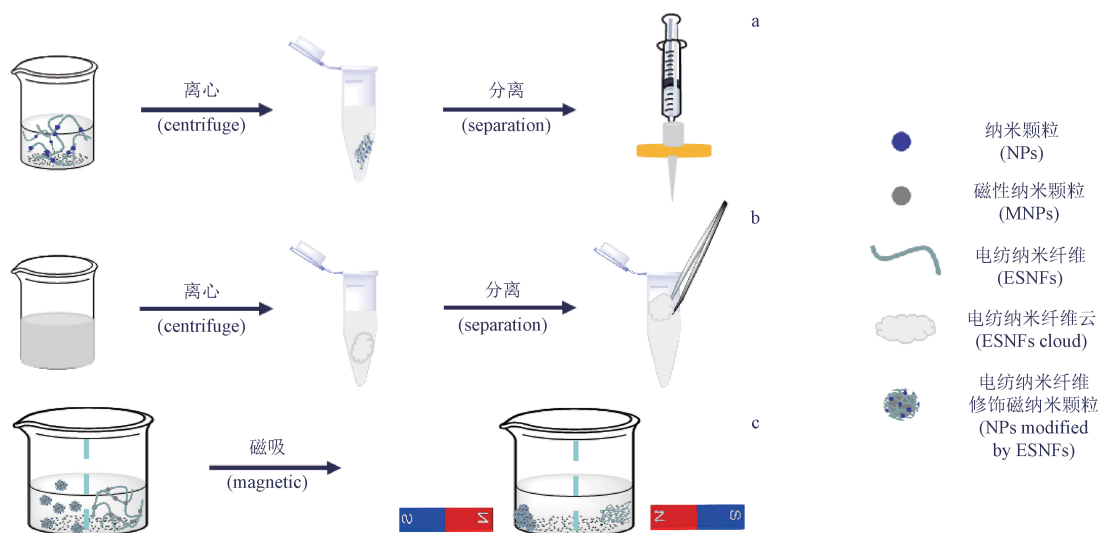
天然聚合物具有良好的生物相容性和可降解性,是近年来热门的绿色吸附材料,将天然聚合物应用于静电纺丝技术,可同时改善 ESNFs 的吸附性能和机械性能。聚乙烯醇无毒,可降解,生物相容性强,但其机械性能差,难以实现单纺,Hejabri 等^[47]将天然提取物甜菊苷通过酯化反应与聚乙烯醇进行热交联,制备的聚乙烯醇/甜菊苷 ESNFs,机械性能得到明显提升,甜菊苷中游离的羟基基团也有助于目标物的吸附。为进一步提升 PT-SPE 的萃取效率,利用嵌入金纳米颗粒的 MIL-88A MOF 修饰聚乙烯醇/甜菊苷的 ESNFs, Au 纳米颗粒改性后的 MIL-88A,改善了其结构中较低原子密度所导致的低吸附容量问题,将该 ESNFs 用于食品中痕量农残的分析,回收率可达 79.3%~97.6%。

此外,天然聚合物还可稳定 ESNFs 上的纳米材料,从而提升 ESNFs 的吸附性能。Kandeh 等^[48]以多羟基的天然提取物纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystals, CNCs),分散具有高吸附性能的 CNTs,减少了 CNTs 因高表面张力和纳米尺寸所导致的聚集,并且

CNCs 和 CNTs 的缔合,有助于纳米材料稳定性和吸附能力的增强。以 PAA、PVA、CNT 和 CNC 制备的 ESNFs,用于生物基质中吗啡、可待因等 7 种阿片类毒品的检测,LOD 可达 $0.5 \sim 1.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Khodayari 等^[49]制备了天然聚合物 CA 和 PAN 混纺的 ESNFs,通过加入 Mg-MOF 材料和天然抗氧化剂百里香酚,提高 ESNFs 的萃取性能。百里香酚中的羟基是连接 Mg-MOF 和醋酸纤维素/聚丙烯腈混纺纤维的桥梁, Mg-MOF 的加入改善醋酸纤维素/聚丙烯腈纤维的孔隙率和表面积,得到的醋酸纤维素/聚丙烯腈/百里香酚/Mg-MOF 复合 ESNFs 集各材料特性于一体,能够通过氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用,显著增强对极性和非极性目标物的吸附能力,以它作为 PT-SPE 的吸附相,结合 HPLC-UV 提取体液中 3 种抗癌药物,分析稳定性好,灵敏度高,且吸附相可重复使用。

4 静电纺丝技术在 d-SPE 中的应用

d-SPE 是一种快速的样品前处理技术,具有简便、廉价、安全、回收率高等优点,d-SPE 通过将吸附相直接分散至样品中,避免了 SPE 柱中吸附相与目标物接触不充分的问题,在几到几十分钟内便可达到平衡吸附,显著缩短萃取时间,常用于溶液环境中违禁药物的前处理^[50-52](如图 2)。



a. d-SPE b. 云状纤维分散固相萃取 (nanofiber cloud SPE) c. 磁性分散固相萃取 (magnetic dispersed solid phase extraction)

图 2 不同形式 d-SPE 示意图

Fig. 2 Different forms of d-SPE

2015 年静电纺丝技术被用作制备 d-SPE 的吸附相, SiO_2 ESNFs 柔韧性好,将它作为分散聚苯胺的

衬底,有效抑制了聚苯胺间的聚集, SiO_2 /聚苯胺 ESNFs 渗透性好,利用聚苯胺的疏水和 $\pi-\pi$ 相互作

用,能够实现牛奶中氟喹诺酮药物的高效萃取,萃取时间不到 4 min,是 LC 分析高效简便的前处理技术^[53]。

氧化石墨烯具有灵活的层状结构,表面积大,柔软导电等特点,是吸附领域热门的碳材料^[54],氧化石墨烯修饰的 ESNFs 通过 $\pi-\pi$ 堆积、静电、亲疏水等各种相互作用,改善了 ESNFs 亲疏水、极性、酸碱性等化学性质,拓展了 ESNFs 的萃取范围。Arab-sorkhi 等^[55]利用氧化石墨烯修饰聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET) ESNFs,氧化石墨烯基面和薄片边缘处广泛的含氧官能团,较好地改善了 PET NFs 的疏水性,使 ESNFs 成功分散于蜂蜜水溶液中,10 min 内完成了四环素类抗生素的 d-SPE。Karimiyan 等^[56]利用氧化石墨烯/聚丙烯腈 ESNFs 萃取人血浆中的 2 种麻醉剂(利多卡因和原氯卡因)及它们的代谢产物,石墨烯材料极大的表面积,显著提升分析的灵敏度,血浆中利卡多因的检出限低至 $0.25 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。氧化石墨烯的二维层状结构,也为设计纳米复合材料提供了可能性,Tahmasebi 等^[57]通过将多氧基的强极性金属纳米材料 Al_{30} 插入氧化石墨烯薄片,制备了插层式的氧化石墨烯- Al_{30} 纳米复合材料,极大地拓宽了聚乳酸 ESNFs 的萃取范围,聚乳酸/氧化石墨烯- Al_{30} ESNFs 不仅延续了原纤维对非极性目标物的萃取能力,而且对极性和酸性化合物也展现出强大的选择性,羧基通过酸碱相互作用与 Al_{30} 中的 $\text{Al}-\text{O}$ 位点结合,使聚乳酸/氧化石墨烯- Al_{30} NFs 对酸性目标物展现出很高的亲和力,将它应用于鸡肉样品,实现了 4 种不同极性和电离特性他汀类药物的同时 d-SPE。

除了使用纳米材料调控 d-SPE 吸附相以外,还可以采用超亲水的 ESNFs 作为吸附相,这类 ESNFs 在水溶液中完全分散后呈云状,在水溶液中吸附相分散更为充分,传质速度更快,从而可以显著缩短萃取平衡时间。利用超亲水的聚酰亚胺/聚乙烯及吡咯烷酮 ESNFs 在水样中使用分散固相萃取邻苯二甲酸盐,仅需 30 s 便可达平衡,萃取有机氯农药也仅需 2 min,极大地提升了水溶液中违禁药物的萃取效率^[58]。

磁性分散固相萃取 (magnetic dispersed solid phase extraction, MSPE) 中,利用磁铁便可实现目标物与基质中的分离,避免了过滤离心等步骤,简便快速且操作成本低。静电纺丝技术现已成为制备 MSPE 吸附相的重要方式,不仅可用作磁性纳米颗粒 (mag-

netic nanoparticles, MNPs) 的修饰,还可用于磁性纳米纤维 (magnetic nanofibers, MNFs) 的制备。Feizbakhsh 等^[59]利用静电纺丝技术在壳聚糖- Fe_3O_4 的磁性吸附相表面包覆聚噻吩,有效地阻止了磁性颗粒的聚集,使目标物的萃取更为充分,应用于水中三嗪类除草剂的萃取,LOD 低至 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用 MNPs 修饰的 MNFs 也已用作 MSPE 的吸附相,Pirdadeh-Beiranvand 等^[60]将聚丙烯腈/ Fe_3O_4 -nilotinib ESNFs 用作人血清中尼罗替尼的 MSPE 吸附剂,磁性分子印迹聚合物 Fe_3O_4 -nilotinib 的引入,简化了分离步骤的同时,提升了抗癌药尼罗替尼分析的选择性和灵敏度。

5 总结和展望

静电纺丝技术工艺简单,现已广泛应用于 SPE 吸附相的制备,其优势集中体现在以下 3 个方面:(1)静电纺丝技术能够提升材料的柔韧性和渗透性,且 ESNFs 比表面积高和孔隙率高等优秀的物理特性,为目标物提供了广泛的作用位点,有助于萃取效率的提升;(2)静电纺丝技术的原料多样,能够将更多的材料用作 SPE 的吸附相,极大地拓宽了目标物的分析范围;(3)静电纺丝技术成功将功能化的纳米颗粒引入 SPE,极大地提升了 SPE 的分析灵敏度和适用性。

随着静电纺丝技术的发展,用于违禁药物分析的 ESNFs,逐渐由聚苯乙烯发展至各种功能化后的纤维,它们通过 $\pi-\pi$ 堆积、氢键、亲疏水、酸碱、静电等弱相互作用,完成对性质各异违禁药物的萃取。在纺丝溶液中掺入功能性聚合物进行混纺,是 ESNFs 功能化的一种重要方式。该方法不仅可以通过纺入不同性质的聚合物,丰富吸附相的萃取性能,还可进一步拓展用于静电纺丝技术的聚合物类别,如将适用于亲水性和极性目标物分析,但难以单纺的聚乙烯醇引入违禁药物萃取领域。纳米颗粒修饰 ESNFs 是另一种功能化方式,MOFs、COFs 极高的孔隙率,能显著提升吸附相的萃取灵敏度;MNPs 能够简化分离步骤,提升分析效率; Al_{30} 、LDHs 等结构可变的纳米颗粒,则实现了吸附材料的设计,从而提升对特定目标物的萃取选择性。

然而,基于静电纺丝技术的违禁药物萃取仍属起步阶段,未来还可在以下 3 个方面进行深入探索。首先,纺丝材料还可继续丰富。目前应用于违禁药物 SPE 的静电纺丝材料集中于聚苯乙烯、聚丙烯腈

和聚酰胺 6, 相较于在生物工程、药物包覆、食品包装等领域的应用, 静电纺丝的材料仍有很大的探索空间。随着纺丝设备的发展, 交流、同轴、无针等纺丝技术已开始用于违禁药物的前处理, 相较于传统的直流静电纺丝技术, 交流静电纺丝可显著提升 ESNFs 的机械性能, 使 ESNFs 能够直接与高压系统相连, 提升在线 SPE 的稳定性。同轴和无针静电纺丝技术, 则能显著提升 ESNFs 的制备效率, 前者制备的 ESNFs 具有天然的核壳结构, 相较于纺丝后再通过原位聚合的方式, 简化了混合聚合物纺丝液的配制; 后者可大量快速地获得薄膜状 ESNFs, 简化了薄膜 SPME 吸附相的制备过程。此外, 同轴静电纺丝技术还可将更多的纺丝材料用于吸附相的制备, 从而拓宽目标物的萃取范围, 在违禁药物前处理领域具有很大的发展空间。其次, 萃取的基质还可进一步拓展。静电纺丝技术能为违禁药物的萃取提供广阔的作用平台, 现已在生物、食品、环境等传统基质的萃取中展现出强大的优势, 法庭科学和公共安全领域的违禁药物已出现于指纹、纸张、电子烟、化妆品等新兴基质, 但以上基质中鲜有利用静电纺丝技术分析违禁药物的报道, 探索静电纺丝技术在更多基质中的应用, 将显著提升该技术在萃取分析领域的价值。最后, 现场快检产品还需进一步开发。实现违禁药物的现场快检, 能够及时地为违禁药物的追查提供线索, 最大程度地保护人的生命健康安全, 成为各界关注和研究的热点。目前, 基于静电纺丝开发的 SPE 技术, 主要与 HPLC、GC-MS、LC-MS/MS、CD-IMS 等实验室分析仪器联用, 值得注意的是 ESNF-SPE 设备具有制备工艺简单, 平衡时间短, 易于小型化的特点, 有望与便携式的液质、离子色谱、DART-MS、Orbitrap-MS 等原位设备联用, 从而实现违禁药物的现场快速检测。

参考文献

- [1] 张敏, 黄京平, 赵文, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 24 种酚酸和黄酮类化合物[J]. 分析测试学报, 2022, 41(11):1636
ZHANG M, HUANG JP, ZHAO W, *et al.* Determination of 24 kinds of phenolic acids and flavonoids in honey by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Instrum Anal*, 2022, 41(11):1636
- [2] PETRIE B, BARDEN R, KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment; current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. *Water Res*, 2015, 72: 3
- [3] 韩旭, 苏雪, 周进. 口服普萘洛尔中毒致死检验 1 例[J]. 中国法医学杂志, 2021, 36(4):434
HAN X, SU X, ZHOU J. A case of oral propranolol poisoning death[J]. *Chin J Forensic Med*, 2021, 36(4):434
- [4] 王群, 宋树强, 马华. 气质联用 SIM 技术在毒物检测中的应用[J]. 刑事技术, 2004, 29(2):22
WANG Q, SONG SQ, MA H. Application of GC/MS-SIM in poison analysis[J]. *Forensic Sci Technol*, 2004, 29(2):22
- [5] 赵霞, 梁武斌, 曾立波, 等. SELEX 体外筛选溴敌隆 DNA 适配体研究[J]. 中国司法鉴定, 2020(4):45
ZHAO X, LIANG WB, ZENG LB, *et al.* *In vitro* selection of bromadiolone DNA aptamers by SELEX[J]. *Chin J Forensic Sci*, 2020(4):45
- [6] 王雪, 杨玉婷, 赵立春, 等. 基于 UPLC-MS/MS 技术测定大鼠血浆中的氨甲环酸[J]. 化学研究, 2022, 33(3):236
WANG X, YANG YT, ZHAO LC, *et al.* Determination of tranexamic acid in rat plasma by UPLC-MS/MS technique[J]. *Chem Res*, 2022, 33(3):236
- [7] 赵永斌, 肖楠. 全自动固相萃取-气质联用法检验水样中扑草净[J]. 中国刑警学院学报, 2020(5):99
ZHAO YB, XIAO N. Automatic solid-phase extraction-temperature-combined method for the determination of prochlorin in water samples[J]. *J Crim Invest Police Univ China*, 2020(5):99
- [8] 邸玉敏, 肖楠, 王瑞花, 等. 血液中 7 种新型合成大麻素的方法学研究[J]. 中国法医学杂志, 2022, 37(6):575
DI YM, XIAO N, WANG RH, *et al.* Determination of synthetic cannabinoids in blood by QTRAP LC-MS/MS[J]. *Chin J Forensic Med*, 2022, 37(6):575
- [9] ANZILLOTTI L, MAREZZA F, CALO L, *et al.* Determination of synthetic and natural cannabinoids in oral fluid by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry: a pilot study[J]. *Talanta*, 2019, 201: 335
- [10] CHEN X, WU X, LUAN T, *et al.* Sample preparation and instrumental methods for illicit drugs in environmental and biological samples: a review[J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1640: 461961
- [11] LI C, ZHU H, LI C, *et al.* The present situation of pesticide residues in China and their removal and transformation during food processing[J]. *Food Chem*, 2021, 354: 129552
- [12] 孙晓玮, 王晓, 纪文华. 共价有机骨架材料在分离科学中的研究进展[J]. 分析测试学报, 2020, 39(7):935
SUN XW, WANG X, JI WH. Progress of covalent organic frameworks in separation science[J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(7):935
- [13] AGARWAL S, WENDORFF JH, GREINER A. Use of electrospinning technique for biomedical applications[J]. *Polymer*, 2008, 49(26):5603
- [14] HUANG ZM, ZHANG YZ, KOTAKI M, *et al.* A review on poly-

- mer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(15):2223
- [15] RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO WE, *et al.* Electrospun nanofibers: solving global issues[J]. *Mater Today*, 2006, 9(3):40
- [16] SILL TJ, VON RECUM HA. Electro spinning: applications in drug delivery and tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(13):1989
- [17] XUE J, WU T, DAI Y, *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(8):5298
- [18] TAN S, HUANG X, WU B. Some fascinating phenomena in electrospinning processes and applications of electrospun nanofibers[J]. *Polym Int*, 2007, 56(11):1330
- [19] BHARDWAJ N, KUNDU SC. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique[J]. *Biotechnol Adv*, 2010, 28(3):325
- [20] GUO Y, WANG X, SHEN Y, *et al.* Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review[J]. *J Mater Sci*, 2022, 57(1):58
- [21] QIU Q, WU Y, YAN X, *et al.* Porous electrospun microfibers for low flow-resistant solid phase extraction of fluoroquinolones in tap water, egg and milk samples[J]. *J Chromatogr A*, 2022, 1661:462719
- [22] ERBIN J, KLICOVA M, KLAPS TOVA A, *et al.* New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems[J]. *Microchem J*, 2022, 174(1):107084
- [23] CHEN A, GUO H, LUAN J, *et al.* The electrospun polyacrylonitrile/covalent organic framework nanofibers for efficient enrichment of trace sulfonamides residues in food samples[J]. *J Chromatogr A*, 2022, 1668:462917
- [24] KANG X, PAN C, XU Q, *et al.* The investigation of electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trazodone in human plasma[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 587(1):75
- [25] 王燕, 陈利琴, 许茜, 等. 电纺纳米纤维固相萃取犬血浆中维拉帕米[J]. *中国药理学通报*, 2007, 6(1):832
WANG Y, CHEN LQ, XU Q, *et al.* Electrospun polymer nanofibers packed micro-column for the solid-phase extraction of verapamil in dog plasma[J]. *Chin Pharmacol Bull*, 2007, 23(6):832
- [26] KANG XJ, CHEN LQ, WANG Y, *et al.* Design of packed-fiber solid-phase extraction device for analysis of the drug and its metabolite in plasma[J]. *Biomed Microdevices*, 2009, 11(4):723
- [27] SUN J, WANG Y, ZHOU XL, *et al.* The investigation of electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of benzimidazoles in pork [C]//International Conference on Nanotechnology and Precision Engineering. Guilin: Trans Tech Publications Ltd., 2013: 239
- [28] CHEN R, YANG Y, WANG N, *et al.* Application of packed porous nanofibers – solid – phase extraction for the detection of sulfonamide residues from environmental water samples by ultra high performance liquid chromatography with mass spectrometry[J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(5):749
- [29] BAGHERI H, ASGARI S, PIRI – MOGHADAM H. On-line micro solid – phase extraction of clodinafop propargyl from water, soil and wheat samples using electrospun polyamide nanofibers[J]. *Chromatographia*, 2014, 77(9 – 10):723
- [30] AQADA TG, BEHKAMI S, BAGHERI H. Porous eco – friendly fibers for on – line micro solid – phase extraction of nonsteroidal anti – inflammatory drugs from urine and plasma samples[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1574:18
- [31] AMINI S, EBRAHIMZADEH H, SEIDI S, *et al.* Preparation of polyacrylonitrile/Ni – MOF electrospun nanofiber as an efficient fiber coating material for headspace solid – phase microextraction of diazinon and chlorpyrifos followed by CD – IMS analysis[J]. *Food Chem*, 2021, 350:129242
- [32] ARABSORKHI B, SERESHTI H, ABBASI A. Oxygen flux as an indicator of physiological stress in aquatic organisms: a real – time biomonitoring system of water quality[J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(8):1500
- [33] ASIABI M, MEHDINIA A, JABBARI A. Electrospun metal – organic framework/polyacrylonitrile composite nanofibrous mat as a micro-sorbent for the extraction of tetracycline residue in human blood plasma[J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1426(1):24
- [34] AMINI S, EBRAHIMZADEH H, SEIDI S, *et al.* Preparation of electrospun polyacrylonitrile/Ni – MOF – 74 nanofibers for extraction of atenolol and captopril prior to HPLC – DAD[J]. *Microchim Acta*, 2020, 187(9):508
- [35] KHEZELI T, DANESHFAR A. Development of dispersive micro – solid phase extraction based on micro and nano sorbents[J]. *Trends Analyt Chem*, 2017, 89(1):99
- [36] WEI L, CHEN Y, SHAO D, *et al.* Simultaneous determination of nine quinolones in pure milk using PFSPE – HPLC – MS/MS with PS – PAN nanofibers as a sorbent[J]. *Foods*, 2022, 11(13):1843
- [37] CHEN LQ, WANG Y, QU JS, *et al.* Selective extraction of catecholamines by packed fiber solid – phase using composite nanofibers composing of polymeric crown ether with polystyrene[J]. *Biomed Chromatogr*, 2015, 29(1):103
- [38] CHU L, ZHENG S, QU B, *et al.* Detection of beta – agonists in pork tissue with novel electrospun nanofibers – based solid – phase extraction followed ultra – high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2017, 227:315
- [39] SOBOLCIAK P, TANVIR A, POPELKA A, *et al.* The preparation, properties and applications of electrospun co – polyamide 6, 12 membranes modified by cellulose nanocrystals[J]. *Mater Des*, 2017, 132:314
- [40] REYES – GALLARDO EM, LUCENA R, CARDENAS S. Elec-

- trospun nanofibers as sorptive phases in microextraction [J]. *Trends Analyt Chem*, 2016, 84: 3
- [41] BAGHERI H, AYAZI Z, AGHAKHANI A, *et al.* Polypyrrole/polyamide electrospun - based sorbent for microextraction in packed syringe of organophosphorous pesticides from aquatic samples[J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(1):114
- [42] SEIDI S, DOROUDIEN M. Electrospun NiFe layered double hydroxide/Nylon 6 composite nanofibers as a sorbent for micro solid phase extraction by packed sorbent of non - steroidal anti - inflammatory drugs in human blood[J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1614: 460718
- [43] ZHANG X, LIANG Q, HAN Q, *et al.* Metal - organic frameworks @ graphene hybrid aerogels for solid - phase extraction of nonsteroidal anti - inflammatory drugs and selective enrichment of proteins[J]. *Analyst*, 2016, 141(13):4219
- [44] WANG R, LI C, LI Q, *et al.* Electrospinning fabrication of covalent organic framework composite nanofibers for pipette tip solid phase extraction of tetracycline antibiotics in grass carp and duck [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1622: 461098
- [45] YAN Z, WU M, HU B, *et al.* Electrospun UiO - 66/polyacrylonitrile nanofibers as efficient sorbent for pipette tip solid phase extraction of phytohormones in vegetable samples[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 19
- [46] AMINI S, EBRAHIMZADEH H, SEIDI S, *et al.* Polyacrylonitrile/MIL - 53(Fe) electrospun nanofiber for pipette - tip micro solid phase extraction of nitrazepam and oxazepam followed by HPLC analysis[J]. *Microchim Acta*, 2020, 187(2):152
- [47] KANDEH SH, AMINI S, EBRAHIMZADEH H. PVA/Stevia/MIL - 88A@ AuNPs composite nanofibers as a novel sorbent for simultaneous extraction of eight agricultural pesticides in food and vegetable samples followed by HPLC - UV analysis[J]. *Food Chem*, 2022, 386: 132734
- [48] HEJABRI KS, AMINI S, EBRAHIMZADEH H. Simultaneous trace - level monitoring of seven opioid analgesic drugs in biological samples by pipette - tip micro solid phase extraction based on PVA - PAA/CNT - CNC composite nanofibers followed by HPLC - UV analysis [J]. *Microchim Acta*, 2021, 188(8):275
- [49] KHODAYARI P, JALILIAN N, EBRAHIMZADEH H, *et al.* Electrospun cellulose acetate/polyacrylonitrile/thymol/Mg - metal organic framework nanofibers as efficient sorbent for pipette - tip micro - solid phase extraction of anti - cancer drugs[J]. *React Funct Polym*, 2022, 173: 105217
- [50] TIAN R, ZHANG H, YE M, *et al.* Selective extraction of peptides from human plasma by highly ordered mesoporous silica particles for peptidome analysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46(6):962
- [51] 郭丽函, 王雅慧, 闫萌, 等. 基于掺杂金属有机骨架 CeDUT - 52 分散固相萃取/高效液相色谱法检测水中的双酚类化合物 [J]. *分析测试学报*, 2022, 41(2):164
- GUO LN, WANG YH, YAN M, *et al.* Detection of bisphenols compounds in water by high performance liquid chromatography with dispersive solid phase extraction based on Ce - Doped DUT - 52 metal organic framework[J]. *J Instrum Anal*, 2022, 41(2): 164
- [52] 杨霄, 万译文, 黄华伟, 等. 分散固相萃取 - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定水产品中 5 种硝基咪唑类和 6 种苯二氮草类药物[J]. *色谱*, 2022, 40(7):625
- YANG X, WAN YW, HUANG HW, *et al.* Determination of five nitroimidazoles and six benzodiazepines in aquatic products using ultra - high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry coupled with dispersive solid - phase extraction[J]. *Chin J Chromatogr*, 2022, 40(7):625
- [53] HE XM, ZHU GT, ZHENG HB, *et al.* Facile synthesis of polyaniline - coated SiO₂ nanofiber and its application in enrichment of fluoroquinolones from honey samples[J]. *Talanta*, 2015, 140: 29
- [54] 冯娟娟, 孙明霞, 冯洋, 等. 石墨烯应用于样品前处理的研究进展[J]. *色谱*, 2022, 40(11):953
- FENG JJ, SUN MX, FENG Y, *et al.* Recent advances in the use of graphene for sample preparation [J]. *Chin J Chromatogr*, 2022, 40(11):953
- [55] ARABSORKHI B, SERESHTI H. Determination of tetracycline and cefotaxime residues in honey by micro - solid phase extraction based on electrospun nanofibers coupled with HPLC [J]. *Microchem J*, 2018, 140(1):241
- [56] KARIMIYAN H, UHEIDA A, HADJMOHAMMADI M, *et al.* Polyacrylonitrile/graphene oxide nanofibers for packed sorbent microextraction of drugs and their metabolites from human plasma samples[J]. *Talanta*, 2019, 201: 474
- [57] WENG R, SUN L, JIANG L, *et al.* Electrospun graphene oxide - doped nanofiber - based solid phase extraction followed by high - performance liquid chromatography for the determination of tetracycline antibiotic residues in food samples[J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12(7):1594
- [58] YAN X, ZHAN Y, ZHONG D, *et al.* Electrospun nanofiber cloud for ultrafast solid phase micro - extraction of trace organics in water samples[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1574: 42
- [59] FEIZBAKISH A, EHTESHAMI S. Modified magnetic nanoparticles as a novel sorbent for dispersive magnetic solid - phase extraction of triazine herbicides in aqueous media [J]. *J AOAC Int*, 2017, 100(1):198
- [60] PIRDADEH - BEIRANVAND M, AFKHAMI A, MADRAKIAN T. Magnetic molecularly imprinted electrospun nanofibers for selective extraction of nilotinib from human serum [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412(7):1629

(本文于 2024 年 2 月 26 日修改回)