

基于磁性共价有机骨架对烤肉中苯并[a]芘的检测

杨念慈, 杨成, 庞月红*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用快速简单的共沉淀法合成磁性共价有机骨架材料, 并通过傅里叶变换红外光谱、透射电镜对其进行表征。通过优化吸附剂用量、萃取时间、解吸溶剂、解吸时间和解吸体积等条件, 建立了磁固相萃取-高效液相色谱法测定烤肉中苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)的新方法。该方法的线性范围为 0.5~100.0 $\mu\text{g/L}$ ($R^2=0.9998$), 检出限($S/N=3$)和定量限($S/N=10$)分别为 0.14 $\mu\text{g/L}$ 和 0.47 $\mu\text{g/L}$, 日内和日间相对标准偏差(RSDs)分别为 3.5% ($n=5$) 和 3.9% ($n=5$)。在此基础上, 将该方法应用于烤肉(烤鱼、烤牛肉和烤羊肉)样品中 BaP 的测定, 3 种烤肉样品均有 BaP 检出。通过标准加入法加入 3 个水平的 BaP 标准液(10.0、20.0、30.0 ng/g), 加标回收率为 76.0%~123.4%, 相对标准偏差为 1.7%~10.6%。

关键词: 苯并[a]芘; 磁固相萃取; 高效液相色谱法; 共价有机骨架

中图分类号: O 657.7+2 文章编号: 1673-1689(2022)01-0077-07 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.01.010

Determination of Benzo[a]pyrene in Roast Meat Based on Magnetic Covalent Organic Framework

YANG Nianci, YANG Cheng, PANG Yuehong*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The magnetic covalent organic framework was synthesized quickly and easily by the co-precipitation method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and transmission electron microscopy. A new method for the determination of benzo[a]pyrene (BaP) in roast meat by magnetic solid phase extraction-high performance liquid chromatography was developed based on the optimization of experimental conditions such as adsorbent dose, extraction time, desorption solvent, desorption time and volume. The linear range of the method was 0.5~100.0 $\mu\text{g/L}$ ($R^2=0.9998$), the limit of detection ($S/N=3$) and the limit of quantitation ($S/N=10$) were 0.14 $\mu\text{g/L}$ and 0.47 $\mu\text{g/L}$, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of the intra-day ($n=5$) and inter-day ($n=5$) were 3.5% and 3.9%, respectively. On this basis, this method was successfully applied to the determination of BaP in roast meats (grilled fish, beef and mutton) and BaP was detected in all three samples. The recoveries were in the range from 76.0% to 123.4% at three spiked concentrations (10.0, 20.0, 30.0 ng/g) by standard addition method, and the relative standard deviation was 1.7%~10.6%.

Keywords: benzo[a]pyrene, magnetic solid-phase extraction, high performance liquid chromatography, covalent organic framework

收稿日期: 2021-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976070)。

* 通信作者: 庞月红(1979—), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事食品安全与质量控制方面研究。E-mail: yhpang@jiangnan.edu.cn

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类具有多个稠环的持久性有机污染物^[1], 大多具有“三致效应”, 即致癌性、致畸性和致突变性^[2-4]。食物经过不适当的烹调方式如熏制、油炸和烧烤等, 都会产生大量 PAHs^[5], 通过食物摄入对人体健康造成威胁^[6]。苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene, BaP) 作为 PAHs 中致癌性最强的一种, 已被国际癌症研究机构列为 I 级致癌物^[7]。BaP 在环境中相对稳定、难以降解, 含量又与 PAHs 总量相关, 所以常用作评估多环芳烃暴露总量的指示物。我国在《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2017) 中对肉及肉制品(熏、烤、烤肉)中 BaP 的最大限量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[8]。

常用的 BaP 检测方法是将样品提取后, 使用中氧化铝柱或分子印迹固相萃取柱净化, 高效液相色谱仪进行定性定量分析。然而传统的柱层析法和固相萃取法存在易堵塞、高背压和解吸不完全等问题, 且成本较高、难以再生利用。近年来, 国内外致力于样品前处理技术的改进。磁固相萃取法 (Magnetic solid phase extraction, MSPE) 是在固相萃取基础上发展起来的一种前处理技术, 与传统固相萃取相比, MSPE 不需要填柱, 也避免了固相萃取柱易堵塞和高背压等问题^[9-10]。MSPE 吸附剂可以很好地分散到样品萃取液中, 与目标物充分接触, 并通过外加磁场实现快速分离的目的, 具有萃取时间短、操作简单等优点。

共价有机骨架 (Covalent organic frameworks, COFs) 是由 C、N、O、B 等元素通过共价键连接的新型多孔纳米材料, 具有大的比表面积、良好的化学和热稳定性、可调的多孔结构和 π 共轭体系等性质, 已广泛应用于样品前处理中^[11-13]。BaP 是分子直径约为 1.1 nm 的芳香族化合物, 而 COF-DQTP 的孔径为 23 Å 且具有大的 π 共轭体系。COF-DQTP 与 BaP 之间的 π - π 共轭作用和孔径匹配, 使得 COF-DQTP 有望作为吸附剂应用于 BaP 的富集检测中。

作者采用共沉淀法快速简便地合成了磁性共价有机骨架 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$), 作为 MSPE 的吸附剂, 结合高效液相色谱-荧光检测器 (HPLC-FLD) 检测, 建立一种 BaP 的检测方法 (MSPE-HPLC-FLD 方法), 并成功应用到烤肉(烤鱼、烤羊肉和烤牛肉)中 BaP 的检测。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验所有的试剂均为分析纯及以上纯度。苯并[a]芘标准品(质量分数 96%): 上海阿拉丁试剂有限公司产品; 1,2,3-三醛基间苯三酚 (TP)、2,6-二氨基蒽醌(DAAQ): 上海麦克林生化科技有限公司产品; N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、乙酸水溶液(体积分数 36%)、无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、硫酸亚铁七水合物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁六水合物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水: 中国国药集团化学试剂有限公司产品; 甲醇、乙腈、乙醇(均为色谱级): 赛默飞世尔科技有限公司产品; Milli-Q 超纯水仪 (18.2 M Ω ·cm): 美国默克密理公司产品。

1.2 仪器及色谱测定条件

IS10 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪 (400~4 000 cm^{-1}): 美国 Nicolet 公司产品; JEM 2100F 透射电子显微镜 (TEM): 日本电子 JROL 公司产品; e2695 高效液相色谱仪 (配备 2475 FLR 荧光检测器) 用于苯并[a]芘的分离检测; ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm): 美国沃特世科技有限公司产品。

流动相: 乙腈-水 (体积比 80:20), 等度洗脱, 流速为 1.5 mL/min。进样体积为 10 μL 。荧光检测器: 激发波长为 369.0 nm, 发射波长为 404.0 nm。单个样品检测时间为 20.0 min, BaP 在 11.7 min 处出峰。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 的制备

参照文献[14-15]合成 COF-DQTP。将 34.0 mg (0.142 mmol) 的 2,6-二氨基蒽醌 (DAAQ) 和 20 mg (0.096 mmol) 的 1,2,3-三醛基间苯三酚 (TP) 溶解在 1 mL N,N-二甲基乙酰胺中, 并加入 50 μL 乙酸 (6 mol/L) 作为催化剂。超声混匀后, 将获得的混合物转移到衬有特氟隆的高压釜中, 并在 363 K 下加热 48 h。获得产物分别用 N,N-二甲基乙酰胺、超纯水、乙醇和丙酮离心洗涤多次, 直到上清液颜色变为透明, 除去未反应的配体和溶剂, 获得深红色产物 COF-DQTP。最后, 将合成的 COF-DQTP 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥过夜, 机械研磨后备用。采用共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 。制备步骤如下: 将 70 mg COF-DQTP、0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散在 200 mL 超纯水中, 超声处理后, 将上述悬浮

液加热到 80 °C 并充分搅拌,逐滴加入氨水将 pH 调节至 10,悬浮液会迅速从黄色变为黑色,在该温度下保持搅拌状态 30 min;冷却至室温,获得的黑红色固体 Fe₃O₄/COF-DQTP 可以在外加磁场的作用下收集,然后用超纯水和乙醇洗涤,在 60 °C 下真空干燥过夜。

1.4 样品收集及处理

未烤制过的生猪、牛、羊肉购于江南大学附近的超市,烤鱼、烤牛肉、烤羊肉样品购于江南大学附近的烤肉店。将样品经过绞肉机均质化,准确称取 3.0 g 样品置于 50 mL 离心管中,加入 15 mL 乙腈超声处理 20 min;再将样品经过 10 000 r/min 离心 10 min,收集上清液,将样品残渣再加入 15 mL 乙腈进行提取;再次重复上述超声和离心操作,合并两次上清液,过滤处理后,放入冰箱备用。

1.5 磁固相萃取实验

首先,将 30 mg Fe₃O₄/COF-DQTP 磁性吸附剂加到 30 mL BaP 标准溶液或样品提取液中,在室温

下摇床振荡 20 min 后,通过磁力分离 Fe₃O₄/COF-DQTP 吸附剂和上清液,弃上清液;再用 5 mL 乙腈解吸两次,每次用摇床匀速振荡 10 min,使用磁铁分离吸附剂和洗脱液,合并两次的洗脱液,并用 0.22 μm 滤膜过滤去除杂质,最后通过 HPLC-FLD 测定 BaP 的含量。

2 结果与讨论

2.1 磁固相萃取-高效液相色谱法的建立

Fe₃O₄/COF-DQTP 磁性材料对烤肉中苯并[a]芘的检测方案如图 1 所示。首先将烤肉样品均质,用乙腈进行超声辅助提取,离心取上清液,重复提取步骤以保证对样品的充分提取,过滤得到澄清透明的烤肉提取液。Fe₃O₄/COF-DQTP 磁性材料对烤肉提取液中 BaP 进行萃取,磁力分离去上清液,彻底除去样品基质和杂质。然后加入解吸溶剂将吸附在磁性材料上的 BaP 洗脱下来,收集解吸液,进入 HPLC-FLD 进行定量分析。

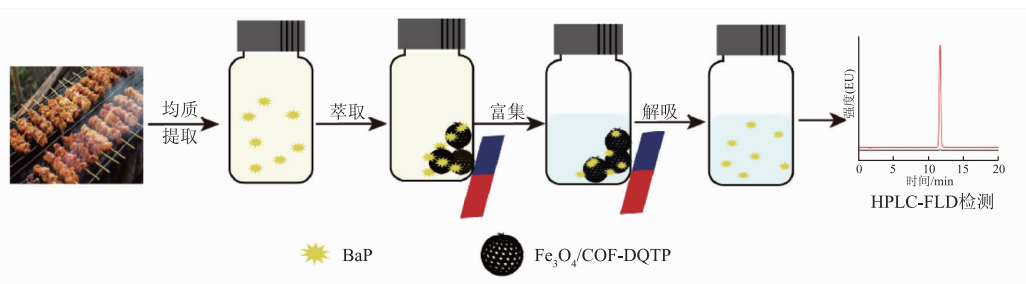


图 1 磁固相萃取-高效液相色谱法检测烤肉中 BaP 方案

Fig. 1 Schematic diagram for magnetic solid phase extraction method for BaP detection in roast meat

2.2 表征

通过 FT-IR 表征 COF-DQTP 和 Fe₃O₄/COF-DQTP 的结构信息。从图 2 可知,COF-DQTP 在 1 569 cm⁻¹ 和 1 251 cm⁻¹ 处有很强的特征峰,分别对应着 C=C 和 C-N 拉伸,这说明合成过程中发生了烯醇结构到酮式结构的转变,表明 COF-DQTP 合成成功。在 Fe₃O₄/COF-DQTP 的谱图中,除了 C=C 和 C-N 拉伸,还观察到 585 cm⁻¹ 处的吸收,对应于 Fe-O-Fe 的振动峰,说明成功合成了 Fe₃O₄/COF-DQTP。

从低倍数的透射电子显微镜(TEM)图像中可以看出,合成的 Fe₃O₄/COF-DQTP 大多呈球形,颗粒分布较为均匀,如图 3(a)所示。从高倍数的 TEM 图像中可估算 Fe₃O₄/COF-DQTP 的平均粒径为 20 nm,如图 3(b)所示。吸附剂颗粒分布均匀和较小的

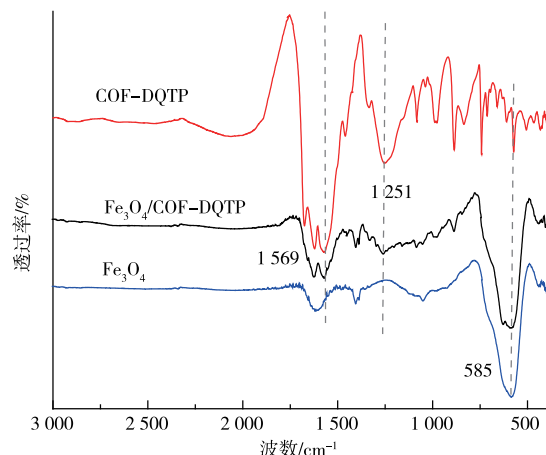
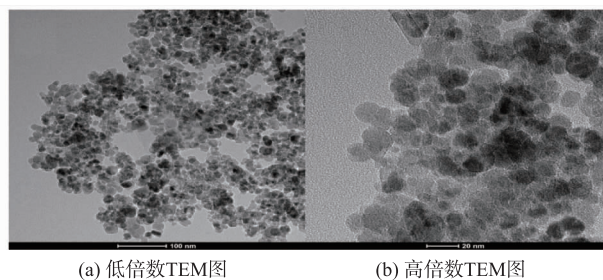


图 2 DQTP、Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/COF-DQTP 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of COF-DQTP, Fe₃O₄ and Fe₃O₄/COF-DQTP

粒径有利于萃取的进行。



(a) 低倍数TEM图 (b) 高倍数TEM图

图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$

2.3 条件优化

2.3.1 吸附剂用量的优化 分别探究了 5、10、20、30、40 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 萃取 30 mL 20 $\mu\text{g/L}$ 的 BaP 标准溶液的效果。由图 4 可以看出,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 质量在 5~30 mg 时,峰面积随着吸附剂质量的增加而增大,当吸附剂质量大于 30 mg 时,峰面积不再有明显的增加,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 质量在 30 mg 时即可达到较好的萃取效果,因此选择 30 mg 作为实验的吸附剂质量,即吸附剂用量为 1 mg/mL。

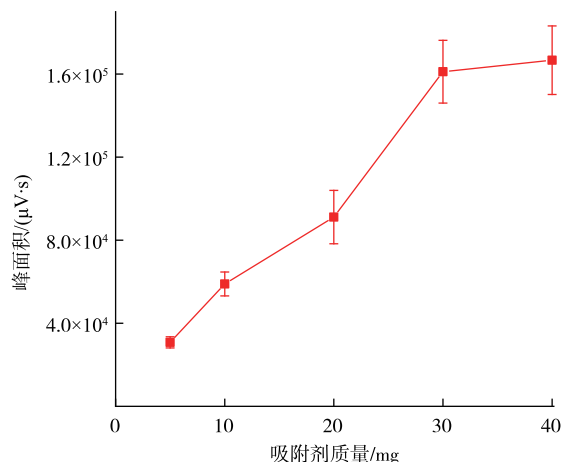


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 吸附剂用量对萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of the amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ adsorbent

2.3.2 解吸溶剂的优化 解吸溶剂决定了目标物是否能从吸附剂上完全洗脱,所以解吸溶剂的选择是十分重要的。对比了甲醇、乙醇和乙腈 3 种有机溶剂的解吸效果后,结果显示乙腈解吸效果远优于甲醇和乙醇(见图 5)。此外,根据 BaP 的溶解性,也考察了固相萃取法常用的洗脱剂,如甲苯、正己烷以及二氯甲烷的解吸效果,发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 在这 3 种溶剂中不能很好地分散,这对吸附、解吸以及磁分离过程都造成阻碍。因此,最终选择乙腈

作为解吸溶剂。

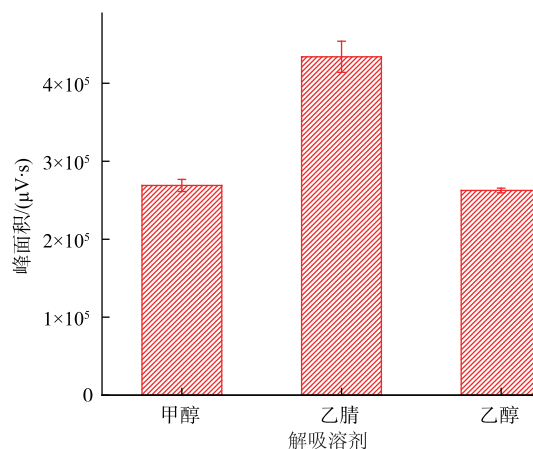


图5 解吸溶剂对萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of the eluents

2.3.3 萃取时间的优化 萃取时间对萃取效果具有双重影响,时间过短使得萃取不充分,时间过长会延长实验时间。因此,研究了萃取 5、10、20、30、40 min 对萃取效果的影响。如图 6 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$ 对 BaP 的萃取可以在 20 min 内达到最大的峰面积,所以选择 20 min 作为萃取时间。萃取时间在 20~40 min 峰面积不升反而有所下降,猜测吸附在 20 min 之前就已经达到平衡,而吸附时间越长, BaP 与吸附剂之间的结合越紧密,也就越难解吸。

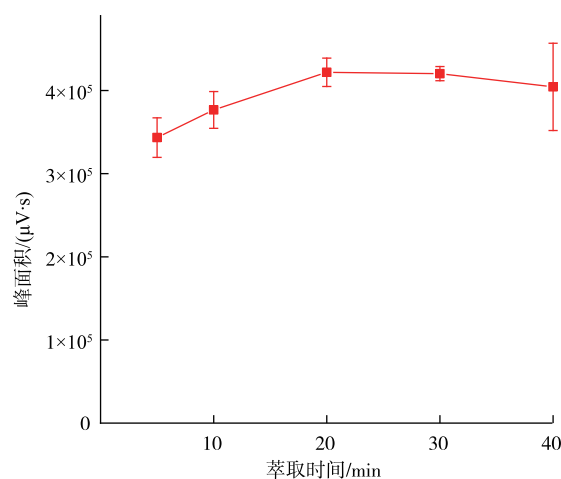


图6 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 6 Effect of the extraction times

2.3.4 解吸时间的优化 解吸时间是影响解吸效果的主要条件之一,解吸时间过短会导致解吸不充分,使得解吸效果不佳。在 2~20 min 优化了解吸时

间对解吸效果的影响,由图7可以看出,在短时间内(5 min)就可以达到很好的解吸效果,峰面积随着时间的增加而增加;但在10 min后,峰面积随着时间增加有小幅度的增加,峰面积在统计学上没有显著性的差异,所以选择10 min作为最佳的解吸时间。

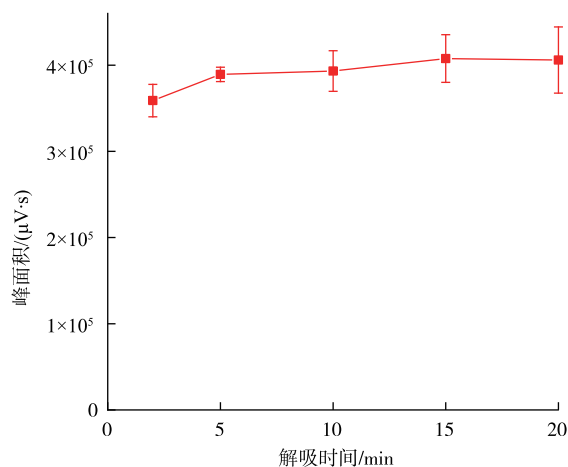


图7 解吸时间对萃取效果的影响

Fig. 7 Effect of the desorption times

2.3.5 解吸体积的优化 如图8所示,考察了解吸体积为5、10、10(2×5,等体积解析两次)、15、20 mL的解吸效果。理论上,解吸体积越小富集倍数越大,也可减少溶剂的使用,但同时解吸效果也有所减弱。在相同的解吸体积下,多次解吸效果优于一次解吸,用5 mL乙腈解吸2次的解析率就大于1次10 mL乙腈解吸。所以选择解吸效果最好的10(2×5) mL作为解吸体积和解吸方式用于之后的实验。

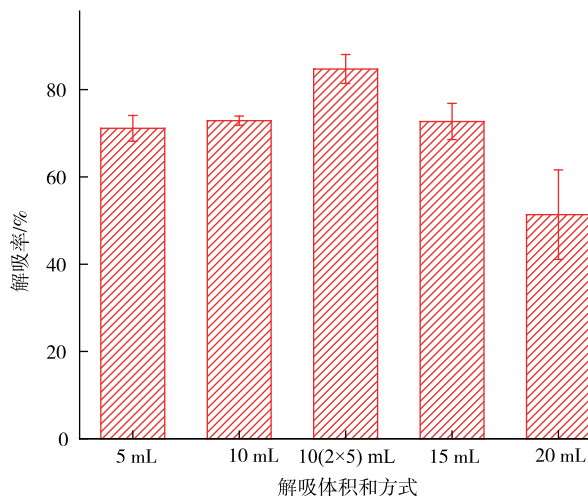


图8 解吸体积对萃取效果的影响

Fig. 8 Effect of the desorption volume

2.4 方法学研究

将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF}-\text{DQTP}$ 磁性材料作为磁固相萃取的吸附剂,与高效液相色谱联用,建立了一种检测烤肉中BaP的方法。在最优条件(即吸附剂用量为1 mg/mL、乙腈作为解吸溶剂、萃取时间为20 min、解吸时间为10 min、解吸体积为10(2×5) mL)下,建立的MSPE-HPLC-FLD方法在BaP质量浓度为0.5~100.0 $\mu\text{g/L}$ 条件下,峰面积与BaP质量浓度呈现良好的线性关系,相关系数(R^2)为0.999 8,拟合线性回归方程为 $y=41\ 099x+10\ 670$,检出限($S/N=3$)为0.14 $\mu\text{g/L}$,定量限($S/N=10$)为0.47 $\mu\text{g/L}$,日内和日间相对标准偏差分别为3.5%($n=5$)和3.9%($n=5$),如图9所示。

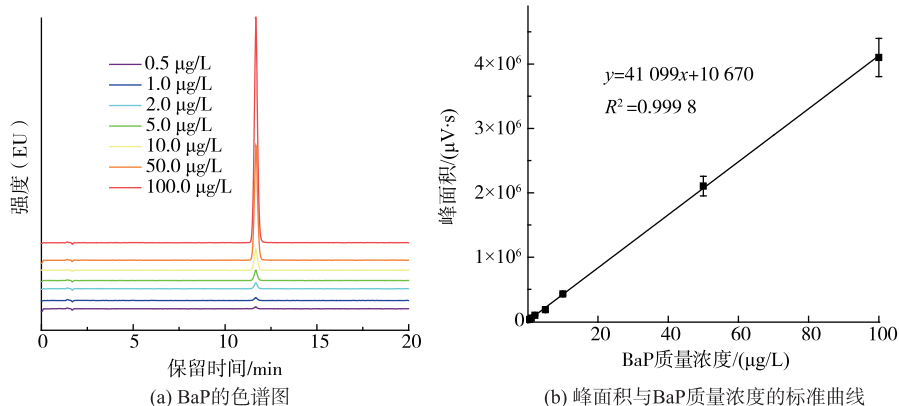


图9 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF}-\text{DQTP}$ 萃取不同质量浓度BaP的色谱图及峰面积与BaP质量浓度的标准曲线

Fig. 9 Chromatograms of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF}-\text{DQTP}$ extracting BaP with different concentrations and calibration plot of peak areas versus BaP concentrations

2.5 方法比较

经过文献调研,将已报道的 BaP 检测方法和本文中建立的磁固相萃取法相比较。为了更加全面进行对比,列举了各方法的前处理方法、样品基质、分析方法、检出限、线性范围等参数(见表 1)。结果显

示,建立的 MSPE-HPLC-FLD 方法与文献报道方法具有相当的检出限和定量限,较宽的线性范围,这可能与磁 COF 材料与 BaP 之间具有较强的 π - π 共轭作用和孔径效应有关。

表 1 文献方法与本文建立方法对比

Table 1 Comparison of the proposed method with the previous works

前处理方式	样品基质	分析方法	检出限	线性范围	参考文献
分子印迹柱	熏制品和烤肉	HPLC-FLD	0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.0~45.2 ng/mL	[16]
分子印迹固相萃取	食用油	HPLC-FLD	0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$	[17]
Florasil&Nucleoprep C18 小柱	橄榄油	GC-MS	1.00 ng/g	5.5~50.0 ng/g	[18]
		HPLC-FLD	0.50 ng/g	1.7~10.0 ng/g	
MIL-101(Cr)	食用油	HPLC-FID	0.19 ng/mL	1~30 ng/mL	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$	烤肉	HPLC-FLD	0.14 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.5~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	本研究

2.6 实际样品

为验证方法的准确性和适用性,将所建立的 MSPE-HPLC-FLD 方法用于富集和检测烤肉中的 BaP,样品中以 10.0、20.0、30.0 ng/g 3 个水平加入 BaP 标准物,并计算其在不同种类烤肉中的加标回收率。结果如表 2 所示,在 3 种烤肉样品(烤鱼、烤牛肉和烤羊肉)中均有 BaP 检出,根据基质磁固相

萃取法所拟合的线性方程,换算可得到质量分数分别为 19.5、17.3、16.0 ng/g,均超过国家标准 GB 2762—2017 所规定的肉及制品中 BaP 的限量 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标回收实验结果显示,烤鱼的加标回收率为 110.8%~123.4%,烤牛肉的回收率为 92.6%~101.0%,烤羊肉的回收率为 76.0%~111.3%,相对标准偏差 $\leq 10.6\%$ 。

表 2 不同烤肉样品的检测结果及加标回收率结果

Table 2 Analytical results of different roast meat samples and recoveries of BaP in three spiked level

样品	BaP 质量分数/(ng/g)	加标量/(ng/g)	加标回收率/%	RSDs(n=3)/%
烤鱼	19.5	10.0	116.7	5.2
		20.0	110.8	6.2
		30.0	123.4	1.9
烤牛肉	17.3	10.0	99.1	10.2
		20.0	92.6	5.6
		30.0	101.0	1.7
烤羊肉	16.0	10.0	111.3	5.0
		20.0	76.0	9.4
		30.0	93.1	10.6

3 结语

采用共沉淀法成功合成了磁性共价有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{COF-DQTP}$,并将其作为 MSPE 的吸附剂,结

合 HPLC-FLD 检测,建立了一种 BaP 检测的新方法。所建立的方法具有较宽的线性范围,良好的检出限和定量限,并成功应用到烤肉样品中的 BaP 检测中。

参考文献:

- [1] REN X Y, ZENG G M, TANG L, et al. Sorption, transport and biodegradation: an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610: 1154-1163.
- [2] 孙苗, 徐文清, 王黎, 等. 基于共价有机骨架修饰电极的苯并芘电化学发光传感器[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(5): 577-582.
- [3] SARAFRAZ-YAZDI A, GHAEMI F, AMIRI A. Comparative study of the sol-gel based solid phase microextraction fibers in extraction of naphthalene, fluorene, anthracene and phenanthrene from saffron samples extractants[J]. *Microchimica Acta*, 2011, 176(3/4): 317-325.
- [4] WENZL T, SIMON R, KLEINER J, et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(7): 716-725.
- [5] SINGH L, VARSHNEY J G, AGARWAL T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food[J]. *Food Chemistry*, 2016, 199: 768-781.
- [6] SOLTANI N, KESHAVARZI B, MOORE F, et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 712-723.
- [7] WANG X T, MIAO Y, ZHANG Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 447: 80-89.
- [8] 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2017.
- [9] 岳琪, 杨成, 庞月红. 共价有机骨架磁固相萃取 - 气相色谱法测定 15 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3186-3191.
- [10] 李燕莹, 周庆琼, 陈羽中, 等. 磁固相萃取在食品分析中的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(8): 323-330.
- [11] WANG J X, LI J, GAO M X, et al. Recent advances in covalent organic frameworks for separation and analysis of complex samples[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 98-109.
- [12] 白璟, 林子旻. 共价有机骨架材料在样品前处理中的研究进展[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1251-1260.
- [13] LYU S W, LIU J M, WANG Z H, et al. Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 80: 169-185.
- [14] DEBLASE C R, SILBERSTEIN K E, TRUONG T T, et al. β -Ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16821-16824.
- [15] LIANG C Y, LIN H M, WANG Q, et al. A redox-active covalent organic framework for the efficient detection and removal of hydrazine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 1-12.
- [16] LIU X Y, WANG Y. Determination of benzo[a]pyrene in smoked and roasted meat products by automated solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Meat Research*, 2020, 34(3): 63-67.
- [17] JIN X F, XUE K P, REN X F, et al. Determination of benzo[a]pyrene in cooking oil by tandem molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(9): 2697-2701.
- [18] PAN Y, DENG Z F, CHEN Y L, et al. Determination of benzo[a]pyrene in smoked foods by high-performance liquid chromatography based on magnetic solid phase extraction[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(39): 5763-5768.
- [19] LYU Z Y, YANG C, PANG Y H, et al. Dispersive solid-phase extraction using the metal-organic framework MIL-101 (Cr) for determination of benzo[a]pyrene in edible oil[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(27): 3467-3473.