

Introduction and Review of Techniques, Applications, and Limitations of Solid Phase Microextraction Method

Sara Karimi-Zeverdegani¹, Zohreh Mohebian², Samane Khorshidikia²

Review Article

Abstract

Solid phase microextraction (SPME) is a sub-sample extraction method that has been developed to solve some of the challenges associated with sample preparation as well as to integrate different stages of analysis into one system. SPME is a solvent-free, cost-effective, efficient, and high-performance sample preparation technique. This technique combines all the extraction steps into one step. In the recent years, combining SPME with analysis tools has been very efficient for sampling and analyzing multiple compounds and a lot of research has been done on the benefits, applications, and advancements of this technique. This study also introduces SPME along with its various aspects and fields of application.

Keywords: Solid phase microextraction; Sample preparation; Separating; Decomposition

Citation: Karimi-Zeverdegani S, Mohebian Z, Khorshidikia S. **Introduction and Review of Techniques, Applications, and Limitations of Solid Phase Microextraction Method.** J Health Syst Res 2023; 19(1): 12-22.

1- Associate Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
2- PhD Student, Student Research Committee AND Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Corresponding Author: Samane Khorshidikia; PhD Student, Student Research Committee AND Department of Occupational Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran; Email: samane.khorshidekia@yahoo.com

معرفی و مروری بر تکنیک، کاربردها و محدودیت‌های روش ریزاستخراج فاز جامد

سارا کریمی زوردگانی^۱، زهره محبیان^۲، سمانه خورشیدی کیا^۱

مقاله مروری

چکیده

میکرواستخراج فاز جامد (Solid phase Microextraction یا SPME) نوعی روش زیراستخراج نمونه به شمار می‌رود که جهت رفع برخی از چالش‌های مربوط به آماده‌سازی نمونه و همچنین، ادغام مراحل مختلف آنالیز در یک سیستم توسعه یافته است. SPME یک روش آماده‌سازی نمونه بدون نیاز به حلال، مقرون به صرفه، مؤثر و با توان بالا می‌باشد. در این تکنیک، تمام مراحل استخراج در یک مرحله ادغام می‌شود. طی سال‌های اخیر، ترکیب SPME با ابزارهای آنالیزور برای نمونه‌برداری و آنالیز ترکیبات متعدد بسیار کارآمد بوده و پژوهش‌های بسیاری در مورد مزایا، کاربردها و پیشرفت‌های این تکنیک انجام شده است. مطالعه حاضر به معرفی SPME به همراه جنبه‌های مختلف و زمینه‌های کاربردی آن پرداخت.

واژه‌های کلیدی: میکرواستخراج فاز جامد؛ آماده‌سازی نمونه؛ جداسازی؛ تجزیه

ارجاع: کریمی زوردگانی سارا، محبیان زهره، خورشیدی کیا سمانه. معرفی و مروری بر تکنیک، کاربردها و محدودیت‌های روش ریزاستخراج فاز جامد. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۴۰۲؛ ۱۹ (۱): ۲۲-۱۳

تاریخ چاپ: ۱۴۰۲/۱/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۶/۵

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۱۷

اشاره کرد (۵، ۴). در این تکنیک‌ها، آنالیت‌ها از نمونه‌های با حجم بالا به فازهای استخراج با حجم کم استخراج می‌شوند (۶). علاوه بر این، داده‌های به دست آمده، از دقت بالاتری برخوردار خواهند بود؛ چرا که خطاهای شخصی و سیستماتیک به دلیل خودکارسازی روش به حداقل می‌رسد (۷).

میکرواستخراج فاز جامد (Solid phase Microextraction یا SPME) یکی از تکنیک‌های ریزاستخراج است که توسط Pawliszyn و همکاران در تلاش برای تسهیل آماده‌سازی سریع نمونه و رفع نیاز به حلال توسعه داده شد (۸). از زمان معرفی SPME، این تکنیک به روش‌های متعددی از جمله توسعه شکل‌های جدید SPME، پیشرفت در اتوماسیون فرایندهای SPME و کمک به آنالیز بهتر تکامل یافته است (۹، ۱۰). هدف از انجام پژوهش حاضر، معرفی اصول اولیه SPME، جنبه‌های مختلف و زمینه‌های کاربردی آن بود.

ساختار SPME

ساختار SPME از یک نگهدارنده فیبر برای پشتیبانی از فرایندهای SPME ساخته شده است و در دو قالب مختلف دستی یا خودکار موجود است. مجموعه فیبر در داخل یک سوزن شبیه سرنگ معمولی که تغییر شکل داده شده است، قرار دارد. سوزن از فیبر در برابر آسیب محافظت می‌کند. این آسیب ممکن است در حین نفوذ سوزن به سیتوم ویال‌های نمونه یا در محل تزریق دستگاه GC ایجاد شود (۱۱). فیبر سیلیس ذوب شده با یک لایه نسبتاً نازک از چندین فاز ثابت پلیمری به عنوان جاذب پوشانده شده است که این پوشش استخراج، غنی‌سازی آنالیت‌ها و تغلیظ آن‌ها در طی فرایندهای جذب از ماتریس نمونه را

مقدمه

اولین و مهم‌ترین مرحله هر روش استخراج، پیش‌تغلیظ آنالیت موجود در نمونه می‌باشد. هدف اصلی استخراج هنگام انجام پیش‌تغلیظ، به دست آوردن نمونه خالص‌تر، حذف ترکیبات مزاحم و بهبود حساسیت برای آنالیت‌های خاص است. سپس نمونه با استفاده از دستگاه‌های آنالیزور همچون کروماتوگرافی گازی (Gas chromatography یا GC) یا کروماتوگرافی مایع (Liquid chromatography یا LC) تجزیه و تحلیل می‌شود. تلاش‌های قابل توجهی در خصوص تطبیق روش‌های استخراج موجود و ارایه رویکردهای جدید برای صرفه‌جویی در زمان، کار و مواد انجام شده است (۱). جداسازی آنالیت‌ها از ماتریس نمونه و پیش‌تغلیظ آن‌ها، بخش‌های اساسی فرایند استخراج به شمار می‌رود. پرکاربردترین روش‌های استخراج، استخراج مایع-مایع (Liquid-liquid extraction یا LLE) و استخراج فاز جامد (Solid phase extraction یا SPE) است که آسان هستند و به دلیل حذف همه ترکیبات هدف از نمونه، بالاترین حساسیت را فراهم می‌کنند (۳، ۲). با این وجود، افزایش توجه به محیط زیست، منجر به ایجاد و توسعه فن‌آوری‌های دوستانه و سبزتر و این رویکرد باعث کوچک‌سازی روش‌های استخراج نمونه شده است. طی ۳۰ سال گذشته، تکنیک‌های استخراج کوچک‌سازی شده متعددی تحت عنوان تکنیک‌های استخراج میکرو (Microextraction technique) و یا تکنیک ریزاستخراج ابداع شده‌اند که از مزایای آن‌ها می‌توان به سرعت بالا، عدم نیاز به حلال، امکان اتوماسیون و تزریق مستقیم همه آنالیت‌ها به دستگاه آنالیزور

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشجوی دکتری تخصصی، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

نویسنده مسؤول: سمانه خورشیدی کیا؛ دانشجوی دکتری تخصصی، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: samane.khorshidekia@yahoo.com

پیش تعیین شده است (۸، ۲). انتقال آنالیت‌ها از نمونه به پوشش فیبر SPME بلافاصله از زمانی که فیبر پوشش داده شده در معرض نمونه قرار می‌گیرد، آغاز می‌شود. به طور معمول، استخراج SPME زمانی کامل می‌شود که غلظت آنالیت به تعادل توزیع بین ماتریس نمونه و پوشش فیبر رسیده باشد (۸). در واقع، حداکثر حساسیت در شرایط تعادل به دست می‌آید و در حالت تعادل، مقدار آنالیت استخراج شده توسط پوشش پلیمری ثابت و مستقل از زمان استخراج است (۱۰). پس از اتمام فرایند استخراج، آنالیت‌های استخراج شده از پوشش فیبر واجد و برای جداسازی و تشخیص بعدی به دستگاه آنالیزور وارد می‌شوند. ثابت توزیع آنالیت (K_{es}) بین پوشش فیبر و نمونه به وسیله رابطه ۱ بیان می‌شود که در آن، C_e^∞ و C_s^∞ به ترتیب غلظت‌های تعادل آنالیت در پوشش فیبر و نمونه هستند. شرایط استخراج همچون دما، مقدار نمک، pH و محتوای حلال آلی بر K_{es} تأثیر می‌گذارد.

$$K_{es} = \frac{C_e^\infty}{C_s^\infty} \quad \text{رابطه ۱}$$

تعداد مول‌های آنالیت استخراج شده (n) توسط پوشش در حالت تعادل را می‌توان با رابطه ۲ بیان کرد که V_e حجم پوشش فیبر در مقابل حجم نمونه و C_0 غلظت اولیه آنالیت در نمونه است (۸).

$$n = \frac{K_{es}V_eV_sC_0}{K_{es}V_e+V_s} \quad \text{رابطه ۲}$$

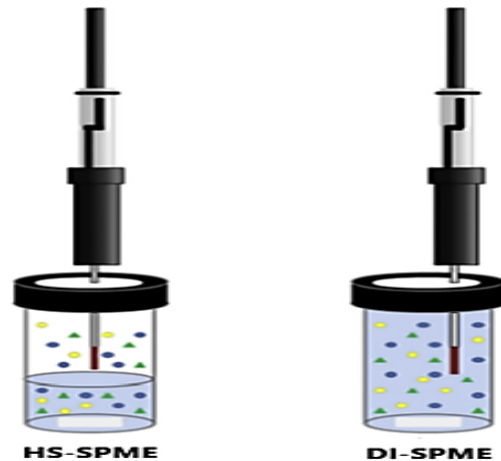
سطح جاذب می‌تواند از طریق برهم‌کنش p-p، پیوندهای هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های واندروالسی با آنالیت در تعامل باشد. در نتیجه، با توجه به نحوه تثبیت آنالیت‌ها بر روی سطح جاذب، در نظر گرفتن مبنای ترمودینامیکی فرایند جذب آنالیت برای تخمین مقدار آنالیت استخراج شده مهم است (۲۱). نظریه سینتیک نیز سرعت استخراج را تعیین می‌کند و راهکارهایی را برای افزایش سرعت استخراج نشان می‌دهد. به منظور تسهیل استخراج سریع و انتقال بخش زیادی از آنالیت موجود در نمونه به فیبر، می‌توان با چندین استراتژی از جمله هم‌زدن نمونه، به حداکثر رساندن تعامل فضای فوقانی-نمونه (Sample-headspace interface)، حرارت دادن نمونه یا خنک کردن فیبر، زمان رسیدن به تعادل را کاهش داد (۹).

محدودیت‌های SPME

در مطالعات مختلف محدودیت‌هایی برای SPME بیان شده است؛ از جمله این که آنالیت‌های هدف و ماتریس‌های نمونه مختلف نیاز به SPME جداگانه دارند و شرایط زیراستخراج باید با همه نمونه‌های آنالیز شده سازگار باشد. برای کاربرد SPME نیاز به در نظر گرفتن اثرات ماتریس در نمونه‌های پیچیده است و به همین دلیل استفاده از استانداردهای همسان ماتریس، استانداردهای داخلی با برجسب ایزوتوپی و روش افزایش استاندارد به شدت برای کالیبراسیون توصیه می‌شود. علاوه بر این، حجم محدود پوشش‌های فیبر SPME، منجر به ظرفیت استخراج محدود و شاید کاهش حساسیت شود. در نتیجه برای رفع این محدودیت، SPME باید از نظر استفاده از پوشش‌های ضخیم‌تر و انتخابی‌تر و روش استخراج تعادلی به درستی بهینه شود (۸، ۲). استحکام مجموعه‌های فیبر سیلیس ذوب شده محدودیت دیگری است که ممکن است در توالی‌های نمونه شامل در نظر گرفتن تعداد زیادی نمونه (بیش از ۱۰۰ نمونه) مشکل‌ساز باشد. با این حال، این محدودیت با توسعه مجموعه‌های فیبر فلزی فوق الاستیک (Assemblies superelastic metal fiber) برطرف شده است (۱).

امکان‌پذیر می‌کند. مجموعه فیبر مورد استفاده در ساختار SPME قابل استفاده مجدد و قابل تعویض می‌باشد (۱۲، ۳).

بسته به نمونه و نوع آنالیت، دو پیکربندی ممکن برای SPME وجود دارد. ریزاستخراج جامد غوطه‌وری مستقیم (Direct immersion- SPME) یا فوقانی (DI-SPME) برای نمونه‌های گازی و مایع و میکرواستخراج فاز جامد فضایی (Headspace-SPME یا HS-SPME) برای نمونه‌های جامد و مایع خاص استفاده می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱. طرح فرایند استخراج آنالیت با استفاده از تکنیک‌های (DI-SPME) Direct immersion-Solid phase Microextraction و (HS-SPME) Headspace solid-phase Microextraction

با توجه به حجم بسیار محدود فاز استخراج، راندمان استخراج به انتخاب پوشش مناسب بستگی دارد که میل ترکیبی بالایی را برای آنالیت‌های هدف تضمین می‌کند. انتخاب پوشش‌های فیبر SPME، محدود به فیبرهای تجاری موجود در ضخامت‌ها و ترکیبات مختلف است (۱۳). این پوشش‌ها را می‌توان بر اساس سه معیار ضخامت، قطبیت و جاذب بودن پوشش طبقه‌بندی کرد. از آنجایی که فیبرهای تجاری مختلف قادر به ارائه خواص جذب بهینه برای بسیاری از ترکیبات مختلف آنالیت-ماتریس نیستند، محققان به دنبال موادی با میل ترکیبی بالا برای آنالیت‌های انتخابی و ماتریس‌های نمونه بودند. از جمله محبوب‌ترین مواد جاذبی که در حال حاضر در دسترس است، می‌توان به نانوذرات فلزی (۱۴)، جاذب‌های مبتنی بر سیلیس (۱۵)، پلیمرهای قالب مولکولی (۱۶)، پلیمرهای رسانا (۱۷)، چارچوب‌های آلی کووالانسی (۱۸)، نانولوله‌های کربنی (۱۹) و گرافن (۲۰) اشاره کرد که در SPME مورد استفاده قرار می‌گیرند.

تکنیک SPME

مزیت اصلی SPME نسبت به روش‌های استخراج سنتی مانند LLE، SPE و... آماده‌سازی نمونه بدون نیاز به حلال است؛ چرا که پیش‌تخلیظ و جداسازی هم‌زمان آنالیت‌های آلی فرار و نیمه فرار را از ماتریس‌های محیطی و نمونه‌های بیولوژیکی تسهیل می‌کند (۲۱). نمونه‌برداری SPME شامل قرار دادن یک پوشش پلیمری نازک در معرض ماتریس نمونه برای مدت زمان از

جدول ۱. کاربردهای Solid phase Microextraction (SPME) در ریزاستخراج نمونه‌های محیطی

رتبه	بازیابی (درصد)	شرایط دفع			شرایط استخراج						نمونه‌های محیطی	آنالیت	
		LOD	تشخیص	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	استخراج	افزودن نمک	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	فیبر			تکنیک
							هوا آلاینده‌ها						
۲۵	-	۰/۰۹ - ۰/۲۰	GC-MS	۲۸۰	۳	-	-	RT	۱۵	sol-gel SWCNT/Silica	SPME	هوای محیط کار	ترکیبات آلی هالوژنی فرار
۲۶	-	۰/۰۰۲ - ۰/۰۲۳	GC-MS	۲۵۰	۴	PFBHA	-	RT	۱۵	PDMS-DVB	SPME	هوای داخل ساختمان	فرمالدئید و سایر ترکیبات کربونیل
۲۷	۹۶-۷۵	۰/۰۱ - ۰/۰۸	GC-MS	۲۰۰	۲	-	-	۲۲/RT	۴۵	PDMS-CAR	SPME	هوای مناطق مختلف تصفیه‌خانه فاضلاب	ترکیبات سولفور آلی فرار
۲۸	۱۲۲ ± ۲۴	-	GC-MS/ GC-FID	۳۰۰	۱۰	-	-	RT	۱۰	PDMS-CAR	SPME	هوای داخل ساختمان	VOC
۲۹	-	-	GC-MS	۳۲۰	۲/۵	-	-	-	۴۵-۱	PDMS-CAR	SPME	هوای داخل ساختمان	VOC
۳۰	۸۴-۷۸	-	GC-MS	۲۳۰	۲	-	-	۲۰	۲۰	PDMS-DVB- CAR	SPME	مناطق آتشفشانی و زمین گرمایی، گاز محل دفن زباله	VOC
							ترکیبات بودار						
۳۱	-	-	GC-MS/ GC-FID-O	۲۹۰	۵	-	-	RT	۳۰	PDMS-CAR	SPME	گاز ضایعات پالایشگاه چربی	ترکیبات بودار
۳۲	-	-	GC-MS-O	۲۶۰	۵	-	-	RT	۶۰	PDMS-CAR	SPME	هوای انبار دامپروری	VOC و ترکیبات بودار
۳۳	-	۰/۰۵ppm	GC-MS	۲۵۰	۱	-	-	RT	۲	PDMS	SPME	هوا	دی استیل

جدول ۱. کاربردهای Solid phase Microextraction (SPME) در ریزاستخراج نمونه‌های محیطی (ادامه)

رفرنس	شرایط دفع			شرایط استخراج						نمونه‌های محیطی	آنالیت			
	بازیابی (درصد)	LOD	تشخیص	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	استخراج	افزودن نمک	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)			فیبر	تکنیک	
						آب								
						ترکیبات بودار								
۳۴	-	۰/۲۲-۰/۹۵	GC-MS	۲۷۰	۱	دی‌متیل سولفات / NaOH	۳۰ میلی‌گرم ۶/۵/NaCl گرم	۶۰	۹۰	PDMS-DVB-CAR	HS-SPME	آب لوله‌کشی، آب رودخانه	تری‌کلروبروم فنل	
۳۵	۱۱۵-۸۰	محدوده بالا تا پایین ppt	GC-MS-O	۲۵۰	۳	-	-	۴۵	۳۰	PDMS-CAR	HS-SPME	دریاچه‌های آب شیرین بودار	ترکیبات گوگرد فرار	
۳۶	-	۰/۱۱-۱/۹۳	GC-MS	۲۵۰	۵	-	-	RT	۴۰/۱۸۰	PDMS-DVB	DI-PDMS/HS-SPME	برف	ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار	
	۳۷	-	-	GC-MS	۶۰ دقیقه در دمای ۳۰-۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۵ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد	بدون استات یا BSTFA	-	RT	-۶۰	۱۲۰	PDMS	SPME	شیرابه محل دفن زباله	ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار
						آفت‌کش‌ها								
۳۳	۱۰۹-۹۲	۰/۰۰۳-۰/۰۰۹	LC-PIF/FD	-	۵	-	-	۶۵	۳۰	PDMS-DVB	DI-SPME	آب‌های زیرزمینی	آفت‌کش‌های پیرتروئیدی	
۳۸		۰/۰۳-۱/۳۰	HPLC-FD	-	۱۰ (در متانول)	-	۱۵ درصد NaCl	۶۰	۴۰	PDMS-CAR	DI-SPME	آب دریا، آب زیرزمینی، فاضلاب	قارچ‌کش بنزیمیدازول	

جدول ۱. کاربردهای Solid phase Microextraction (SPME) در ریزاستخراج نمونه‌های محیطی (ادامه)

آنالیت	نمونه‌های محیطی	تکنیک	فیبر	شرایط استخراج				شرایط دفع				
				زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	افزودن نمک	استخراج	زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	تشخیص	LOD	بازیابی (درصد)
خاک/ رسوب و سایر ماتریس‌های جامد												
ترکیبات بودار												
VOC و ترکیبات بودار	کود کشاورزی	HS-SPME	PDMS-DVB-CAR	۲۰	۳۰	-	-	-	-	-	-	۳۹
ترکیبات فرار بودار	کمپوست	HS-SPME	PDMS-CAR	۶۰	۲۰	-	-	۴	۲۵۰	۰/۰۶-۲۰۲۸ ppb	GC-MS	۴۰
ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار												
VOC	خاک، کود دامی، کمپوست	HS-SPME	PDMS-DVB-CRA	۲۰	۲۰	-	-	۵	۲۳۰	۰/۰۱-۳۱۰ میکروگرم بر گرم	GC-MS	۴۱
VOC	دوغاب گاو	HS-SPME	PDMS-DVB-CRA/PDMS-CAR	۱۵	۳۵	-	NACL	۳	۳۰۰	۰/۰۲-۱۴۴۱ میکروگرم بر لیتر	GC-MS	۴۲
PAH	فاضلاب حاصل از اسکرابر سیستم زباله‌سوز	MA-HS-SPME	PDMS-DVB	۳۰	۲۰	-	-	۵	۲۹۰	۰/۱-۳/۰ میکروگرم بر لیتر	GC-FID	۴۳

SPME: Solid phase Microextraction; VOC: Volatile organic compound; LOD: Limit of detection; SWCNT: Single-walled carbon nanotube; PDMS-DVB: Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene; PDMS-CAR: Polydimethylsiloxane/Carboxen; PFBHA: O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine; GC/MS: Gas chromatography/Mass spectrometry; GC/FID: Gas chromatography/Flame ionization detector; DI-SPME: Direct immersion-SPME; HS-SPME: Headspace solid-SPME; BSTFA: N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; HPLC-FD: High-performance liquid chromatography-Fluorescence detection; LC-PIF/FD: Liquid chromatography-Photochemically induced fluorimetry-Fluorescence detection; PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; RT: Room temperature

کاربردهای زیست محیطی

SPME به طور گسترده برای نمونه‌برداری و ریزاستخراج ماتریس‌های محیطی از جمله نمونه‌های هوا، آب و خاک، در محل یا خارج از سایت استفاده شده است (۲۲-۲۴). در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی که کاربردهای SPME را در زمینه ریزاستخراج نمونه‌های محیطی گزارش کرده‌اند، منتشر شده (جدول ۱) که در بیشتر مطالعات به نمونه‌های مایه اشاره شده است.

نمونه‌های هوا: کاربرد SPME در نمونه‌برداری از هوا را می‌توان در محل سایت یا در آزمایشگاه پس از جمع‌آوری نمونه‌های هوا در ظروف مناسب مثل کیسه‌ها یا ظروف شیشه‌ای انجام داد (۴۶-۴۷، ۲۷). آنالیت‌ها با قرار گرفتن مستقیم فیبر در معرض نمونه هوا یا با روش فضای فوقانی پس از جذب در یک محیط مایع مناسب یا جذب روی یک ماده جامد مانند Tenax TA استخراج می‌شوند (۴۹-۴۷). در بیشتر مطالعات مربوط به کاربرد SPME، برای نمونه‌های هوا از فیبرهای SPME تجاری استفاده شده است. امروزه پوشش‌های فیبری جدیدی نیز توسعه داده شده است که می‌توان به نانولوله کربنی تک جداره/ سیلیکا SPME یا پوشش کامپوزیت سل-ژل (Sol-Gel) برای تجزیه و تحلیل ترکیبات آلی هالوژن در هوای محیط کار اشاره کرد (۵۰). محققان مختلفی از SPME به عنوان یک روش غربالگری برای شناسایی ترکیبات بدبو در پساب‌های گازی استفاده کرده‌اند (۴۹-۴۵). همچنین، برای استخراج ذرات معلق در هوا پس از جمع‌آوری روی فیلترها نیز استفاده شده است (۵۱، ۲۹).

نمونه‌های مایه: نمونه‌برداری مایه توسط SPME را می‌توان با غوطه‌وری مستقیم انجام داد. روش HS یا تکنیک‌های مشتق‌سازی IT-SPME (Ploycyclic Aromatic Hydrocarbon) برای آنالیز ترکیبات مرتبط (PAH) و ترکیبات مرتبط (۵۲)، فل‌ها (۵۳، ۳۸)، ترکیبات آلی فلزی (۵۴)، استون (۵۵) و آکروئین (۵۶) در نمونه‌های مایه به کار گرفته شده است. علاوه بر فیبرهای تجاری SPME، از فیبرهایی با مواد پوششی جدید همچون ۳-۴-اتیلن دی اکسی تیوفن (۵۷)، فیبر آمینه مبتنی بر سل ژل (۵۸)، پلی‌آنیلین (۶۰، ۵۹)، نانولوله‌های کربنی چند لایه اکسید شده (۶۱) و هگزافلوروفسفات ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم (۶۲) برای تجزیه و تحلیل آفت‌کش‌ها و فل‌ها استفاده می‌شود. همچنین، می‌توان از یک نانوفیبر پوشش داده شده به وسیله PU الکتروپرسی شده (Electrospun) (۶۳) برای تجزیه و تحلیل کلروبنزن استفاده کرد.

مطالعات زیادی در مورد کاربرد SPME برای بسیاری از آفت‌کش‌ها در آب‌های زیرزمینی، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، آب دریا و فاضلاب انجام شده است (۶۵، ۶۴، ۵۷). Re-Poppi و Júnior نیز از روش GC-Electron capture detector (GC/ECD) با استفاده از DI-SPME برای تجزیه و تحلیل آفت‌کش‌های

آلی کلره در آب‌های زیرزمینی با نرخ بازیابی بین ۹۲ تا ۱۰۵ درصد و LOD بین ۰/۰۰۱۳ و ۰/۴۵ نانوگرم در لیتر استفاده کردند (۶۵). علاوه بر این، SPME برای تعیین PAH گروه بزرگی از مولکول‌های پراکنده در محیط و متابولیت‌های آن‌ها در شیر، باران و آب‌های سطحی و همچنین، آب اسکرابر با بازیابی بالا (بیش از ۷۱ درصد) استفاده شده است (۶۶، ۵۲). مطالعاتی نیز کاربرد آن را برای تعیین فل‌ها (۶۷، ۶۲، ۵۳)، داروها (۶۸)، مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز (۷۰، ۶۹) و ترکیبات آلی فلزی و سرب (۷۱) در نمونه‌های آب محیطی، آنالیز ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار در فاضلاب و شیرابه‌های دفن زباله (۷۲) و ترکیبات گوگردی فرار در رودخانه یا آب دریاچه را گزارش کرده‌اند (۷۳).
نمونه‌های جامد: نمونه‌برداری از خاک و رسوبات و همچنین، سایر مواد جامد مانند کود حیوانی، لجن فعال توسط SPME اغلب با روش HS انجام می‌شود. در برخی از کاربردها، استخراج آنالیت‌ها با گرم کردن نمونه (۷۵، ۷۴) یا خنک کردن فیبر (۷۶)، استفاده از امواج میکروویو (۷۷) و استفاده از استخراج مایع تحت فشار (۷۸) صورت می‌گیرد.

در بیشتر پژوهش‌های نمونه‌های محیطی جامد از فیبرهای SPME تجاری استفاده شده است. همچنین، بعضی از مطالعات، کاربرد یک فیبر سیلیکونی پوشش داده شده با روغن سیلیکونی پرمتبله شده-بتاسیکلودکسترین/هیدروکسیل برای استخراج اترهای پلی‌برومین دی‌فیل از خاک را بیان کرده‌اند. با این پوشش، بهبود پایداری فیبر در ویژگی‌های تحلیلی مشابه فیبر موجود تجاری بازیابی بیش از ۷۸ درصد به دست آمده است (۷۹). کاربرد اصلی SPME برای نمونه‌های جامد محیطی شامل تجزیه و تحلیل آفت‌کش‌ها (۸۰، ۷۵)، PAH و ترکیبات مرتبط (۸۱)، فنل‌ها (۸۲)، اسیدهای پرفلوئوروکرپوسیلیک (۷۸) و ترکیبات آلی قلع در خاک‌ها و رسوبات آلوده (۸۳) می‌باشد. همچنین، به منظور شناسایی Volatile organic compound (VOC) و ترکیبات بویار در نمونه‌های خاک، کود و کمپوست نیز استفاده شده است (۸۵، ۸۴).

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر به معرفی SPME به همراه جنبه‌های مختلف و زمینه‌های کاربردی آن در نمونه‌های هوا، مایه و جامد پرداخته شد. بررسی‌ها نشان داد در مطالعاتی که آماده‌سازی نمونه بدون نیاز به حلال مد نظر است، SPME می‌تواند تکنیک مؤثر و مقرون به صرفه‌ای باشد.

تشکر و قدردانی

References

- Risticvic S, Chen Y, Kudlejova L, Vatino R, Baltensperger B, Stuff JR, et al. Protocol for the development of automated high-throughput SPME-GC methods for the analysis of volatile and semivolatile constituents in wine samples. Nat Protoc 2010; 5(1): 162-76.
- Pawliszyn J. Handbook of Solid Phase Microextraction. New York, NY: Elsevier; 2011.
- Kataoka H, Lord HL, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. J Chromatogr A 2000; 880(1-2): 35-62.
- Reyes-Garces N, Gionfriddo E, Gomez-Rios GA, Alam MN, Boyaci E, Bojko B, et al. Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions. Anal Chem 2018; 90(1): 302-60.

5. Piri-Moghadam H, Alam MN, Pawliszyn J. Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives. *Anal Chim Acta* 2017; 984: 42-65.
6. Bangi UK, Venkateswara RA, Parvathy RA. A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient-pressure drying. *Sci Technol Adv Mater* 2008; 9(3): 035006.
7. Lashgari M, Singh V, Pawliszyn J. A critical review on regulatory sample preparation methods: Validating solid-phase microextraction techniques. *TrAC Trends Anal Chem* 2019; 119: 115618.
8. Pawliszyn J. *Solid phase microextraction: Theory and practice*. Hoboken, NJ: Wiley; 1997.
9. Risticovic S, Lord H, Gorecki T, Arthur CL, Pawliszyn J. Protocol for solid-phase microextraction method development. *Nat Protoc* 2010; 5(1): 122-39.
10. Risticovic S, Niri VH, Vuckovic D, Pawliszyn J. Recent developments in solid-phase microextraction. *Anal Bioanal Chem* 2009; 393(3): 781-95.
11. O'Reilly J, Wang Q, Setkova L, Hutchinson J, Chen Y, Lord H, et al. Automation solid-phase microextraction. *J Sep Sci* 2005; 28(15): 2010-22.
12. Balasubramanian S, Panigrahi S. Solid-phase microextraction (SPME) techniques for quality characterization of food products: A review. *Food Bioprocess Technol* 2011; 4(1): 1-26.
13. Mani V. Properties of commercial SPME coatings. In: Pawliszyn J. *Applications of solid phase microextraction*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry; 1999. p. 57-72.
14. Feng J, Sun M, Liu H, Li J, Liu X, Jiang S. Au nanoparticles as a novel coating for solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 2010; 1217(52): 8079-86.
15. Gholivand MB, Abolghasemi MM, Fattahpour P. Polypyrrole/hexagonally ordered silica nanocomposite as a novel fiber coating for solid-phase microextraction. *Anal Chim Acta* 2011; 704(1-2): 174-9.
16. Ho TD, Canestraro AJ, Anderson JL. Ionic liquids in solid-phase microextraction: A review. *Anal Chim Acta* 2011; 695(1-2): 18-43.
17. Ameli A, Alizadeh N. Nanostructured conducting molecularly imprinted polymer for selective uptake/release of naproxen by the electrochemically controlled sorbent. *Anal Biochem* 2012; 428(2): 99-106.
18. Feng J, Feng J, Ji X, Li C, Han S, Sun H, et al. Recent advances of covalent organic frameworks for solid-phase microextraction. *TrAC Trends Anal Chem* 2021; 137: 116208.
19. Chen L, Chen W, Ma C, Du D, Chen X. Electropolymerized multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole fiber for solid-phase microextraction and its applications in the determination of pyrethroids. *Talanta* 2011; 84(1): 104-8.
20. Liu Q, Shi J, Jiang G. Application of graphene in analytical sample preparation. *TrAC Trends Anal Chem* 2012; 37: 1-11.
21. Delińska K, Rakowska PW, Kloskowski A. Porous material-based sorbent coatings in solid-phase microextraction technique: Recent trends and future perspectives. *TrAC Trends Anal Chem* 2021; 143: 116386.
22. Ouyang G, Pawliszyn J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. *TrAC Trends Anal Chem* 2006; 25(7): 692-703.
23. Alpendurada MF. Solid-phase microextraction: A promising technique for sample preparation in environmental analysis. *J Chromatogr A* 2000; 889(1-2): 3-14.
24. Wardencki W, Curylo J, Namiesnik J. Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis. *J Biochem Biophys Methods* 2007; 70(2): 275-88.
25. Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Solid-phase microextraction fiber development for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 123.
26. Bourdin D, Desauziers V. Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 2014; 406(1): 317-28.
27. Ras MR, Marce RM, Borrull F. Solid-phase microextraction-Gas chromatography to determine volatile organic sulfur compounds in the air at sewage treatment plants. *Talanta* 2008; 77(2): 774-8.
28. Hippelein M. Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study. *Chemosphere* 2006; 65(2): 271-7.
29. Mocho P, Nicolle J, Desauziers V. Modelling of adsorption kinetics and calibration curves of gaseous volatile organic compounds with adsorptive solid-phase microextraction fibre: Toluene and acetone for indoor air applications. *Anal Bioanal Chem* 2008; 392(1-2): 97-104.
30. Cai L, Koziel JA, Lo YC, Hoff SJ. Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *J Chromatogr A* 2006; 1102(1-2): 60-72.

31. Kleeberg KK, Liu Y, Jans M, Schlegelmilch M, Streese J, Stegmann R. Development of a simple and sensitive method for the characterization of odorous waste gas emissions by means of solid-phase microextraction (SPME) and GC-MS/olfactometry. *Waste Manag* 2005; 25(9): 872-9.
32. Lo YC, Koziel JA, Cai L, Hoff SJ, Jenks WS, Xin H. Simultaneous chemical and sensory characterization of volatile organic compounds and semi-volatile organic compounds emitted from swine manure using solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *J Environ Qual* 2008; 37(2): 521-34.
33. Chen Y, Shirey R, Sidisky L. Determination of diacetyl in butter and air samples by SPME Coupled with GC-MS. *Chromatographia* 2010; 72(9): 999-1004.
34. Yang X, Koziel JA, Laor Y, Zhu W, van Leeuwen J, Jenks WS, et al. VOC removal from manure gaseous emissions with UV photolysis and UV-TiO₂ photocatalysis. *Catalysts* 2020; 10(6): 607.
35. Zhu W, Koziel JA, Maurer DL. Mitigation of livestock odors using black light and a new titanium dioxide-based catalyst: Proof-of-concept. *Atmosphere* 2017; 8(6): 103.
36. Chen L, Hoff S, Cai L, Koziel J. Assessment of a two-stage wood chip-based biofilter using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *Proceedings of the 2008 ASABE Annual International Meeting; 2008 June 29-July 2; Rhode Island Convention Center Providence, RI, USA.*
37. Zhang S, Cai L, Caraway EA, Koziel JA, Parker DB, Celen I, et al. Characterization and quantification of livestock odorants using sorbent tube sampling and thermal desorption coupled with multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (TD-MDGC-MS-O). *Proceedings of the 2008 ASABE Annual International Meeting; 2008 June 29-July 2; Rhode Island Convention Center Providence, RI, USA.*
38. Diaz A, Ventura F, Galceran MT. Analysis of odorous trichlorobromophenols in water by in-sample derivatization/solid-phase microextraction GC/MS. *Anal Bioanal Chem* 2006; 386(2): 293-8.
39. Peter A, Koster O, Schildknecht A, von GU. Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake waters. *Water Res* 2009; 43(8): 2191-200.
40. Kos G, Ariya PA. Determination of a wide range of volatile and semivolatile organic compounds in snow by use of solid-phase micro-extraction (SPME). *Anal Bioanal Chem* 2006; 385(1): 57-66.
41. Badoil L, Benanou D. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction-GC/MS. *Anal Bioanal Chem* 2009; 393(3): 1043-54.
42. Vazquez PP, Mughari AR, Galera MM. Application of solid-phase microextraction for determination of pyrethroids in groundwater using liquid chromatography with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *J Chromatogr A* 2008; 1188(2): 61-8.
43. Lopez MA, Vega MD, Torres Padron ME, Sosa FZ, Santana Rodriguez JJ. Solid-phase microextraction of benzimidazole fungicides in environmental liquid samples and HPLC-fluorescence determination. *Anal Bioanal Chem* 2007; 387(6): 1957-63.
44. Tumbiolo S, Gal JF, Maria PC, Zerbinati O. SPME sampling of BTEX before GC/MS analysis: examples of outdoor and indoor air quality measurements in public and private sites. *Ann Chim* 2005; 95(11-12): 757-66.
45. Koziel JA, Cai L, Wright DW, Hoff SJ. Solid-phase microextraction as a novel air sampling technology for improved, GC-olfactometry-based assessment of livestock odors. *J Chromatogr Sci* 2006; 44(7): 451-7.
46. Kim KH, Kim D. A combination of Tedlar bag sampling and solid-phase microextraction for the analysis of trimethylamine in air: Relationship between concentration level and sample size. *Microchem J* 2009; 91(1): 16-20.
47. Regueiro J, Garcia-Jares C, Llompарт M, Lamas JP, Cela R. Development of a method based on sorbent trapping followed by solid-phase microextraction for the determination of synthetic musks in indoor air. *J Chromatogr A* 2009; 1216(14): 2805-15.
48. Conde FJ, Afonso AM, Gonzalez V, Ayala JH. Optimization of an analytical methodology for the determination of alkyl- and methoxy-phenolic compounds by HS-SPME in biomass smoke. *Anal Bioanal Chem* 2006; 385(7): 1162-71.
49. Kruger RL, Dallago RM, Filho IN, Di LM. Study of odor compounds in gaseous effluents generated during production of poultry feather and viscera meal using headspace solid phase microextraction. *Environ Monit Assess* 2009; 158(1-4): 355-63.
50. Zhu F, Liang Y, Xia L, Rong M, Su C, Lai R, et al. Preparation and characterization of vinyl-functionalized mesoporous organosilica-coated solid-phase microextraction fiber. *J Chromatogr A* 2012; 1247: 42-8.
51. Menezes HC, de Lourdes CZ. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method.

- J Chromatogr A 2011; 1218(21): 3300-5.
52. Luan T, Fang S, Zhong Y, Lin L, Chan SM, Lan C, et al. Determination of hydroxy metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons by fully automated solid-phase microextraction derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. J Chromatogr A 2007; 1173(1-2): 37-43.
 53. Jaber F, Schummer C, Al CJ, Mirabel P, Millet M. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyldimethylsilyl derivatives. Anal Bioanal Chem 2007; 387(7): 2527-35.
 54. Beceiro-Gonzalez E, Guimaraes A, Alpendurada MF. Optimisation of a headspace-solid-phase micro-extraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry. J Chromatogr A 2009; 1216(29): 5563-9.
 55. Hudson ED, Okuda K, Ariya PA. Determination of acetone in seawater using derivatization solid-phase microextraction. Anal Bioanal Chem 2007; 388(5-6): 1275-82.
 56. Lim Hh, Shin HS. Simple Determination of acrolein in surface and drinking water by headspace SPME GC-MS. Chromatographia 2012; 75(15-16): 943-8.
 57. Banitaba MH, Mohammadi AA, Hosseiny Davarani SS, Mehdinia A. Preparation and evaluation of a novel solid-phase microextraction fiber based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the analysis of OCPs in water. Anal Methods 2011; 3(9): 2061-7.
 58. Bagheri H, Ayazi Z, Babanezhad E. A sol-gel-based amino functionalized fiber for immersed solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from environmental samples. Microchem J 2010; 94(1): 1-6.
 59. Bagheri H, Mir A, Babanezhad E. An electropolymerized aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of phenols from water. Analytica Chimica Acta 2005; 532(1): 89-95.
 60. Mousavi M, Noroozian E, Jalali-Heravi M, Mollahosseini A. Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design. Anal Chim Acta 2007; 581(1): 71-7.
 61. Liu X, Ji Y, Zhang Y, Zhang H, Liu M. Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples. J Chromatogr A 2007; 1165(1-2): 10-7.
 62. Ho TT, Chen CY, Li ZG, Yang TC, Lee MR. Determination of chlorophenols in landfill leachate using headspace sampling with ionic liquid-coated solid-phase microextraction fibers combined with gas chromatography-mass spectrometry. Anal Chim Acta 2012; 712: 72-7.
 63. Bagheri H, Aghakhani A. Novel nanofiber coatings prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of chlorobenzenes from environmental samples. Anal Methods 2011; 3(6): 1284-9.
 64. Casas V, Llompert M, Garcia-Jares C, Cela R, Dagnac T. Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. Anal Bioanal Chem 2007; 387(5): 1841-9.
 65. Júnior JLR, Re-Poppi N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. Talanta 2007; 72(5): 1833-41.
 66. Coelho E, Ferreira C, Almeida C. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons by SPME-GC-FID in environmental and tap waters. J Braz Chem Soc 2008; 19: 1084-97.
 67. Ho HP, Lee RJ, Lee MR. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in aqueous samples. J Chromatogr A 2008; 1213(2): 245-8.
 68. Unceta N, Sampedro MC, Bakar NKA, Gomez-Caballero A, Goicolea MA, Barrio RNJ. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in wastewaters by dual solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography electrospray ionization ion trap mass spectrometry. J Chromatogr A 2010; 1217(20): 3392-9.
 69. Quintana JB, Rodriguez I. Strategies for the microextraction of polar organic contaminants in water samples. Anal Bioanal Chem 2006; 384(7-8): 1447-61.
 70. Gałuszka A, Migaszewski Z, Namieśnik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. TrAC Trends Anal Chem 2013; 50: 78-84.
 71. Achouri A, Boye J, Zamani Y. Identification of volatile compounds in soymilk using solid-phase microextraction-gas chromatography. Food Chem 2006; 99(4): 759-66.
 72. Cervera MI, Beltran J, Lopez FJ, Hernandez F. Determination of volatile organic compounds in water by headspace solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer. Anal Chim Acta 2011; 704(1-2): 87-97.

73. Lu X, Fan C, Shang J, Deng J, Yin H. Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile sulfur compounds in odorous hyper-eutrophic freshwater lakes using gas chromatography with flame photometric detection. *Microchem J* 2012; 104: 26-32.
74. Banar M, Ozkan A, Vardar C. Characterization of an urban landfill soil by using physicochemical analysis and solid phase microextraction (SPME)-GC/MS. *Environ Monit Assess* 2007; 127(1-3): 337-51.
75. Fernandez-Alvarez M, Llompart M, Lamas JP, Lores M, Garcia-Jares C, Cela R, et al. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. *J Chromatogr A* 2008; 1188(2): 154-63.
76. Ghiasvand AR, Hosseinzadeh S, Pawliszyn J. New cold-fiber headspace solid-phase microextraction device for quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. *J Chromatogr A* 2006; 1124(1-2): 35-42.
77. Rocha MJ, Rocha E, Cruzeiro C, Ferreira PC, Reis PA. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Porto region (Portugal) by microwave-assisted extraction, followed by SPME and GC-MS. *J Chromatogr Sci* 2011; 49(9): 695-701.
78. Alzaga R, Salgado-Petinal C, Jover E, Bayona JM. Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediments by pressurised fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic-mass spectrometric determination. *J Chromatogr A* 2005; 1083(1-2): 1-6.
79. Zhou J, Yang F, Cha D, Zeng Z, Xu Y. Headspace solid-phase microextraction with novel sol-gel permethylated-beta-cyclodextrin/hydroxyl-termination silicone oil fiber for determination of polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography-mass spectrometry in soil. *Talanta* 2007; 73(5): 870-7.
80. Bondarenko S, Spurlock F, Gan J. Analysis of pyrethroids in sediment pore water by solid-phase microextraction. *Environ Toxicol Chem* 2007; 26(12): 2587-93.
81. Witt G, Liehr GA, Borck D, Mayer P. Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea. *Chemosphere* 2009; 74(4): 522-9.
82. Shen G, Huang J, Yu G. Measurement of the free concentrations of alkyl phenols and bisphenol A to determine their biodegradation kinetics by activated sludge. *Chin Sci Bull* 2007; 52(20): 2766-70.
83. Devosa C, Vliegen M, Willaert B, David F, Moens L, Sandra P. Automated headspace-solid-phase micro extraction-retention time locked-isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediment samples. *J Chromatogr A* 2005; 1079(1-2): 408-14.
84. Laor Y, Koziel JA, Cai L, Ravid U. Chemical-sensory characterization of dairy manure odor using headspace solid-phase microextraction and multidimensional gas chromatography mass spectrometry-olfactometry. *J Air Waste Manag Assoc* 2008; 58(9): 1187-97.
85. Higashikawa FS, Cayuela ML, Roig A, Silva CA, Sanchez-Monedero MA. Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples. *Chemosphere* 2013; 93(10): 2311-8.