

绿色微型化固相萃取技术研究进展

张皓然¹, 李爽^{1*}, 朱艺玲¹, 李金花^{2*}

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 绍兴大学 高等研究院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 样品前处理是影响复杂样品分析效率和绿色化水平的关键环节, 传统萃取技术普遍存在溶剂消耗大、操作流程复杂以及自动化程度不足等问题。微型化固相萃取技术通过缩小萃取单元、降低吸附剂和溶剂用量, 并结合功能化材料与仪器联用策略, 为复杂样品绿色前处理提供了新的解决方案。该文从绿色分析化学视角出发, 依据萃取装置构型与操作模式, 将微型化固相萃取技术归纳为涂层型、微柱型和分散型三类, 系统总结了其工作原理及技术特点。同时, 结合环境、食品和生物医药等典型复杂样品, 比较不同技术在目标物富集、基质净化、操作效率及绿色性能方面的适用性。在此基础上, 进一步提出基于样品基质特征和分析需求的微型化固相萃取方法选择策略, 有望为复杂样品的高效、低耗和可持续前处理提供参考。

关键词: 绿色分析化学; 微型化固相萃取; 样品前处理; 功能化材料; 固相微萃取

中图分类号: O657; G353.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-2223-11

Recent Advances in Green Miniaturized Solid-phase Extraction Techniques

ZHANG Hao-ran¹, LI Shuang^{1*}, ZHU Yi-ling¹, LI Jin-hua^{2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. Institute for Advanced Study, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Pretreatment is critical in determining the analytical efficiency and greenness of complex sample analysis. Conventional extraction methods often suffer from high solvent consumption, complicated procedures, and insufficient automation. Miniaturized solid-phase extraction (SPE) techniques offer innovative solutions for green sample pretreatment by downscaling extraction units, reducing sorbent and solvent consumption, and integrating functional materials with instrumental platforms. This review classifies miniaturized SPE techniques into three major categories—coating-based, microcolumn-based, and dispersive formats—according to their configurations and operational modes, and summarizes their fundamental principles and technical characteristics, from a green analytical chemistry perspective. Furthermore, the applicability of different miniaturized extraction strategies is discussed across representative complex matrices, including environmental, food, and biomedical samples, emphasizing the enrichment performance, matrix purification capability, operational efficiency, and green merits. Finally, matrix-oriented selection strategies are proposed for miniaturized SPE based on the sample characteristics and analytical requirements, which provide valuable insights for rationally designing efficient, low-consumption, and sustainable pretreatment methods for complex sample analysis.

Key words: green analytical chemistry; miniaturized solid-phase extraction; sample pretreatment; functional materials; solid-phase microextraction

随着分析仪器灵敏度不断提高, 痕量污染物检测能力显著增强, 但复杂样品基质仍对分析过程提出严峻挑战, 使样品前处理成为限制分析效率和绿色化水平提升的关键环节^[1]。据统计, 样品前处理过程通常占整个分析工作量的60%~80%, 是最耗时且对分析结果影响最显著的步骤^[2]。因此, 开发高效、简便且环境友好的样品前处理技术已成为分析化学领域的重要研究方向。传统样品前处理技术如液液萃取、柱式固相萃取等, 在实际应用中仍占据重要地位, 但普遍存在操作步骤繁琐、有机溶剂用

收稿日期: 2026-07-22; 修回日期: 2026-08-13

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2025QC60, ZR2025MS159); 青岛市自然科学基金项目(25-1-1-11-zyyd-jch)

* 通讯作者: 李爽, 博士, 讲师, 研究方向: 样品前处理材料研发及环境新污染物分析研究, E-mail: lishuang@qut.edu.cn

李金花, 博士, 研究员, 研究方向: 分子印迹功能材料制备及环境新污染物分析监测研究, E-mail: jhli@yic.ac.cn

网络首发日期: 2026-09-02

量大、耗时长等问题,难以满足绿色化学对低能耗、低废弃和自动化操作的要求^[3]。近年来,绿色分析化学理念的提出与发展进一步推动了样品前处理技术的革新^[4-6]。研究者对分析方法的评价不再局限于回收率、检出限和精密度等传统指标,而是扩展至溶剂毒性、能耗、废弃物产生和操作集成度等多维绿色指标^[7]。

在此背景下,微型化固相萃取技术因其在降低吸附剂与溶剂用量、提高传质效率以及易于与分析仪器联用等方面的优势,已成为样品前处理领域研究的重要发展方向^[8-10]。近年来,微型化固相萃取相关文献发文量呈现明显上升趋势^[10-11]。其常见类型包括固相微萃取(SPME)、微柱固相萃取(μ -SPE)、分散固相萃取(dSPE)、磁固相萃取(MSPE)、搅拌棒吸附萃取(SBSE)、薄膜/织物相吸附萃取(TF-/FPSE)、移液枪头固相萃取(PT- μ SPE)及基质固相分散(MSPD)等^[12-18],其分类及典型操作构型见图1。上述技术通过对萃取单元的微型化设计,实现了从传统“批量处理”向“微尺度富集”的转变,在保持萃取效率的同时,将吸附剂用量从克级降低至毫克级甚至微克级,并将溶剂消耗降低至微升级,部分模式甚至可实现完全无溶剂操作^[19-23],在环境、食品及医药生物样品分析中展现出良好的应用潜力^[24-31]。

不同微型化固相萃取技术在装置形式、传质机制及适用范围方面存在显著差异,其实际应用效果仍高度依赖样品类型与目标物性质。例如,环境样品中目标物浓度普遍处于痕量水平,前处理的首要任务是提高富集倍数,并在较大样品体积和低背景水平下保持方法重现性。Lu等^[32]以毫克级磁性共价有机骨架(COFs)为吸附剂,对水体中9种全氟烷基酸实现1000倍富集,线性范围在10~10000 ng/L之间($r^2 \geq 0.9990$),检出限(LOD)为0.05~0.38 ng/L,实际水样加标回收率为72.1%~115.4%,精密度(RSD)为3.7%~9.2%。而食品样品分析主要受限于复杂基质中蛋白质、脂肪、糖类和色素的共萃取效应,更依赖吸附剂选择性和方法抗基质干扰能力。其多残留筛查通常适合采用QuEChERS-dSPE、dSPE或MSPE等以净化为核心的体系;挥发性、半挥发性或疏水性目标物则可选择SBSE或TF-TFSE,以兼顾富集效率和低溶剂消耗。由此可见,微型化固相萃取并不存在通用方案,其优势需结合具体样品评估。

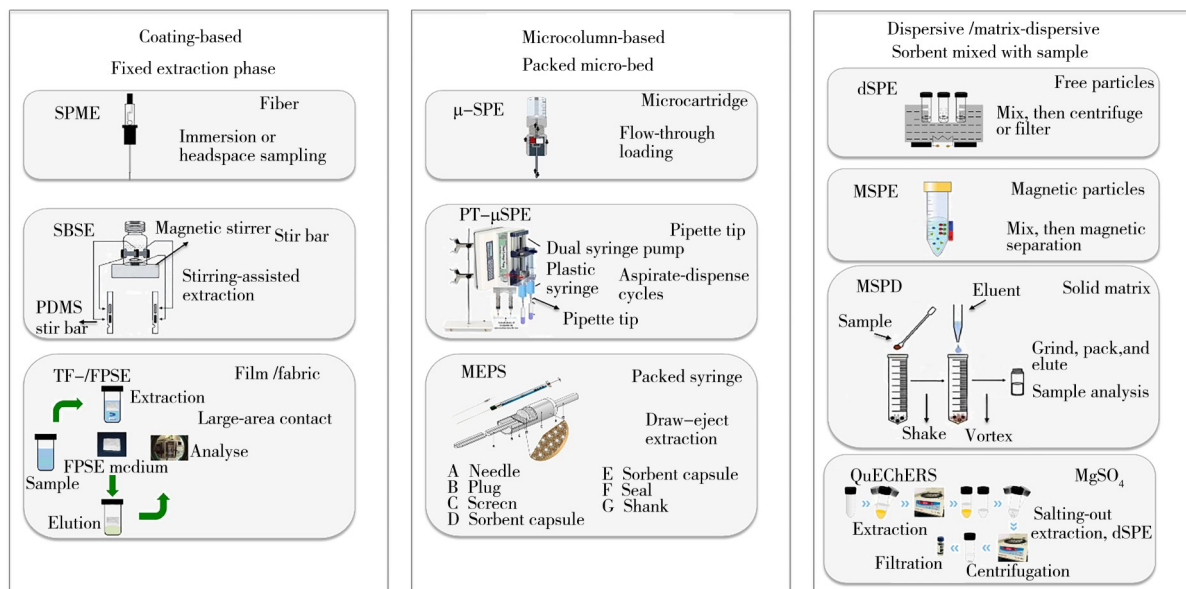


图1 绿色微型化固相萃取技术分类及典型操作构型^[12,14,33-40]

Fig. 1 Classification and typical operational configuration of green miniaturized solid-phase extraction techniques^[12,14,33-40]

1 微型化固相萃取技术分类

微型化固相萃取技术是在传统固相萃取基础上发展而来,通过缩小萃取单元、减少吸附剂与溶剂用量,实现高效、低耗和可集成的前处理技术。根据载体形态和操作模式,微型化固相萃取主要分为涂层型、微柱型和分散型。

1.1 涂层型微固相萃取

涂层型微固相萃取以纤维、薄膜、搅拌棒、毛细管内壁为载体,利用原位生长或物理黏涂将萃取相固定于载体表面,直接从液体样品或顶空气相中富集目标物。该技术的性能不仅取决于载体结构形式,还与涂层材料的理化性质密切相关,代表技术包括 SPME、SBSE、薄膜吸附萃取(TF-SPME)和管内固相微萃取(IT-SPME)等。

SPME 是最具代表性的涂层型技术,其涂层体积仅 $0.03\sim 0.6\ \mu\text{L}$,可在萃取后直接热脱附进样,无需溶剂转换,并与气相色谱分析进样系统兼容,可借助自动进样平台实现批量化操作。正因如此,SPME 广泛用于环境水体和大气中挥发及半挥发性有机化合物(VOCs/SVOCs)监测、食品风味分析及呼出气等生物样品的非侵入性采样^[36]。SPME 涂层材料是影响方法选择性、富集能力和基质抗干扰能力的关键因素。传统商品化涂层包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、二乙烯基苯(DVB)、碳分子筛(CAR)及聚丙烯酸酯(PA)等。近年来,研究者们逐渐将涂层材料拓展至金属有机骨架(MOFs)、COFs、离子液体、环糊精聚合物及生物相容性涂层,以适配不同极性、挥发性和复杂基质条件的目标物^[38,41-42]。Yang 等^[43]采用三维微孔 MOFs(Ca-TCPB)作为纤维涂层,利用其规则孔道和较大的比表面积提高了环境水样中多环芳烃(PAHs)的回收率(83.3%~114.1%),富集倍数高达 7 504~13 932。与通过 MOFs 孔道增强吸附容量的策略不同,Li 等^[44]更加关注涂层材料制备过程的绿色化,以纯水为溶剂、多聚甲醛为绿色交联剂,合成了三聚氰胺-甲醛树脂基纤维涂层,应用于环境水样中 7 种 PAHs 的富集,富集倍数可达 1 906~7 153,较商品化 PDMS 纤维的萃取效率提升 4.9~82.8 倍。

近年来,IT-SPME 在装置构型、萃取材料和在线联用方面发展迅速^[45-46]。Feng 等^[47]指出 IT-SPME 萃取材料的比表面积、孔结构、化学稳定性及管内渗透性是影响富集效率和在线运行稳定性的关键因素。Sun 等^[48]分别采用碳纤维、碳化 MOF 包覆碳纤维及碳化 COF 包覆碳纤维构建 IT-SPME 装置,实现了海水中多环芳烃以及白酒中邻苯二甲酸酯的在线富集。其中,碳纤维骨架具有良好的机械强度和渗透性,MOF/COF 衍生多孔碳层则可增加比表面积、介孔结构及疏水和 $\pi-\pi$ 相互作用位点。为进一步提升涂层的选择性识别能力,Zhang 等^[49]采用 β -环糊精超交联聚合物涂层原位制备玻璃纤维,应用于环境水样中 6 种 PAHs 的 IT-SPME,回收率为 79.9%~106.7%,富集倍数达 2 130~2 670,较商品化 PDMS 涂层的萃取效率提升 10~50 倍。这些新型材料的共同特征在于通过定制化孔道结构或表面化学性质,显著提升了选择性及富集能力。在此基础上,相关衍生技术通过增加涂层体积、扩大萃取传质界面和增强在线联用能力等方式,进一步拓展了涂层型微固相萃取技术的应用范围。以 SPME Arrow 为例,其箭头状结构设计将涂层体积较传统 SPME 纤维提升了约 1 个数量级,在保留直接热脱附进样和自动进样器兼容性的同时,显著提高了萃取容量和机械强度。对大体积涂层富集因子的测定表明,相同萃取条件下 SPME Arrow 对臭味物质的响应较传统纤维提高了 25 倍,且 55 种目标物的 LOD 均低于 $10\ \text{ng/L}$ ^[50]。

1.2 微柱型微固相萃取

微柱型 μ -SPE 是传统装柱式固相萃取的微型化形式,通过将吸附剂用量缩减至毫克级,在移液枪枪头、注射器针筒或微型柱管中形成微型吸附柱床层,样品溶液流经吸附层后目标物被选择性保留,并以微量溶剂($100\ \mu\text{L}\sim 1.5\ \text{mL}$)洗脱完成富集,可在几分钟内实现 50~500 倍富集效率^[36]。根据吸附剂固定方式和操作模式, μ -SPE 发展出吸头式固相萃取(PT- μ SPE)、可抛式吸头萃取(DPX)及填充吸附剂微萃取(MEPS)3 种主流形式。PT- μ SPE 的吸附剂固定在移液枪枪头内部,操作流程与传统固相萃取一致;DPX 将吸附剂松散填充,气泡引入可增强分散,提高传质效率;MEPS 将吸附剂装填量压缩至 1~4 mg 并集成于针头嵌入式微萃取单元中,双向流操作使吸附剂可重复使用 100 余次^[36]。

1.3 分散型微固相萃取

dSPE 区别于柱式固相萃取的固定床传质模式,其核心在于将吸附剂直接分散于样品溶液中,从而增大固液接触界面并缩短外扩散距离,适合快速前处理和批量样品净化。在经典的 QuEChERS 净化模式中,Anastassiades 等^[51]开创性地利用 dSPE 策略,仅需涡旋或手动振荡 30 s,便能快速达到吸附平衡。根据作用机理,常用 dSPE 吸附剂可分为反相吸附型(如 C_{18} , 去除脂类)、弱阴离子交换型(如 PSA, 去除有机酸/糖类)和特异性吸附型(如 GCB, 去除色素)。近年来,功能化碳材料的开发进一步提升了该技术的选择性和应用范围。Han 等^[52]引入多壁碳纳米管作为新型 dSPE 吸附剂净化复杂基质,在高效去

除基体色素的同时,克服了传统 GCB 对平面结构目标物极易产生不可逆吸附的缺陷,70 种农药的回收率达 74%~119%,RSD 小于 14.2%,显著提升了多残留分析的回收率;Luo 等^[53]以石墨烯为吸附剂,利用其高比表面积与大 π 电子结构优势,实现了环境水样中 6 种磺胺类抗生素的快速测定,LOD 为 0.09~0.16 ng/mL。

然而,dSPE 的吸附剂回收仍需依赖离心、过滤等后续步骤,因此制约其分析效率。MSPE 通过引入 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等磁响应性组分,在外加磁场的作用下实现秒级快速相分离^[54],适合现场分析、批量处理和自动化前处理流程^[55]。目前,MOFs、COFs、碳基材料、离子液体(ILs)及分子印迹聚合物(MIPs)等功能材料常被用于构建磁性复合吸附剂,以提高吸附容量和目标物识别能力。袁光年等^[56]采用原位合成法制备了磁性共价有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpDT}$,将其作为 MSPE 吸附剂,结合超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS),建立了环境水体中 8 种磺胺类抗生素的检测方法。该方法以 30 mg 吸附剂在 20 min 内完成萃取,LOD 为 0.010~0.112 $\mu\text{g/L}$,定量下限(LOQ)为 0.034~0.376 $\mu\text{g/L}$,实际水样加标回收率为 71.6%~112.1%,RSD 为 0.6%~8.9%,吸附剂经 6 次循环使用后回收率仍保持在 80% 以上,体现了 COFs 材料在 MSPE 中快速传质和可重复使用的优势。Gao 等^[57]制备了磁性复合 ILs 吸附剂用于茶基功能食品中他汀类药物的分析,在前处理过程中显著缩短了相分离时间,方法绿色度评分为 0.77,体现了功能化磁性吸附剂在快速绿色前处理中的应用价值。本团队制备了一种核壳型磁性 COFs,将其作为 MSPE 吸附剂,结合 UHPLC-MS/MS 实现了自来水、泳池水、废水处理厂的二级和三级处理后出水等水样中 11 种新兴芳香族消毒副产物(DBPs)的同时快速富集与测定^[58]。该方法的前处理过程仅需 7 min,不仅有效规避了不稳定性芳香族 DBPs 在耗时前处理中的降解风险,且材料表现出优异的重复使用性,为复杂水样中痕量芳香族 DBPs 的快速、绿色前处理及灵敏分析提供了理想的替代方案。

2 微型化固相萃取技术在典型样品基质中的应用

环境、食品和生物医药样品在基质组成、目标物含量及共存干扰等方面存在明显差异,对前处理方法的选择性、富集能力和操作方式也有不同要求,下文将分别介绍微型化固相萃取技术在三类型样品中的应用,相关案例汇总见表 1。为比较不同方法的绿色性,本文根据文献报道的实验条件,采用样品前处理绿色度评估工具(AGREEprep),从采样与前处理方式、试剂与溶剂毒性及用量、能耗、废弃物量、取样量、步骤集成度、材料重复使用性、自动化水平、人员安全性和分析通量等 10 个方面进行评价,所得评分列于表中。

表 1 微型化固相萃取技术应用实例汇总

Table 1 Summary of miniaturized solid-phase extraction applications

Analyte	Matrix	Pretreatment technique	Detection technique	Limit of detection (LOD)	Sorbent (amount)	Solvent	Extraction time/min	Sample amount	Reusable	Online/offline	AGREE-prep score	Ref.
四溴双酚 A 衍生物	河水、湖水、自来水	IT-SPME	HPLC-DAD	0.05~0.1 $\mu\text{g/L}$	COF 涂层碳纤维	无溶剂	20	60 mL	是	在线	0.76	[41]
烷基酚、氯酚	河水、湖水、自来水	TF-SPME	HPLC	0.05~0.50 $\mu\text{g/L}$	UiO-66(Zr)混合基膜(2 cm×1.5 cm, 4 层浸涂)	0.2 mL 甲醇	30~60	10 mL	是	离线	0.70	[42]
气味物质	饮用水源	SPME Arrow	GC-MS/MS	0.015~75 ng/L	Arrow 涂层(10 μL)	无溶剂(热脱附)	30	10 mL	是	在线	0.85	[50]
全氟化合物	地表水	MSPE	LC-MS/MS	0.001~0.620 ng/L	50 mg Fe_3O_4 -PLS	2 mL 甲醇+4 mL 0.1% 甲酸/乙腈	20~30	100~500 mL	是	离线	0.58	[61]
滴滴涕	河水、湖水、自来水	MSPE	GC	0.051~0.094 $\mu\text{g/L}$	10 mg Fe_3O_4 @PDA@Zr-SO ₃ H-MOF	0.6 mL 正己烷	15~30	50~100 mL	是	离线	0.65	[62]
多环芳烃	地表水、工业废水	MSPE	GC-MS	0.01~0.08 $\mu\text{g/L}$	50 mg $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ @PDA	1.0 mL 正己烷/丙酮	1.5	50 mL	是	离线	0.62	[63]

(续表 1)

Analyte	Matrix	Pretreatment technique	Detection technique	Limit of detection (LOD)	Sorbent (amount)	Solvent	Extraction time/min	Sample amount	Reusable	Online/offline	AGREE-prep score	Ref.
挥发性有机物	室内空气	HS-SPME	GC-MS	—	CAR/PDMS+PDMS 纤维(<1 μ L 涂层)	无溶剂(热脱附)	30	NA	是	离线	0.88	[65]
苯系物	大气	SPME	便携式 GC-PID	0.07~2 μ g/m ³	85 μ m CAR/PDMS 纤维	无溶剂(热脱附)	15	NA	是	离线	0.90	[66]
有机氯、有机磷、三嗪类农药	河流沉积物	MSPD	GC-MS/MS	—	Florisil+硅胶(2.5 g)/Na ₂ SO ₄ (2 g)共柱	15 mL 正己烷/丙酮(8:2)+15 mL 正己烷/丙酮/乙醚(1:2:2)	30	0.5~2 g	否	离线	0.38	[71]
有机微污染物	土壤	改良 QuEChERS	GC-APCI-QToF MS	0.04~2.77 μ g/kg	MgSO ₄ /NaCl 盐析+Florisil SPE 柱	5 mL 乙腈	20	5~10 g	否	离线	0.45	[72]
啉虫脒、吡虫啉、克百威	芹菜、韭菜、豇豆	MSPE	便携式离子阱质谱	0.02~0.05 mg/kg	30 mg 二乙烯基苯-吡咯烷酮	4 mL 0.1% 甲酸乙腈+20 mL 水	18	2 g	是	离线	0.58	[76]
多环芳烃	茶饮料	MSPE	GC-MS	0.1~0.8 μ g/L	10 mg MHNTs@PDA@ZIF-8	1 mL 正己烷	2.5	10 mL	是	离线	0.56	[77]
多酚类化合物	葡萄渣酿酒废弃物	MSPD	LC	0.05~62 μ g/g	TiO ₂ 纳米颗粒、硅藻土	2 mL 乙醇/水	15~20	0.5~1 g	否	离线	0.55	[78]
酯类、醇类等香气成分	黄酒	HS-SPME	GC-MS	—	CAR/PDMS/DVB 复合涂层纤维	无溶剂	60	5 mL	是	离线	0.57	[81]
晚期糖基化终末产物	饼干、面包	MSPE	HPLC-MS/MS	2.05~2.31 μ g/L	20 mg Fe ₃ O ₄ @COF	4 mL 5% 甲酸/乙腈	20~30	2 g	是	离线	0.48	[83]

2.1 环境样品

环境基质涵盖水体、气体及土壤/沉积物等不同相态，目标物在各相态中的赋存形态、结合方式及浓度水平存在本质差异，其采样策略与前处理方法亦随之不同。水体样品通常强调大体积样品中痕量污染物的富集和基质干扰抑制；气体样品更关注挥发性目标物在采样、萃取和洗脱过程中的损失控制；土壤、沉积物和颗粒物等固体样品则面临目标物从固体基质中的释放、共萃取物干扰和后续净化问题。

2.1.1 水 体 环境水样中存在悬浮颗粒、溶解性有机质、无机盐以及生活工业排放物等，这些组分会带来基质抑制、共萃取以及色谱干扰。对于挥发性或半挥发性污染物，HS-SPME 极其常用，萃取相不直接接触水样，可以减少盐类、腐殖质以及颗粒物对涂层的污染。针对水中气味物质，Dai 等^[50]将 SPME Arrow 与气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)联用，仅以 10 mL 水样实现了 69 种复杂气味物质的同步测定，LOD 低至 0.015 ng/L，回收率为 80%~120%。该方法实现了全流程完全无溶剂操作，萃取后通过直接热脱附进样替代了传统大体积液液萃取中的有机溶剂消耗与繁琐的浓缩步骤，从源头上消除了对操作人员及环境的溶剂毒性危害。本团队利用阳离子氟功能化 MOFs 混合基质膜的多重结合位点，实现了环境水中 12 种全氟化合物(PFCs)的萃取，回收率为 51.1%~119.7%^[59]。此外，我们还定制了孔匹配的介孔 COFs，借助尺寸排阻效应，实现海水中有有机紫外吸收剂的高选择性萃取与灵敏分析^[60]。其优异的化学稳定性保证了材料的长效循环利用，进一步降低了前处理固废产生量。

对于水中难萃取的目标物，MSPE 提供了有效的补充方案。谷晨舒等^[61]以聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(Fe₃O₄-PLS)为吸附剂富集环境水中 11 种 PFCs，LOD 为 0.001~0.620 ng/L，回收率为 60.8%~120.0%。朱峰等^[62]基于磁性复合材料(Fe₃O₄@PDA@Zr-SO₃H-MOF)建立了水中双氯苯三氯乙烷(DDT)的 MSPE-GC 方法。水中 4 种 DDT 的线性范围为 0.2~300 μ g/L，LOD 低至 0.051~0.094 μ g/L，回收率为 95.6%~112%。此外，进一步提升传质速率与材料的循环利用率也是 MSPE 技术的重要优化方向。张文舒等^[63]以聚多巴胺包覆的镍铁氧体/二氧化硅纳米复合材料(NiFe₂O₄/SiO₂@PDA)为吸附剂，在 1.5 min 内完成水中 16 种 PAHs 的富集，回收率达 88.0%~114.0%，且磁性吸附剂重复使用 6 次的回收率仍保持在

90%以上。上述研究表明, MSPE对离子型、疏水性及弱极性物质均能实现高效富集, 且操作简便、材料可重复使用, 与SPME形成良好的技术互补。对于含盐量高、组分极复杂的工业废水及固体浸出液, 膜保护微萃取技术同样展现出卓越的抗基质干扰能力。Lang等^[64]发展了基于膜保护的mt-MIPs- μ -SPE装置, 结合HPLC建立了制革废水及皮革样品(成品革、蓝湿革)中5种典型氯酚类抑菌剂的测定方法。RSD控制在0.28%~11.4%, 富集因子达70.6~144, LOD低至0.17~0.52 $\mu\text{g/L}$, 实际样品加标回收率为73.0%~115.2%。该方法相比传统SPE大幅节省了吸附剂与有机溶剂用量, 为皮革等工业复杂基质中痕量污染物的绿色高效分析提供了有力支撑。

2.1.2 气 体 SPME在气体样品分析中的应用, 主要得益于其采样、萃取、浓缩及进样一体化的操作模式, 尤其适合现场快速检测。与采样袋吸附、溶剂吸收以及吸附管富集相比, SPME省去了转移、浓缩等中间步骤, 降低了样品损失。Marchesiello等^[65]在室内VOCs检测中证实, CAR/PDMS与PDMS纤维分别适用于低分子量挥发性物质和中大分子非极性物质富集, 二者联用实现了目标物宽检测范围。Kurmanbayeva等^[66]采用SPME结合便携式GC, 对大气中苯系物进行现场定量分析, 使用CAR/PDMS纤维在40 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取15 min, 方法LOD低至0.07 $\mu\text{g/m}^3$, 且无需传统标准气体发生装置的复杂校准, 显著降低了分析成本。

针对嗅味物质, 顿咪娜等^[67]以PDMS涂层搅拌棒采用浸没式与顶空混合吸附模式, 结合气相色谱-质谱(GC-MS), 在60 min内实现了水中土臭素(GSM)、2-甲基异莰醇(2-MIB)、2, 4, 6-三氯苯甲醚等10种嗅味物质的同步测定, LOD为2.0~8.0 ng/L , 加标回收率为90.0%~98.3%, 且萃取过程无需有机溶剂。对于气态样品, 王亚军等^[68]综述了SPME在大气和室内空气中VOCs分析中的应用, 指出涂层性质及萃取条件是影响富集性能的主要因素。传统PDMS等聚合物涂层虽具有稳定性好、使用方便等优点, 但对部分极性或低浓度VOCs的富集能力有限。因此, 研究者开始关注具有高比表面积且可定制孔道结构的MOFs材料。例如, 马瑞等^[69]在常温条件下合成了ZIF-67(BET比表面积1132 m^2/g , 微孔体积0.37 cm^3/g)并将其作为SPME涂层, 建立水土体系中三氯乙烯的检测方法。ZIF-67对气态三氯乙烯的最大饱和吸附量达626 mg/g , 水相最佳萃取条件为60 $^{\circ}\text{C}$ 、30 min, LOD为0.43 ng/mL , 线性范围1~80 ng/mL ($r^2=0.9932$), 为MOFs材料在环境挥发性氯代烃污染物分析中的应用提供了参考。郑玉凤等^[70]则总结了SPME在环境空气、工业废气和室内空气等不同气体基质中的应用, 指出纤维涂层的选择、萃取温度和时间的优化以及基质竞争吸附的控制是影响SPME灵敏度和重现性的关键因素。

2.1.3 固 体 与均相水样和气态样品不同, 土壤、沉积物及固体废弃物等环境固体样品具有明显的非均质性, 其中的纤维素、木质素、腐殖质及颗粒态有机质等共存组分不仅可能竞争吸附目标物, 还可能在色谱-质谱检测中产生基质增强或抑制效应。因此, 固体样品前处理的关键在于将待测的目标组分从复杂的非均相固体基质中有效分离、提取出来, 并在进样前去除干扰共萃物。针对土壤和沉积物的前处理方法研究中, 基质固相分散(MSPD)、dSPE等绿色替代方案均有成功应用。MSPD策略将样品与分散剂共同研磨, 实现破碎、分散、净化的一步式集成。González等^[71]以Florisisil为分散相, 正己烷-丙酮-乙醚为洗脱溶剂, 在玻璃层析柱底依次加填2.5 g硅胶和2 g无水硫酸钠作为净化柱, 建立了河流沉积物中23种有机氯、有机磷和三嗪类农药的MSPD-GC-MS/MS方法, LOQ为5~15 ng/g , 回收率为71%~106%。与传统索氏提取相比, 该方法的有机溶剂消耗量降低约90%, 且无需独立的SPE净化步骤, 体现了MSPD在环境固体样品分析中的高效集成优势。Boinis等^[72]比较了改良QuEChERS(mQuEChERS)、加速溶剂萃取(ASE)和超声辅助萃取(UAE)3种方法提取土壤中有机微污染物的提取效果, 最终选定mQuEChERS为最优方案。该方法以乙腈-水(10 mL: 5 mL)为萃取溶剂, 经 $\text{MgSO}_4/\text{NaCl}$ 盐析分层后, 以Florisisil SPE柱替代传统dSPE进行净化, 避免使用危险化学品甲苯溶剂, 并结合气相色谱-大气压化学电离-四极杆飞行时间质谱(GC-APCI-QToF MS)实现了土壤中75种有机微污染物(包括农药、PAHs、多氯联苯、多氯萘和有机氯农药)的同时测定, LOQ低至0.04~2.77 $\mu\text{g/kg}$ (干重), 回收率为70%~120%, RSD小于11%。

近年来, 也有研究者从绿色分析化学角度对固体样品的前处理策略进行系统评估。例如, Abdykarimov等^[6]基于AGREEprep和蓝色分析化学指数(BAGI)双指标评估, 证实了HS-SPME等微萃取技术在复杂固体基质中烃类污染物定量分析中可兼顾极高的绿色度与实用性。在绿色评估框架的指引

下, MSPD 方法持续向新污染物领域拓展。王俊霞等^[73]以石墨化炭黑(GCB)为分散吸附剂(0.3 g), 乙酸乙酯为洗脱溶剂(10 mL), 研磨 5 min, 建立了 MSPD 结合 GC-MS/MS 同时测定土壤中 10 种有机磷阻燃剂(OPFRs)的方法, LOD 为 0.006~0.161 ng/g, 回收率为 70.4%~115.4%, RSD 为 0.7%~6.7%, 较传统加速溶剂萃取法效率更高、溶剂消耗更少, 并首次在苏州工业区土壤中检出了高浓度的三苯基氧化膦(TPPO), 为土壤中新污染物的快速筛查提供了可靠的技术手段。李明月等^[74]基于 MSPD 技术建立了城市污泥中 10 种典型抗生素(磺胺类、喹诺酮类、四环素类)的检测方法, 加标回收率为 40.15%~114.73%, LOD 低至 0.02~0.28 µg/kg, 有效克服了污泥复杂非均相基质带来的强烈背景干扰。杜远芳等^[75]以乙腈为提取溶剂、PSA-C₁₈-GCB 为组合净化吸附剂, 建立了 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)的方法, 用于蔬菜生物质固废中 70 种农药的高通量筛查, 方法 LOD 低至 0.000 1~0.002 0 mg/kg, 为农业生物质固体废弃物中农药多残留的快速风险筛查提供了可靠的技术方案。

2.2 食品样品

2.2.1 植物源性食品 植物源性食品主要包括蔬菜、水果、茶饮料、谷物制品及食用油等, 此类样品中的色素、糖类、有机酸及植物次生代谢产物易与目标物共萃取, 造成色谱干扰或离子抑制。针对上述基质干扰, 通常先采用水相或乙腈提取目标物, 再利用 QuEChERS-dSPE、MSPE 等技术去除共萃取物, 从而兼顾基质净化效果和不同类别目标物的回收率。在蔬菜水果快筛中, 陈庭男等^[76]以水作为萃取溶剂替代传统有机溶剂, 加入 30 mg 聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(PLS)磁性吸附剂超声辅助吸附 15 min, 随后仅用 4 mL 含 0.1% 甲酸的乙腈混合溶液解吸 3 min, 结合便携式离子阱质谱在 20 s 内实现了蔬菜中啉虫脒、吡虫啉和克百威的现场快速筛查, LOQ 为 0.02~0.05 mg/kg。

在茶饮料基质中, 通过制备棒状磁性复合材料(MHNTs@PDA@ZIF-8), 聂文丁等^[77]成功实现了茶饮料中 16 种痕量 PAHs 的选择性富集。该方法仅需 10 mg 吸附剂, 吸附 90 s、解吸 60 s 即可完成前处理过程, 线性范围为 5~500 µg/L, $r^2 > 0.995$, LOD 为 0.1~0.8 µg/L, 回收率为 60.9%~114.7%, RSD 为 0.2%~9.2%。该研究发现, ZIF-8 的疏水孔道和 π - π 作用实现了其对 PAHs 的选择性富集。针对加工残渣等固体颗粒结合紧密的非均相复杂基质, Gómez-Mejía 等^[78]采用 TiO₂ 纳米颗粒与硅藻土辅助 MSPD 技术, 提取了酿酒废弃物葡萄渣中的多酚类物质, LOD 为 0.05~62 µg/g。然而, 当目标物为具有特定分子构型的真菌毒素时, 常规吸附剂难以区分目标物与结构类似物, 可能产生假阳性信号。针对这一局限, Zhao 等^[79]以 2-羟吡啶和 6-羟基烟酸为双虚拟模板, 制备了核-壳型 Fe₃O₄@SiO₂@MIP, 用于苹果汁中展青霉素的分析, LOD 低至 0.1 µg/L, 回收率为 79.4%~97.9%。胡筱等^[80]综述了豆芽中植物生长调节剂(6-苄基腺嘌呤、4-氯苯氧乙酸等)、抗生素(喹诺酮类、磺胺类等)和杀菌剂(多菌灵等)等多类违禁添加药物的前处理净化及检测方法, 对比了固相萃取、QuEChERS-dSPE、在线固相萃取、中空纤维三相液相微萃取等 6 种净化策略的优缺点, 指出 QuEChERS-dSPE 因覆盖范围广、操作快捷已成为多类别药物同时筛查的主流方案。在酒类品质分析方面, HS-SPME 结合 GC-MS 已被广泛用于白酒、黄酒等传统酿造酒中酯类、醇类等挥发性风味组分及有害物质的表征。阎文飞等^[81]采用 CAR/PDMS/DVB 复合涂层纤维结合 HS-SPME-GC-MS 分析了即墨黄酒陈酿过程中的香气成分变化, 在 50 °C 下萃取 60 min, 从不同年份酒样中检出 16~19 种香气物质, 体现了 HS-SPME 无溶剂、操作简便的优势。此外, Wang 等^[82]建立了改良 QuEChERS-GC-MS/MS 方法, 以正己烷饱和乙腈为萃取溶剂、PSA 加 C₁₈ 为分散净化剂, 同时测定大豆油、核桃油、橄榄油和亚麻籽油中 15 种 PAEs, LOD 低至 0.02~8.00 µg/kg, 回收率为 70.1%~115.3%, 显著优于传统液液萃取和 GPC 净化方案。上述实例表明, 微型化固相萃取技术通过吸附剂的功能化设计和前处理流程的精简, 正在逐步取代传统液-液萃取, 成为高水分食品样品前处理的主流方案。

2.2.2 动物源性食品 动物源性食品主要包括肉类、水产品、蛋类、乳制品等, 其复杂性主要来源于脂质、蛋白质和磷脂等组分。这些组分不仅会竞争吸附位点, 降低目标物回收率, 还可能污染色谱柱或在质谱检测中增强基质效应。因此, 此类样品的前处理更依赖于选择性净化材料和组合吸附策略。采用基于 COFs 复合材料的 MSPE 技术, 余晶晶等^[83]测定了高脂烘焙食品中的晚期糖基化终产物, 通过选择性富集大幅削减了高蛋白基质的基质抑制效应。汤优^[84]以磁性 HLB 颗粒替代传统 SPE 小柱净化伺

料和动物组织样品并测定 35 种药物,回收率为 63.3%~114.3%,基质抑制效应显著低于传统 SPE 法。Santini 等^[85]以食用鱼为模型基质,系统比较了索氏提取-多层硅胶柱、索氏提取-dSPE(PSA、C₁₈、GCB、MgSO₄)和超声辅助提取(UAE)-dSPE 三种组合方案对持久性有机污染物(POPs)的净化效果与绿色度指标。结果显示 UAE-dSPE 方案最优,提取时间较传统索氏法缩短 74%~80%,溶剂消耗降低 94%~97%,这种通过缩减萃取体系规模、优化操作形式达到的低废弃表现,完美契合了绿色分析化学的多维评价要求,被认为是水产品中持久性有机污染物分析的绿色替代方案。

2.3 生物及医药样品

生物及医药样品如血液、血浆、尿液、唾液、组织、细胞以及药物体内代谢物,通常样品体积小、基质复杂、分析物浓度跨度大、存在强蛋白结合或内源性干扰物;对前处理的富集效率、选择性及样品消耗均有严格要求,SPME 与 μ -SPE 在该领域中应用较多。在临床代谢组学研究中,非侵入性采样和高灵敏度检测是关键需求。Soler-Jiménez 等^[86]采用 SPME-GC-MS 方法分析了 426 个汗液样品,通过非靶向广谱筛查出 COVID-19 阳性与阴性患者的多种潜在代谢标志物。该工作充分展示了 SPME 技术在复杂临床基质中进行无损采样与广谱筛查的独特优势。

在医药产品安全性评价中,包装材料浸出物的痕量分析同样需要微型化前处理技术支持。杜振霞教授团队^[87]采用织物相吸附萃取技术(FPSE)结合 UHPLC-MS/MS 建立了藿香正气水包装材料浸出物的测定方法。该研究通过溶胶-凝胶法将 PDMS 涂覆在纯棉纤维布上制备高活性织物萃取相,利用其柔性大表面积构型在复杂基质中进行直接吸附与多级净化。该方法对包含抗氧化剂、紫外吸收剂、增塑剂在内的 8 种目标物的 LOD 低至 0.5~1.5 $\mu\text{g/L}$ 。该研究表明,FPSE 等微型化固相萃取可以满足医药样品痕量分析要求。

3 总结与展望

微型化固相萃取技术的发展推动样品前处理由传统的大体积、单一萃取模式向低消耗、高选择性和可集成化方向转变。本文依据萃取装置构型和操作方式,将现有技术归纳为涂层型、微柱型和分散型 3 类,并结合环境、食品及生物医药样品分析需求,系统总结了不同技术形式的特点及适用范围。总体而言,SPME 及其衍生技术依靠萃取、富集与进样一体化优势,在挥发性和半挥发性目标物分析中具有明显优势; μ -SPE 凭借微型化柱结构和良好的仪器联用能力,在痕量目标物富集及自动化分析中表现出较大潜力;dSPE、MSPE 及其功能化衍生体系则更适用于复杂基质样品的快速净化与批量处理。

未来,微型化固相萃取技术的关键问题不仅限于提高吸附容量,而是推动实验室方法转化为规模化生产应用。目前多数新型吸附材料仍停留在小批量制备阶段,普遍存在长期稳定性差、使用寿命短、成本高、难以大规模应用等瓶颈;部分方法使用的材料虽展现优异性能,但因上述原因难以实现商品化。后续研究应重点发展可规模化的绿色合成路线、标准化涂层/微柱组件,将回收率与检出限等传统指标与 AGREEprep 绿色评价指标、溶剂毒性、能耗、重复使用次数及自动化程度联合评价。

参考文献:

- [1] Yuan C Z. *Shanxi Chem. Ind.* (袁诚攀. 山西化工), **2025**, 45(3): 63-66.
- [2] Shen Y, Zhu Y T, Zhou H L, Cao J K, Zhang H Y, Jin M, Li L. *J. Sichuan Univ.: Med. Sci. Ed.* (沈禹, 朱雨桐, 周慧灵, 曹建坤, 张铎尹, 靳敏, 李磊. 四川大学学报: 医学版), **2025**, 56(5): 1235-1242.
- [3] Aly A A, Górecki T, Koel M. *Molecules*, **2020**, 25(7): 1719.
- [4] Cheriyan V B, Karunakar K K, Anandakumar R, Murugathirumal A. *Sustainable Chem. Clim. Action*, **2025**, 6: 100054.
- [5] Mahdavi R, Talebpour Z, Noori M. *Green Anal. Chem.*, **2024**, 10: 100144.
- [6] Abdykarimov B, Syrgabek Y, Serna L R, Alimzhanova M. *Green Anal. Chem.*, **2026**, 18: 100359.
- [7] Picoloto R S, Pinto R U, Nascimento M S, Crestani P C, Duarte F A, Mello P A, Flores E M M. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1777: 466943.
- [8] Ding C, Fabritius M, Yang B R. *Appl. Food Res.*, **2026**, 6: 101967.
- [9] Kokosa J M, Przyjazny A. *Green Anal. Chem.*, **2022**, 3: 100023.

- [10] Dmitrienko G S, Apyari V V, Tolmacheva V V, Matias M V, Furlotov A A, Zolotov Yu A. *Anal. Chem.*, **2025**, 80(11): 1819–1833.
- [11] Wei D, Guo M. *Chin. J. Chromatogr.* (魏丹, 国明. 色谱), **2022**, 40(4): 313–322.
- [12] Liu Y J, Liu Z M, Xu Z G, Li G K. *Prog. Chem.* (刘育坚, 刘智敏, 许志刚, 李攻科. 化学进展), **2020**, 32(9): 1334–1343.
- [13] Zhang J L, Li K, Wang J Y, Zhan J Q, Gong X M. *J. Food Saf. Qual.* (张金玲, 李凯, 王俊燕, 战京芹, 宫小明. 食品安全质量检测学报), **2023**, 14(15): 164–175.
- [14] Ma Y N, Zhao L Y, He L, Jie Q, Sun X Y, Wang F L. *Food Sci.* (马艺宁, 赵灵瑜, 何立, 接强, 孙晓宇, 王芳琳. 食品科学), **2025**, 46(9): 364–390.
- [15] Ye L, Zhang C, Xu L. *J. Anal. Sci.* (叶蕾, 张聪, 徐丽. 分析科学学报), **2011**, 27(5): 665–670.
- [16] Celeiro M, Rubio L, Garcia-Jares C, Lores M. *Cosmetics*, **2021**, 8(4): 102.
- [17] Chang Z D, Wei S L, Zhang W J, Wang W, He Z H. *Ind. Metrol.* (常子栋, 魏树龙, 张婉洁, 王卫, 何振环. 工业计量), **2017**, 27(S2): 106–109.
- [18] Guo W K, Huang L J, Shuai Q, Hu Z C. *J. Anal. Test.*, **2026**: 1–7. doi: <https://doi.org/10.1007/s41664-026-00463-5>.
- [19] Alimzhanova M, Syrgabek Y, Garcia Encina P A. *J. Sep. Sci.*, **2025**, 48(7): e70204.
- [20] Chen X W, Yan W J, Huang B T. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (陈秀雯, 严文杰, 黄波涛. 理化检验-化学分册), **2024**, 60(2): 134–140.
- [21] Shen Q, Zhang Y X, Wang X Z, Lin Y. *Chin. J. Pestic. Sci.* (申祺, 张瑜欣, 王小洲, 林燕. 农药学学报), **2025**, 27(4): 725–735.
- [22] Duque-Villaverde A, Dagnac T, Llompart M. *Anal. Chim. Acta*, **2026**, 1417: 345828.
- [23] Peris-Pastor G, Grau J, Arruza L, Benedé J L, Chisvert A. *Anal. Chim. Acta*, **2025**, 1356: 344033.
- [24] Liu H X, Yang C L, Rao H H, Liu F, Zhang L, Zhao G H. *J. Instrum. Anal.* (刘海霞, 杨彩玲, 饶红红, 刘芳, 张丽, 赵国虎. 分析测试学报), **2023**, 42(12): 1573–1579.
- [25] Chen H Y, Li Y X, Yu X R, Wang X H, Qiu L L, Chen S, Zhang Y Q, Sheng F, Kong D Y, Gu C, Chen Z H. *China Environ. Sci.* (陈涵阳, 李奕萱, 俞学如, 王新皓, 邱龙龙, 陈森, 张悦清, 盛峰, 孔德洋, 谷成, 陈张浩. 中国环境科学), **2025**, 46(4): 1988–2003.
- [26] Li S, Ma J P, Wu G G, Li J H, Ostovan A, Song Z H, Wang X Y, Chen L X. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 429: 128333.
- [27] Yang S Y, Wei B C, Du Z X, Zhang F X. *J. Instrum. Anal.* (杨舒雅, 魏博琛, 杜振霞, 张凤霞. 分析测试学报), **2026**, 45(6): 1356–1364.
- [28] Wang P X, Wang L, Li C, Li G L. *Chin. J. Food Hyg.* (王盼雪, 王丽, 李岑, 李国梁. 中国食品卫生杂志), **2024**, 36(5): 541–549.
- [29] Han D, Zhang G N, Liu Z F, Sun Z W, Liu Y. *J. Instrum. Anal.* (韩冬, 张冠男, 刘占芳, 孙振文, 刘耀. 分析测试学报), **2026**, 45(6): 1330–1337.
- [30] Yang Z R, Hu H L, Li L Z, Zhong Y T, Zhang G Q, Liu S Q, Zhang M, Yu J. *Chin. J. Anal. Lab.* (杨泽荣, 胡慧玲, 李林哲, 钟月彤, 张国琼, 刘淑琼, 张美, 俞捷. 分析试验室), **2025**. <https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20251230.1903.011>.
- [31] Wang A R, Zheng K Y, Wang B D, Li H J, Wang M M, Xu H J. *J. Instrum. Anal.* (王傲然, 郑凯月, 王冰丹, 李海杰, 王曼曼, 徐厚君. 分析测试学报), **2026**, 45(4): 804–811.
- [32] Lu Y Y, Wang X L, Wang L L, Zhang W, Wei J J, Lin J M, Zhao R S. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 407: 124782.
- [33] Chen J L, Feng X Y, Wei C Y, Zheng J, Ouyang G F. *Environ. Chem.* (陈靖琳, 冯小盈, 韦纯英, 郑娟, 欧阳钢锋. 环境化学), **2025**, 44(3): 742–755.
- [34] Kabir A, Samanidou V. *Molecules*, **2021**, 26(4): 865.
- [35] Dugheri S, Marrubini G, Mucci N, Cappelli G, Bonari A, Pompilio I, Trevisani L G. *Acta Chromatogr.*, **2021**, 33(2): 99–111.
- [36] Samadifar M, Yamini Y, Khataei M M, Shirani M. *J. Chromatogr. A*, **2023**, 1706: 464227.
- [37] Madurangika T D G J, Antonio M. *Separations*, **2021**, 8(7): 99.
- [38] Wang X F, Xi Y R, Hu X Y, Sun Y Y, Wang J X. *J. Instrum. Anal.* (王孝飞, 席雅睿, 胡心怡, 孙悦莹, 王俊霞. 分析测试学报), **2026**, 45(4): 812–819.
- [39] Pereira J, Câmara J S, Colmsjö A, Abdel-Rehim M. *Biomed. Chromatogr.*, **2014**, 28(6): 839–847.
- [40] Gan Y, Zhu Y. *Molecules*, **2022**, 27(5): 1681.
- [41] Jiang Q, Xu Z, Li T, Zhang H, Feng J, Sun M. *Microchim. Acta*, **2026**, 193(5): 299.
- [42] González C D S, Cesaris D G M, Rodríguez T J M, Serpa G A, Pasán J, Pino V. *Microchem. J.*, **2026**, 225: 117960.
- [43] Yang J M, Zhou H N, Hao Y G, Tian S F, Yan L, Lu M H. *J. Chromatogr. A*, **2025**, 1747: 465814.
- [44] Li P F, Han Y H, Han D D, Yan H Y. *Green Chem.*, **2024**, 26: 3211–3220.
- [45] Sun Y M, Zhang H D, Zhang K, Zhang Y, Wang B, Sun M. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1772: 466821.

- [46] Sun Y M, Su B E, Zhang K, Lin Y H, Wang B, Sun M. *Food Chem.*, **2025**, 489: 144986.
- [47] Feng J J, Jiang Z Y, Ding Y L, Li X M, Sun M. *Trends Anal. Chem.*, **2024**, 181: 118047.
- [48] Sun Y M, Xu Z Y, Zhang K, Zhang Y, Wang B, Feng J J, Sun M. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1777: 466953.
- [49] Zhang Y J, Wang Y Y, Li C X, Chen X W, Lu Z Y, Zhang M X, Zhu X H, Yu Y J. *Microchem. J.*, **2023**, 194: 109285.
- [50] Dai F, Zhang R, Nie D, Ma S, Qin Y. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1769: 466703.
- [51] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC Int.*, **2003**, 86(2): 412-431.
- [52] Han Y, Zou N, Song L, Li Y, Qin Y, Liu S, Li X, Pan C. *J. Chromatogr. B*, **2015**, 1005: 56-64.
- [53] Luo Y B, Shi Z G, Gao Q, Feng Y Q. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(10): 1353-1358.
- [54] Liang M, Xian Y P, He G S, Hu J P, Chen R Q, Dai H, Huang X G, Hou X C. *Chin. J. Anal. Chem.* (梁明, 洗燕萍, 何国山, 胡均鹏, 陈荣桥, 戴航, 黄旭光, 侯向昶. 分析化学), **2026**, 54(2): 272-286.
- [55] Martínez-Piernas A B, Sánchez-Trujillo I, Vereda-Alonso C, López-Guerrero M D M, Vereda-Alonso E I. *Talanta*, **2026**, 304: 129521.
- [56] Yuan G N, Ma J P, Li Y K, Li S. *Chin. J. Chromatogr.* (袁光年, 马继平, 李原琨, 李爽. 色谱), **2025**, 43(8): 894-903.
- [57] Gao J, Wang J, Song J, Xing Y, Hou Y, Wang F, Du J, Wu J, Wang L. *LWT-Food Sci. Technol.*, **2026**, 243: 119148.
- [58] Li S, Ma J P, Wu G G, Li J H, Wang X Y, Chen L X. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 424: 127687.
- [59] Li S, Ma J P, Ji X F, Ostovan A, Li J H, Yu J L, Wang X Y, Sun X Y, Chen L X. *J. Chromatogr. A*, **2023**, 1695: 463929.
- [60] Li S, Zhu Y L, Ren Z, Zheng C Y, Li J H, Wang X Y, Ma J P, Chen L X. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1766: 466603.
- [61] Gu C S, Liu Z Z, Jin H L, Liu X Q, Wang M Y, Sun W J, Sun Y Y, Qi P P. *Chin. J. Chromatogr.* (谷晨舒, 刘真真, 金慧玲, 刘小琦, 王美玉, 孙伟杰, 孙杨赢, 齐沛沛. 色谱), **2025**, 43(6): 650-658.
- [62] Zhu F, Liu L H, Zhang X J, Chen X. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (朱峰, 刘林海, 章希俊, 陈熙. 中国无机分析化学), **2026**, 16(4): 540-548.
- [63] Zhang W S, Wan Y, Wang H Y, Wu P. *Chem. Reag.* (张文舒, 万宇, 王红英, 吴盼. 化学试剂), **2025**, 47(7): 71-77.
- [64] Lang X Q, Fu S C, Zhao H Z, Lu W H, Zhu D Y, Cao S, Chen L X, Li J H. *J. Chromatogr. A*, **2025**, 1753: 465981.
- [65] Marchesiello W M V, Spadaccino G, Usman M, Nardiello D, Quinto M. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2024**, 31(40): 1-11.
- [66] Kurmanbayeva T, Bukenov B, Rymzhanova Z, Kazhkenova N, Imangabassov A, Smail A, Karimkyzy N, Kenessov B. *Adv. Sample Prep.*, **2024**, 10: 100117.
- [67] Dun M N, Wang M Q, Chen Y, Song Y, Sun S H, Jia R B. *Chin. Water Wastewater* (顿咪娜, 王明泉, 陈燕, 宋艳, 孙韶华, 贾瑞宝. 中国给水排水), **2024**, 40(2): 131-136.
- [68] Wang Y J, Wu D, Chen J C, Zhang W J, Cheng H, Ye X Q. *Environ. Chem.* (王亚军, 吴丹, 陈健初, 张文娟, 程欢, 叶兴乾. 环境化学), **2014**, 33(9): 1566-1572.
- [69] Ma R, Tan D, Zhang Y, Jiang Y, Jiang Q, Wang X Z, Liu H L, Liu Y. *Soils* (马瑞, 檀顶, 张玥, 江煜, 蒋倩, 王小治, 刘海龙, 刘云. 土壤), **2025**, 57(1): 157-166.
- [70] Zheng Y F, Wang X M. *Leather Manuf. Environ. Technol.* (郑玉凤, 王晓梅. 皮革制作与环保科技), **2022**, 3(5): 63-65.
- [71] González E M, Omar N V, García P J R. *Electrophoresis*, **2022**, 43(15): 1577-1586.
- [72] Boinis N, Dragazis N, Panagopoulou E I, Gkotsis G, Thomaidis N S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2025**, 417(30): 1-15.
- [73] Wang J X, Xu S J, Sun Y Y, Lei H H, Cheng Y Y, Wang X D, Zhang Z E. *Chin. J. Chromatogr.* (王俊霞, 徐思婕, 孙悦莹, 雷慧慧, 程媛媛, 王学东, 张占恩. 色谱), **2024**, 42(1): 64-74.
- [74] Li M Y, Sun Q, Wang Q, Yu C P. *Chin. J. Environ. Eng.* (李明月, 孙倩, 王琴, 于昌平. 环境工程学报), **2016**, 10(2): 985-991.
- [75] Du Y F, Zhao T Y, Ping H, Li Y. *J. Food Saf. Qual.* (杜远芳, 赵天宇, 平华, 李杨. 食品安全质量检测学报), **2025**, 16(3): 154-161.
- [76] Chen T N, Qi P P, Hua X D, Wang M H, He J, Wen L H, Zhang W T, Wang X Q. *Chin. J. Pestic. Sci.* (陈庭男, 齐沛沛, 华修德, 王鸣华, 何吉, 闻路红, 章文天, 王新全. 农药学报), **2023**, 25(5): 1165-1172.
- [77] Nie W D, Shuai S J, Hu K, Cui X L, Wang J, Li D D, Li T F. *Chin. J. Anal. Chem.* (聂文丁, 帅思婕, 胡珂, 崔晓垒, 王静, 李东东, 李腾飞. 分析化学), **2024**, 52(9): 1355-1367.
- [78] Gómez-Mejía E, Mikkelsen L H, Rosales-Conrado N, León-González M E, Madrid Y. *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1644: 462128.
- [79] Zhao M, Shao H, Ma J. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1615: 460751.

- [80] Hu X, Zhang L W, Chi Q C, Tong R P, Chen Y. *J. Food Saf. Qual.* (胡筱, 张泸文, 迟秋池, 童仁平, 陈燕. 食品安全质量检测学报), **2025**, 16(3): 139-146.
- [81] Yan W F, Guo R, Zhu D, Liu Y, Pei Y C, Jin Z, Cheng F S. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (阎文飞, 郭瑞, 朱丹, 刘晔, 裴云成, 靳钊, 程凡升. 中国食品学报), **2019**, 19(5): 234-242.
- [82] Wang X, Sun X M, Wang X F, Qi X, Wang D, Jiang J, Mao J, Ma F, Yu L, Zhang L X, Li P W. *Food Chem. X*, **2022**, 16: 100520.
- [83] Yu J J, Shi L L, Liu Y X, Chen M T, Liu R H, Liu W. *J. Light Ind.* (余晶晶, 史莉莉, 刘雨欣, 陈满堂, 刘瑞红, 刘伟. 轻工学报), **2023**, 38(6): 52-61.
- [84] Tang Y. *China Feed*(汤优. 中国饲料), **2024**, (23): 209-215.
- [85] Santini S, Baini M, Casini S. *Food Chem.*, **2024**, 443: 138582.
- [86] Soler-Jiménez L C, Peniche-Pavía H A, Vázquez-Martínez J, Hernández-Núñez E, Hernández-Mena D, Mancilla-Tapia J M, Granja-Pérez P, Vidal-Martínez V M. *Sci. Rep.*, **2025**, 15(1): 35680.
- [87] Yang Y X, Kang T H, Sun X C, Du Z X. *J. Instrum. Anal.* (杨雨希, 康天惠, 孙雪纯, 杜振霞. 分析测试学报), **2021**, 40(12): 1681-1689.

(责任编辑: 丁 岩)

(上接第 2222 页)

- [2] Butler-Dawson J, Galvin K, Thorne P S, Rohlman D S. *NeuroToxicology*, **2016**, 53: 165-172.
- [3] Liu Q, Wang Q H, Xu C, Shao W T, Zhang C L, Liu H, Jiang Z Y, Gu A H. *Sci. Rep.*, **2017**, 7: 46339.
- [4] Abtahi M, Paezi M, Dobaradaran S, Mohagheghian A, Bagheri A, Saeedi R. *Food Chem. Toxicol.*, **2025**, 199: 115344.
- [5] GB 2763-2021. National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standard of the People's Republic of China(食品安全国家标准—食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [6] Wang D J, Wu X Q, Chen B, Tong K X, Xie Y J, Liu X Y, Shi Z H, Fan C L, Wang W W, Chen H. *J. Instrum. Anal.*(王德瑾, 吴兴强, 陈保, 仝凯旋, 谢瑜杰, 刘新月, 石志红, 范春林, 王雯雯, 陈辉. 分析测试学报), **2025**, 44(10): 2122-2133.
- [7] Liu C, Xu D, Dong X, Huang Q. *Trends Food Sci. Technol.*, **2022**, 128: 90-101.
- [8] Li X C, Pang Y F, Su K Z, Li G L, Wu S J, Nie H, Luo Y H. *Food Sci. Technol.* (黎小椿, 庞永丰, 苏可珍, 李官丽, 伍淑婕, 聂辉, 罗杨合. 食品科技), **2019**, 44(12): 354-359.
- [9] Xie T H, Cao Z J, Li Y J, Li Z Y, Zhang F L, Gu Y Q, Han C Q, Yang G H, Qu L L. *Food Chem.*, **2022**, 381: 132208.
- [10] Chen Z N, Tan R, Zeng M, Yuan X, Zhuang K Y, Feng C S, He Y, Luo X J. *Food Chem.*, **2024**, 439: 138110.
- [11] Song Y H, Xiao X F, Cao M Y, Ma N, Zhang X, Sun X H, Xie F. *Food Sci. Technol.* (宋移欢, 肖雄枫, 曹明艳, 马宁, 章祥, 孙晓红, 谢锋. 食品科技), **2020**, 45(1): 351-356.
- [12] Zhao L N, Shen Y, Shang X W, Chen Z Y, Shi J Y, Zheng K Y, Sun Z D, Zhang M. *J. Instrum. Anal.* (赵丽娜, 沈烨, 商显文, 陈智扬, 石吉勇, 郑开逸, 孙正东, 张孟. 分析测试学报), **2025**, 44(7): 1346-1354.
- [13] Yang F, Wen P, Jia W W, Li G, Yang C F, Li B, Li D L, Chen L. *Analyst*, **2021**, 146: 6132-6138.
- [14] Yang S K, Dai X M, Stogin B B, Wong T S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, 113(2): 268-273.
- [15] Huo D X, Chen B, Meng G W, Huang Z L, Li M T, Lei Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12: 50713-50720.
- [16] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, Smythe E J, Hatton B D, Grinthal A, Aizenberg J. *Nature*, **2011**, 477: 443-447.
- [17] Zhang C, Zhang J, Dou X Y, Zhu Y. *Spectrosc. Spectral Anal.* (张灿, 张洁, 窦心怡, 朱永. 光谱学与光谱分析), **2021**, 41(6): 1816-1820.
- [18] Kang J S, Hwang S Y, Lee C J, Lee M S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2002**, 23(11): 1604-1610.

(责任编辑: 盛文彦)