

# 固相萃取新技术研究进展

吴芳华

(福州市产品质量检验所,福建 福州 350002)

**摘 要:** 固相萃取技术是一种用于样品分离、纯化、浓缩的重要的样品前处理手段。近年来,高分子材料合成技术、分子印迹技术等新技术与传统固相萃取技术相结合,衍生出众多技术改进和创新。主要对各种固相萃取新技术进行评述。

**关键词:** 固相萃取;固相微萃取;分子印迹聚合物;搅拌棒吸附萃取

**中图分类号:** O657.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-3757(2012)02-0114-07

色谱分离技术最早由俄国植物学家茨维特于上世纪初提出,其分析过程主要包括:样品采集、样品预处理、进样分析和数据处理 4 个阶段。由于样品种类繁多,性质大相径庭,其中样品浓度、成分、物理性质、化学性质等均会影响最终的检测结果,因此,样品预处理是分析环节中非常重要的一环,直接关系到分析结果的准确性和可靠性。

预处理方式多种多样,其中固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)具有回收率和富集倍数高、有机溶剂用量少、无相分离操作、能处理微量样品和易于实现自动化等优点<sup>[1-5]</sup>,因此已成为目前最常用的样品预处理方法之一。SPE 是在液固萃取和柱液相色谱技术的基础上发展起来的一种通用型和专用型分离萃取技术<sup>[6]</sup>。该技术主要利用样品流经固体吸附剂时,不同化合物与吸附剂间的吸附与解吸附作用,将液体样品中的目标化合物与样品基底以及干扰化合物分离,再通过洗脱液迅速洗脱,达到分离和富集的效果。SPE 的目的主要涵盖去除或减少干扰物质<sup>[7]</sup>、富集被测组分<sup>[8]</sup>、提高检测灵敏度和选择性<sup>[9]</sup>,保护色谱柱及仪器<sup>[10]</sup>等。

1978 年美国 Waters 公司率先将商品化的 Sep-Pak 小柱(一种可选择填充不同固定相的短色谱柱)投入市场,立刻得到使用者的广泛好评,并在全球范围内得到广泛应用,至今长盛不衰。与其他萃取分离手段相比,固相萃取技术能够缩短预处理的时间、减少溶剂用量、提高样品回收率、降低不稳定样品的损耗,从而提高分析准确性。

随着色谱分析技术的发展,样品预处理领域也得到了显著发展,不仅对已有的预处理方式进行技术改进,如快速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)<sup>[11]</sup>、全自动固相萃取仪(Automated Solid Phase Extraction, ASPE)<sup>[12]</sup>等,更涌现出一批有创新意义的新方法新技术,如全自动凝胶净化系统(Gel Permeation Chromatography, GPC)<sup>[13]</sup>、固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)<sup>[14]</sup>以及基质分散固相萃取技术<sup>[15]</sup>等。

同时,通过各学科前沿知识相互交叉,衍生出许多新型固相萃取技术。Ackermans M T<sup>[16]</sup>等将固相萃取技术与超高效液相色谱技术联用,对组织样本中的甲状腺激素及其代谢产物进行萃取分离及分析,为人体激素水平实时在线分析技术的提出奠定了基础。Nagihan M<sup>[17]</sup>将纳米技术与固相萃取技术相结合,制备了掺杂巯基的新型磺酰胺树脂,并作为一种新型萃取吸附剂用于水中二价铅离子的富集吸附,与石英缝管捕集原子吸收光谱联用,将检测灵敏度提高 280 倍。Matthew J Walworth<sup>[18]</sup>等将液滴萃取表面分析(LESA)及纳升电喷雾离子化器引入固相萃取技术,利用液滴对微型疏水性萃取剂固载物的溶解扩散作用,成功简化传统固相萃取操作步骤,与混合三重四级杆/线性离子阱质谱联用,实现生物样品多通道实时快速在线检测。

骆红琴等<sup>[19]</sup>利用无孔脲醛-ZrO<sub>2</sub>复合物微球表面的酰胺键与三嗪染料-活性艳蓝 X-BR 分子中三嗪环上的活泼氯反应,合成了一种新型无孔染

料配体固相萃取剂,通过对标的物牛血清蛋白(BSA)的吸附动力学和热力学实验发现,该萃取剂对 BSA 的饱和萃取量大,洗脱率高,适用于干扰蛋白的除去和目标蛋白的富集。陈利琴等<sup>[20]</sup>将纳米技术与固相萃取相结合,通过自主研发的新型纳米纤维萃取柱对头发样本浸出液进行提取,准确测定了头发样本中的皮质醇,与传统萃取方法相比,有效提高了灵敏度和选择性。宋兴良等<sup>[21]</sup>提出逆基质固相萃取技术,采用快速溶剂萃取和逆基质分散固相萃取两种方法对生物样品进行处理,达到提取、纯化合二为一,在保证萃取效果的基础上,有效缩短了处理时间。林福华<sup>[22]</sup>等将分子印迹技术与搅拌萃取相结合,以双酚 A 为模板,4-乙烯基吡啶为单体,利用整体材料原位聚合成功制备分子印迹聚合物为基质的萃取饼,并以一次性注射器为载体,建立了分子印迹搅拌饼固相萃取技术,不仅保证了该萃取剂对双酚 A 的特征吸附作用,而且有效延长了萃取剂的使用寿命。

目前应用较为广泛的固相萃取新技术主要有以下几种。

## 1 全自动固相萃取技术(ASPE)

固相萃取一般分为活化、上样、淋洗、洗脱 4 个步骤,每个步骤均有液体样品或不同极性的溶剂以特定流速流经萃取小柱<sup>[23]</sup>。因此,能否精确控制流动相的流速并保持不变,直接影响萃取效率,即流动相的精度和稳定性是整个固相萃取操作的关键。然而早期固相萃取均采用人工手动操作,对于流动相洗脱的速度控制较为粗糙,无法做到真正意义上的精确和恒速,因此目标组分与吸附剂表面固载基团间的吸附与解吸附过程无法保持均一平衡<sup>[24]</sup>,影响样品的回收率,影响分析结果的准确性,另外,传统 SPE 需要人工值守,且同时进行的通道数有限。

法国 Gilson 公司率先提出在液相处理平台的基础上,结合移动管架技术和正压技术,实现从固相萃取小柱预处理开始到最终洗脱液转移的全程自动化。全自动固相萃取仪通过机械注射泵实现流动相全程无脉冲输送,流量控制精确,稳定度高,同时配备压力感应装置,用于处理因管路堵塞等原因引起的柱压过高问题<sup>[25-27]</sup>。

Theo de Boer<sup>[28]</sup>等运用全自动固相萃取与液相色谱/质谱联用技术,成功实现人血浆样品中抗精神病药物阿塞纳平(ASE)及其 3 种代谢物的实时在线

定量检测,稳定性高,重现性好。许泓<sup>[29]</sup>等利用装配硅胶固相萃取柱的自动固相萃取仪/高效液相色谱-质谱/质谱仪检测动物源性食品中残留二苯乙烯类激素,与传统方法相比有效缩短了前处理时间,提高了回收率和稳定性。李永生等<sup>[30]</sup>基于流动注射分析技术,建立一套与高效液相色谱联用的全自动固相萃取富集系统,有效增加了单位时间的样品处理量,提高了自动化程度,实现奶制品中三聚氰胺的流动在线式检测。王博雅等<sup>[31]</sup>利用 96 孔自动固相萃取装置对加标血清样品进行萃取分离,与 HPLC/MS/MS 技术联用,应用多反应监测对样品中可乐定成分进行检测,平均萃取回收率为 66.4%。

目前能够实现 ASPE 商品化的有法国 Gilson 公司的 ASPEC 系列,美国 Caliper 公司的 Rapid Trace 系列,Dionex 公司的 Auto Trace 系列,Horizon 公司的 SPE-DEX 系列,日本 GL Sciences 公司的 AQUA Trace 系列。同时,自动固相萃取仪可以通过模块叠加实现多通道同时处理,最多时能够实现 10 通道同时处理样品。

## 2 固相微萃取技术(SPME)

与传统固相萃取相比,固相微萃取依靠熔融石英纤维表面固载的高表面积多孔聚合物对特定目标成分的强吸附作用,达到集分离、浓缩、进样于一体<sup>[32]</sup>。其结构可分为两部分,分别是装载萃取纤维的萃取头以及用于固定萃取头的手柄,具体结构如图 1 所示。

固相微萃取可适用于气体、液体、固体等所有类型的样品,尤其在气体样品和挥发性液体样品萃取分离方面有卓越成效。根据吸附方式的不同,SPME 可以分为直接浸没-固相微萃取(DI-SPME)<sup>[33]</sup>和顶空-固相微萃取(HS-SPME)<sup>[34]</sup>。固相微萃取过程实际上是样品中各组分在萃取纤维涂层表面吸附/解吸附过程,通过选择固载不同基团的高聚物涂层的萃取头,使目标组分得到最佳萃取效率而其他组分受到抑制。因此,必须根据目标组分的性质、物质扩散速度以及样品基质等因素,建立适宜的固相微萃取方法,同时从萃取温度、离子浓度、pH 值、样品搅拌速度等方面进行优化,从而达到最佳的萃取效率。

Takae Takeuchi<sup>[35]</sup>等运用固相微萃取/气相色谱-质谱联用技术,成功富集了土壤微生物中的真菌菌株所排放的挥发性有机化合物成分,并实时监

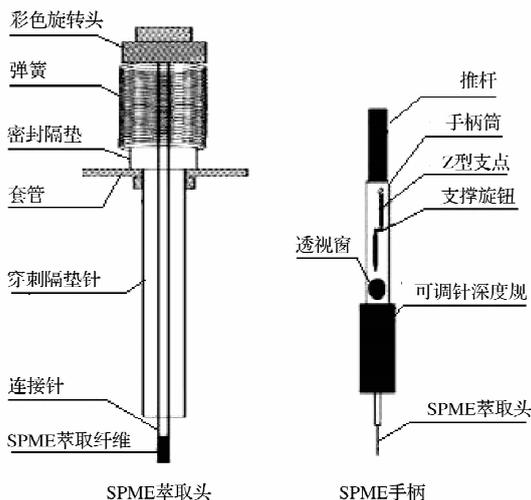


图 1 固相微萃取装置中萃取头(左)和手柄(右)的结构示意图

Fig. 1 Schematic of the extraction device (left) and handle (right) in SPME

测了不同生长阶段菌株释放的酮类、醛类和醇类化合物的浓度变化,同时利用倍半萜类化合物浓度计算真菌培养期间孢子的增加量. 马康<sup>[36]</sup>等运用顶空-固相微萃取气相色谱-质谱联用方法,同时测定环境水样中 7 种痕量土霉味物质,并对离子强度、萃取温度、萃取时间、搅拌速率、解析速率等萃取参数进行了优化. 实验结果证明该方法与传统固相萃取方法相比,具有简便快速、灵敏度高、环境友好等优点. 陆封峰等<sup>[37]</sup>利用新型活性炭纤维作为萃取头,优化萃取条件,对海水中的多环芳烃进行检测,通过加标回收发现海水中 16 种多环芳烃的回收率约为 80% - 128%. 李红等<sup>[38]</sup>采用顶空固相微萃取与气质联用法对滴水油样品中的挥发性成分进行分析,并且通过大量滴水油与正常食用油样品进行对比,发现差异成分为茴香脑、丁香酚以及二氢大茴香脑. 祝巨等<sup>[39]</sup>在传统固相微萃取基础上叠加电场效应,考察活性炭纤维电助吸附水中苯类有机污染物(苯酚、苯胺、硝基苯等)的行为,发现正极化活性炭对苯酚吸附较强,负极化活性炭对苯胺吸附较强,并考察了不同电解质对吸附效果的影响. 赵发琼等<sup>[40]</sup>在不同酸性介质中,运用循环伏安法在铂丝表面聚合得到掺杂不同质子酸的聚苯胺固相微萃取头,通过扫描电镜表征其微观结构,同时以 7 种芳环聚合物为目标物进行萃取实验. 其实验结果表明,在硝酸和高氯酸溶液中得到的聚苯胺萃取头具

有均匀的多孔结构,膜表面平滑,适合芳环化合物的固相微萃取.

与传统固相萃取相比,固相微萃取所需样品量小,适用于痕量样品分析,同时无需萃取溶剂,大大节省了溶剂消耗,而且气体样品能够直接进行萃取分离,大大提高了气体样品的萃取效率,因此,固相微萃取被广泛应用于环境样品、药品、食品以及生物样品的分离萃取. 然而,SPME 技术处理目标化合物处于结合态或极性差异不明显情况时,分离效率较低,同时在基底组分较复杂的分离萃取方面仍然存在瓶颈,有待克服.

### 3 磁力搅拌棒吸附萃取(SBSE)

磁力搅拌棒吸附萃取是一种新型的环境友好型样品前处理技术,通过目标化合物在样品基质和搅拌棒表面涂敷的聚二甲基硅氧烷涂层(PDMS)涂层之间达到分配平衡<sup>[41]</sup>,然后利用热脱附技术进样分析,其灵敏度与固相微萃取相比显著提高<sup>[42]</sup>,但在选择性方面仍稍显薄弱. 该技术集萃取、净化、富集于一体,已在环境分析、食品检测和生物分析领域得到广泛应用<sup>[43]</sup>.

Noelia Ramírez<sup>[44]</sup>等将磁力搅拌棒吸附萃取与热脱附气相色谱-质谱技术联用,对水样中的苯甲酸酯类有机污染物进行检测,并通过实验发现,对污染水样中的苯甲酸酯进行预乙酰化能够强化其与搅拌棒表面聚硅氧烷相的亲合力,有效提高检测灵敏度. 徐媛等<sup>[45]</sup>利用固相萃取搅拌吸附技术萃取海水中的多环芳烃,并通过热解吸脱附-气相色谱进行分析,通过对大连海岸海水中多环芳烃进行分析,证明该方法简便、灵敏、稳定性好. 李可及等<sup>[46]</sup>建立了膜保护异烟酸铜磁力搅拌微固相萃取方法,并采用 GC-FID 对土壤中痕量荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和苯并[a]芘进行测定,从水温、萃取时间、超声洗脱时间等方面优化萃取条件,通过加标回收测得回收率为 34% ~ 90%. 黄志雄等<sup>[47]</sup>在磁力搅拌下依次用聚乙烯和甲醇 2 种溶液萃取武钢焦化厂高温煤焦油,得到的萃取物采用 GC/MS 分析,分别检测出 27 种和 12 种芳香族化合物. 林福华等<sup>[48]</sup>制备了聚(N-乙基咪唑-二乙烯基苯)整体材料固相萃取搅拌棒,对环境水样中双酚 A、辛基酚、壬基酚进行富集,并通过高效液相色谱-二极管阵列检测器进行分析,同时考察了萃取时间、搅拌速率、离子强度等因素对萃取效果的影响. 纪祥娟等<sup>[49]</sup>

采用溶胶-凝胶-分段硫化法,以甲基乙烯基硅橡胶和乙烯基封端硅橡胶为原料制备了厚壁硅橡胶吸附萃取棒,结合热解析-GC/FID系统,测定水样中 6 种多环芳烃,灵敏度高,满足欧盟标准对水中多环芳烃的检测限要求。

## 4 基质分散固相萃取(MSPD)

与传统固相萃取过程相比,基质分散固相萃取首先将样品与固相吸附剂一起研磨,使样品成为微小的碎片分散在吸附剂表面,然后通过适当的溶剂将目标化合物洗脱下来<sup>[50-52]</sup>。

Yi - Qun Wan<sup>[53]</sup>等利用丙基乙二胺作基质分散固相萃取吸附剂,对中草药样品中的 16 种有机磷农药残留进行富集萃取,经气相色谱-火焰光度检测器表征,该吸附剂对目标分子富集效率高,吸附容量大,稳定性好。渠凌丽等<sup>[54]</sup>将奶粉样品与三氯乙酸及 TritonX-100 共同离心,再利用乙二胺基-N-丙基硅烷(PSA)-C18 萃取剂对上清液进行基质分散固相萃取净化,最后通过高效液相色谱法进行分析,结果表明,该方法简便快捷,有机试剂使用量少,萃取效率高。陈志民等<sup>[55]</sup>将鱼肉样品与乙腈、无水硫酸镁和氯化钠混合后,利用 N-丙基乙二胺和 C18 粉末对上清液进行基质分散固相萃取,通过液相色谱-串联质谱进行加标实验,结果表明,该方法对鱼肉样品中目标化合物萃取效果良好,回收率较高,稳定性好。吴春红等<sup>[56]</sup>以乙二胺基-N-丙基硅烷(PSA)和十八烷基硅胶键合填料(ODS)为混合固相基质分散剂对水果样品进行萃取净化,通过液相色谱分析结果表明,该方法对样品中真菌脲有良好的萃取吸附效果,且操作简便,重现性好,有效提高萃取效率。

2009 年 12 月,美国 DPX 公司将基质分散固相萃取技术商品化,创新研制出一种新型固相萃取吸附剂,配合萃取吸管,利用移液器吸取液体时形成的负压,使流动相与松散的吸附剂充分混合,形成均相混合凝胶体,然后通过洗提获得目标化合物,有效提高了萃取效率和重现性,同时节省了溶剂消耗。李婷等<sup>[57]</sup>使用乙腈-甲基叔丁基醚对奶茶样品和调味包样品进行提取,奶茶提取液用 MAS-PAEC 分散固相萃取管进行净化,调味包样品提取液用多壁碳纳米管 CNX 分散萃取管进行净化,通过加标回收实验表明,该方法快速、精确、稳定,回收率高,适用于含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯的实际检测

分析。

## 5 分子印迹固相萃取技术(Molecular Imprinted - Solid Phase Extraction, MI - SPE)

分子印迹最初源于以抗原为模板合成抗体的设想<sup>[58]</sup>,从原理不难推断,该技术对特定分子有极高的选择性。将分子印迹聚合物应用于固相萃取技术,大大提高萃取选择性,从而提高最终的分析灵敏度<sup>[59-60]</sup>。

马昌等<sup>[61]</sup>以马拉硫磷为模板分子,采用原位逐步聚合法制备了具有高识别性的分子印迹聚合物,并考察了不同样品中马拉硫磷、甲基对硫磷、对硫磷和甲胺磷各组分在柱上的分离吸附情况,结果发现该分子印迹聚合物萃取剂对马拉硫磷有显著的特异性吸附作用。黄怡等<sup>[62]</sup>以莱克多巴胺为模板分子,丙烯酰胺为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,制备了对莱克多巴胺有高选择性的分子印迹聚合物,考察了不同致孔剂对该聚合物形貌和性能的影响,同时利用该聚合物对饲料样品进行萃取纯化,证明该分子印迹化合物对饲料等复杂样品中痕量莱克多巴胺有较好的选择性和较高的富集倍数,检测效果优于标准分析方法。吐尔洪买买提等<sup>[63]</sup>创新提出替代模板法,利用甲硝唑酯化合物为模板制备对甲硝唑具有特异性吸附作用的分子印迹聚合物,通过对血清样品的固相萃取实验证明,该聚合物对目标化合物具有很高的选择性,同时解决了传统方法的模板渗漏问题。

然而,分子印迹固相萃取技术仍不够完善<sup>[64]</sup>,依然存在目标容量较小、富集倍数较低、受溶剂影响较大以及萃取目标单一不利于系列化合物萃取等不足之处。

## 6 新型固相萃取技术

近年来,高分子材料及纳米材料也被应用于新型固相萃取新技术的研发。Minglei Tian<sup>[65]</sup>将比表面积大且固载大量功能基团的聚合物离子液体引入固相萃取技术,通过对四单糖的吸附等温线比对,发现氨基酸离子液体对目标化合物萃取效果最佳,稳定性好,适合用于制备固相萃取剂。Jun Ding<sup>[66]</sup>等运用混合聚合法成功制备了固载磁性粒子的碳纳米管材料,同时通过磁场效应可以实现吸附剂与洗脱

剂的快速分离. 该材料用于牛奶中雌激素的富集吸附,经高效液相色谱-荧光检测仪表征,有效提高了检测灵敏度和重现性. 李鱼等<sup>[67]</sup>利用碳纳米管比表面积大、吸附性强的特性,建立了基于碳纳米管的固相萃取-分散液液微萃取/高效液相色谱法对水体中痕量雌激素进行检测,并通过响应曲面法对碳纳米管用量、萃取剂、流速等萃取条件进行优化. 通过对实际水样进行分析,该方法检出限低、富集倍数高、操作简便,但存在萃取时间长以及样品需要量大的问题. 张朝辉等<sup>[68]</sup>以聚乙烯醇修饰的多壁碳纳米管为基底,熊果酸为模板分子,利用表面印迹技术在碳纳米管表面成功合成对熊果酸有特异性吸附作用的聚合物. 通过固相萃取实验证明,该印迹化合物可将熊果酸与其结构类似物齐墩果酸完全分离.

### 参考文献:

- [ 1 ] 刘康书,王兴宁,蔡秋. 利用固相萃取-气相色谱-负化学离子源质谱技术快速分析茶叶中 3 种杀螨剂和八氯二丙醚农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2011,17(2):101-105.
- [ 2 ] 宋伟华,胡贝贞,孙红,等. 固相萃取-气相色谱质谱联用法测定蔬菜中杜烯残留[J]. 分析测试技术与仪器,2011,17(3):169-173.
- [ 3 ] 吴惠勤,黄晓兰,陈江韩,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法[J]. 分析测试学报,2012,31(1):1-6.
- [ 4 ] 吴仕辉,陈昆慈,戴晓欣,等. 分散固相萃取/高效液相色谱法测定水产品中氯苯胍的残留量[J]. 分析测试学报,2011,30(12):1356-1361.
- [ 5 ] 陆克祥,隋铭皓,高乃云. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱测定水中 19 种抗生素[J]. 分析测试学报,2011,30(12):1209-1214.
- [ 6 ] 解万翠,杨锡洪,章超桦,等. 顶空固相微萃取-气质联用测定环境水样中 7 中痕量土霉味物质[J]. 分析化学,2011,39(12):1823-1829.
- [ 7 ] 张萍,陈燕,王晓玲. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定鸡蛋粉中 12 种磺胺类药物残留量[J]. 药物分析杂志,2010,30(12):2338-2343.
- [ 8 ] 施俭,余红俭,傅荣杰. 高效液相色谱-柱后衍生法检测水中呋喃丹残留量的方法研究[J]. 净水技术,2009,28(6):69-72.
- [ 9 ] 肖荣辉,马继平,鹿文慧,等. 竹炭固相萃取/气相色谱-质谱联用对环境水样中 16 种多环芳烃的测定[J]. 分析测试学报,2009,28(9):1022-1026.
- [ 10 ] 罗逢健,汤富彬,楼正云,等. 固相萃取和气相色谱-质谱法测定茶叶中 34 中农药残留[J]. 农药,2010,49(5):363-366.
- [ 11 ] 吴刚,吴俭俭,赵珊红,等. 加速溶剂萃取-固相萃取结合液相色谱分析茶叶中多菌灵残留量[J]. 中国食品学报,2008,8(4):56-60.
- [ 12 ] 何书海,李鸾重,杨应宁,等. 全自动固相萃取-气相色谱测定环境水样中有机磷农药残留[J]. 安徽农业科学,2011,8(18):11053-11056.
- [ 13 ] 张海燕,费勇,杨晓红,等. 微波萃取-全自动凝胶色谱净化-气相色谱法同时测定太湖沉积物中多氯联苯和有机氯[J]. 分析实验室,2010,29(10):36-42.
- [ 14 ] 余泽红,贺小贤,丁勇,等. 固相微萃取在食品挥发性组分测定方面研究进展[J]. 粮食与油脂,2010,1(7):44-46.
- [ 15 ] 叶瑞洪,苏建峰. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬、牛奶、植物油和动物肌肉中残留的 61 种有机磷农药[J]. 色谱,2011,29(7):618-623.
- [ 16 ] Ackermans M T, Kettelarij - Haas Y, Boelen A, et al. Determination of thyroid hormones and their metabolites in tissue using SPE UPLC - tandem MS [ J ]. J Biomedical Chromatography, 2012, 26(4):485-490.
- [ 17 ] Nagihan M, Karaaslan B, Filiz S, et al. Novel polymeric resin for solid phase extraction and determination of lead in waters [ J ]. J Clean - Soil, Air, Water, 2010, 38(11):1047-1054.
- [ 18 ] Mariam S E, Joseph J S, Chuck W, et al. Direct sampling and analysis from solid - phase extraction cards using an automated liquid extraction surface analysis nanoelectrospray mass spectrometry system [ J ]. J Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(17):2389-2396.
- [ 19 ] 骆红琴,李乃瑄. 染料配体固相萃取剂的制备及萃取性能[J]. 应用化学,2007,24(5):585-588.
- [ 20 ] 陈利琴,康学军,晏嫣,等. 纳米纤维固相萃取柱萃取-高效液相荧光法分析头发皮质醇[J]. 分析化学,2012,40(1):124-128.
- [ 21 ] 宋兴良,王江涛. 加速溶剂萃取-逆基质分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定海洋生物中六六六残留量[J]. 理化检验(化学分册),2010,48(9):985-988.
- [ 22 ] 林福华,黄晓佳,袁东星,等. 双酚 A 分子印迹聚合物为萃取介质搅拌饼固相萃取的制备及其萃取性能研究[J]. 分析化学,2012,40(2):243-248.
- [ 23 ] 刘巍,杨光宇,王保兴,等. 四-(对甲基苯基)-卟啉柱前衍生固相萃取富集高效液相色谱法测定烟草中痕量铅、镉、汞[J]. 分析化学,2003,21(4):463-466.

- [24] 陈玲,陈皓. 固相萃取-高效液相色谱联用分析水中的痕量丙烯酰胺[J]. 色谱,2003,31(5):534.
- [25] 林黎明,林回春,高彦惠,等. 液相色谱/串联质谱线性组合测定动物组织中硝基咪唑代谢产物[J]. 分析化学,2005,23(8):1081-1086.
- [26] 柯天将. 自动固相萃取与气相色谱-质谱联用测定水中有机磷农药[J]. 福建分析测试,2005,14(3):2215-2221.
- [27] 林黎明,林回春,刘心同,等. 固相萃取高效液相色谱-质谱法测定动物组织中硝基咪唑代谢产物[J]. 分析化学,2005,23(5):707-710.
- [28] Theo B, Erik M, Henri M, Quantification of asenapine and three metabolites in human plasma using liquid chromatography - tandem mass spectrometry with automated solid - phase extraction: application to a phase I clinical trial with asenapine in healthy male subjects[J]. J Biomedical Chromatography, 26(2):156-165.
- [29] 许泓,林安清,古珑,等. 自动固相萃取/高效液相色谱-质谱/质谱检测动物源性食品中残留二苯乙烯类激素的方法研究[J]. 分析测试学报,2007,26(1):20-23+28.
- [30] 李永生,梁琴琴,侯艳秋,等. 用于高效液相色谱测定乳制品中三聚氰胺的流动注射在线固相萃取富集系统[J]. 分析化学,2012,40(2):298-303.
- [31] 王博雅,赵芊,王洪允,等. 全自动固相萃取与液质联用方法测定人体血清中可乐定血药浓度[J]. 药物分析杂志,2010,30(6):983-986.
- [32] 解万翠,杨锡洪,章超桦,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定北极虾虾头的挥发性成分[J]. 分析化学,2011,29(12):1852-1857.
- [33] 詹家芬,陆舍铭,孟昭宇,等. 固相微萃取/加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法分析青山绿水茶叶的挥发性成分[J]. 色谱,2008,26(3):301-305.
- [34] 王冠男,汤桦,陈大舟,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定香水中5种合成麝香[J]. 色谱,2012,30(2):135-140.
- [35] Takae T, Tomoko K, Haruna T, et al. Analysis of volatile metabolites emitted by soil - derived fungi using head space solid - phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry: I. aspergillus fumigatus, aspergillus nidulans, fusarium solani and penicillium paneum [J]. J Surface and Interface Analysis, 2012 in press.
- [36] 马康,张金娜,何雅娟,等. 顶空固相微萃取-气质联用测定环境水样中7种痕量土霉味物质[J]. 分析化学,2011,29(12):1823-1829.
- [37] 陆封峰,王亚林,贾金平,等. ACF-SPME 检测海洋水体中的多环芳烃[J]. 分析实验室,2010,29(6):87-89.
- [38] 李红,屠大伟,李根容,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术鉴别漏油[J]. 分析实验室,2010,29(6):61-65.
- [39] 祝巨,张良佳,肖玉珍. 电吸附固相微萃取吸附水中有机污染物的研究[J]. 浙江科技学院学报,2012,33(1):15-19.
- [40] 赵发琼,杜维,王娟,等. 质子酸掺杂聚苯胺固相微萃取涂层的电化学制备及其萃取性能[J]. 分析化学,分析化学,2010,28(6):897-901.
- [41] 吴科盛,许恒毅,郭亮,等. 磁性固相萃取在检测分析中的应用研究进展[J]. 食品科学,2011,32(23):317-320.
- [42] 王彦娟,观文娜,王华,等. 固态萃取搅拌棒技术与气相色谱联用测定植物中的有机氯农药[J]. 分析化学,2008,26(7):1004-1008.
- [43] 陈林利,黄晓佳,袁东星. 搅拌棒固相萃取的研究进展[J]. 色谱,2011,29(5):375-381.
- [44] Noelia R, Francesc B, Rosa M M. Simultaneous determination of parabens and synthetic musks in water by stir - bar sorptive extraction and thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry [J]. J Journal of Separation Science, 2012, 35(4):580-588.
- [45] 徐媛,刘文民,赵景红,等. 固相萃取搅拌棒萃取-气相色谱分析海水中的多环芳烃[J]. 分析化学,2005,23(10):1401-1404.
- [46] 李可及,周友亚,汪莉,等. 异烟酸铜磁力搅拌微固相萃取-气相色谱法测定土壤中多环芳烃[J]. 环境科学研究,2010,23(2):198-202.
- [47] 黄志雄,黄纯洁,王成,等. 高温煤焦油萃取物的 GC/MS 分析[J]. 广西轻工业,2010,135(2):19-20.
- [48] 林福华,邱宁宁,黄晓佳,等. 搅拌棒固相萃取与液相色谱联用测定水样品中烷基酚类污染物[J]. 分析化学,2010,28(1):67-71.
- [49] 纪祥娟,杨常光,兰孝征. 溶胶-凝胶-硫化法制备硅橡胶吸附萃取搅拌棒[J]. 分析化学,2008,26(12):1641-1645.
- [50] 李建科,胡秋辉,乌日娜,等. 基质固相分散萃取-气相色谱法检测苹果浓缩汁中5种有机磷农药的残留[J]. 南京农业大学学报,2005,28(2):111-115.
- [51] 朱明达,陈冬东,马微,等. 分散固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药和保健食品中7种胰岛素分泌促进剂[J]. 分析化学,2011,29(2):213-218.

- [52] 李锋格,苏敏,李晓岩,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肝中磺胺类、喹诺酮类和苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J]. 色谱,2011,29(2):120-125.
- [53] Yi-Qun W, Xue-Jin M, Ai-Ping Y, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in Chinese herbal medicines by microwave-assisted extraction coupled with dispersive-solid phase extraction and gas chromatography [J]. J Biomedical Chromatography, 2010, 24(9):961-968.
- [54] 渠凌丽,周颖,权泰鹏,等. 基质分散固相萃取-高效液相色谱法快速测定奶粉中三聚氰胺[J]. 中国卫生检验杂志,2011,21(11):2595-2597.
- [55] 陈志民,钱鸣蓉,李锐,等. 基质分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中吡喹酮和克霉特[J]. 理化检验(化学分册),2011,49(12):1414-1416+1419.
- [56] 吴春红,聂继云,李静,等. 基质分散固相萃取-高效液相色谱法测定水果中的异菌脲残留量[J]. 食品科学,2009,30(14):188-190.
- [57] 李婷,汤智,洪武兴. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学,2012,40(3):391-396.
- [58] 梁荣宁,高奇,秦伟. 分子印迹电位型传感器快速检测猪尿液中的克伦特罗[J]. 分析化学,2012,40(3):354-358.
- [59] 黄怡,张青杰,刘敏,等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定饲料中莱克多巴胺[J]. 色谱,2012,30(1):56-61.
- [60] 金雅慧,王鸣华. 烯啶醇免疫亲和色谱柱的制备及其在样品前处理中的应用[J]. 色谱,2012,30(1):67-70.
- [61] 马昌,杨淑玲,郑红,等. 马拉硫磷分子印迹聚合物制备及其在固相萃取中的应用[J]. 分析试验室,2011,38(2):58-61.
- [62] 黄怡,张青杰,刘敏,等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定饲料中莱克多巴胺[J]. 色谱,2012,29(1):56-61.
- [63] 吐尔洪买买提,阿不都克热木卡地尔,哈丽丹买买提,等. 替代模板法制备甲硝唑分子印迹聚合物及其在血清样品固相萃取中的应用[J]. 分析化学,2011,39(12):1841-1845.
- [64] 李玲玲. 分子印迹技术在固相萃取中的应用[J]. 广东化工,2011,38(11):78+71.
- [65] Minglei T, Wentao B, Kyung H R. Separation of monosaccharides by solid-phase extraction with ionic liquid-modified microporous polymers [J]. J Journal of Separation Science,2011, 34(22):3151-3157.
- [66] Jun D, Qiang G, Xiao-Shui L. Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon nanotube for the determination of estrogens in milk [J]. J Journal of Separation Science, 2011, 34(18):2498-2504.
- [67] 李鱼,刘建林,张琛,等. 固相萃取-分散液液微萃取-柱前衍生法测定水样中痕量雌激素[J]. 分析化学,2012,40(1):107-112.
- [68] 张朝晖,杨潇,张华斌,等. 多壁碳纳米管表面熊果酸印迹聚合物的制备及固相萃取[J]. 高分子学报,2011,(12)1470-1476.

## Study of New Technology on Solid Phase Extraction

WU Fang-hua

(Fuzhou Product Quality Inspection, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** As an important pre-treatment means for extraction, separation, purification and concentration, the method of solid phase extraction (SPE) has gained extensive attentions recently. Due to the popularity of SPE, many new technologies appeared could combine with SPE in order to improve the selectivity, trace enrichment, mechanization and environment-friendship. In this paper, many developed SPE methods were introduced on extraction principle, innovation, restriction and commercialization.

**Key word:** solid phase extraction; solid phase microextraction; molecular imprinted polymer; stir bar sorptive extraction

**Classifying number:** O657.3

