

3 种固相萃取新技术在食品检测前处理中的应用

樊 成*

(陕西省产品质量监督检验研究院, 西安 710048)

摘 要: 固相萃取技术是样品前处理中常用的方法, 具有试剂用量少、环境污染少、无乳化、操作简单等优点。本研究介绍了固相微萃取、基质分散固相萃取和在线固相萃取等 3 种固相萃取新技术在食品检测领域中的应用, 并对各技术的优缺点进行了分析, 同时阐述了各技术在食品检测领域的发展局限性及发展趋势, 以期对这 3 种技术的应用提供参考依据。

关键词: 前处理; 固相微萃取; 基质分散固相萃取; 在线固相萃取

Applications of 3 new solid phase extraction technologies in pretreatments of food analysis

FAN Cheng*

(Shanxi Institute of Supervision & Testing on Product Quality, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: Solid phase extraction (SPE) is a common method in sample pretreatment, which has the advantages of less reagent consumption, less environmental pollution, no emulsification and simple operation. This paper introduced the applications of 3 new solid phase extraction technologies in the field of food detection, including solid-phase microextraction (SPME), matrix solid-phase dispersive extraction (MSPD) and on-line solid-phase extraction (on-line SPE), analyzed the advantages and disadvantages of each technology, and expounded the development limitations and trends of each technology in the field of food detection, in order to provide reference for the application of these 3 technologies.

KEY WORDS: pretreatment; solid-phase microextraction; matrix solid-phase dispersive extraction; on-line solid-phase extraction

1 引 言

食品安全是关系国计民生的头等大事, 食品检测是食品安全监管的重要依据。样品前处理的效果直接影响检测结果, 从而影响相关部门对食品安全风险的研判, 因此, 其在食品安全监管中有着举足轻重的作用。样品前处理是指将样品分解, 使被测组分定量地转入溶液中以便进行分

析测定的过程, 是食品检测过程中的关键步骤^[1]。固相萃取技术(solid-phase extraction, SPE)由于具有试剂用量少、环境污染少、无乳化、操作简单等优点, 成为样品前处理中最常用的方法^[2,3]。

传统的固相萃取技术由于填料和装置的单一性, 对某些目标物提纯富集效果不好, 因此对传统固相萃取技术中填料和装置的改进, 是固相萃取新技术的两个发展方

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK070)

Fund: Supported by Scientific Research Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2019MK070)

***通讯作者:** 樊成, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1455928059@qq.com

***Corresponding author:** FAN Cheng, Senior Engineer, Shaanxi Institute of Supervision & Testing on Product Quality, No.30, Xianning Road, Beilin District, Xi'an 710048, China. E-mail: 1455928059@qq.com

向。通常情况下,改进填料是以高效提取为目的,装置改进是以简化人工操作快速提取为目的。本研究介绍了以装置的改进为基础的固相微萃取、基质分散固相萃取和在线固相萃取等 3 种固相萃取新技术在食品检测领域中的应用,并对各技术的优缺点进行了分析,同时阐述了各技术在食品检测领域的发展局限性及发展趋势,以期为此 3 种技术的应用提供参考依据。

2 传统固相萃取技术

2.1 固相萃取技术的分离模式和作用原理

传统 SPE 技术是利用固体吸附剂将目标化合物吸附,使目标化合物与样品基质和干扰物质分离,再利用有机溶剂进行洗脱或热解吸附(富集),以达到目标化合物的分离和富集的目的^[4]。

固相萃取技术的分离模式主要有正相吸附、反相吸附、离子交换吸附、空间排斥、粗孔反向吸附和粗孔离子交换等,其作用机理主要利用分子间的氢键作用、疏水性、偶极作用和经典吸引力等使目标物与基质分离^[5,6]。

2.2 固相萃取技术的操作过程及装置

2.2.1 固相萃取技术的操作过程

SPE 的分离模式多种多样,但基本的操作过程类似,其主要步骤如下^[7,8]。

(1)活化:首先用选择性溶剂将固相萃取柱活化,使其可以吸附目标物质或者干扰物质;

(2)加样:将处理好的液态样品倒入活化好的固相萃取小柱,根据样品情况,采取重力、加压、抽真空、离心等方式使样品完全通过萃取小柱;

(3)洗涤:加入适当的有机溶剂从固相萃取柱上除去其他不需要的物质,弃去废液;

(4)洗脱:采用适当的洗脱剂将目标物完全洗脱并收集淋洗液。在洗脱时,应遵循少量多次的原则;

(5)浓缩:淋洗液中可能含有水分的情况用无水硫酸钠(5~7 g)制成简易的干燥柱,进行脱水。然后将淋洗液放在 40℃ 的水浴锅上用氮气吹脱使洗脱剂挥发,目标溶液浓缩至 0.5~1 mL(也可用 K-D 浓缩器浓缩淋洗液),转移至容量瓶中定容以备上机检测使用。

2.2.2 传统固相萃取装置

传统的固相萃取装置一般包括 SPF 柱和 SPE 盘。SPE 柱由 1975 年美国 Waters 公司首次将 Sep-Pak 投放市场,由聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯或不锈钢制成的小柱和里面的填料组成, SPE 短柱为一次性使用,决定萃取效果的关键因素是所用填料的性能^[9]。SPE 盘是含有填料的聚四氟乙烯(poly tetra fluoroethylene, PTFE)圆片或载有填料的玻璃纤维片,在 1990 年被提出后,该膜盘式萃取技术迅速发展并且商品化,被广泛用于各类样品的分析检测^[10]。SPF

柱、SPE 盘以及 SPE 技术的操作步骤图如图 1~3 所示^[11]。

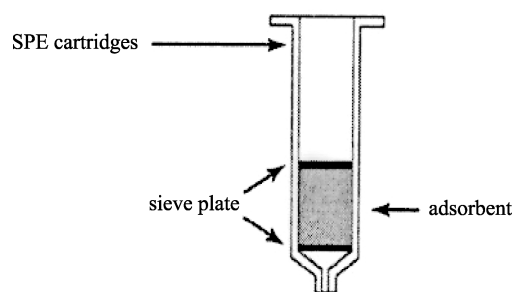


图 1 固相萃取柱操作步骤图

Fig.1 Diagram of the SPE devise

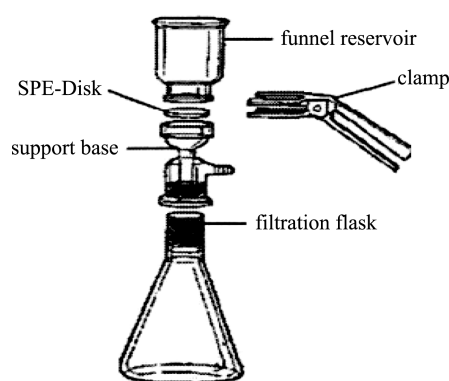


图 2 固相萃取盘操作步骤图

Fig.2 Diagram of the SPE-Disk devise

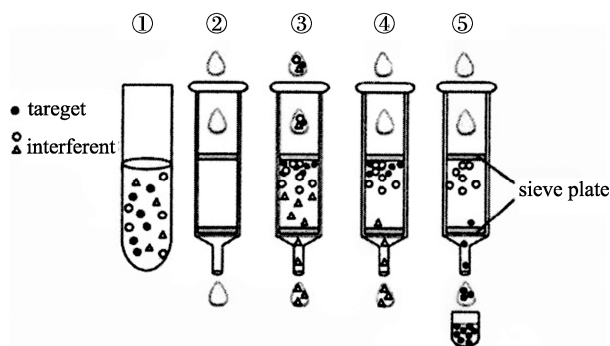


图 3 固相萃取技术的基本操作步骤

Fig.3 SPE extraction procedure

2.3 传统固相萃取技术的应用

20 世纪 70 年代,科学家尝试将色谱柱的填料用作 SPE 的固定相。Wise 等^[12]首次利用 C₁₈ 萃取水中的有机物并与色谱分析技术联用,至今已成为食品检测行业经典的样品前处理技术^[13]; 2002 年,戴华等^[14]采用固相萃取-高效液相色谱法测定稻谷中吡虫啉农药残留量,样品的回收率超过 80%; 2014 年,Abd-ElSalam 等^[15]利用固相萃取-薄层色谱法提取绿茶及其保健品中的表没食子儿茶素没食子

酸酯, 结果表明, 经过 1、3 和 6 个月后表没食子儿茶素没食子酸酯含量显著降低, 降低量分别为 24.00%、28.00%和 52.00%; 2015 年 Zabaleta 等^[16]采用固相萃取方法对鱼类肝脏和肌肉组织和贻贝样品 14 全氟化合物进行分离, 回收率在 59%~126%之间; 2018 年刘滨等^[17]采用 HR-X 小柱提取净化葡萄酒中的硅噻菌胺、氟吡菌胺、吡唑磺菌胺和啶酰菌胺 4 种杀菌剂, 在气相色谱-串联质谱多反应监测模式下 4 种杀菌剂在的平均回收率为 77.2% ~ 93.9%, 方法回收率较高。

但由于传统固相萃取装置比较单一, 存在前处理过程费力耗时、对某些极性物质的回收率偏低等缺点, 这在一定程度上限制了 SPE 技术在食品分析过程样品前处理中的应用^[18,19]。为克服这一缺点, 改进传统的 SPE 装置成了研究热点, 形成的新技术主要有有固相微萃取技术^[20]、基质分散固相萃取技术^[21]、在线固相萃取技术^[22]等。

3 固相萃取新技术

3.1 固相微萃取

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)是在固相萃取的基础上, 利用目标化合物在样品基质和聚合物膜涂层之间的分配系数不同, 将目标化合物吸附在石英纤维表面, 并逐步富集, 达到目标物与基质的分离目的, 完成样品的前处理过程^[23,24]。SPME 技术的萃取装置主要由手柄和一支涂了吸附材料的石英纤维探头组成的, 萃取过程中将该探头直接放入样品或者顶空吸附样品中的目标物。SPME 的萃取方式主要包括直接萃取法和顶空萃取法^[25]。近年来, 有关固相微萃取的研究总结如表 1 所示。

可以看出, 固相微萃取法与气相、气质等检测技术联用, 具有回收效率高、检测限低等优点。该技术装置简单, 集取样、萃取、浓缩和进样于一体, 操作简单, 易于自动化, 并且能够一次性检测出多种成分。但 SPME 技术主要应用于目标物为挥发和半挥发性的固体、液体样品前处理

中, 目前有限的萃取头涂料限制了该技术在检测领域的应用, 开发耐用高效的纤维涂层并且能够实现目标化合物与基质样品高效快速分离是该技术的发展趋势。

3.2 基质固相分散萃取

基质固相分散萃取 (matrix solid-phase dispersion extraction, MSPD)是将传统 SPE 技术的吸附过程进行改进, 将基质材料与分散剂研磨, 使基质材料均匀分散在固体材料上, 将其作为填料装柱, 压实, 然后用有机溶剂将待测物质洗脱的方法^[31]。该法浓缩了传统 SPE 技术中样品前处理中的均质化、提取、离心转移等步骤, 避免了样品的损失, 缩短了前处理时间, 具有操作简单、高效、适于自动化等优点。该专利技术自 1993 以来, 在分析领域得到了迅猛发展。施家威^[32]采用无水硫酸镁、石墨化炭黑、乙二胺-N-丙基甲硅烷、C₁₈ 粉末分散固相萃取法净化蔬菜中 112 种农药, 这 112 种农药在韭菜、黄瓜、紫甘蓝中的加标回收率范围为 53.1% ~ 138.7%, 其中 86 种农药的回收率范围均为 65.0% ~ 120.0%, RSD 小于 12%, 方法的定量限范围为 1.6 ~ 13.4 μg/kg。叶江雷等^[33]建立分散固相萃取法提取净化茶叶中 47 种农药残留的方法, 经过条件优化, 该方法的加标回收率在 81% ~ 102.2%之间, 检测限在 0.0009 ~ 0.0214 mg/kg 之间, 方法灵敏度高。近年来, 固相微萃取的研究应用及效果总结如表 2。

由于 MSPD 技术增加了待测物质与吸附剂之间的接触面积, 样品中的目标物被充分提取, 使得方法具有检出限低, 回收率高的优点。该技术是一种简单高效实际的提取方法, 适用于各种分子结构和极性目标物的提取净化, 在各种各样复杂的食品样品的前处理中发挥了巨大的作用^[41]。但该技术一般选用 C₁₈作为分散剂材料, 近年来发展了一些可替代性分散剂材料, 如石英砂、氧化铝、硅藻土等分散剂材料, 但这些材料选择性有待加强, 很大部分物质无法高效提取净化。根据样品和目标物的性质, 开发出选择性强的高分子聚合物作为分散剂是该技术的发展趋势。

表 1 固相微萃取技术的研究
Table 1 Researches on SPME

分析技术	应用领域	效果	文献
直接固相微萃取	动物源性食品中的 3 种雌激素(双酚 A、雌二醇和己烯雌酚)	回收率: 72.7%~109.2% 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD): 3.9%~7.5%	[26]
直接固相微萃取	水中的 2-甲基异茨醇和土臭素	回收率: 91.5%~107.9% RSD < 10.1%	[27]
顶空固相微萃取	陈酿葡萄酒中巨豆三烯酮的 5 种同分异构体的分析	定量限(limit of quantitation, LOQ): 红葡萄酒为 0.06~0.49 μg/ L, 白葡萄酒为 0.11~ 0.98 μg/L; 回收率: 红葡萄酒为 96%, 白葡萄酒为 94%	[28]
顶空固相微萃取	奶酪中的 16 种挥发性物质	$r^2 > 0.9938$, RSD: 6.1%~20%, 方法检出限(limit of detection, LOD)低至 1.6 μg/ L	[29]
顶空固相微萃取	火腿中的挥发性成分	提取了 82 种挥发性成分	[30]

表 2 基质固相分散技术的应用
Table 2 The applications of MSPD

分析技术	应用领域	效果	文献
离子液体的基质固相分散萃取技术	肌肉组织中的氟喹诺酮类抗生素	LOD: 2.9~8.6 μg/kg 回收率: 87.9%~105.3% RSD: 2.2%~8.6%	[34]
基质分散固相萃取	红薯中的植物生长调节剂	回收率: 85.3%~116.0% RSD: 0.6%~22.7%	[35]
基质分散固相萃取	婴幼儿配方乳粉中 19 种非蛋白氮化合物	LOQ: 0.05~5.0 mg/kg 回收率: 82.2%~115% RSD < 20%	[36]
分散固相萃取	火锅食材中 11 种喹诺酮类药物	LOD: 1.8~3.1 μg/kg LOQ: 6.0~10.3 μg/kg 回收率: 70.1%~100.3% RSD: 2.42%~10.88%	[37]
基质分散固相萃取	辣椒酱中的苏丹红 I-IV	回收率: 60%~99% RSD 在 2.0%~10.0%	[38]
基质分散固相萃取	农产品中的 31 种农药残留	LOD: 0.1~4.0 μg/kg 回收率: 71.5%~113.3%	[39]
基质固相分散技术	蛋黄中的罗丹明 B 和苏丹红 I-IV	LOD: 0.003~0.01 mg/kg 回收率: 63.2%~98.6%	[40]

3.3 在线固相萃取技术

在线固相萃取技术是基于二维液相色谱的样品分析检测一体化的新技术, 在传统 SPE 装置的基础上, 通过萃取小柱的切换技术实现样品的前处理-检测一体化^[42]。整个在线 SPE 包括上样、清洗、洗脱、分离和检测。该技术的

切换通路见图 4 和 5^[43]。相对于离线 SPE, 在线 SPE 技术具有 SPE 柱可重复利用、实现全自动前处理、减少分析时间、避免人工操作带来的误差等优点^[44]。国内外学者对在线 SPE 技术的应用研究有很多, 其主要的研究成果见表 3。

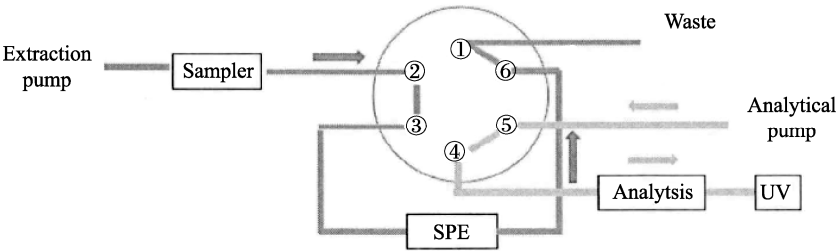


图 4 萃取阶段及清洗平衡阶段阀切换通路
Fig.4 Column switching mechanism in extraction and cleaning periods

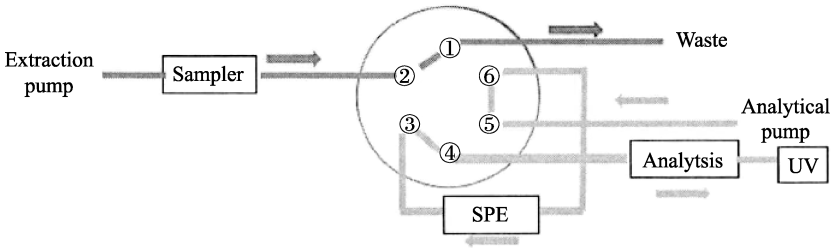


图 5 转移阶段及分离阶段阀切换通路
Fig.5 Column switching mechanism in transfer and analytical periods

表 3 在线固相萃取技术的应用
Table 3 Applications of online SPE

分析技术	应用领域	效果	文献
在线固相萃取-高效液相色谱/荧光法测定	啤酒样品中赭曲霉毒素 A 和橘霉素	该法从提取到分离时间不到 6 分钟, 回收率: 98.3%~102.1%	[45]
采用原位自由基聚合法制得的整体柱作为在线固相萃取吸附剂	纯乳中大环内酯类抗生素罗红霉素和乙酰螺旋霉素	回收率分别为: 92.5%~103.8% 和 93.0%~107.6%	[46]
TurboFlow 在线净化	水果蔬菜中多菌灵、吡虫啉、啉虫脒和甲基硫菌灵残留	LOQ: 10 µg/kg, 回收率: 80.3%~109.9%, RSD: 1.5%~7.8%	[47]
以 TurboFlow Cyclone MCX 柱作为净化柱在线净化	食品中 6 种罂粟壳	LOD: 0.05~0.50 µg/kg, 回收率: 81.1%~98.6%, RSD: 2.9%~15.7%	[48]
利用 Dionex IonPac NG1 在线 SPE 技术	婴幼儿配方奶粉和牛奶中的左卡尼丁、胆碱和矿物质元素	回收率: 94%~105%, RSD < 2.1%	[49]
ZorbaxSB-C ₁₈ SPE 整体柱	干酪 15 种生物胺的含量	LOD: 0.05~0.25 mg/L 回收率: 79.6%~18.7% RSD: 0.3%~14.9%,	[50]

在线 SPE 技术结合仪器分析广泛应用于乳及乳制品、动物源性食品、酒类以及农产品的前处理中, 具有回收率高, 精密度准确度高等优点。该技术要实现样品在二维色谱柱之间来回切换, 对仪器要求比较高, 成本也高, 目前在食品检测领域普及率不高。

4 结论与讨论

本研究介绍了固相微萃取、基质分散固相萃取和在线固相萃取等 3 种固相萃取新技术在食品检测领域中的应用。这 3 种固相萃取新技术是在传统 SPE 装置基础上以简化操作快速提取为目的的研究, 并保证提取效率相当于或者优于传统的 SPE 技术。这 3 种技术均具有减少分析时间、操作简单、有机试剂用量少、适用于自动化分析的优点。SPME 技术主要适用于分析物为挥发性和半挥发性的样品前处理; MSPD 技术减少了基质干扰, 适用于各种分子结构和极性的农药残留的样品前处理; 在线 SPE 技术解决了传统 SPE 技术灵敏度和重现性差的瓶颈问题, 适用于各类样品前处理。但是 SPME 技术中玻璃纤维探头的涂层材料和 MSPD 分散剂材料以及可实现重复利用的固相萃取材料的单一性, 限制了这 3 种技术的发展。因此新材料的开发和利用是解决当下各种固相萃取技术问题的重中之重。

参考文献

[1] Nguyen TT, Guillaume D, Rudaz S, *et al.* Chromatographic behaviour and comparison of column packed with sub-2 µm stationary phases in liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2006, 1128(1-2): 105-113.
[2] Wang H, Zou H, Ni J, *et al.* Fractionation and analysis of *Artemisia capillaris* Thunb. by affinity chromatography with human serum albumin

as stationary phase [J]. J Chromatogr A, 2000, 870(1-2): 501-510.
[3] Mould DL, Syngé RLM. Electrokinetic ultrafiltration analysis of polysaccharides. A new approach to the chromatography of large molecules [J]. Analyst, 1952, (77): 964-969.
[4] 傅若农. 近年国内固相萃取-色谱分析的进展[J]. 分析实验室, 2007, 26(2): 100-122.
Fu RN. Advances on SPE-chromatography in China in recent two years [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 26(2): 100-122.
[5] May WE, Chesler SN, Cram SP, *et al.* Chromatographic analysis of hydrocarbons in marine sediments and seawater [J]. J Chromatogr Sci, 1975, 13(11): 535-540.
[6] Lentzaris C, Avramides EJ, Visi E. Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection [J]. J Chromatogr A, 2001, 921(2): 297-304.
[7] 楼蔓藤, 商振华. 固相萃取技术的发展与应用[J]. 分析仪器, 1998, (1): 1-6.
Lou MT, Sang ZH. Development and applications of solid phase extraction techniques [J]. Anal Instrum, 1998, (1): 1-6.
[8] Yuan W, Ding RH, Ge H, *et al.* Solid-phase extraction of *D*-glucaric acid from aqueous solution [J]. Sep Purificat Technol, 2017, (175): 352-357.
[9] 王立, 汪正范. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Wang L, Wang ZF. The samples were processed by chromatography [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
[10] 孙天华, 刘晓茹. 固相萃取技术及其演化发展[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2004, (25): 116-119.
Sun TH, Liu XR. Solid-phase extraction technological introduction and its development [J]. J Cap Norm Univ(Nat Sci Ed), 2004, (25): 116.
[11] Hennion MC. solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1999, 856(1-2): 53-54.
[12] Wise SA, May WE. Effect of C₁₈ surface coverage on selectivity in

- reversed-phase liquid chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal Chem*, 1983, 55(9): 1479–1485.
- [13] Joakim B, Haruo N, Kerstin S. Blue chitin columns for the extraction of heterocyclic amines from cooked meat [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 977(1): 97–105.
- [14] 戴华, 李拥军, 张莹. 稻谷中吡虫啉农药残留量的固相萃取高效液相色谱测定[J]. *分析测试学报*, 2002, 21(1): 70–72.
- Dai H, Li YJ, Zhang Y *et al.* Determination of imidacloprid in rice by solid phase extraction- HPLC [J]. *J Instrum Anal*, 2002, 21(1): 70–72.
- [15] Abd-Elsalam HAH, Al-Ghobashy MA, Zaazaa HE, *et al.* Stability of catechins in green tea nutraceutical products: Application of solid phase extraction-thin layer chromatography densitometry [J]. *Food Chem*, 2014, (156): 94–99.
- [16] Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Prieto A, *et al.* Simultaneous determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in mussel tissue and fish muscle tissue and liver samples by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, (1387): 13–23.
- [17] 刘滨, 陈瑶, 朱振瓯, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 4 种新型杀菌剂[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(6): 837–840.
- Liu B, Chen Y, Zhu ZO, *et al.* Determination of four fungicides in grape wine by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(6): 837–840.
- [18] Speltini A, Maraschi F, Govoni R, *et al.* Facile and fast preparation of low-cost silica-supported graphitic carbon nitride for solid-phase extraction of fluoroquinolone drugs from environmental waters [J]. *J Chromatogr A*, 2017, (1489): 9–17.
- [19] Fontanals N, Marcé RM, Borrull F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction [J]. *Trend Anal Chem*, 2005, 24(5): 394–406.
- [20] Zhang X, Wang C, Yang L, *et al.* Determination of eight quinolones in milk using immunoaffinity microextraction in a packed syringe and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Chromatogr B*, 2017, (1064): 68–74.
- [21] 孙梦园, 石志红, 李建勋, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(5): 595–600.
- Sun MY, Shi ZH, Li JX, *et al.* Determination of 7 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(5): 595–600.
- [22] 王超, 黄肇章, 邢占磊, 等. 在线固相萃取-液相色谱法直接测定水中超痕量多环芳烃[J]. *色谱*, 2019, 37(2): 127–133.
- Wang C, Huang ZZ, Xing ZL, *et al.* Direct determination of ultra-trace polycyclic aromatic hydrocarbons in water by liquid chromatography coupled with online solid phase extraction [J]. *Chine J Chromatogr*, 2019, 37(2): 127–133.
- [23] Hamed PM, Fardin A, Janus P. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples [J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2016, (85): 133–143.
- [24] Souza-Silva ÉA, Gionfriddo E, Pawliszyn J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis [J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2015, (71): 224–235.
- [25] Kazemi E, Haji Shabani AM, Dadfarnia S. Application of graphene oxide-silica composite reinforced hollow fibers as a novel device for pseudo-stir bar solid phase microextraction of sulfadiazine in different matrices prior to its spectrophotometric determination [J]. *Food Chem*, 2016, (221): 783–789.
- [26] 姚键梅, 董美玉, 张凌雪, 等. 衍生瓜环固相微萃取搅拌棒-高效液相色谱测定食品中残留雌激素[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 150–157.
- Yao JM, Dong MY, Zhang LX, *et al.* Determination of estrogens in foods by derived cucurbituril-coated stir bar sorptive extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2019, 47(3): 150–157.
- [27] 段炼, 邓嘉辉, 刘立鹏, 等. 固相微萃取-便携式气相色谱-串联质谱法现场测定水中的 2-甲基异莰醇和土臭素[J]. *分析化学*, 2019, 47(4): 58–63.
- Duan L, Deng JH, Liu LP, *et al.* Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water using solid phase micro-extraction coupled with portable gas chromatography-tandem mass spectrometry in field [J]. *Chin J Anal Chem*, 2019, 47(4): 58–63.
- [28] Slaghenauhi D, Perello MC, Stéphanie MM, *et al.* Quantitative solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry analysis of five megastigmatrenone isomers in aged wine [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 813(27): 63–69.
- [29] Trujillo-Rodríguez MJ, Yu HL, Cole WTS, *et al.* Polymeric ionic liquid coatings versus commercial solid-phase microextraction coatings for the determination of volatile compounds in cheeses [J]. *Talanta*, 2014, 121(4): 153–162.
- [30] Ruiz J, Gava R, Ventanas J, *et al.* Headspace solid-phase microextraction for the for the analysis of volatiles in an meal product: dry-cured iberian ham [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(11): 4688–4694.
- [31] Hui XF, Zhi PZ, Hao Z, *et al.* Development of new solid phase extraction techniques in the last ten years [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2013, 22(4): 293–302.
- [32] 施家威. 分散固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱分析蔬菜中 112 种农药残留[J]. *色谱*, 2012, 30(6): 602–612.
- Shi JW. Analysis of 112 pesticide residues in vegetables using dispersive-solid phase extraction and gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(6): 602.
- [33] 叶江雷, 金贵娥, 吴云辉, 等. QuEChERS 法提取净化结合气-质联法快速检测茶叶中农药残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(12): 265–271.
- Ye JL, Jin GE, Wu YH, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in tea by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *Food Sci*, 2013, 34(12): 265–271.
- [34] 徐尉力, 裴稳, 张凯丽, 等. 基于离子液体的基质固相分散萃取结合高效液相色谱法测定肌肉组织中的氟喹诺酮类抗生素[J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 210–215.
- Xu WL, Nie W, Zhang KL, *et al.* Determination of fluoroquinolones in muscle samples by ionic liquid-based matrix solid phase dispersion extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2017, 38(16): 210–215.
- [35] 张婧, 万慧慧, 张华. 基质分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测红薯中的植物生长调节剂[J]. *色谱*, 2017, 35(9): 963–969.
- Zhang J, Wan HH, Zhang H, *et al.* Determination of the plant growth regulators in batatas by matrix solid-phase dispersive extraction and high

- performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Chin J of Chromatogr*, 2017, 35(9): 963–969.
- [36] 赵善贞, 伊雄海, 程甲, 等. 基质分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法快速测定婴幼儿配方乳粉中 19 种非蛋白氮化合物[J]. *分析化学*, 2016, 44(8): 1227–1235.
- Zhao SZ, Yi XH, Cheng J, *et al.* Determination of 19 kinds of nonprotein nitrogen compounds in powdered formulas by dispersive solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(8): 1227–1235.
- [37] 曹鹏, 牟妍, 高飞, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测火锅食材中 11 种喹诺酮类药物[J]. *色谱*, 2013, 31(9): 862–868.
- Cao P, Mou Y, Gao F, *et al.* Simultaneous determination of 11 quinolones in hotpot ingredients by dispersive solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(9): 862–868.
- [38] Enriquez GL, Gallego A, Garcinuño RM, *et al.* Interference-free determination of illegal dyes in sauces and condiments by matrix solid phase dispersion (MSPD) and liquid chromatography (HPLC–DAD) [J]. *Food Chem*, 2012, 135(1): 193–198.
- [39] Fang GZ, Min G, He JX, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes as matrix solid-phase dispersion extraction absorbents to determine 31 pesticides in agriculture samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(8): 3040–3045.
- [40] Hou XL, Li YG, Cao SJ. Analysis of para red and sudan dyes in egg yolk by UPLC-MS-MS [J]. *Chromatographia*, 2010, (71): 135–138.
- [41] Ángel GM, Francisco JA, José LM, *et al.* Optimization and validation of a multiresidue pesticide method in rice and wheat flour by modified QuEChERS and GC-MS/MS[J]. *Food Anal Method*, 2016, 9(2): 548–563.
- [42] Dai L, Yeh GK, Ran Y, *et al.* Compatibility study of a parenteral microdose polyethylene glycol formulation in medical devices and identification of degradation impurity by 2D-LC/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, (137): 182–188.
- [43] 蒋树新. 在线固相萃取在食品分析中的应用[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- Jiang SX. Application of online solid phase extraction technology in food analysis [D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [44] Bartolomé Mónica, Gallego-Picó A, Huetos Olga. A fast method for analyzing six perfluoroalkyl substances in human serum by solid-phase extraction on-line coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(8): 2159–2170.
- [45] Lhotská I, Šatinský D, Havliková L, *et al.* A fully automated and fast method using direct sample injection combined with fused-core column on-line SPE-HPLC for determination of ochratoxin A and citrinin in lager beers [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(12): 3319–3329.
- [46] Liu S, Zong J, Wei Z, *et al.* Determination of trace macrolide antibiotics in milk with online solid-phase extraction with an ionic-liquid-based monolithic column [J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(39): 1–7.
- [47] 张海超, 艾连峰, 郭春海, 等. TurboFlow 在线净化/液相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中多菌灵、吡虫啉、啉虫脒与甲基硫菌灵的残留量[J]. *分析测试学报*, 2014, (3): 295–300.
- Zhang HC, Ai LF, Guo CH, *et al.* Determination of carbendazim, imidacloprid, acetamiprid and thiophanatemethyl in vegetables and fruit by TurboFlow on-line cleanup liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(3): 295–300.
- [48] 张秀尧, 蔡欣欣, 张晓艺, 等. TurboFlow 在线净化-超高效液相色谱-三重四级杆/复合线性离子阱质谱法快速测定食品中违禁添加的罂粟壳[J]. *色谱*, 2017, (11): 34–41.
- Zhang XY, Jiang XX, Zhang XY, *et al.* Fast determination of pericarpium papaveris illegally added in foods by TurboFlow on-line purification-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, (11): 34–41.
- [49] Wei D, Wang X, Wang N, *et al.* A rapid ion chromatography column-switching method for online sample pretreatment and determination of *L*-carnitine, choline and mineral ions in milk and powdered infant formula [J]. *Royal Soc Chem Adv*, 2017, 7(10): 5920–5927.
- [50] Yang SS, Yang YN, Li XL, *et al.* Determination of biogenic amines in cheese by on-line solid phase extraction coupled with capillary high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(3): 396–402.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



樊 成, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1455928059@qq.com