2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1129~1149

专论与综述

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2026.01015

# 金属有机框架及其复合材料在固相(微)萃取技术中的研究进展

张 震[2], 王雪梅[1,2*], 张新中[3], 杜新贞[1,2], 卢小泉[1,2]

(1. 高原交汇区水资源安全与水环境保护教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 2. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 3. 西北师范大学分析测试中心, 甘肃 兰州 730070)

**摘要**:样品前处理是仪器分析的核心环节,其目的是浓缩痕量组分、消除基质干扰、提高检测灵敏度并保护分析仪器,是复杂环境样品分析检测的关键步骤。以固相(微)萃取为代表的现代样品前处理技术具有快速、自动化、无溶剂或少溶剂的优点,大幅提升了分析效率。固相(微)萃取技术的核心是吸附剂,其性能直接影响分析结果的准确度。金属有机框架(MOFs)因其超高的比表面积、可修饰的孔道、纳米尺寸的孔隙环境以及优异的物理化学性质,在吸附分离领域展现出显著优势。此外,以 MOFs 为基础,通过功能组分的定向复合与空间结构的精准设计制备的 MOFs 复合材料实现了在吸附容量、传质效率、选择性、稳定性以及独特界面行为等方面的独特优势,使得 MOFs 及其复合材料能够应对复杂样品前处理中面临的多重挑战。本文总结了近年来 MOFs 及其复合材料在固相(微)萃取(固相萃取、分散固相萃取、磁性固相萃取、膜萃取、移液器尖端固相萃取、膜保护固相萃取、纤维固相微萃取和管内固相微萃取)技术中的研究进展。从吸附材料的制备和应用两方面综述了不同 MOFs 及其复合材料在样品前处理中的应用进展,总结了各类前处理技术的优势与局限性。其次,对多种固相(微)萃取技术的发展方向进行了展望,以期通过吸附材料和技术方法的创新推动样品前处理技术向在线、高通量、自动化方向发展,加速其在环境监测、生物医学及现场快检等领域的应用,实现从实验室到现场分析工具的转变。

**关键词**:金属有机框架;复合材料;固相(微)萃取;综述

**中图分类号**:O658 **文献标识码**:A

# Research progress of metal-organic frameworks and their composite materials in solid-phase (micro)extraction techniques

ZHANG Zhen[2], WANG Xuemei[1,2*], ZHANG Xinzhong[3], DU Xinzhen[1,2], LU Xiaoquan[1,2]

(*1. Key Laboratory of Water Security and Water Environment Protection in Plateau Intersection, Ministry of Education, Lanzhou 730070, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 3. Instrumental Analysis Center, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

**Abstract**: Sample pretreatment is the core stage of instrumental analysis. It serves to concentrate trace components, eliminate matrix interference, enhance detection sensitivity, and protect analytical instruments. It is a key step in the analysis and detection of complex environmental samples. Modern sample pretreatment techniques, such as solid-phase (micro)extraction, have the advantages of rapidity, automation, and no or minimal solvent usage, significantly improving the analysis efficiency. The core of solid-phase (micro)extraction technology is the adsorbent material, whose performance directly affects the accuracy of the analysis results. Metal-organic frameworks (MOFs) exhibit significant advantages in the field of adsorption and separation due to their

**收稿日期**:2026-01-26

* **通信联系人**.Tel:0931-7970806,E-mail:wangxuemei@nwnu.edu.cn.

**基金项目**:国家自然科学基金(22266031);甘肃省高校产业支撑计划项目(2025CYZC-007);山东省肿瘤成像装备研制及诊疗一体化技术重点实验室开放性课题(2025SHFXTD004).

**Foundation item**: National Natural Science Foundation of China (No. 22266031); Support Plan for College Industry of Gansu Province, China (No. 2025CYZC-007); Open Project of Shandong Provincial Key Laboratory for Tumor Imaging Equipment Development and Tumor Diagnosis & Treatment Integration Technology, China (No. 2025SHFXTD004).

exceptionally high specific surface area, tunable pore structures, nanoscale pore environments, and excellent physicochemical stability. Furthermore, building on MOFs as a foundational platform, researchers have developed different strategies for the controlled incorporation of functional components and the precise design of composite architectures. These strategies have enabled the development of MOFs and their composites. These materials allow for targeted enhancement and control over adsorption capacity, mass transfer efficiency, selectivity, stability, and unique interfacial behaviors. As a result, MOFs and their composites are well-suited to address the multifaceted challenges encountered in complex sample preparation. This review summarizes recent advances in the application of MOFs and their composites within solid-phase (micro)extraction techniques. These techniques include solid-phase extraction (SPE), dispersive solid-phase extraction (DSPE), magnetic solid-phase extraction (MSPE), membrane extraction (ME), pipette-tip solid-phase extraction (PT-SPE), membrane-protected solid-phase extraction (MP-SPE), fiber solid-phase microextraction (Fiber-SPME), and in-tube solid-phase microextraction (IT-SPME). From the dual perspectives of adsorbent material applications and methodological development, the review highlights the advantages of MOF-based composites with varied compositions and structures across different sample preparation approaches. It further summarizes the methodological strengths and specific limitations associated with each pretreatment technique. With the expanding application scope of the techniques-particularly in environmental, food, and biomedical fields, increasing demands are being placed on the green synthesis, biocompatibility, and safety of MOFs and their composites. This trend is driving the development of MOFs and related composites toward integrated functionality, environmentally friendly preparation, and application-specific adaptability. From current trends, the design philosophy of transforming powdered materials into monolithic structures represents a significant direction in the development of sample preparation technologies. Both directly and indirectly prepared monolithic materials, as well as those integrated into monolithic devices, retain the performance advantages of powdered adsorbents while offering improved recoverability, portability, and operational convenience. Building on this foundation, techniques such as fiber-SPME and IT-SPME are further advancing toward miniaturization, downsizing, high-throughput operation, and automation. This progress aims to enhance the efficiency of sample preparation and analytical detection. Finally, the future development directions of various currently developed solid-phase (micro)extraction techniques are discussed. The aim is to advance sample preparation technology toward online, high-throughput, and automated systems through comprehensive innovation in adsorbent materials and technical methodologies. Such progress is expected to accelerate the practical application of these techniques in fields such as environmental monitoring, biomedical analysis, and on-site rapid testing. In conclusion, this evolution will ultimately facilitate the transition from laboratory methods to reliable analytical tools.

**Keywords**: metal-organic frameworks (MOFs); composite materials; solid-phase (micro)extraction; review

**引用本文**:张震,王雪梅,张新中,杜新贞,卢小泉. 金属有机框架及其复合材料在固相(微)萃取技术中的研究进展. 色谱,2026,44(10):1129-1149.

ZHANG Zhen, WANG Xuemei, ZHANG Xinzhong, DU Xinzhen, LU Xiaoquan. Research progress of metal-organic frameworks and their composite materials in solid-phase (micro)extraction techniques. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1129-1149.

金属有机框架（metal-organic frameworks，MOFs）是一类由无机金属离子/团簇和有机连接物自配位组装而成的多孔无机-有机杂化材料[1,2]。1995 年和 1999 年 Yaghi 团队[3,4]分别系统报道了 MOF-5 的合成方法、理化性质和潜在应用，这一开创性的工作为合成稳定、有序和多孔的 MOFs 奠定了理论设计和应用基础。在过去的数十年，人们引入拓扑学中“网格由顶点与边构成”的基本原理，进一步简化了 MOFs 结构，将 MOFs 解构为独立的单元，并通过选择不同的构造单元，实现从分子层面获得可调节的孔隙结构、精准的功能化修饰和超大的比表面积[5]。MOFs 的这些特性，使其在气体储存[6,7]、吸附分离[8,9]、催化[10,11]、传感[12,13]及生物医学[14,15]等多个方向展现出了巨大的应用潜力。迄今为止，已经有超过 99 000 个 MOFs 被构建和报道，并且数量还在持续增加[16]。尤其是 2025 年诺贝尔化学奖对 MOFs 相关研究的认可，以及人工智能（AI）和机器学习（ML）技术在纳米材料领域的深度融合，巩固了其在纳米材料中的核心地位并推动着 MOFs 的智能化创新[17]。

近年来，随着 MOFs 在微观结构设计与宏观应用开发方面不断取得重要突破，其在吸附性能上的独特优势日益凸显，这为分离分析领域提供了新的方向和有力支撑。样品前处理技术是样品制备和分离分析的关键步骤，其本质是从复杂基质中去除干扰物，实现对目标物的提取、净化、分离和富集[18]。在整个样品分析过程中，样品前处理所耗费的时间最长，并且决定后续检测的效率和准确性[19]。因此，需要对传统前处理技术和方法进行创新和改进。相较于液-液萃取（liquid-liquid extraction，LLE），分散固相萃取（dispersive solid-phase extraction，DSPE）、磁性固相萃取（magnetic solid-phase extraction，MSPE）、移液器尖端固相萃取（pipette tip solid-phase extraction，PT-SPE）、膜保护固相萃取（membrane-protected solid-phase extraction，MP-SPE）、膜萃取（membrane extraction，ME）以及各类固相微萃取（solid-phase microextraction，SPME）技术显著提升了样品前处理的效率[20-25]。这些固相（微）萃取技术普遍具有操作时间短、富集效率高、回收率好和溶剂消耗量少等优点。在新方法开发的过程中，萃取材料的吸附性能直接决定了富集效率、分析灵敏度与结果准确性。MOFs 则凭借其超高的比表面积、可灵活修饰的表面、纳米级的孔隙结构以及优异的物理化学稳定性，成为样品前处理领域实现高效富集、高选择性与痕量分析的理想吸附剂。

目前，在环境、食品及生物等领域的样品分析与检测中，普遍面临目标物浓度低（通常在 μg/mL 或 ng/mL）及样品基质复杂、干扰严重等问题，这些挑战对萃取材料的吸附性能、稳定性和选择性提出了更严苛的要求。因此，需要在母体 MOFs 的框架中有针对性地引入特定功能化结构位点以增强吸附效果，这种改性策略能够有效拓展母体 MOFs 的物理化学性质，如多层次的孔隙环境、多功能的表面活性及协同化的主-客体相互作用等，从而提升其针对特定目标物的识别能力、选择性与响应效率[26,27]。传统方法是对 MOFs 框架进行直接的功能改性，但这种策略会受限于 MOFs 框架本身，例如配体的几何特性、空间效应和化学性质等，增大了定向功能化 MOFs 的合成难度；此外，若对 MOFs 框架中的功能位点进行选择性合成后修饰（post-synthesis modification，PSM），也会受合成方法、MOFs 自身基团和稳定性的限制[28]。因此，采用多功能 MOFs 复合材料构筑策略，可有效降低合成难度，是显著提升其理化性能和拓展应用领域的关键途径。目前，基于 MOFs 及其复合材料的构筑策略可归纳为以下两类：一是多功能组分杂化设计，即以 MOFs 为基底复合其他功能材料，如共价有机框架（covalent organic frameworks，COFs）、碳材料、离子液体（ionic liquids，ILs）和聚合物等，这不仅能够实现多种功能化的整合与互补，还可通过材料间的协同效应，进一步提升 MOFs 基复合材料在吸附性能、稳定性及选择性等方面的综合表现[29,30]；二是材料复合结构调控，通过调控 MOFs 自身的形貌结构或在多功能组分复合体系的基础上精准构建缺陷介孔、核壳、中空及蛋黄壳等形貌结构，实现对材料表观与孔隙结构的精准设计，该策略不仅保持了材料原有的功能特性，还赋予了材料更低的密度、更短的传质路径、更高的位点暴露比例和可调谐的吸附微环境等优点，实现了从“功能整合”到“结构优化”的性能优势跨越[31]。对两种 MOFs 材料构筑策略的深入探讨，将实现其“功能-结构-性能”构效关系的设计和制备。在样品前处理方法开发中，基于构效关系精确调控 MOFs 材料的组成与微观形貌，从而针对特定目标物优化其萃取性能。例如，通过多功能组分复合调控，整合不同

材料的功能优势，显著提升体系的抗干扰能力和选择性；而在 MOFs 复合材料形貌结构中设计核壳、中空等特殊结构，则有助于改善目标物在材料内外的传质动力学并优化吸附微环境，进一步提高分离效率。大量的研究工作也已表明，基于以上不同策略制备的功能化丰富且具有独特富集特性的 MOFs 材料已成为萃取吸附材料的优秀候选者。这一从组成、结构设计到性能调控的精准构建过程，体现了“结构（组成与空间结构）决定性能”的核心设计理念，为实现复杂基质中目标物的高效识别与分离提供了明确的设计依据。

## 1 MOFs 及其复合材料在样品前处理中的应用

目前，功能组分的定向复合（如与碳材料、聚合物、MOFs 和 COFs 等）与空间结构的精准设计（如分级多孔、核壳、中空和蛋黄壳结构等）已经实现了对 MOFs 复合材料在吸附容量、传质效率、选择性、稳定性以及独特界面行为等方面的系统增强。“结构-性能”构效关系的设计思路使 MOFs 及其复合材料能够精准应对复杂样品前处理面临的多重挑战。高孔隙率与可调的表面化学性质可有效提升痕量目标物的富集效果；开放的层级孔道与优化的扩散路径可极大提高传质动力学与分离选择性；聚合物膜或磁性组分的引入可简化分离流程、提高萃取效率；特殊功能外壳与复杂空间结构更赋予了吸附剂的时空次序化智能分离能力。诸如以上的优异特性使 MOFs 基复合材料在环境监测、食品安全、生物医学等复杂体系的现代分析前处理技术中展现出显著优势。

本文将围绕固相萃取、固相微萃取以及目前开发的诸多新型固相（微）萃取技术，系统阐述基于不同构效关系设计的 MOFs 及其复合材料在各类复杂样品体系中的应用与发展，并深入剖析其性能提升的关键机制。

### 1.1 固相萃取

SPE 是一种应用广泛的样品前处理技术，其核心是利用固体吸附剂在样品中对目标分析物的定向吸附，实现快速富集与净化。相较于传统的液液萃取技术，SPE 具有操作简单、溶剂消耗量少和易于实现自动化、批量化处理等优势，且可通过选择不同吸附剂灵活适应多样化的分析需求，已成为环境、食品及生物样本等领域中高效的前处理方法[32,33]。Ma 等[34]通过席夫碱反应将疏水中空 COFs 共价接枝于 $NH_2$-UiO-66 表面，制备了疏水的 $NH_2$-UiO-66@H-COF 杂化材料以实现在枸杞、橙汁和葡萄酒实际样品中黄酮类化合物的高效固相萃取。在优化条件下，所建立的 SPE-HPLC-UV 方法对 4 种黄酮类化合物表现出优异的分析性能，线性范围为 1~500 ng/mL，检出限为 0.15~0.41 ng/mL，重复性良好（相对标准偏差（RSD）<6.20%）。疏水 H-COF 的复合也解决了亲水性 $NH_2$-UiO-66 难以高效萃取疏水性黄酮类化合物的问题。与商品 SPE 柱及其他方法比较，该方法展现出更优的萃取效率和选择性。以上优异性能主要源于 MOFs 与 COFs 在结构和功能上的互补与协同：MOFs 贡献了高比表面积和良好分散性，COFs 则通过疏水效应、氢键和 $\pi$-$\pi$ 堆积等与目标物产生多重相互作用力，该杂化吸附剂对含多氢键位点的疏水目标物展现出高选择性。在实际样品测定中，该方法基质干扰小、选择性高，适用于食品样品中黄酮类成分的快速富集和准确定量。本课题组[35]采用一锅法成功合成了氧化石墨烯海绵（GOS）/ZIF-8 复合材料，并将其作为 SPE 吸附剂，结合 HPLC-UV 实现对 5 种内分泌干扰物（EDCs）的高效富集与灵敏检测（图 1a）。在最佳条件下，该方法对 5 种 EDCs 的检出限可低至 0.52~2.11 μg/L，线性范围为 5.0~3 000 μg/L，日内及日间重现性良好（RSD 分别小于 0.39% 和 3.86%）。在 50 μg/L 和 100 μg/L 的加标水平下，回收率稳定在 83.8%~108.4%，RSD<7.7%，且自制的 SPE 小柱可重复使用约 50 次。GOS/ZIF-8 对 5 种 EDCs 的选择性和萃取效率均显著优于商品 C18 填料及单一组分材料，这主要归因于其超高的比表面积（1 660 $m^2/g$）、超大的孔尺寸（14.95 nm）和孔体积（6.21 $cm^3/g$）所提供的丰富吸附界面与传质通道。建立的 GOS/ZIF-8-SPE-HPLC-UV 方法成功用于牛奶及奶制品中 EDCs 的痕量测定，展现出对非极性环境激素的高灵敏度和良好的选择性。Chen 等[36]制备了核壳结构 MOFs@分子印迹聚合物复合材料，并将其用于 6 种盐渍蔬菜中 5 种亚硝胺（NAs）的固相萃取。建立的 MIL-101@DMIPs-SPE-HPLC-UV 方法，在 0.20~10 μg/g 范围内线性关系良好，检出限为 20.6~76.1 ng/g。盐渍蔬菜样品中 NAs 的加标回收率为 66.0%~100.5%，相对标准偏差为 0.1%~3.4%。Scatchard 模型分析表明，MIL-101@DMIPs 复合材料中存在两类不同的结合位点，验证了其印迹空腔对 NAs 具有特异性识别能力，其最大吸附容

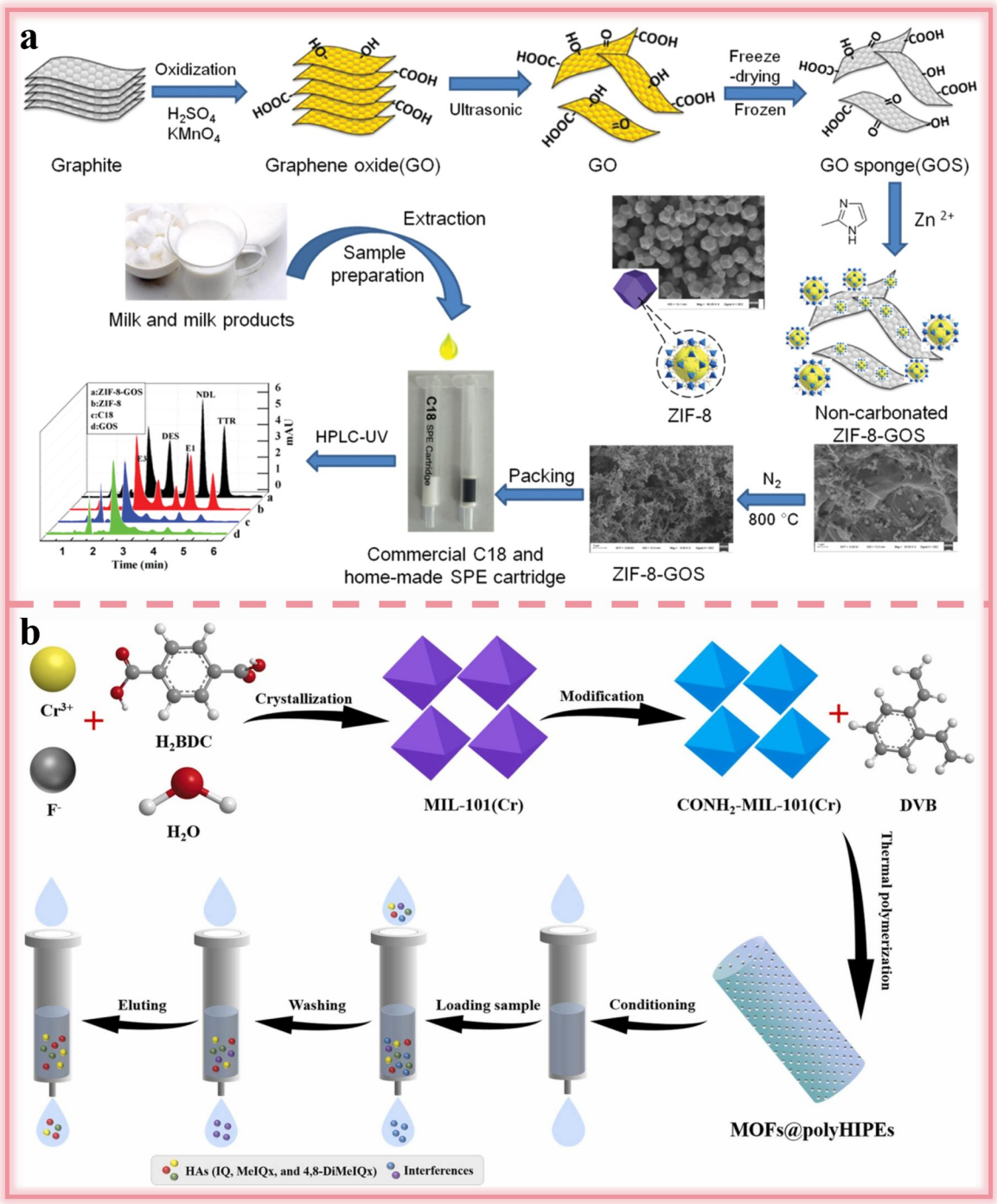



**图 1　(a)SPE 吸附剂制备及结合 HPLC 测定牛奶和奶制品中性激素的流程图[35]和(b)使用 MOFs@PolyHIPEs 对 HAs 的固相萃取程序示意图[37]**

**Fig. 1　(a) Schematic diagram of the preparation of solid-phase extraction (SPE) adsorbent and coupled high performance liquid chromatography (HPLC) for the determination of sex hormones in milk and milk products[35] and (b) schematics of the SPE procedure for heterocyclic amines (HAs) using the MOFs@polyHIPEs[37]**

DVB: divinylbenzene; MOFs: metal-organic frameworks.

量可达 73.407 mg/g。该方法实现了对盐渍蔬菜中痕量亚硝胺的高效富集与灵敏分析,证实了 MOFs@MIPs 复合材料可作为固相萃取检测痕量目标物的可靠材料。Jiang 等[37]提出通过调节 MOFs 的负载量直接调控多孔 $CONH_2$-MIL-101(Cr)@PolyHIPE 复合材料的表面润湿性,以优化其吸附性能,并避免 MOFs 在后修饰过程中的结构分解(图 1b)。将 $CONH_2$-MIL-101(Cr)@PolyHIPE 作为

适用于亲水性杂环胺(HAs)固相萃取的吸附材料。在优化条件下,$CONH_2$-MIL-101(Cr)@PolyHIPE 通过 $\pi$-$\pi$ 相互作用与氢键协同对 HAs 的吸附容量可达 42.89~86.71 μg/g。基于该材料建立的 SPE-HPLC-MS 方法对 HAs 的检出限低至 0.20~0.40 ng/L。在烤鱼和炸鸡样品中的加标回收率为 81.14%~105.76%,RSD<6.98%。该工作发展的通过 MOFs 负载量直接调控复合材料润湿性的后处理免直接修饰策略,实现了食品中痕量 HAs 的高效富集与灵敏分析,为相关食品安全风险监控提供了可靠的样品前处理方案。

但在固相萃取应用中,传统粉末吸附剂因颗粒堆积紧密、孔隙无序,常导致高背压、传质阻力大,且在流动相冲刷下易发生吸附剂流失与柱床塌陷,严重影响方法的稳定性与重现性。为此,当前研究也多致力于将 MOFs 粉末材料与其他功能材料复合,在微观上保持高比表面积与丰富活性位点的同时,在宏观上构建贯通、有序且机械稳定的多级孔道整体材料以有效改善 SPE 的缺陷,从而推动 SPE 向高通量、自动化、便携化及现场快速分析的方向发展。

### 1.2 分散固相萃取

DSPE 是在传统 SPE 基础上发展的一种高效样品前处理技术,它将微量吸附剂(毫克至微克级)直接分散至基质溶液中,通过充分混匀使目标物与吸附剂快速接触并完成萃取,随后通过离心操作实现固液分离。相较于传统 SPE,该方法省略了装柱步骤且无背压限制,不仅操作简便快捷,还因吸附剂与解吸剂用量显著减少而更符合绿色化学理念。更重要的是,分散接触模式极大地提高了传质效率,缩短了萃取时间。为进一步强化这一优势,还衍生出涡流辅助、超声辅助、微波辅助及泡腾辅助等一系列特色技术,可进一步提升其萃取效能[38-40]。然而,其富集关键仍然依赖于目标物与吸附剂之间的特异性或选择性相互作用力。Tian 等[41]采用外延法制备了 MOF-on-MOF 复合材料(PCN-222@PCN-134),并以其为吸附剂建立了 DSPE-HPLC-DAD 方法,用于检测不同样品基质中的 6 种磺胺类药物(SAs)。该方法对 6 种 SAs 的线性范围为 0.1~200 ng/mL,检出限低至 0.03~0.27 ng/mL,富集因子(EFs)达 254~333。与单一 PCN-222、PCN-134 及其物理混合物相比,PCN-222@PCN-134 复合材料表现出显著的萃取性能提升,这主要归因于 MOFs 配体(TCPP 和 BTB)提供的 $\pi$-电子离域结构以及复合材料较高的孔隙率。在鸡蛋和尿液样品中,SAs 的加标回收率为 76.4%~120.1%,RSD≤12.1%,并且吸附剂重复使用 14 次后的回收率仍保持在 80% 以上。结果表明,PCN-222@PCN-134 复合材料对痕量 SAs 具有优异的萃取能力与良好的稳定性,可用于食品和体液样品基质中痕量 SAs 的净化与富集。该课题组[42]在功能化 MOFs 复合之外,进一步通过酸调制缺陷策略对 MOF-525 进行微观结构调控,以显著提升其对 SAs 的富集与检测性能(图 2a)。基于所制备的 MOF-525-6 材料,建立了 DSPE-HPLC-DAD 方法,该方法线性范围拓宽为 0.1~500 ng/mL,检出限降低至 0.03~0.13 ng/mL。在鸡肉、鸡蛋和牛奶样品中,SAs 的加标回收率为 83.55%~109.73%,RSD 为 1.73%~9.55%。通过吸附实验结合多种理论计算证实了该材料兼具快速吸附动力学、高吸附容量(225.07~1 173.22 mg/g)与高富集因子(228~446)。研究进一步揭示了 MOF-525-6 与 SAs 之间的作用机制以范德华力与氢键等非共价相互作用为主;并且通过调控材料孔道结构,产生缺陷位点,实现了对活性中心的精确控制,从而更有效地捕获 SAs 分子。该研究为基于缺陷机制精准调控 MOFs 结构与性能提供了重要借鉴,拓展了缺陷 MOFs 在样品前处理中的应用前景。Li 等[43]设计并合成了 UiO-66-$NH_2$ 与氧化石墨烯(GO)协同修饰的甲基丙烯酸烯丙酯-二乙烯基苯微球复合材料(AMA/DVB@GO@UiO-66-$NH_2$)(图 2b)。复合材料结合了 UiO-66-$NH_2$ 丰富的氨基、GO 的单分散性和功能多样性以及 AMA/DVB 基体在宽 pH 范围内的优异结构稳定性。在疏水、$\pi$-$\pi$ 堆积及氢键等多重作用的驱动下,复合材料对双酚类物质(BPs)表现出高吸附容量与良好的选择性。基于其建立的 DSPE-HPLC 方法对 BPs 的线性范围为 1.0~100 μg/L,检出限为 0.17~0.67 μg/L,日内及日间精密度均小于 4.10%($n$=5)。在牛奶样品中,BPs 的加标回收率为 84.0%~106.6%,RSD≤6.9%。复合材料对 BPs 的最大吸附容量可达 296.7~387.6 mg/g,优于多数已报道的 MOFs 基吸附剂。该研究以复合设计为主体思路,实现了亲水、稳定且多功能的复合微球材料的合成,为食品中痕量 BPs 污染物的高效富集与检测提供了新材料。Yang 等[44]以功能复合策略为基础,制备了 $NH_2$-MIL-101(Fe)@TpBD 杂化吸附剂,并构建了一种 pH/盐不依赖的

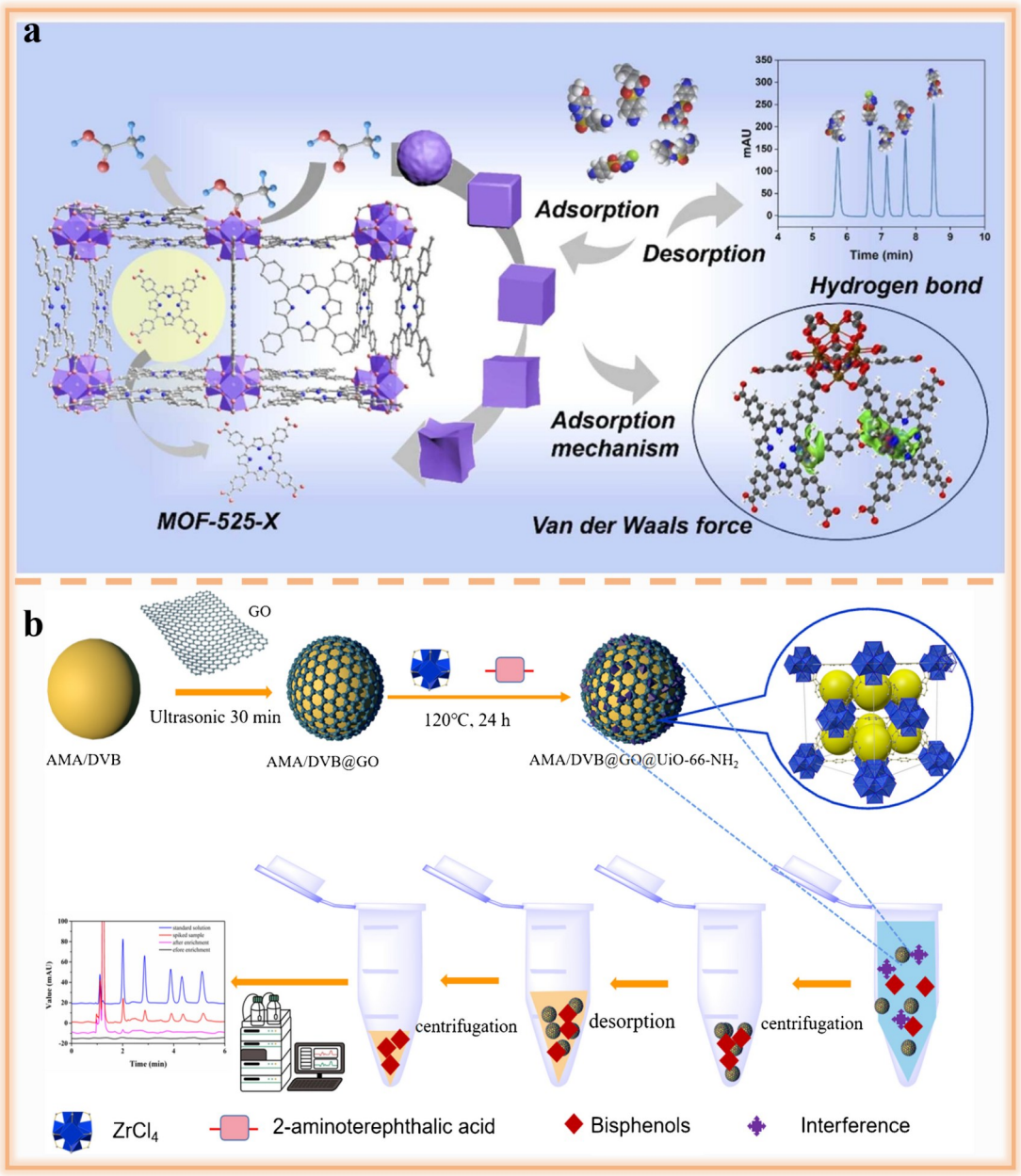



**图 2　(a)酸调制 MOF-525-X 材料的制备及其与 SAs 的作用机理示意图[42]和(b)AMA/DVB@GO@Uio-66-$NH_2$的制备及应用图示[43]**

**Fig. 2　(a) Schematic illustration of the synthesis of acid-modulated MOF-525-X materials and their interaction mechanism with sulfonamide antibiotics (SAs)[42] and (b) illustration of the preparation and application of AMA/DVB@GO@UiO-66-$NH_2$[43]**

AMA: allylmethacrylate; GO: graphene oxide.

DSPE-HPLC 方法,实现了茄子中拟除虫菊酯农药(PYs)的超快萃取。该方法在 4 min 内即可完成对 4 种 PYs(氯氰菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯和联苯菊酯)的高效萃取。方法线性范围为 0.12~8.00 mg/kg,检出限为 0.041 6~0.051 5 mg/kg,加标回收率为 85.5%~107.6%,富集倍数达 389~410。优异的萃取效果依赖于复合材料的分级多孔结构以及 MOFs 与 COFs 组分间的协同作用,包括 π-π 堆积、氢键等相互作用。这种协同效应显著促进了超快传质动力学,从而大幅提升了萃取效率。该工作不仅展示了 MOFs/COFs 复合吸附剂在复杂基质耐受性萃取中的优势,也为开发高效、安全的食品检测前处理系统提供了范例。

尽管 DSPE 在传质效率、操作简便性与绿色性方面优势突出,但其在实际应用中仍存在瓶颈。微量粉末吸附剂在离心分离后难以完全回收,这不仅

会导致吸附剂的泄漏与损失，也会对后续分析步骤造成潜在的交叉污染，导致方法的可重复使用性和重现性下降。因此，如何在保持高效萃取的同时，提升 MOFs 基复合材料的可回收性与操作便利性，避免离心分离，则成为吸附材料设计与萃取方法开发的关键。

### 1.3 磁性固相萃取

MSPE 是在 DSPE 基础上，为解决 DSPE 吸附剂回收困难而发展的一种高效前处理技术。该方法是将传统吸附剂替换为具有磁性响应的功能化吸附剂，其萃取流程与 DSPE 相似，但在固液分离阶段借助外部磁场实现吸附剂的快速、完全收集。它省去了装柱、离心等步骤，进一步提升了操作便捷性与分析速度。MSPE 的核心在于吸附剂磁性响应能力，其最简单的策略之一便是将 $Fe_3O_4$ 等磁性颗粒直接负载于 MOFs 或其他多孔基体材料中，使整体材料具备磁性，以满足 MSPE 对快速磁分离的操作要求。本课题组[45]采用化学键合法制备了 Cu-MOFs 修饰的 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒，并将 GO 作为负载平台构筑了 $Fe_3O_4$@$SiO_2$-GO-MOFs 磁性复合材料。该复合材料具有磁性分离特性、高孔隙率与丰富的吸附活性中心，可作为 MSPE 吸附剂用于 6 种芳香族杀虫剂的富集与分析。在优化条件下，该方法结合 HPLC 对 6 种杀虫剂进行检测，表现出良好的线性关系（$R^2$≥0.993 1），检出限为 0.30~1.58 μg/L，日内及日间精密度小于 12%。在实际环境水样加标试验（20 μg/L 和 50 μg/L）中，其回收率为 81.2%~113.1%。该工作体现了 MOFs 的结构与功能的多样性在拓展其前处理应用方面的价值。Pan 等[46]则是将 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒直接固定于酸调制的 UiO-66-$NH_2$ 表面，构筑了磁性 MOFs 复合材料（MZMOF），并将其用于 DNA 的磁固相萃取。该材料对短链 DNA 与假病毒 DNA 均表现出高回收率，分别可达 90.4% 与 95.1%，展现了 MOFs 基磁性材料在核酸快速富集与分离方面的突出潜力。Wan 及其同事[47]首先通过连续原位自组装策略将 $Fe_3O_4$ 包埋于 ZIF-8 中，结合沉淀聚合法制备核-壳-壳结构磁性复合材料（$Fe_3O_4$@ZIF-8@聚合物），该复合材料将磁性分离、多孔富集与表面功能化三重功能有序集成，实现了河水、梨和甘蓝样品中 9 种有机磷农药（OPPs）的高效磁性固相萃取。外层的功能聚合物提供了丰富的吸附位点，显著增强了复合材料对 OPPs 的萃取选择性，弥补了磁性内核可能带来的吸附容量损失。所建立的 MSPE-LC-MS/MS 方法线性范围为 0.2~200 μg/L，在河水样中检出限为 0.000 2~0.005 μg/L，在梨和甘蓝样中检出限为 0.006~0.185 μg/L，RSD≤9.7%，加标回收率为 69.5%~94.3%。从材料设计的角度出发，以 $Fe_3O_4$ 等磁性粒子为核心，通过构筑核壳结构也可实现吸附功能与磁性分离的一体化集成。Liu 等[48]开发了一种包覆多层 ZIF-8 的磁性复合材料（$Fe_3O_4$@(ZIF-8)$^3$），用于鱼肉和牛奶样品中氯霉素的磁固相萃取（图 3a）。得益于 ZIF-8 固有的超高孔隙率和多层组装策略，该材料在 20 min 内对氯霉素的吸附容量可达 4.51 mg/g。在鱼肉和牛奶样品的加标试验中，氯霉素的回收率为 84.3%~113.37%，RSD 为 7.91%~10.08%。该方法结合 HPLC-MS 的定量结果与传统 SPE 方法具有良好的一致性，表明该方法在具备良好回收性能的同时具有较高的实用可靠性。值得注意的是，相较于单层包覆的 $Fe_3O_4$@ZIF-8，三层结构的 $Fe_3O_4$@(ZIF-8)$^3$ 的吸附容量提高了 39.20%，凸显了多层设计对性能的增强作用。Jia 等[49]在核壳结构基础上，通过表面选择性后合成策略制备了 $Fe_3O_4$@$SiO_2$@UiO-66-PNIPAM 核壳温敏磁性微球，该复合材料兼具磁性分离、高比表面积及温度响应性，可用于不同环境水样中烷基酚的高效磁性固相萃取。在最佳条件下，其对壬基酚（NP）和对特辛基苯酚（OP）的线性范围为 5~1 000 ng/L，检出限为 1.5 ng/L，重复性良好（RSD≤7.8%，$n$=5）。由于复合材料中温敏层（PNIPAM）赋予的亲/疏水可切换性质，材料在不同萃取条件下对烷基酚的回收率达 78.7%~104.3%。该方法已成功应用于当地河流、湖泊和池塘环境水样中 OP 和 NP 的实际检测。

由于部分 MOFs 的配位金属节点为 Fe、Co 和 Ni 等元素，其本身虽无磁性，但通过高温碳化、煅烧等后处理手段，可在保留 MOFs 有序多孔框架的同时，将其中的一部分转化为磁性多孔碳材料，从而直接获得磁性 MOFs 复合材料。该类衍生材料兼具高比表面积、丰富的孔隙结构及强磁性，并且得益于金属离子在 MOFs 前驱体中有序分布，可减少磁性颗粒的团聚，是理想的磁固相萃取吸附剂。本课题组[50]利用这一磁化策略，采用低温焙烧法成功制备了磁性 MIL-101（γ-$Fe_2O_3$）/多壁碳纳米管（MWCNTs）复合材料（图 3b）。该复合材料通过 $\pi$-$\pi$ 堆积、疏水作用及阳离子-$\pi$ 作用强化了对多环芳烃（PAHs）的吸附，最大吸附容量为 93.9 mg/g。基于

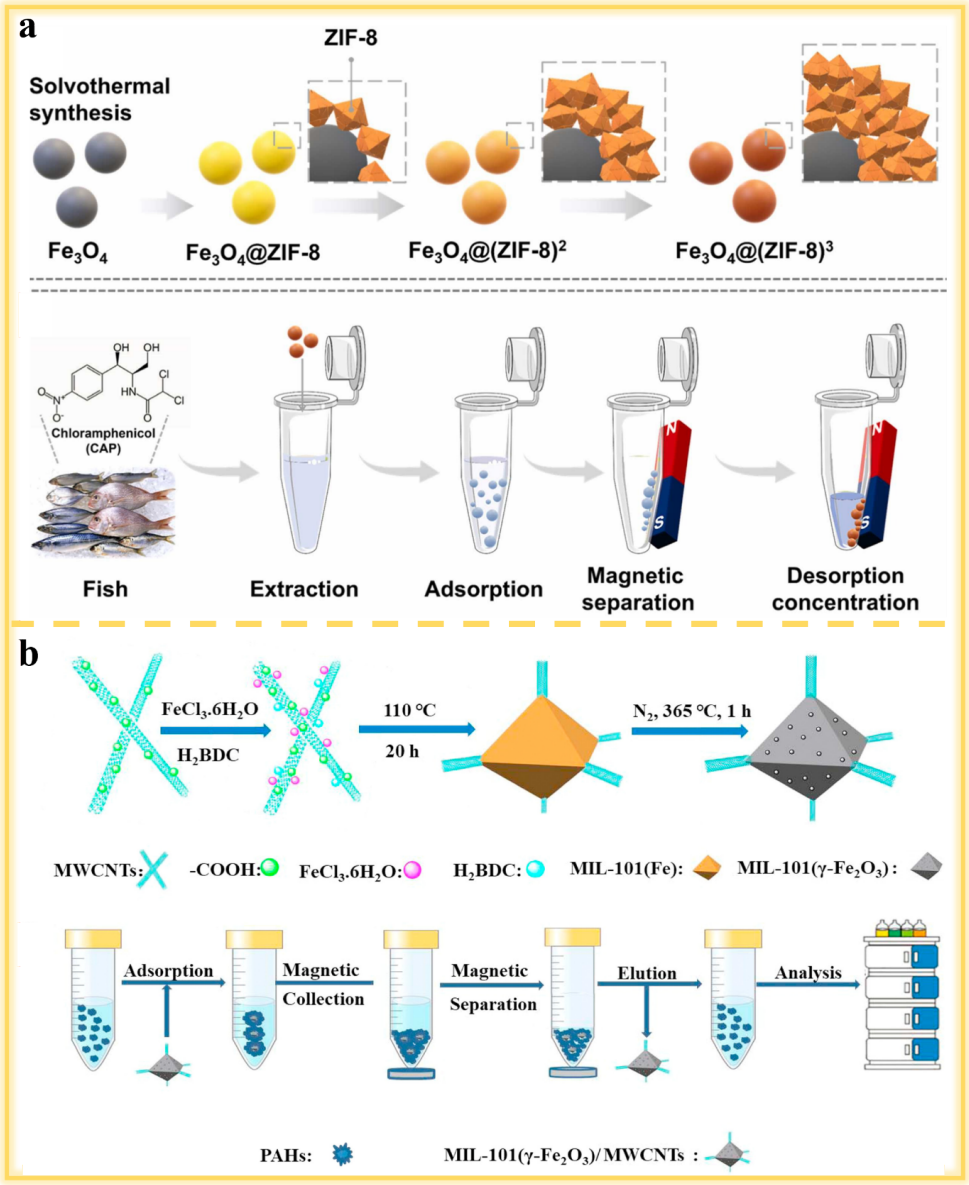



**图 3　(a)$Fe_3O_4$@(ZIF-8)$^3$的合成及其 MSPE 的流程示意图[48]和(b)MIL-101(γ-$Fe_2O_3$)/MWCNTs 的制备及其用于 MSPE-HPLC 的示意图[50]**

**Fig. 3　(a) Schematic diagram of the synthesis of $Fe_3O_4$@(ZIF-8)$^3$ and its magnetic solid-phase extraction (MSPE) process[48] and (b) schematic illustration of the preparation of MIL-101(γ-$Fe_2O_3$)/MWCNTs and its application in MSPE-HPLC[50]**

MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes; $H_2BDC$: 1,4-dicarboxybenzene; PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons.

该材料建立的 MSPE-HPLC-UV 方法对 9 种 PAHs 展现出优异的富集和检测性能,其线性范围为 0.05~1 000 μg/L,检出限为 0.02~0.41 μg/L,富集因子达 44~169,单批和批次间的精密度均小于 7.2%;在 10 μg/L 和 50 μg/L 加标浓度下,回收率为 79.6%~112%,RSD≤5.81%。Huo 等[51]同样采用原位焙烧法制备了磁性 MIL-100 复合材料并将其用于环境水样中 PAHs 的 MSPE-GC-FID 检测分析。所建立的方法对 5 种 PAHs 的线性范围为 0.02~250 μg/L,检出限为 4.6~8.9 ng/L,富集因子达 452~907,日内及日间萃取的 RSD≤9.8%。在实际水样中添加 1 μg/L PAHs 的回收率为 88.5%~106.6%。研究表明,高效富集性能的主要来源在于复合材料与 PAHs 分子之间特殊的阴离子-π(电子供体-受体)相互作用和 π-π 堆积协同贡献。

从上述磁性材料的设计中可以发现,为赋予材料磁分离能力,需引入无吸附贡献的磁性组分(如 $Fe_3O_4$),这不可避免地占用了复合材料的有效负载

空间与质量。其后果是，本可用于吸附的活性位点或孔容被部分牺牲，导致材料的单位质量吸附性能未能达到其理论最大值，功能组分的实际利用效率也因此降低。这一矛盾本质上反映了 MSPE 吸附剂设计中磁性能与吸附性能之间的权衡。如何在不牺牲吸附容量的前提下，以更少的磁性组分实现高效的磁响应，是优化 MSPE 吸附剂和新型萃取方法开发的挑战。

### 1.4 膜萃取

ME 技术的出现，从根本上解决了粉末吸附剂在固液体系中难以高效、完全回收的瓶颈。ME 是将粉末吸附剂固定于机械强度高的整体式多孔膜基体中，使其以稳定的固相形式在体系中实现目标物的富集与分离。Ma 等[52]以 MIL-53 为功能材料，聚偏氟乙烯（PVDF）为膜基质制备了 MOFs 基混合基质膜（MIL-53-PVDF-MMM），将其用于环境水样中 7 种磺酰脲基除草剂（SUs）的同时膜萃取。在最佳条件下，ME-HPLC-UV 方法对 7 种 SUs 的线性范围为 0.01~10 μg/L，检出限可低至 3.75~10.30 ng/L。在自来水、海水及地表水样中的加标回收率为 77.20%~111.00%，RSD≤14.67%。所制备的混合基质膜（MMM）易于从水相中分离、再生性能良好。在循环使用 25 次后，MMM 对 7 种 SUs 的回收率仍保持在 80% 左右。与文献报道的其他膜材料相比，MIL-53-PVDF-MMM 在富集性能、重复使用性及操作便捷性方面均表现出显著优势，其避免了粉末材料的复杂回收步骤，并且良好的机械强度也可长期重复使用，充分体现了膜萃取技术在高通量、可持续样品前处理中的应用潜力。Zhou 等[53]则是在 MOFs 基 MMM 的基础上发展了一种基于注射器的膜萃取（SMME）方法，该方法将 UiO-66（Zr）纳米颗粒固定在 PVDF 膜表面形成 MOFs-MMM 吸附剂，用于茶汤中 5 种 PAHs 的高效萃取（图 4a）。该 MMM 具有高的比表面积（320.5 $m^2/g$）和适宜的孔容（0.18 $cm^3/g$），为 PAHs 提供了丰富的吸附界面。在优化条件下，建立的 SMME-HPLC-FLD 方法对 5 种 PAHs 的线性范围为 0.07~25 μg/L，检出限为 0.02~0.08 μg/L，日内及日间精密度均低于 8.4%，在实际茶汤样品中的加标回收率为 85.5%~102.1%。该方法巧妙地将 MMM 的富集性能与注射器操作的便捷性相结合，实现了样品抽取、在线富集与洗脱的一体化，也为液体食品中痕量污染物的快速现场前处理提供了新思路。

随着膜科学的发展，新兴的静电纺丝技术为膜材料的制备带来了新思路。该技术可制备出大小形态可控、纤维直径均匀、孔隙贯通且机械强度更优异的纳米纤维膜（NFMs），这种独特的纤维网状结构在 ME 中优势突出。高度互联的宏观孔隙提供了低阻传质通道；功能材料在纤维表面充分暴露，极大地提高了吸附位点的利用率；良好的机械柔性与稳定性也保障了膜在反复操作中的耐久性。因此，静电纺丝纳米纤维膜已成为实现高效、耐用、可设计性强的功能化膜萃取材料的重要平台。Ghasemi 等[54]以大肠杆菌为生物模板，通过仿生矿化方法制备了棒状 ZIF-8 复合材料（ZIF-8@E Coli），并以 PAN 为基底制备了 PAN/ZIF-8@E Coli 静电纺丝纳米纤维膜垫，将其作为薄膜微萃取（TFME）吸附剂，用于六氟隆和特氟苯磺隆杀虫剂的高效萃取。所建立的 TFME-HPLC-UV 方法线性范围为 0.5~2 000 μg/L，检出限低至 0.12 μg/L。在环境水和食品样品的加标试验中，目标物的回收率为 93.0%~109.8%，RSD≤7.68%，证实了 PAN/ZIF-8@E Coli 基 TFME 方法的准确性与实际适用性。该研究展示了仿生矿化策略在有效引导 MOFs 定向生长、提升材料结构规整性与萃取性能方面的独特价值，并且细菌模板高效、易生产且环境友好，可为开发高效、环境友好的新型萃取材料提供仿生设计思路。本课题组[24]则是提出了一种基于埃洛石（HNTs）增强的聚丙烯腈（PAN）同轴静电纺丝纳米纤维膜。同时在其表面原位生长 UiO-66-$NH_2$，构筑了机械增强型功能化纳米纤维膜集成 ME 平台，实现了对 6 种农药的高效分离和灵敏检测（图 4b）。由于将 HNTs 与 PAN 采用同轴静电纺丝技术共纺，膜基底的机械强度得到显著增强，保障其可耐受多次萃取循环；而在膜表面原位生长的 UiO-66-$NH_2$ 则使功能材料充分暴露于萃取液中，可使其与目标物直接接触。与传统混纺纳米纤维膜或 MMM 相比，大幅提高了吸附位点可及性与传质速率。在最佳条件下，HNTs-PAN@UiO-66-ME-HPLC-UV 方法对 6 种农药的线性范围为 0.260~1 000 μg/L，检出限为 0.080~0.910 μg/L（$n$=3），展现出优异的萃取性能与吸附容量。所开发的 ME 平台通过“结构增强-表面功能”协同设计，为环境中痕量农药等污染物的灵敏、快速、可重复前处理提供了新材料平台与可行策略。

ME 的优势源于膜材料自身的结构完整性、贯

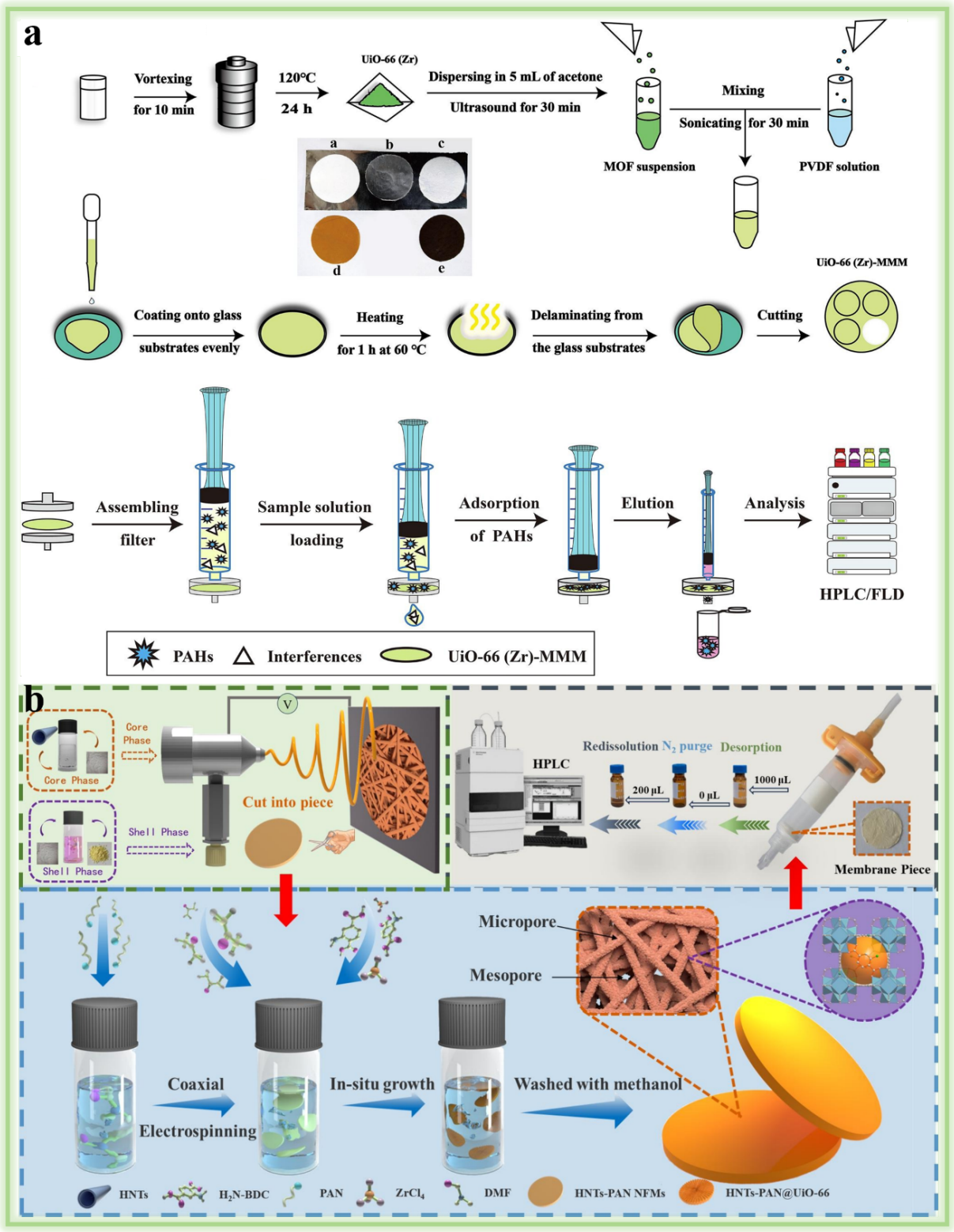



**图 4　(a)UiO-66(Zr)-MMM 的制备过程及 SMME 萃取流程示意图[53]和(b)HNTs-PAN@UiO-66 膜和集成萃取平台的制备原理图以及 ME 工艺[24]**

**Fig. 4　(a) Schematic diagram of the fabrication process of Uio-66(Zr)-MMM and its syringe membrane-based microextraction(SMME) extraction procedure[53] and (b) schematic of preparation of HNTs-PAN@UiO-66 membrane and the integrated extraction platform as well as the membrane extraction (ME) process[24]**

PVDF: polyvinylidene fluoride; MMM: mixed matrix membrane; FLD: fluorescence detector; HNTs: hallysite nanotubes; $H_2N$-BDC: 2-aminoterephthalic acid; PAN: polyacrylonitrile; NFMs: nanofiber membranes.

通孔道与机械强度，避免了粉体材料流失，且便于操作与再生；同时，膜可灵活集成于不同载体（如滤纸、滤头、不锈钢片和层析柱等），从而衍生出多种形式的膜萃取操作模式，为实现固相（微）萃取的高通量及自动化提供了更丰富的材料平台与技术开发路径。然而，膜基底的宏观孔隙及萃取装置的应用易在萃取过程中产生液体死体积，影响检测重现性。为此，TFME 则通过使用超薄膜层和微型化装置，显著减少膜内滞留体积，从而有效削弱死体积效应，在保持膜萃取便捷性的同时，进一步提升了方法的灵敏度与重现性。

### 1.5 其他新型固相萃取

随着对吸附材料与膜萃取技术的持续探索，传统固相萃取技术正经历着不断革新以应对复杂样品前处理中的挑战，其形态也正从经典的柱式/分散模式，向更微型化、集成化、自动化的形式发展。这些新兴技术体现样品前处理向着“材料整体化、溶剂微量化、操作自动化、功能集成化”的方向发展，他们不仅拓展了固相萃取的应用范围，也为实现高通量、基质个性化分析提供了更多选择路径。

#### 1.5.1 移液器尖端固相萃取

PT-SPE 是将微量化吸附剂集成于移液器尖

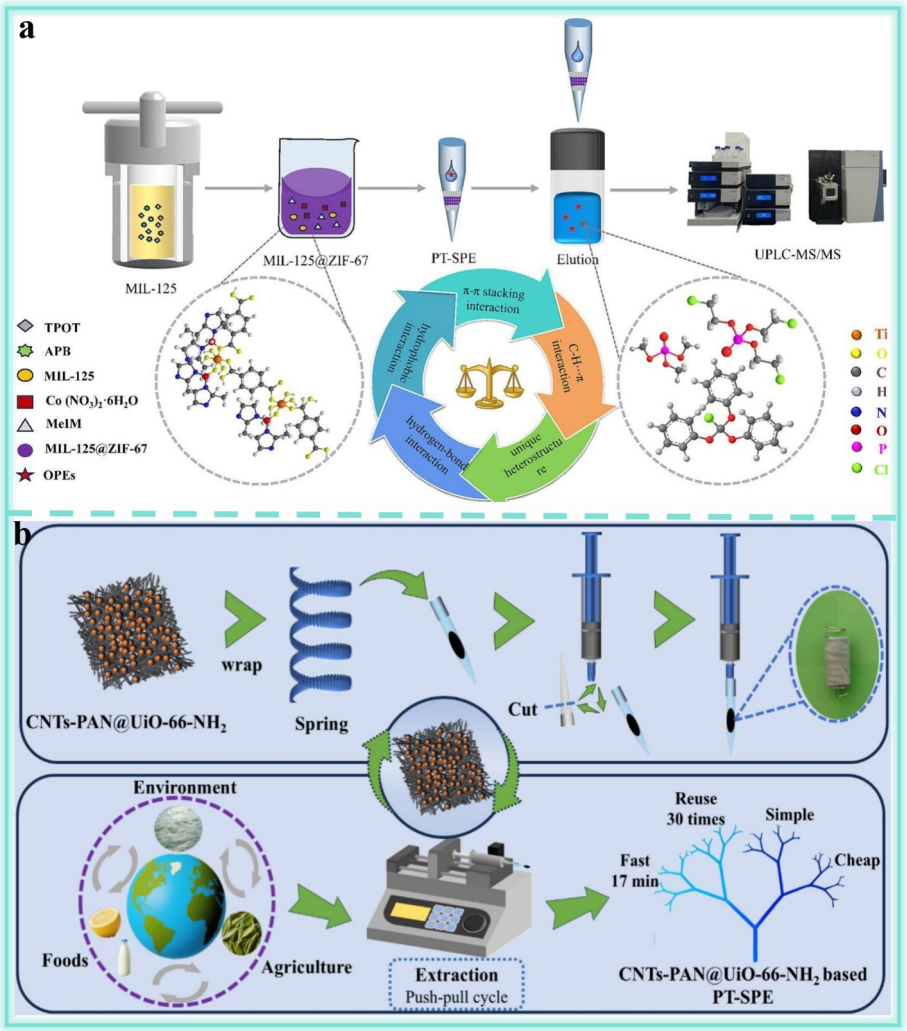



**图 5 （a）MIL-125@ZIF-67 的制备及其 PT-SPE 萃取流程示意图[56]和（b）基于双增强 CNTs-PAN@UiO-66-$NH_2$ NFM 的 PT-SPE 制备示意图和萃取步骤[22]**

**Fig. 5 （a）Schematic diagram of the fabrication process of MIL-125@ZIF-67 and its PT-SPE extraction procedure[56] and（b）schematic of the preparation of PT-SPE based on dually enhanced CNTs-PAN@UiO-66-$NH_2$ NFM and extraction procedures[22]**

TPOT：triphenylmethane sulfonamide；APB：2-aminoterephthalic acid；MeIM：methylimidazole；OPEs：organophosphate esters；PT-SPE：pipette tip solid-phase extraction；UPLC-MS/MS：ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry；CNTs：carbon nanotubes；PAN：polyacrylonitrile.

端,实现样品萃取、富集与洗脱的同装置内一体化操作,极大地简化了操作流程,在保持萃取高效、材料灵活和溶剂微量的同时,使得萃取装置小型化、便携化、更易操作[55]。Pang 等[56]以 MIL-125@ZIF-67 杂化材料为吸附剂,通过棉花填充方式将其固定在移液器枪头内,构建了用于 9 种有机磷酸酯(OPEs)的 PT-SPE-UPLC-MS/MS 分析方法(图 5a)。该方法对 9 种 OPEs 的线性范围为 10~2 000 μg/L,检出限低至 0.006~0.022 ng/L,日内及日间精密度均小于 8.97%($n$=6)。在两种环境水样中,不同浓度加标下对 9 种 OPEs 的回收率为 85.5%~110.6%,RSD 为 4.11%~8.47%,表明基于 MIL-125@ZIF-67 的 PT-SPE-UPLC-MS/MS 方法用于实际水样中 OPEs 的分析具有准确性与适用性。通过对比实验发现,MIL-125@ZIF-67 的萃取效率是单独组分(MIL-125 和 ZIF-67)及其物理混合物(MIL-125/ZIF-67)的 1.3~3.0 倍。其性能增强主要归因于氢键、疏水、$\pi$-$\pi$ 堆积相互作用和 C-H···$\pi$ 相互作用的协同作用。该工作展示了 MOF-on-MOF 复合材料在提升吸附性能方面的显著优势,所建立的 PT-SPE-UPLC-MS/MS 方法兼具操作快捷、装置便携的特点,为环境水体中痕量污染物的现场快速筛查与高灵敏检测提供了新方法示例。然而在实际操作中,粉末吸附剂堆积紧密,易在萃取过程中产生较高背压,进而引发枪头尖端脱落或粉末泄露等问题,影响方法重现性与操作安全性。为此,采用多孔整体式材料作为吸附剂载体成为一种有效的解决方案。Xu 等[57]将 Fe-MIL-101 和 Ti-MIL-125 通过 PVDF 固定在三聚氰胺泡沫(MF)上,构建了 MF/PVDF/MOF 整体式复合吸附材料。将其用于 PT-SPE,在 3 min 内即可完成对 4 种有机磷农药(OPPs)的快速萃取。基于此开发的 PT-SPE-GC-FTD 方法对 4 种 OPPs 的线性范围为 0.5~160 μg/L,检出限为 0.03~0.14 μg/L,RSD≤9.9%。在芹菜、卷心菜和柑橘等实际样品中的加标回收率为 75.3%~118.8%,并且组装的移液管尖端可重复使用至少 5 次。其高效萃取性能一方面来源于 MF/PVDF/MOF 复合材料间的协同吸附作用;另一方面则是 MF 提供的贯穿大孔通道在萃取过程中极大地加速了萃取传质效率,降低了材料背压。Xu 及其同事[58]将 UiO-66-$NH_2$@TpBD 逐层生长负载在棉纤维(CCF)上,形成一体式吸附剂填充在移液器尖端用于 PT-SPE。棉纤维的柔性多孔结构为复合材料提供了稳定支撑与贯通通路,能有效分散液体压力,降低背压,同时避免粉末泄漏。该研究为寻找可持续、安全可再生的载体材料用于吸附功能组分复合提供了新的设计路径。本课题组[22]通过在羧基化碳纳米管(COOH-CNTs)与 PAN 双重增强的静电纺丝纤维膜上原位生长 UiO-66-$NH_2$,构筑了高机械强度与丰富吸附位点的复合纳米纤维膜。在装置改造中,创新地在移液器尖端中内置螺旋弹簧结构,可降低液体传质阻力,以实现反复抽拉式萃取和解吸,从材料和装置上确保萃取过程中溶液的充分接触与高效传质(图 5b)。基于该装置建立的 CNTs-PAN@UiO-66-$NH_2$-PT-SPE-HPLC-UV 方法在 17 min 内可完成对 5 种多氯联苯(PCBs)的快速、高效富集和检测。在优化的条件下,该方法对 5 种 PCBs 的线性范围为 0.027~1 000 μg/L,检出限为 0.008~0.241 μg/L,日内及日间精密度均小于 1.71%。在河水、茶叶、牛奶和柠檬等实际样品中的加标回收率为 81.20%~117.4%,并且组装的移液管尖端可重复使用超过 30 次,展现出高灵敏度、快速分析、可重复使用、优异选择性和抗干扰等显著的萃取优势。密度泛函理论(DFT)计算证实,卤键相互作用的引入是 MOFs 基复合材料对 PCBs 实现高萃取能力的关键机制之一。该研究通过“材料增强-装置优化”的多层次设计,在提升萃取效率的同时,兼顾了操作的便捷性与装置的耐用性,为环境与食品样品中痕量污染物的快速、超痕量检测提供了集成化解决方案。

这类整体式复合材料(如三聚氰胺、纳米纤维膜、棉纤维、水凝胶或气凝胶等)具有连续贯通的大孔孔道结构、良好的机械强度与可调控的孔径。这不仅能显著降低操作背压,还可实现吸附剂的均匀负载与牢固固定,从而提升 PT-SPE 装置的稳定性与使用寿命,推动该技术向更可靠、高通量、高耐用和便捷化的方向发展。

#### 1.5.2　膜保护固相萃取

MP-SPE 是在多孔膜技术基础上发展的一种固相萃取技术。该技术可在不改变吸附剂自身结构与功能的前提下,利用良好机械强度的多孔膜将吸附剂密封包裹,以形成独立的萃取单元(图 6a)。这种设计实现了与整体式材料相似的效果。MP-SPE 既能有效防止吸附剂粉末的损失与通路堵塞,又可通过膜的筛分作用减少复杂基质的干扰。其封装结构也便于携带与组装。该装置展现出良好的操

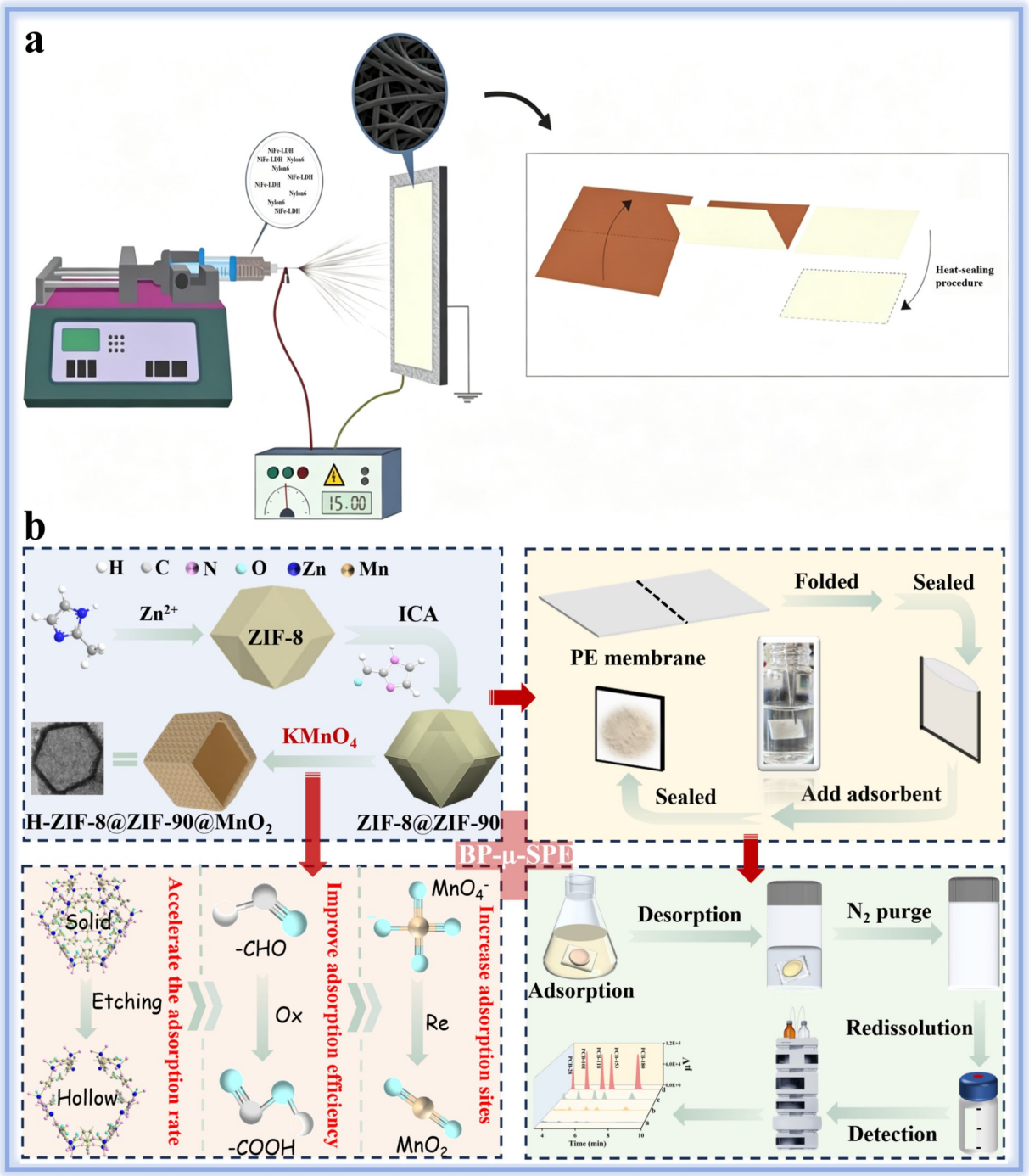



**图 6 （a）NiFe-LDH/尼龙 6 复合电纺纳米纤维制备和 MP-μ-SPE 器件制备程序的示意图[59]和（b）H-ZIF-8@ZIF-90@$MnO_2$的制备原理及 BP-μ-SPE 工艺[23]**

**Fig. 6 （a）Schematic presentation of NiFe-LDH/Nylon 6 composite electrospun nanofiber fabrication and MP-μ-SPE device preparation procedure[59] and（b）schematic of preparation of H-ZIF-8@ZIF-90@$MnO_2$ and the BP-μ-SPE process[23]**

ICA: imidazole-2-formaldehyde; PE: polyethylene; Ox: oxidation; Re: reduction; MP-μ-SPE: porous membrane-protected micro-solid-phase extraction; BP-μ-SPE: bag-protected micro-solid-phase extraction.

作性和材料应用的灵活性，使萃取方法具有优异的耐用性及重现性，从而显著缩短样品处理时间、降低操作成本，适用于现场采样、大体积样品及高通量前处理等场景[59]。Gao 等[60]以 MIL-101（Cr）、MIL-100（Fe）、MIL-53（Al）和 UiO-66（Zr）4 种高稳定性 MOFs 作为吸附剂，通过聚丙烯膜封装，构建了多孔膜保护微固相萃取（MP-μ-SPE）装置，用于环境水样中 4 种激素的富集与 LC-MS/MS 同时检

测。在优化条件下,该方法对 4 种激素的线性范围为 7.624~2 032 ng/L,检出限为 2.0~10 ng/L,加标回收率为 80.5%~102.4%。该 MP-μ-SPE 装置可重复使用至少 10 次,RSD≤10.0%。与常规固相萃取相比,该方法操作更简便、溶剂用量更少,为环境水样中痕量激素类污染物的高效、低成本、可持续监测提供了实用的前处理方案。本课题组[23]以 $KMnO_4$ 为调控剂,采用"一石三鸟"设计策略,制备了具有中空双配体结构的 H-ZIF-8@ZIF-90@$MnO_2$ 复合材料,同样通过聚丙烯膜封装构建了袋式微固相萃取装置,结合 HPLC-UV 实现了多种复杂样品中 5 种 PCBs 的高效富集和检测(图 6b)。与实心 ZIF-8 和 ZIF-8@ZIF-90 相比,H-ZIF-8@ZIF-90@$MnO_2$ 的富集因子提升了 5~12 倍。以上优势得益于中空结构、双配体特性共同赋予复合材料的高比表面积、丰富吸附位点及低传质阻力。复合材料与 PCBs 间的 $\pi$-$\pi$ 堆积、$p$-$\pi$ 相互作用、卤键及配位键等多重作用协同,实现了对痕量 PCBs 的快速、高效捕获。所建立的 BP-μ-SPE-HPLC-UV 方法对 5 种 PCBs 的线性范围为 0.301~1 000 μg/L($R^2$>0.998 4),检出限为 0.090~0.395 μg/L,富集因子达 27.34~45.74,基质效应小于 24.74%,且该装置可重复使用至少 30 次。在实际水样与食品样品的加标试验中,PCBs 的回收率稳定在 80.07%~118.7%。

以上研究表明,MP-SPE 对吸附材料的类型具有高度包容性,使得各类核壳、中空等结构的复合材料均可适配萃取装置,从而极大地拓宽了高性能吸附剂的设计与选择空间。同时,"化粉末为整体"的设计思路也代表了目前样品前处理发展的趋势,在保持粉末材料的性能优势基础上,兼顾整体材料的可回收性、便携性与可操作性。基于上述思路,还衍生出了以气凝胶、水凝胶等多孔整体材料为载体的萃取新方法,拓展了固相(微)萃取材料的类型,为高效、轻量化的萃取技术提供了新方向[61]。然而,受装置和整体材料固有体积的制约,解吸溶剂的用量难以进一步实现超微量化。因此,推动固相萃取的装置微型化和溶剂微量化是满足样品前处理领域未来发展需求的关键方向。

## 2　固相微萃取

SPME 的发展是推动样品前处理迈向微型化和微量化发展的重要革新。相较于传统的固相萃取,SPME 在前处理过程中往往使用极少甚至不使用有机溶剂,不仅有效降低了二次环境污染的风险,也显著缩短了样品前处理的时间。此外,SPME 是集采样、萃取、解吸和进样分析一体化的操作流程。SPME 操作步骤更方便、耗时更短,并可兼容多种分析检测仪器,实现样品前处理的高度自动化、高灵敏和超痕量分析。其高通量处理和微量化进样的优势也在大批量环境监测和生物分析中展现出突出的应用优势。由于 SPME 中吸附剂用量极少,这便对吸附剂的富集性能提出了更高的要求,因此需要对传统的功能材料进行功能化复合和结构化改进以提升吸附性能。值得指出的是,纤维固相微萃取、管内固相微萃取等 SPME 技术对吸附功能材料展现出高度的包容性,可兼容不同类型的复合材料,可以很好地满足不同目标物的高效选择性萃取场景。

### 2.1　纤维固相微萃取

纤维固相微萃取(fiber solid-phase microextraction, Fiber-SPME)是固相微萃取技术中最为经典且应用最为广泛的一种形式。该技术通常以不锈钢纤维、玻璃纤维或镍钛合金纤维为基底,通过原位生长[62]、气相沉积[63]、电化学沉积[64]、溶胶-凝胶法[65]或物理黏附[66]等方法在纤维表面负载功能材料涂层,从而实现对目标分析物的高效富集。纤维 SPME 具有构筑方式简单多样、操作便捷、易于与 HPLC、GC 和 MS 等仪器直接联用等突出优点,广泛适用于环境监测、食品分析、生物样品等多种复杂基质中有机化合物的前处理[67]。本课题组[68]通过溶剂热-配体转化法合成了海胆状中空 H-ZIF-8@Zn-MOF-74 复合材料,并采用硅酮密封胶物理黏附法将其固定于不锈钢丝基底表面作为 SPME 纤维涂层。通过正交实验设计对萃取条件进行了系统优化与综合评价,在最佳条件下,基于该纤维建立的直接浸入式(DI)-SPME-HPLC-UV 方法具有较宽的线性范围(0.072~1 000 μg/L)、较低的检出限(0.021~0.422 μg/L)。在环境水样和茶水样中,其对 6 种含氮农药的加标回收率为 83.86%~111.8%,RSD 为 0.548%~7.336%,所开发的 SPME 纤维在使用 106 次后仍表现出显著的稳定性和耐用性。将自制纤维与 2 种商用纤维(聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚丙烯酸酯(PA))进行比较,自制纤维展现出明显的萃取优势。与传统的 Zn-MOFs 相比,通过配体转换策略形成的独特中空结构为复合材料提供了更大的比表面积和丰富的活性中心,改善了传质速

率和扩散途径，并通过不饱和金属中心、$\pi$-$\pi$ 相互作用和静电相互作用大大增强了吸附性能，其对农药的最大吸附容量达 31.82 mg/g。Zang 等[69]采用柠檬酸刻蚀策略合成了环状多壳中空 MIL-88B 材料（RMH-MIL-88B），并将其通过硅胶负载于不锈钢纤维表面，制备出涂层厚度约 40 μm 的 SPME 纤维（图 7a）。该纤维可与 5 μL 微量注射器组装成萃取装置，采用 DI-SPME 萃取模式对鱼类样品中 11 种有机氯农药（OCPs）进行高效富集。萃取后纤维可直接转移至 GC 进样口进行热脱附解吸，并联用电子捕获检测器（ECD）进行定量分析。RMH-MIL-88B 独特的多壳结构以及壳-壳之间的空隙提供了比原始 MIL-88B 更丰富的吸附活性位点和传质吸附模式，显著提升了对 OCPs 的吸附容量。在单因素优化实验条件下，RMH-MIL-88B-DI-SPME-GC-ECD 方法线性范围宽（3.33~600.0 ng/g），检出限低（1.0~3.0 ng/g，*S/N*=3）。单根纤维的重复性（*n*=5）为 4.1%~7.6%，5 根平行纤维间重复性为 8.0%~12%。该方法成功用于草鱼、鲫鱼、罗非鱼和鲤鱼样品中 11 种 OCPs 的灵敏测定，加标回收率为 82.11%~115.7%，RSD≤12%，在 3 个加标浓度下均表现出良好的准确度与精密度。所开发的 SPME 纤维在 100 次使用后萃取效率没有发生明显变化，将其与 3 种商用纤维（PDMS、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯（PDMS/DVB）和 PA）比较，其萃取优势明显。Zhang 及其同事[70]制备了中空结构双 MOFs 材料（H-BiMOF），并将其作为 SPME 涂层，用于富集环境样品中 7 种痕量 PAHs。H-BiMOF 因其中空结构具有比表面积利用率高、传质距离短等优势，有助于萃取过程快速达到平衡。同时，双金属活性位点的引入进一步增强了对富电子云结构 PAHs 的萃取选择性。结合 GC-MS/MS 分析，方法线性范围宽（0.03~500.0 ng/L），检出限低（0.01~0.08 ng/L），重复性良好（RSD≤9.8%，*n*=5），可成功应用于实际湖水样品中 7 种 PAHs 的高效富集和灵敏检测。以上研究证实了中空结构 MOFs 复合材料凭借其优异的吸附性能和传质效率在纤维固相微萃取中展现出优异的应用价值。

Koonani 及其同事[71]通过共价键合策略将 COFs 直接生长于 MOFs 表面，构筑了 Zn-MOFs/COFs 杂化材料。通过环氧胶-乙醇分散液将材料物理黏附固定于不锈钢纤维表面作为萃取涂层。自制纤维涂层的平均厚度为（101±5）μm。该自制纤维与 GC-FID 联用，通过顶空模式（HS-SPME）实现了对污染土壤样品中 6 种 PAHs 的富集。此外，该纤维可直接在 GC 进样口进行热脱附解吸操作，进一步缩短了前处理时间。研究采用 Box-Behnken 设计对 SPME 的关键变量进行优化，所建立的方法对 6 种 PAHs 的线性范围为 1~20 000 ng/g，检出限为 0.1~1 ng/g，纤维内和纤维间分析的 RSD 均小于 11.6%。实际土壤样品分析中的相对回收率为 91.1%~110.2%。与市售的 3 种纤维（PA、PDMS 和二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷（DVB/CAR/PDMS））比较，Zn-MOFs/COFs 基纤维具有成本低廉、萃取效率高的显著应用优势。由于环氧胶层具备优异的黏合强度与稳定性，所制备的 SPME 纤维使用寿命可超过 150 次，表现出良好的重复使用性能。Li 等[72]为提升 SPME 对强极性化合物的萃取效果，采用温和的合成方法制备了环境友好且稳定的生物 MOFs 材料（SU101），并通过中性硅酮密封胶物理黏附法将其固载于不锈钢丝表面，构筑成 SPME 纤维（图 7b）。该方法仅需使用微量 SU101 材料和微量解吸溶剂（100 μL），即可实现对水样中 8 种糖皮质激素（GCs）的高效富集。与 5 种商业萃取纤维（PDMS、PDMS/DVB、PA、碳分子筛/聚二甲基硅氧烷（CAR/PDMS）和 DVB/CAR/PDMS）相比，SU101 基 SPME 纤维对 8 种 GCs 表现出更优异的检测效果，表明其在极性药物富集方面的良好应用潜力。采用 DI-SPME-HPLC-MS/MS 方法，制备的 SU101 纤维对 8 种 GCs 的线性范围为 5~10 000 ng/L，检出限为 0.070~1.5 ng/L。在 3 种河水样品中，方法回收率为 70.8%~120%，可满足分析要求。单根 SPME 纤维重复 3 次时的 RSD 为 3.0%~5.5%，6 根纤维间平行实验的 RSD 为 4.9%~8.7%，表明该方法灵敏度高、稳定性好，能够满足实际水样中痕量 GCs 的检测要求。得益于 SU101 的绿色合成特性与低有机溶剂消耗，该研究不仅拓展了生物 MOFs 在水质分析中的应用前景，也推动了 SPME 技术向更环保的方向发展。

纤维固相微萃取因其在萃取性能、机械稳定性、微量化和便携化中存在着诸多的优势与亮点，可将其应用于原位分析场景中（图 7c）。这样的萃取模式也从源头上简化了前处理流程[73-75]。但受涂层制备方法的制约，原位生长、气相沉积、电化学沉积等方法对纤维涂层材料的选择仍有较大的限制；溶胶-凝胶法和物理黏附法在涂层材料的选择中则

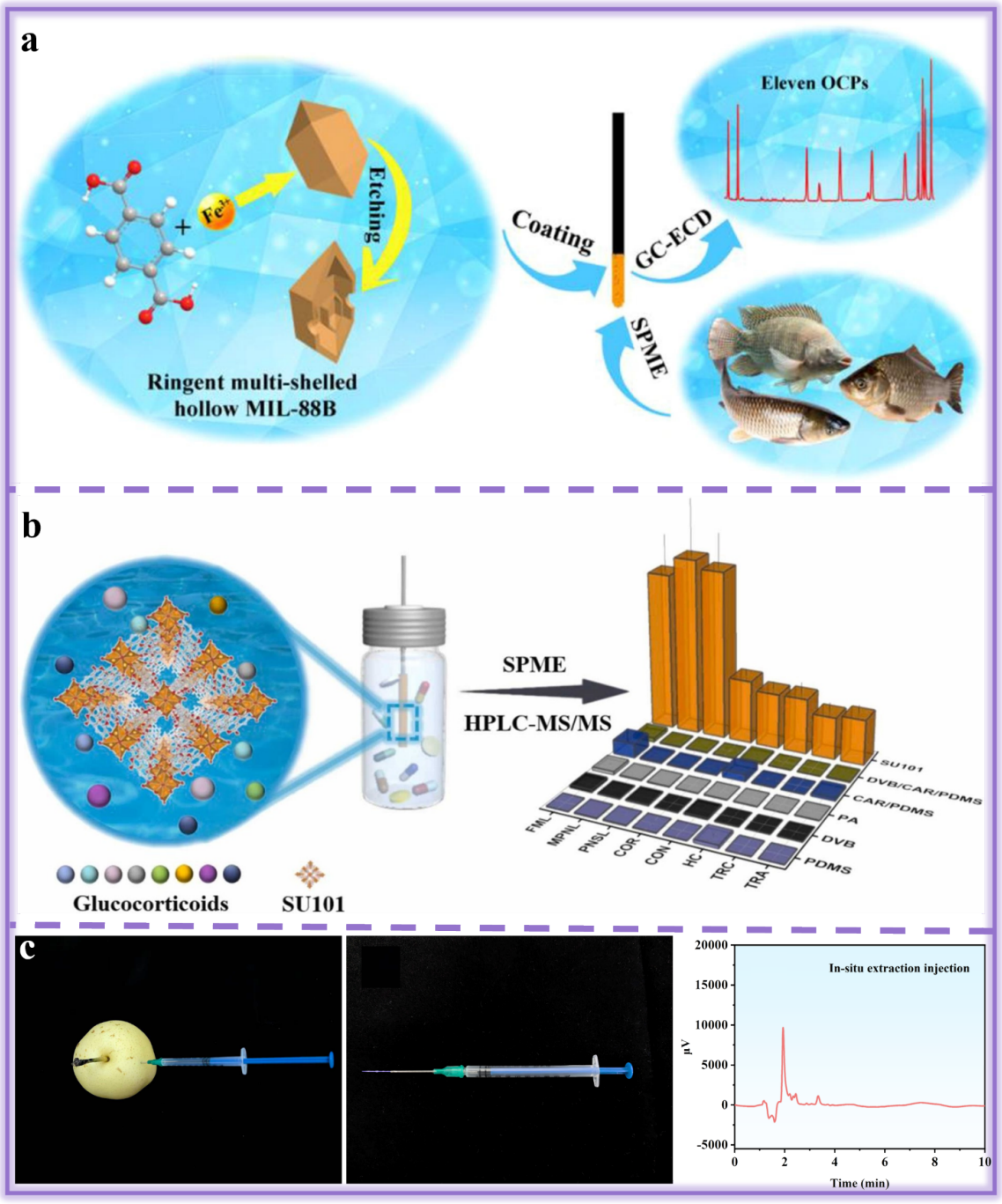



**图 7　(a)RMH-MIL-88B 的制备及 DI-SPME-GC-ECD 流程示意图[69]、(b)SU101-DI-SPME-HPLC-MS/MS 方法示意图以及其与商业纤维的比较[72]和(c)纤维 SPME 装置在原位提取过程中和之后的照片以及萃取结果的色谱图[73]**

**Fig. 7　(a) Schematic diagram of the fabrication of RMH-MIL-88B and its DI-SPME-GC-ECD procedure[69], (b) schematic diagram of the SU101-DI-SPME-HPLC-MS/MS method and its comparison with commercial fibers[72] and (c) Photographs of the fiber-SPME device during and after in-situ extraction, and the chromatogram of the extraction results[73]**

OCPs: organochlorine pesticides; GC-ECD: gas chromatography-electron capture detection; SPME: solid-phase microextraction; FML: fluorometholone; MPNL: methylprednisolone; PNSL: prednisolone; COR: cortisone; HC: cortisol; TRC: triamcinolone; TRA: triamcinolone acetonide; CAR: carboxen; PDMS: polydimethylsiloxane; PA: polyacrylate; DI: direct immersion.

显示出灵活性和包容性,但由于功能材料在纤维表面的负载依靠黏结剂实现,涂层的均匀性、负载量则会受到黏结剂和黏结操作的直接影响;甚至由于不当黏结剂的选择还会影响色谱检测结果,进而影

响整个方法的重现性。因此，为推动纤维固相微萃取向着更加普适化、商业化和稳定化的前景发展，则必须对负载方式与制备操作进行系统优化与审慎选择。

### 2.2 管内固相微萃取

管内固相微萃取(in-tube solid-phase microextraction, IT-SPME)是微萃取技术向着绿色、自动化、小型化与在线联用方向发展的重要突破。该技术的样品及解吸溶液消耗量少，且凭借自身小型化的特点，更容易实现与 HPLC 和 GC 等分析检测仪器联用，完成采样、萃取、解吸和检测的一体化集成操作。根据制备方式的不同，管内固相微萃取可分为开管毛细管柱、纤维填充毛细管柱、整体毛细管柱、表面涂层毛细管柱和吸附剂填充毛细管柱等多种类型。尽管其结构形式多样，但实现高效萃取性能的核心仍在于内部填充或生长的吸附材料[76]。其中整体毛细管柱主要是以石英毛细管为载体，通过激活内表面的硅醇基团以实现对其内部的改性与后续的功能填充。本课题组[77]通过简单的溶胶-凝胶法制备了一种新型花状 ZIF 掺杂有机-无机杂化整体柱(ZIF-HMC)，成功用于 4 种溴代阻燃剂(BFRs)的高效毛细管微萃取(CME)(图 8a)。该方法样品溶液消耗量仅为 1 mL，解吸溶剂用量低至 800 μL。在优化条件下，所开发的 ZIF-HMC-HPLC-UV 方法的线性范围为 1~500 μg/L，检出限为 0.52~3.1 μg/L。在 4 种环境水样中的加标回收率为 88.8%~116.6%，RSD≤13.6%，可至少重复使用 30 次，表现出良好的重现性与稳定性。其优异萃取性能主要源于 BFRs 与整体柱吸附剂之间的多重非共价相互作用，包括亲-疏水作用、静电、氢键和 $\pi$-$\pi$ 相互作用。同时，ZIF 的掺杂可有效增加整体柱内大孔结构的比例，从而降低柱压，加快传质，提升萃取效率。Yang 等[78]采用原位聚合法制备了 MIL-101(Cr)掺杂的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-乙二醇二甲基丙烯酸酯(GMA-co-EDMA)整体柱，将其直接与 HPLC 六通阀连接，建立了在线 IT-SPME-HPLC-PDA 方法，用于水样中 4-硝基苯酚、2-硝基苯酚、3-甲基苯酚和 2,4-二氯苯酚的萃取与检测。结果表明，MIL-101(Cr)掺杂聚合物整体柱对 4 种酚类化合物的萃取性能显著优于未掺杂 MIL-101(Cr)的聚合物整体柱，证实了 MOFs 在提升萃取效率中的关键作用。这主要源于酚类化合物与 MIL-101(Cr)之间的多重分子相互作用，包括苯环间的 $\pi$-$\pi$ 堆积、酚羟基与对苯二甲酸配体间的氢键作用以及静电相互作用。所建立的方法对 4 种酚类化合物的线性范围为 0.08~300 μg/L，检出限为 25~500 ng/L，日内及日间 RSD 为 1.4%~11.0%($n$=3)，富集因子可达 71~127。在实际水样加标试验中，酚类化合物的回收率为 78.6%~107.1%，可满足实际样品分析的要求。MOFs 的引入显著提升了聚合物整体柱的选择性与吸附性能。同时，在线萃取方式也有利于推动固相微萃取技术向着自动化的方向发展。Han 等[79]以离子液体(1-烯丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)和 UiO-66-$(COOH)_2$作为共聚单体，通过原位自由基聚合法制备了聚(离子液体@MOFs)复合整体柱。并由此建立了在线 IT-SPME-HPLC-UV 方法，实现了药用植物中杨芽黄素的在线纯化与富集。结果表明，离子液体和 MOFs 的加入不仅提高了整体柱的比表面积，也增加了整体柱对杨芽黄素的吸附容量。内部良好的孔道结构使得整体柱的背压明显小于纯聚合物整体柱，萃取和解吸流速可达到 1 mL/min。所建立方法的线性范围为 0.01~5 000 μg/mL，检出限为 3.33 ng/mL，日内及日间精密度均低于 2.62%，柱间的相对标准偏差小于 3.16%，在 3 种药用植物中的加标回收率为 100.58%~105.00%。该整体柱在连续使用 300 次后，萃取性能没有发生明显变化，展现出良好的稳定性和重复使用性。Song 及其同事[80]采用表面聚合策略在聚(环氧-MA-co-POSS-MA)杂化整体柱内原位生长 ZIF-8，借助 MOFs 的高比表面积与丰富的金属活性中心锚定功能适配体，构建了一种新型适配体@MOFs 亲和整体柱。基于此建立了在线 IT-SPME-HPLC-PDA 方法，用于贝类样品中软骨藻酸(DA)的高效富集和精准检测(图 8b)。该整体柱内的 ZIF-8 可负载高密度适配体(3 140 μmol/L)，形成具有高选择性的仿生亲和界面，特异性识别目标物，几乎不受组织基质的干扰。在最佳条件下，该方法对 DA 的线性范围为 20~200 ng/mL，检出限为 7.0 ng/mL(相当于 14.0 μg/kg)，检测灵敏度较传统固相萃取提高了 5~28 倍；贻贝和文蛤样品的加标回收率为 91.2%~94.5%($n$=3)。

在线 IT-SPME 的应用显著简化了样品前处理的操作流程，实现了样品前处理的集成化；功能化 MOFs 及其复合材料的引入也进一步提升了传统有机聚合物 IT-SPME 的萃取性能与选择性，并有效降低系统背压，增强了方法的实用价值。此外，研究

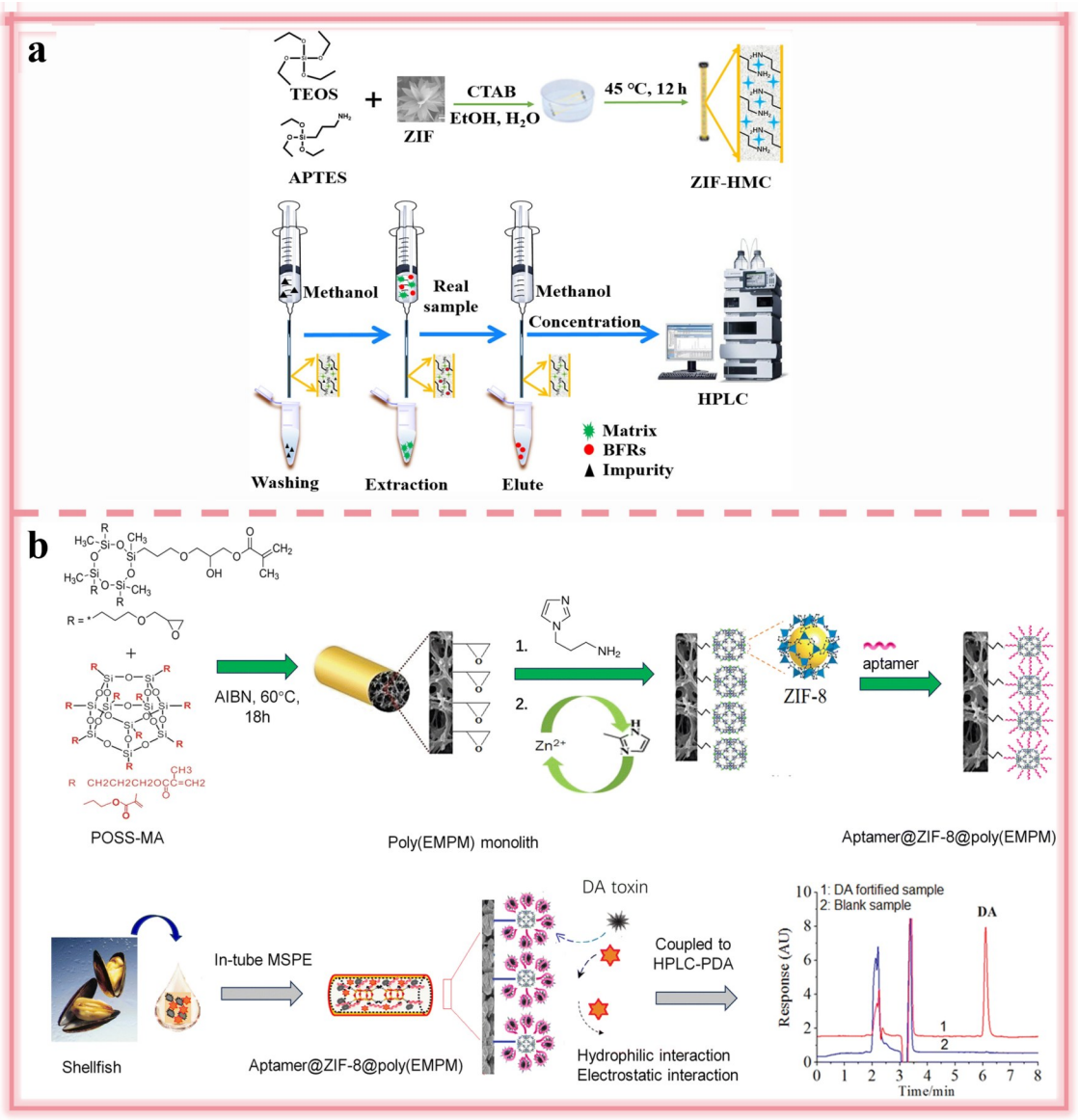



图 8　(a)ZIF-HMC 的制备及 CME 应用示意图[77]和(b)适配体@ZIF-8-MOF 修饰亲和整体柱的制备方案[80]

**Fig. 8　(a) Schematic diagram for the preparation of ZIF-HMC and the application of CME[77] and (b) preparation scheme for the aptamer@ZIF-8-MOF-modified affinity monolithic column[80]**

ZIF-HMC: zeolitic imidazolate framework doped organic-inorganic hybrid monolithic column; CME: capillary microextraction; TEOS: tetraethyl orthosilicate; APTES: 3-aminopropyltriethoxysilane; ZIF: zeolitic imidazolate framework; CTAB: cetyltrimethyl ammonium bromide; HMC: hybrid monolithic column; BFRs: brominated flame retardants; POSS-MA: polyhedral oligomeric silsesquioxane-methacryl substituted; AIBN: 2,2′-azobis (2-methylpropionitrile); poly (EMPM): poly (epoxy-methacryl trisepoxy cyclosiloxane-co-polyhedral oligomeric silsesquioxane-methacryl substituted); DA: domoic acid; MSPE: magnetic solid-phase extraction; PDA: photo-diode array.

还发现,当在整体柱内负载磁性材料,并利用外施加的可变磁场,可基于分析物的抗磁排斥差异实现对目标物的定向富集和分离,为提高复杂基质中 IT-SPME 的选择性萃取效率提供了新的策略[81,82]。

## 3　总结与展望

综上所述,本文系统综述了多样化的 MOFs 基复合材料在固相(微)萃取领域中的最新应用进展。(1)MOFs 基复合材料凭借极高的比表面积、可调的孔结构和易于功能化复合的特性为其在吸附与分离等领域带来多重独特性能,进而影响着固相(微)萃取技术中的灵敏度、基质干扰程度、使用寿命和选择性等。然而,研究现状表明,尽管结构复杂的 MOFs 基复合材料在吸附性能上表现卓越,但其合成过程往往路线烦琐、成本高昂、环境负担较大且耗时较长,导致其难以实现大规模、工业化的绿色

制备、生物相容与安全应用。尤其是目前在环境监测、食品检测与生物医学领域的固相(微)萃取技术中,对 MOFs 基复合材料的生物相容性与安全性要求更为严苛。因此,在材料性能、合成可行性与安全性之间寻求有效的平衡,是未来高性能 MOFs 基复合材料在固相(微)萃取领域应用的关键挑战。(2)固相(微)萃取技术的革新与发展不仅依赖于高性能吸附剂的合成,也与其自身方法的创新与改进密切相关。方法本身直接影响着重现性、自动化和批量处理能力以及其应用边界。而从总结的发展趋势可以看出,“化粉末为整体”的设计理念是当前固相(微)萃取技术发展的重要方向。无论是直接或间接制备的整体式材料还是与整体式装置结合,都是在保持粉末材料的性能优势基础上,兼顾整体材料/装置的易回收性、便携性与操作便利性。这样的发展方向正推动固相(微)萃取技术向更可靠、高通量、高耐用和便捷化的方向推进,以满足环境、食品和生物监测的应用需求。(3)纤维固相微萃取和管内固相微萃取等微萃取技术依托特定微型化载体,形成整体式微萃取界面。这样的改进摆脱了整体材料/装置固有死体积的制约,进一步实现超微量化和可回收性。这样的微萃取技术正推动着样品前处理向高效、自动化、小型化和原位化的方向发展。然而,固相微萃取技术过度依靠黏结剂/交联剂实现功能负载,其均匀性、负载量及稳定性会受到黏结/合成工艺的影响,甚至不当的黏结剂/交联剂还会影响色谱检测结果与方法重现性。未来,为了更好地推动固相微萃取技术的发展,需系统优化吸附剂负载策略、发展绿色、可控且标准化、机械化的材料固定化方法。这将推进萃取装置的一体化设计与原位检测器件的构建,从而实现在复杂检测环境中更可靠、更安全的分析应用。(4)在管内固相微萃取技术中引入磁性材料并利用外磁场调控,可基于分析物的抗磁性差异实现定向富集,为复杂基质中目标物的选择性萃取提供了新思路。而如今,通过优化标准化接口,结合微流控芯片与其他便携装置,可推动微萃取技术向在线、自动化分析迈进;同时,AI 和机器辅助学习等策略的引入也可从方法层面提升单一检测技术对多目标物的分离分析和精准定量检测的能力。这些新型技术的融合应用都将加速固相(微)萃取技术在环境监测、生物医学及现场快检等领域的实用化进程,实现从实验室方法到可靠分析工具的跨越。

**参考文献:**


[1] Khalil I E, Fonseca J, Reithofer M R, et al. Coord Chem Rev, 2023, 481: 215043

[2] Mohanty B, Kumari S, Yadav P, et al. Coord Chem Rev, 2024, 519: 216102

[3] Yaghi O M, Li G M, Li H L. Nature, 1995, 378: 703

[4] Li H L, Eddaoudi M, O′Keeffe M, et al. Nature, 1999, 402: 276

[5] Yaghi O M, Omar M, Kalmutzki M J, et al. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. Li Q W, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2022
Yaghi O M, Omar M, Kalmutzki M J, 等. 网格化学导论: 金属有机框架和共价有机框架. 李巧伟, 译. 北京: 化学工业出版社, 2022

[6] Connolly B M, David D G, Wheatley A E H, et al. J Am Chem Soc, 2020, 142(19): 8541

[7] Senkovska I, Bon V, Mosberger A, et al. Adv Mater, 2025, 37(52): 2414724

[8] Cong S Z, Zhou Y Q, Luo C L, et al. Angew Chem Int Edit, 2024, 63(15): e202319894

[9] Li X H, Lin X, Feng Z Z, et al. Nat Commun, 2025, 16(1): 7393

[10] Wang C, An B, Lin W B. ACS Catal, 2018, 9(1): 130

[11] Wang D X, Li S Q, Wu C H, et al. J Am Chem Soc, 2022, 144(2): 685

[12] Meng Z W, Zhang T, Zhang Z R, et al. Biosens Bioelectron, 2025, 271: 117012

[13] Yuan W W, Jiao K R, Yong R Q, et al. Anal Chem, 2025, 97(35): 19136

[14] Ko M, Mendecki L, Eagleton A M, et al. J Am Chem Soc, 2020, 142(27): 11717

[15] Shahrokhian S, Ezzati M, Hosseini H. Talanta, 2020, 210: 120696

[16] Moghadam P Z, Li A, Liu X W, et al. Chem Sci, 2020, 11(32): 8373

[17] Gómez-Gualdrón D A, de Vilas T G, Ardila K, et al. Mater Horiz, 2026, 13: 1694

[18] Wang X M, Huang L X, Yu N, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(6): 457
王雪梅, 黄丽霞, 袁娜, 等. 色谱, 2023, 41(6): 457

[19] Gao Y Y, Ding Y L, Chen L Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(7): 545
高祎阳, 丁亚丽, 陈鲁玉, 等. 色谱, 2023, 41(7): 545

[20] Jung W T, Hsieh Y H, Kuo Y J, et al. Talanta, 2023, 263: 124733

[21] Zhao J L, Huang P F, Wang X M, et al. Sep Purif Technol, 2022, 287: 120608

[22] Wang X M, Mu F, Chen J Y, et al. Sep Purif Technol, 2025, 376: 134046

[23] Wang X M, Chen J Y, Zhang J, et al. Chem Eng J, 2025, 520: 165812

[24] Liu J W, Wang X M, Fan L, et al. Sep Purif Technol, 2025, 367: 132843

[25] Wang X M, Yang J, Zhao J L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(10): 910
王雪梅, 杨静, 赵佳丽, 等. 色谱, 2022, 40(10): 910

[26] Ruan W, Liu H Y, Qi Y, et al. Fuel, 2022, 319: 123816

[27] Deria P, Mondloch J E, Karagiaridi O, et al. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5896
[28] Li J L, Yuan S, Qin J S, et al. Angew Chem Int Edit, 2020, 59(24): 9319
[29] Li X Q, Chen K, Guo R L, et al. Chem Rev, 2023, 123(16): 10432
[30] Guo C P, Duan F H, Zhang S, et al. J Mater Chem A, 2022, 10(2): 475
[31] Qiu T J, Gao S, Liang Z B, et al. Angew Chem Int Edit, 2021, 60(32): 17314
[32] Torabi E, Mirzaei M, Bazargan M, et al. Anal Chim Acta, 2022, 1224: 340207
[33] Zhang X Z, Yang J, Wang X M, et al. Talanta, 2022, 243: 123385
[34] Ma M C, Wang L C, Lu X F, et al. J Chromatogr A, 2023, 1691: 463814
[35] Wang X M, Wang J, Du T T, et al. New J Chem, 2019, 43(6): 2785
[36] Chen H Y, Wang X Y, Lv M J, et al. J Chromatogr B, 2023, 1231: 123942
[37] Jiang X Q, Pan H, Ruan G H, et al. J Hazard Mater, 2022, 431: 128565
[38] Ge D D, Kuang Y L, Zhu H M, et al. Journal of Analytical Science, 2021, 37(5): 665
葛丹丹, 况永丽, 朱鸿敏, 等. 分析科学学报, 2021, 37(5): 665
[39] Li S, Meng T J, Guo H Q, et al. Anal Bioanal Chem, 2018, 410(25): 6619
[40] Ye H Z, Liu T T, Ding Y L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(4): 289
叶翰章, 刘婷婷, 丁永立, 等. 色谱, 2023, 41(4): 289
[41] Tian X, Gao X J, Lou X J, et al. Sep Purif Technol, 2024, 342: 127055
[42] Tian X, Li Y X, Ren M Y, et al. J Hazard Mater, 2026, 501: 140733
[43] Li W X, Lei J C, He T C, et al. Microchim Acta, 2025, 192: 332
[44] Yang Q, Zhou X, Wang J Y, et al. Food Chem, 2025, 493: 146064
[45] Wang X M, Ma X M, Huang P F, et al. Talanta, 2018, 181: 112
[46] Pan W, Wang X M, Ma X P, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(42): 50309
[47] Wan M F, Xiang F C, Liu Z D, et al. Food Chem, 2021, 365: 130485
[48] Liu P Y, Dong Y M, Li X X, et al. J Hazard Mater, 2024, 470: 134150
[49] Jia Y Q, Su H, Wong Y E, et al. J Chromatogr A, 2016, 1456: 42
[50] Yang J, Zhang X Z, Wang X M, et al. J Chromatogr A, 2022, 1681: 463459
[51] Huo S H, An H Y, Yu J, et al. J Chromatogr A, 2017, 1517: 18
[52] Ma J P, Li S, Wu G G, et al. J Colloid Interf Sci, 2019, 553: 834
[53] Zhou P P, Zhang W, Wang X D. Food Chem, 2021, 361: 130105
[54] Ghasemi S, Raoof J B, Ghani M, et al. Talanta, 2024, 269: 125403
[55] Kaykhaii M, Hashemi S H, Gębicki J. TrAC-Trends Anal Chem, 2024, 179: 117877
[56] Pang L, Feng H Y, Hu X R, et al. Microchem J, 2025, 215: 114468
[57] Xu J J, Li Y L, Yu L H, et al. Environ Sci Pollut R, 2023, 30: 108774
[58] Xu X L, Zhang N, Gao Y, et al. J Environ Chem Eng, 2022, 10(1): 107072
[59] Shirkhodaie M, Shahram S, Shemirani F, et al. Food Chem, 2024, 451: 139368
[60] Gao G H, Xing Y Y, Liu T T, et al. Microchem J, 2019, 146: 126
[61] Sun M, Li C Y, Feng J Q, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2022, 146: 116497
[62] Liu H X, Rao H H, Zhou H, et al. Anal Chim Acta, 2024, 1296: 342339
[63] Rocío-Bautista P, Gutiérrez-Serpa A, Cruz A J, et al. Talanta, 2020, 215: 120910
[64] Zhou H, Li J Y, Li H R, et al. Anal Chim Acta, 2024, 1298: 342402
[65] Wang X M, Huang P F, Ma X M, et al. Talanta, 2019, 194: 7
[66] Zhang J, Zhang Z, Wang X M, et al. Talanta, 2024, 276: 126258
[67] Rutkowska M. TrAC-Trends Anal Chem, 2024, 181: 118021
[68] Zhang X Z, Wang X M, Zhang Z, et al. Sep Purif Technol, 2025, 356: 130005
[69] Zang X H, Chang Q Y, Li H D, et al. Sep Purif Technol, 2023, 304: 122350
[70] Zhang W M, Li Q Q, Fang M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(11): 1022
张文敏, 李青青, 方敏, 等. 色谱, 2022, 40(11): 1022
[71] Koonani S, Ghiasvand A. Talanta, 2024, 267: 125236
[72] Li N, Zheng J, Yu L D, et al. J Hazard Mater, 2024, 461: 132477
[73] Zhang Z, Wang X M, Liu J W, et al. Chem Eng J, 2025, 522: 167543
[74] Zheng J, Huang J L, Xu F, et al. Nanoscale, 2017, 9(17): 5545
[75] Yang C, Shi Y M, Pang T T, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(10): 911
杨成, 史艳梅, 庞田田, 等. 色谱, 2023, 41(10): 911
[76] Taglioni E, Cavaliere C, Cerrato A, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2026, 194: 118501
[77] Wang X M, Cui X L, Ji H, et al. Chinese Chem Lett, 2021, 32(10): 3199
[78] Yang C X, Yang X Q, Yan X P. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(8): 824
杨成雄, 杨雪清, 严秀平. 色谱, 2019, 37(8): 824
[79] Han Y M, Wang S, Liu Y J, et al. Anal Methods, 2022, 14(4): 401
[80] Song F, Zhang Z X, Xu X R, et al. RSC Adv, 2023, 13(44): 30876
[81] Mei M, Huang X J, Luo Q, et al. Anal Chem, 2016, 88(3): 1900
[82] Luo Y N, Chen J, Hu Y Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(6): 606
骆娅娜, 陈珈, 胡宇宇, 等. 色谱, 2025, 43(6): 606