



现代分析化学新方法新技术

液相微萃取

LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION

白小红 胡爽 陈璇 著



NLIC2970904028



化学工业出版社

液相微萃取

LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION

白小红 胡爽 陈璇 著



NLIC2970904028



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对新兴样品前处理方法——液相微萃取技术作了全面、系统的介绍,详细阐述了液相微萃取技术的基本理论、操作模式、方法原理、影响因素、实验装置、操作条件及其优化、定量方法评价等内容;并对液相微萃取技术在环境、药物、食品、临床等领域的分析应用进行了概述。本书综合了液相微萃取自建立以来国内外的重要成果和新技术,兼具理论性和实用性,为国内第一部全面介绍液相微萃取技术的学术专著。

本书内容翔实、应用覆盖面广,可作为高等院校分析化学及相关专业师生的教学参考读物,亦可供环境分析、药物分析、食品分析、临床分析等领域的研究人员和操作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

液相微萃取/白小红,胡爽,陈璇著. —北京:化学工业出版社,2013.6

ISBN 978-7-122-16967-9

I. ①液… II. ①白…②胡…③陈… III. ①液相-萃取-研究 IV. ①O643.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 074390 号

责任编辑:傅聪智

装帧设计:王晓宇

责任校对:吴 静

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张17 字数336千字 2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

复杂样品分析一般要经过样品制备（提取、纯化、浓缩）和分析检测（鉴别、检查、含量测定）等步骤完成。由于计算机技术、信息技术和仪器技术的发展大大推动了检测技术和分析方法的发展，但样品制备中的前处理技术却远远不能适应分析测定技术的发展。所以寻找一种能最大限度地保留欲测定成分，较完全地除去非测定成分，快速、简单、自动化程度高、环境友好、适应检测技术要求的样品分离、纯化和浓缩技术就成为复杂样品测定的必需和关键。迄今为止，各种经典的样品前处理方法多达几十种，常用的也有十几种。这些方法有的手工操作繁冗、劳动强度大、时间周期长，甚至需要使用大量有机溶剂，不但对操作人员的健康有一定的影响，而且会造成资源浪费及环境污染，还经常发生乳化；有的需要特殊仪器，价格较贵，操作复杂。

液相微萃取技术是由 Dasgupta 和 Cantwell 两个课题组在 20 世纪 90 年代中期首先提出，并正在迅速发展的一种新型的样品前处理技术。液相微萃取可以提供与经典液-液萃取相媲美的灵敏度，甚至更佳的富集效果；该技术集采样、分离、纯化、浓缩、进样于一体，并能适应复杂介质、痕量成分、特殊性质成分的分析；操作简单、快捷，无需特殊仪器设备；萃取方式多，可选用的有机溶剂种类多且用量少（约几至几十微升），为优化 LPME 的条件提供了很大的空间。在构建资源节约型和环境友好型社会的今天，使用绿色环保、有机溶剂用量小且价廉的样品前处理方法具有重要的现实意义。液相微萃取的萃取相可直接进行紫外-可见分光光度法、荧光分光光度法、原子吸收分光光度法测定，也可进入气相色谱仪、高效液相色谱仪、高效毛细管电泳仪、色谱-质谱联用仪或毛细管电泳-质谱联用仪等现代仪器进行分析。液相微萃取技术已在环境、食品、药物、中药活性成分分析等领域得到了广泛的应用。据 ISI Web of Knowledge 统计，迄今为止发表的与液相微萃取技术相关的论文已超过 4000 篇。

本书在作者课题组多年液相微萃取研究并总结实验成果的基础上，综合国内外相关文献，全面、系统地介绍了液相微萃取的理论基础、方法原理、条件选择及方法应用。本书共分 7 章，第 1 章绪论，简要概述了常用的样品前处理技术，指出了样品前处理常见的问题，介绍了液相微萃取法的起源、分类、特点及发展趋势。第 2 章液相微萃取理论，介绍了液相微萃取中的热力学和动力学理论，讨论了影响热力学理论和动力学理论的因素。第 3 章液相微萃取模式及其定量分析方法学评价，具体描述了不同液相微萃取模式及其条件，液相微萃取的定量分析方法学评价。第 4 章液相微萃取方法，具体阐述了各类常用液相微萃取方法的萃取机理、实验装

置、操作及条件优化。第5章介绍了液相微萃取在环境分析中的应用。第6章介绍了液相微萃取在合成药物、中药有效成分、生物样品分析中的应用。第7章介绍了液相微萃取在其它领域中的应用。

本书第1、2、7章及第3章的3.1~3.5节由胡爽撰写，第3章的3.6~3.8节和第4章由白小红撰写，第5、6章由陈璇撰写。郝耀梅、闫云燕、卜玮、马文艳、张丽莎进行了部分表格、插图的绘制及核对工作。

由于编者的知识和水平有限，不足之处恳请各位专家和读者批评指正。

白小红
2013年3月

缩 略 语 表

英文缩写	英文全称	中文名称
AAS	atomic absorption spectrometry	原子吸收分光光度法
AP-MALDI-MS	atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry	大气压基质辅助激光解吸电离质谱
CE	capillary electrophoresis	毛细管电泳法
CF-SDLPME	continuous flow single drop liquid-phase microextraction	连续流动单滴液相微萃取
CIAME	cold-induced aggregation microextraction	冷诱导聚集微萃取
DAD	diode array detector	二极管阵列检测器
DD-LPME	drop to drop liquid-phase microextraction	滴对滴液相微萃取
DI-SDLPME	direct immersion single-drop liquid-phase microextraction	直接浸入单滴液相微萃取
DLPME	dispersive liquid-phase microextraction	分散液相微萃取
DSD-LPME	directly suspended droplet liquid-phase microextraction	直接悬浮液滴液相微萃取
DSSBME	dual solvent-stir bars microextraction	双溶剂-搅拌棒微萃取法
ECD	electron-capture detector	电子捕获检测器
EMI	electro membrane isolation	电动膜分离
ET-AAS	electrothermal atomic absorption spectrometry	电热原子吸收光谱法
ETV	electrothermal vaporization	电热蒸发
FAAS	flame atomic absorption spectrometry	火焰原子吸收光谱法
FD	fluorescence detector	荧光检测器
FID	flame-ionization detector	火焰离子化检测器
FOD-DLPME	floating organic drop dispersive liquid-phase microextraction	漂浮有机液滴分散液相微萃取
FO-LADS	fiber optic-linear array detection spectrophotometry	光纤线性阵列检测分光光度法
FPD	flame photometric detector	火焰光度检测器
GC	gas chromatography	气相色谱法
GF-AAS	graphite-furnace atomic absorption spectrometry	石墨炉原子吸收光谱法

英文缩写	英文全称	中文名称
HF- CNTs/OSSME	hollow fiber CNTs/organic solvent synergistic microextraction	中空纤维碳纳米管/有机溶剂协同微萃取
HFCF	hollow fiber cell fishing	中空纤维细胞捕获
HF-LGLME	hollow fiber liquid-gas-liquid microextraction	中空纤维液-气-液微萃取
HFLMS	hollow fiber liposome microscreening	中空纤维脂质体微筛选
HF-LPME	hollow-fiber liquid-phase microextraction	中空纤维液相微萃取
HFSB-LPME	hollow fiber solvent bar liquid-phase microextraction	中空纤维溶剂棒微萃取
HPLC	high-performance liquid chromatography	高效液相色谱法
HSE	headspace extraction	顶空萃取
HS-SDLPME	headspace single-drop liquid-phase microextraction	顶空单滴液相微萃取
IC	ion chromatography	离子色谱
ICP	inductively coupled plasma	电感耦合等离子体
IC-PED	ion chromatography coupled to a pulsed electrochemical detector	离子色谱偶联脉冲电化学检测器
IL	ionic liquid	离子液体
IL-RP-DLPME	ionic liquid-reversed-phase dispersive liquid-phase microextraction	离子液体-反相分散液相微萃取
ISFME	in situ solvent formation microextraction	原位溶剂生成微萃取
LLE	liquid-liquid extraction	液-液萃取
LLLME	liquid-liquid-liquid microextraction	液-液-液三相微萃取
LOD	limit of detection	检出限
LOQ	limit of quantitation	定量限
LPME	liquid-phase microextraction	液相微萃取
LSE	liquid-solid extraction	液-固萃取
LS-W-HS-LPME	light solvent-water-heavy solvent liquid-phase microextraction	轻溶剂-水-重溶剂液相微萃取
MAS-LPME	membrane-assisted solvent liquid-phase microextraction	膜辅助溶剂液相微萃取
MEKC	micellar electrokinetic chromatography	胶束电动色谱法
MS	mass spectrometry	质谱法
MWCNTs	multiwalled carbon nanotubes	多壁碳纳米管
NPD	nitrogen-phosphorus detector	氮-磷检测器
OCPs	organochlorine pesticides	有机氯农药
OPPs	organophosphorus pesticides	有机磷农药
PAHs	polycyclic aromatic hydrocarbons	多环芳烃
PBDEs	polybrominated diphenyl ethers	多溴联苯醚
PCBs	polychlorinated biphenyls	多氯联苯

英文缩写	英文全称	中文名称
PDHID	pulsed discharge helium ionisation detection gas chromatography	脉冲放电氦离子化检测器
PDMS	(poly)dimethylsiloxane	聚二甲基硅氧烷
2p-HF-LPME	two phase hollow-fiber liquid-phase microextraction	两相中空纤维液相微萃取
3p-HF-LPME	three phase hollow-fiber liquid-phase microextraction	三相中空纤维液相微萃取
3p-SDLPME	three phase single-drop liquid-phase microextraction	三相单滴液相微萃取
PHWE	pressure hot water extraction	高压热水萃取
RP-DLPME	reversed-phase dispersive liquid-phase microextraction	反相分散液相微萃取
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
SA-DLPME	surfactant-assisted dispersive liquid-phase microextraction	表面活性剂辅助分散液相微萃取
SB-LPME	stir-bar liquid-phase microextraction	搅拌棒微萃取
SDLPME	single-drop liquid-phase microextraction	单滴液相微萃取
SFE-DLPME	supercritical fluid extraction dispersive liquid-phase microextraction	超临界流体萃取-分散液相微萃取
SFOD-LPME	solidification of a floating organic drop liquid-phase microextraction	漂浮有机液滴凝固液相微萃取
SFS	stopped-flow spectrofluorometry	停流荧光分光光度法
SPME	solid-phase microextraction	固相微萃取
TA-IL-DLPME	temperature assisted-ionic liquid-dispersive liquid-phase microextraction	温度辅助-离子液体-分散液相微萃取
UA-IL -DLPME	ultrasound assisted-ionic liquid-dispersive liquid-phase microextraction	超声辅助-离子液体-分散液相微萃取
UNE	ultrasonic nebulization extraction	超声雾化萃取
UPLC	ultra performance liquid chromatography	超高效液相色谱
USA-DLPME/UA-DLPME	ultrasound assisted dispersive liquid-phase microextraction	超声辅助分散液相微萃取
UV-Vis	ultraviolet-visible spectrometry	紫外-可见分光光度法
VWD	variable wavelength detectors	可变单波长多波长检测器
WD-HS-SDLPME	microwave distillation headspace single-drop liquid-phase microextraction	微波重蒸-顶空单滴液相微萃取
μ -FLS	micro-fluorospectrometry	微型荧光光谱法

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 复杂样品前处理概述	1
1.2 样品前处理常见的问题	2
1.2.1 分析物的性质	2
1.2.2 样品基质及其性质	2
1.2.3 分析物的浓度	3
1.2.4 样品的量或体积	3
1.2.5 分析方法	3
1.3 常用的样品前处理方法	4
1.3.1 液-液萃取法	5
1.3.2 液-固萃取法	5
1.3.3 顶空萃取法	6
1.3.4 固相微萃取法	6
1.4 液相微萃取法	7
1.4.1 液相微萃取法的起源及发展	7
1.4.2 液相微萃取法分类	10
1.4.3 液相微萃取的特点	12
1.4.4 液相微萃取的发展趋势	14
参考文献	17
第 2 章 液相微萃取理论	20
2.1 热力学理论	20
2.1.1 相平衡	20
2.1.2 溶质的平衡和溶质的形态	29
2.1.3 油水分配系数测定及预测	31
2.1.4 药物-蛋白结合率的测定及预测	33
2.1.5 溶剂的溶解和挥发	35
2.1.6 温度效应	36
2.1.7 盐效应	37
2.1.8 界面吸附	37
2.2 动力学理论	38
2.2.1 传质扩散和菲克定律	38
2.2.2 对流扩散传质	39

2.2.3 两相 LPME 动力学	40
2.2.4 三相 LPME 动力学	47
2.3 校准方法	52
参考文献	53
第 3 章 液相微萃取模式及分析方法学评价	55
3.1 液相微萃取模式的选择	55
3.2 静态和动态液相微萃取的选择	58
3.3 手动和自动液相微萃取的选择	59
3.4 直接和衍生化液相微萃取的选择	60
3.5 检测方法的选择	62
3.6 静态液相微萃取模式的条件优化和选择	63
3.6.1 萃取溶剂的选择	64
3.6.2 萃取溶剂体积的优化	73
3.6.3 样品体积的优化	75
3.6.4 萃取时间的优化	77
3.6.5 萃取温度的优化	78
3.6.6 样品相和/或接受相 pH 的优化	80
3.6.7 离子强度的优化	80
3.6.8 搅拌速率的优化	81
3.6.9 液相微萃取中的乳化与去乳化	82
3.6.10 顶空液相微萃取萃取剂体积的优化	83
3.6.11 中空纤维液相微萃取纤维类型和长度的选择	84
3.7 动态液相微萃取模型参数的优化	86
3.8 液相微萃取方法的分析特点和定量分析	87
3.8.1 线性范围	87
3.8.2 检出限	87
3.8.3 定量限	87
3.8.4 灵敏度和富集因子	87
3.8.5 精密度	88
3.8.6 稳定性	88
3.8.7 准确度	88
3.8.8 选择性	89
3.8.9 样品的分析能力	89
3.8.10 验证新方法和标准方法或已报道方法的一致性	89
参考文献	95
第 4 章 液相微萃取方法建立	97
4.1 单滴液相微萃取	97

4.1.1	直接浸入单滴液相微萃取	98
4.1.2	顶空液相微萃取	101
4.1.3	三相单滴液相微萃取	106
4.1.4	连续流动单滴液相微萃取	107
4.2	中空纤维液相微萃取	109
4.2.1	两相中空纤维液相微萃取	110
4.2.2	三相中空纤维液相微萃取	116
4.2.3	中空纤维碳纳米管/有机溶剂协同微萃取	121
4.3	中空纤维溶剂棒液相微萃取	123
4.3.1	中空纤维溶剂棒液相微萃取机理	123
4.3.2	中空纤维溶剂棒液相微萃取实验装置及其操作	123
4.3.3	中空纤维溶剂棒液相微萃取条件优化	125
4.4	分散液相微萃取	127
4.4.1	分散液相微萃取机理	127
4.4.2	分散液相微萃取实验装置及其操作	130
4.4.3	分散液相微萃取条件优化	134
4.5	漂浮有机液滴凝固液相微萃取	137
4.5.1	漂浮有机液滴凝固液相微萃取机理	138
4.5.2	漂浮有机液滴凝固液相微萃取实验装置及其操作	141
4.5.3	漂浮有机液滴凝固液相微萃取条件优化	141
4.6	轻溶剂-水-重溶剂液相微萃取	143
4.6.1	轻溶剂-水-重溶剂液相微萃取机理	144
4.6.2	轻溶剂-水-重溶剂液相微萃取实验装置及其操作	144
4.6.3	轻溶剂-水-重溶剂液相微萃取条件优化	144
4.7	小结	146
	参考文献	147
第5章	液相微萃取在环境分析中的应用	150
5.1	液相微萃取在环境气体样品分析中的应用	150
5.2	液相微萃取在环境液体样品分析中的应用	151
5.2.1	单滴液相微萃取模式	152
5.2.2	中空纤维液相微萃取模式	166
5.2.3	分散液相微萃取模式	169
5.3	液相微萃取在环境固体样品分析中的应用	176
	参考文献	177
第6章	液相微萃取在药物分析中的应用	186
6.1	合成与半合成药物的分析	186
6.1.1	液相微萃取在生物样品分析中的应用	186

6.1.2 液相微萃取在环境药物污染中的应用	198
6.2 中药分析	201
6.2.1 液相微萃取在中药材及其制剂中有效成分分析	201
6.2.2 体内中药有效成分及其代谢物的分析	214
6.3 药物与蛋白结合参数的测定	220
6.4 液相微萃取在中药活性成分筛选中的应用	224
参考文献	229
第7章 液相微萃取在其它领域中的应用	234
7.1 液相微萃取在食品分析中的应用	234
7.1.1 单滴液相微萃取模式	234
7.1.2 分散液相微萃取模式	238
7.1.3 中空纤维液相微萃取模式	241
7.2 污染物分析	244
7.2.1 有机污染物	244
7.2.2 无机污染物	247
7.3 临床分析	248
7.3.1 生物样品类型及其应用	249
7.3.2 生物样品分析 LPME 模式选择原则	250
7.3.3 应用实例	251
7.4 分配系数和表观分配系数的测定	252
参考文献	254

第 1 章 绪 论

复杂样品中的目标化合物分析一般要经过样品制备（提取、纯化、浓缩）和分析检测（鉴别、检查、含量测定）等步骤完成。由于计算机技术、信息技术和仪器技术的发展大大推动了检测技术和分析方法的发展，高灵敏、高选择性的检测方法层出不穷；但样品制备中的前处理技术却远远不能适应分析测定技术的发展，成为制约复杂样品中的目标化合物分析的“瓶颈”之一。因此，寻找一种能最大限度地保留和提取欲测定组分，较完全地除去非测定成分，快速、简单、环境友好、浓缩倍数高、能适应检测技术要求的样品分离、纯化和浓缩技术，就成为复杂样品中目标化合物分析的必需和关键问题。

1.1 复杂样品前处理概述

样品的前处理是复杂样品中目标化合物分析的首要 and 关键步骤。这是因为：①现代分析化学所针对的目标分析物大多存在于复杂基质的样品（如土壤、废水、生物样品、植物等）中；②需要鉴别或定量的待测物含量往往很小。采样后直接进行目标物分析的可能性很小，一般都要经过样品前处理后方可进行测定。因此，样品前处理（sample preparation）在大多数情况下是指将待测成分从各种样品的复杂基质中分离出来并进行浓缩，从而满足和适应后续分析方法的分析和检测。

样品前处理技术影响着几乎所有后续的分析步骤，并在很大程度上影响最终结果的准确性和可靠性^[1,2]，因而它对于待分析物的定性鉴别、结构确证和含量测定就显得尤为重要。一种理想的样品前处理方法通常应该是经其处理后：①复杂样品的基质变得简单和（或）基质得到置换；②样品得到充分的净化；③微量或痕量的待测分析物获得了最大限度的保留、提取和有效富集。选择不理想或不合适的样品前处理技术可能导致整个分析失败^[3]。

另一方面，现代分析方法正朝着快速、精密、准确、灵敏的方向发展，但大多数分析仪器仍无法直接处理样品基质、实现样品净化和待测成分的富集。结果是一个样品（往往）借助仪器分析测定所用的时间越来越短，但样品前处理所需时间依然很长。据统计^[4]，在传统的分析样品过程中，取样时间一般需要 6min、分析和测定需要 6min、数据分析和结果讨论需要 27min，而样品前处理过程的时间则需要 61min。随着复杂样品分析种类和数量的增加，复杂样品中各类低浓度分析物对灵敏、快速测定的需求却在增加。因而在最近十多年中，样品前处理步骤在分析方法设计中的重要性越来越受到人们的广泛关注。

近年来,各种新的样品前处理方法与技术的探索和研究已经成为分析化学领域的重要课题与发展方向之一。快速、简便、经济、环境友好、自动化的前处理技术不仅省时、省力,而且可减少由于不同人员操作及样品多次转移带来的误差,同时可避免使用大量的有机溶剂而减少对环境的污染,也可降低维护分析仪器所需时间及整个分析成本。总之,样品前处理技术的深入研究必将对分析化学学科的发展起到积极的推动作用。

1.2 样品前处理常见的问题

至今,已建立有多种类型的样品前处理方法来满足不同样品分析的需要;近年来,新的样品前处理技术的发展日新月异。为了某一个样品分析,建立一种前处理方法,选择合适的试验条件,即试验条件的优化是必要的。在此过程中,主要考虑的关键因素概述如下。

1.2.1 分析物的性质

了解复杂样品中目标分析物的性质及存在的状态,是准确、有效选择样品前处理方法的关键。

(1) 目标分析物在水中的溶解度:目标分析物在水中的溶解度及其与水形成氢键能力的强弱;

(2) 目标分析物在有机溶剂中的溶解度及有机溶剂种类:目标分析物溶解在哪类或哪种有机溶剂中,溶解过程的氢键、偶极、疏水等作用的强弱;

(3) 目标分析物的极性:目标分析物是极性、中等极性、弱极性还是非极性的化合物;

(4) 目标分析物的酸碱性及其 $\lg K_a$:目标分析物是酸性化合物还是碱性化合物,尽可能掌握酸碱性化合物的 $\lg K_a$ 或 $\lg K_b$;

(5) 目标分析物的油-水分配系数:目标分析物的油-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 可通过实验测定或文献报道获得,也可利用商业软件或手工计算预测和估算;

(6) 如果目标分析物可采用顶空法进行前处理,有必要掌握其气-水分配系数 K_{aw} (亨利定律常数)。该数值可由文献检索获得,也可应用商业软件或通过手工计算得到;

(7) 了解复杂样品中是否含有卤素、氮、氧或硫等元素,这些元素是位于烷烃、烯烃还是芳烃结构上。因为共存元素的存在状况及其浓度水平,直接决定样品前处理方法和分析检测仪器的选择。

1.2.2 样品基质及其性质

众所周知,复杂样品中待测物分析首要应对的挑战是样品基质对其产生的影响。基质的影响不仅会干扰目标分析物的后续测定,降低分离度,而且会增加测定的噪声,增加检测限,降低测定灵敏度,甚至使后续测定不能进行^[5]。这一点对

复杂样品中微量或痕量分析物的测定尤为重要。因此，样品的物态（液体样品、固体样品、气体样品）和样品的“洁净”度（特别是液体样品，如环境样品、生物样品、中药样品）都直接影响着样品前处理采用的方法类型及操作的繁简程度。

1.2.3 分析物的浓度

(1) 复杂样品中目标分析物的浓度，即样品是常量组分、微量组分还是痕量组分水平的分析。如果目标分析物是微量组分或痕量组分水平的分析，在前处理时可采用一些提高萃取效率或富集程度的技术，如：盐析、动态萃取或化学辅助（形成化学衍生物或改变 pH 值形成盐）等。

(2) 复杂样品基质中共存的其它成分浓度是否与待测化合物浓度相当或相差较大。即是否需要考虑在对目标分析物进行提取、浓缩前先对干扰成分进行分离，否则直接对目标分析物进行前处理，可能达不到预期目的。

1.2.4 样品的量或体积

可获得样品的量是常量、微量、半微量还是超微量级，即样品是否容易获得；允许或可能得到的固体样品的量或液体样品的体积是否满足前处理方法的要求。此外，若采用稀释或浓缩操作改变样品的体积，是否还能代表实际样品中目标分析物存在的状态和性质。这些因素都直接影响着样品前处理方法的选择。

1.2.5 分析方法

复杂样品前处理方法的选择不仅要考虑对目标分析物的提取、分离和浓缩能力，还应考虑其是否影响分析物的后续检测，或与现有的后续检测方法是否匹配。因此，在选择复杂样品的前处理方法时，也应考虑后续分析方法对经过样品前处理之后供试液中目标分析物的浓度及其存在状态、供试液的体积、前处理过程所需时间等因素的要求。

(1) 目标分析物的后续分析采用光谱法 由于光谱法对分析物与其它共存物和/或溶剂没有分离功能，并且通常要求的样品体积较大，故应考虑萃取溶剂和共存杂质是否影响目标分析物的测定、前处理后的供试液体积是否满足光谱法的测定要求。

(2) 目标分析物的后续分析采用气相色谱法 应考虑目标分析物是否与检测器匹配，检测器的灵敏度是否满足目标分析物浓度的要求，萃取溶剂和共存杂质是否影响目标分析物的测定，采用哪种类型的色谱柱，载气的容量和流速如何。

(3) 目标分析物后续分析采用高效液相色谱法 萃取溶剂是否与流动相互溶，萃取溶剂如有色谱峰、是否影响目标分析物的色谱峰分离。如果萃取溶剂与流动相溶剂不互溶，应将萃取溶剂挥尽后，残渣用甲醇或流动相溶解，再进行目标分析物的测定。

(4) 目标分析物后续分析采用毛细管电泳法 应先将萃取溶剂挥尽，残渣用流动相溶剂溶解后，再对目标分析物进行测定。

(5) 样品前处理后目标分析物要求的检测技术与后续分析方法不匹配 可采用衍生化法,使目标分析物在样品前处理之前、前处理过程中或前处理之后转变成与后续检测方法相匹配的化合物形式,再行分析。

(6) 样品前处理与检测技术在线联用 采用前处理与分析检测在线联用操作对目标分析物进行分析时,一般要求前处理过程的时间要短。

1.3 常用的样品前处理方法

迄今为止,各种经典的对样品进行分离、纯化、浓缩的前处理方法多达几十种,常用的也有十几种,如:蒸馏法 (distillation)、盐析法 (salting-out)、液-液萃取法 (liquid-liquid extraction, LLE)、液-固萃取法 (liquid-solid extraction, LSE)、顶空萃取法 (headspace extraction, HSE) 等。近年发展起来的还有固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME)、液相微萃取 (liquid-phase microextraction, LPME)、超临界流体萃取法 (supercritical fluid extraction)、微波助溶萃取法 (microwave assisted extraction)、高速逆流色谱法 (high-speed counter-current chromatography) 等。这些方法 (除了 SPME 和 LPME) 有的手工操作繁冗、劳动强度大、周期长,甚至需要使用大量有机溶剂,不但对操作人员的健康有一定的影响,而且还会造成资源浪费及环境污染;有的需要特殊仪器,价格较贵,操作复杂。图 1.1 列出了与液相微萃取技术相关的样品前处理技术。

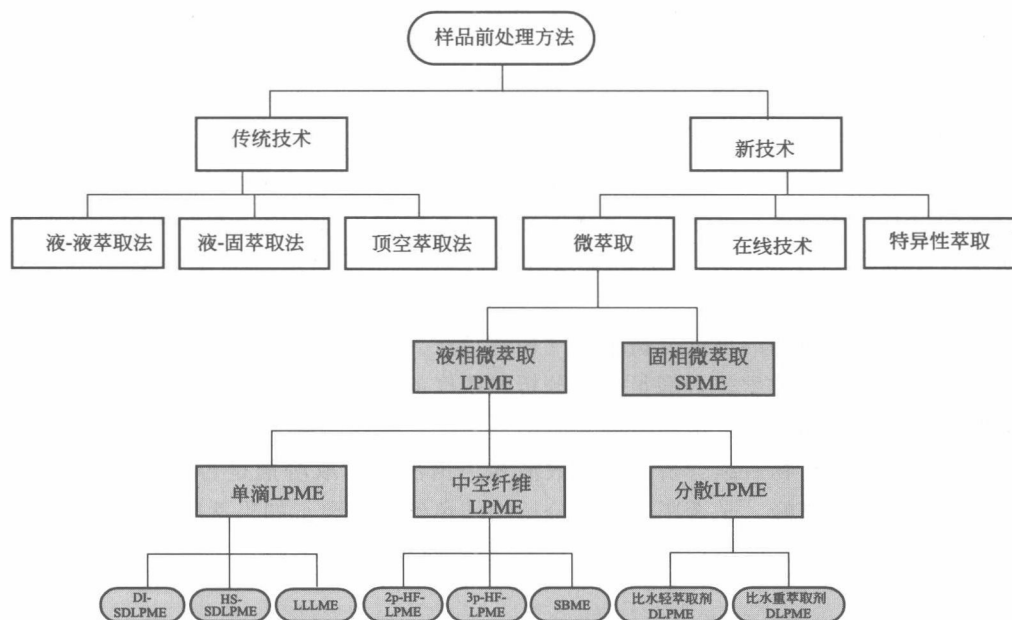


图 1.1 与液相微萃取相关的样品前处理技术

1.3.1 液-液萃取法

传统的液-液萃取法,直接来源于实验室制备化合物时用来纯化的标准操作技术。最经典的LLE操作是:使用分液漏斗,以一种与水不互溶的溶剂(如二氯甲烷、三氯甲烷、戊烷、正丁醇或醚等)按溶解度差异,从水溶性的生物或环境样品中提取分析物。

LLE的主要优点是:操作简便,能一次性将多种分析物萃取入一种溶剂中,精密度好。相比之下,该法的缺点亦很突出,主要包括:①使用大量萃取溶剂,产生巨大的有机毒性废物,造成环境污染且不经济;②一般为手工操作,需要反复的相分离和合并;③有时会形成乳化,而使操作时间更长;④该法并不能使分析物有显著的浓集,虽然挥发溶剂利于浓缩,但不适于挥发性分析物;⑤所需的水溶性样品量相当大,因而使LLE不易实现自动化;⑥如样品中同时存在碱性和中性/酸性成分,就需要两次萃取分离及分析,分析时间还要明显地增加。

至今已建立了一些LLE的替代技术,如膜分离液相萃取法(membrane-separated liquid extraction, MSLE)^[6]、层流技术^[7]和单滴微萃取^[8]等。其中,层流方法通常在一种所谓“微流体系统”的微型设备中进行,可实现分析物由一种液体萃入另一种互溶的液相^[9]。如没有层流条件,可将两种不相容的聚合物或聚合物-盐水溶液混合,利用水溶性的两相萃取来提取分析物^[10]。采用胶束水溶液,通过调节温度与压力,可实现浊点萃取^[11]。除水溶性溶剂和常用的有机萃取溶剂外,近年来室温离子液体也成为LLE的一类新型萃取溶剂。

1.3.2 液-固萃取法

液-固萃取法又称作固相萃取法(solid-phase extraction, SPE),为目前应用最广泛的固态样品与水溶性样品中分析物的净化和浓缩技术之一。当样品溶液流经SPE柱,分析物被保留在吸附剂上,随后以少量溶剂将其洗脱,分离和富集从而一步完成。

种类繁多的商用吸附剂使得SPE适于测定各种化学结构及极性的分析物。如:正相(硅胶、氧化铝)、反相(C₁₈、活性炭)、阳离子交换和阴离子交换等吸附剂可从水溶性甚至非水溶性基质中分离各种分析物。当今SPE的研究重点主要集中于:新型吸附剂的发展,以实现更大的上样容量和对较强极性分析物的更大保留效率;合成类别选择型的免疫吸附剂和分子印迹聚合物,以提高保留过程中的选择性,有助于简化随后的净化及检测^[12,13]。

如:新型纳米材料多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)被用作SPE填料,分离水中不同极性的化学战剂。在分析物浓度分别为23ng/mL和1μg/mL时,比较MWCNTs和C₁₈、聚合物固相吸附剂及活性炭作填料的萃取效率。结果是,MWCNTs减少了固定相需要量,却保持了与其它填料类似的表面积和疏水性;可作为后者的替代品,并且其萃取回收率优于后者^[14]。2004年起才被大量研究与应用的二维单层纳米材料-石墨烯,也被填充进小柱管内,用来萃取水中的8种氯酚化合物,获得了很高的灵敏度(检测限0.1~0.4μg/L)和重现性