

悬浮固化液相微萃取技术研究进展

王莹莹¹ 赵广莹² 常青云¹ 臧晓欢¹ 王春¹ 王志^{* 1 2}

(河北农业大学理学院, 河北省生物无机化学重点实验室¹, 河北农业大学食品科技学院², 保定 071001)

摘 要 悬浮固化液相微萃取集采样、萃取、浓缩于一体, 具有富集效率高、成本低、有机溶剂用量少, 易与气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、原子吸收分光光度仪 (AAS) 联用等特点, 是一种环境友好的样品前处理新技术。本文对悬浮固化液相微萃取的基本原理、影响萃取率的因素和目前的应用研究进展进行了简要评述。

关键词 悬浮固化液相微萃取; 样品前处理; 综述

1 引 言

样品前处理是整个分析过程中的关键环节^[1]。传统的样品前处理技术, 如液液萃取、蒸馏、过滤、层析等, 普遍存在操作繁琐耗时, 需要大量使用对环境和人体有害的有机溶剂和难以实现自动化等缺点。因此, 建立省时高效、有机溶剂消耗少的样品前处理新技术已成为分析化学领域的研究热点^[2~5]。为实现样品前处理的自动化、在线化以及尽量减少有机溶剂的使用, 近年发展了多种微萃取技术, 如固相微萃取 (Solid-phase microextraction, SPME)^[6]、膜萃取^[7]、微固相萃取 (Micro-solid phase extraction, μ -SPE)^[8]、液相微萃取 (Liquid-phase microextraction, LPME)^[9~15]等。

LPME 有多种操作模式, 如悬滴微萃取 (Single drop microextraction, SDME)^[9, 10]、基于中空纤维液相微萃取 (Hollow fiber based liquid-phase microextraction, HF-LPME)^[11, 12]、分散液液微萃取 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)^[13~15]等。SDME 是将有机溶剂液滴悬挂在微量进样器的针头上对分析物进行萃取的微萃取技术。该方法需要精确的人工操作, 对复杂基质进行过滤等处理, 且灵敏度和精确度较差, 在萃取过程中存在液滴易掉落的缺点。HF-LPME 是以多孔的中空纤维为载体的液相微萃取技术, 但因受体溶液与待测液之间有隔膜, 萃取速率慢, 中空纤维表面的气泡也会降低萃取率, 在分析血液、尿样等实际样品时易堵塞中空纤维的小孔。2006 年, Rezaee 等^[13]提出分散液液微萃取技术, 首先在样品溶液中加入数十微升萃取剂和适量分散剂, 混合液经轻轻振荡后即形成水/分散剂/萃取剂的乳浊液体系, 再经离心分层, 用微量进样器取出萃取剂就可直接进样分析。但此方法多需使用毒性较大的卤代烃做萃取剂, 取出沉降于试管底部的萃取剂存在一定的操作难度, 不适用于复杂基质样品。

2007 年, Zanjani 等^[16]首次提出了悬浮固化液相微萃取 (Solidification of floating organic drop liquid phase microextraction, SFO-LPME) 技术, 使用的萃取剂密度小于水, 熔点接近室温 (10 ~ 30℃), 萃取完成后悬浮于溶液表面的萃取剂经冰浴冷却后固化, 将其取出在室温下融化后可直接进样进行分析。萃取剂固化后取出较 DLLME 操作更为方便, 适于较复杂基质样品的萃取。SFO-LPME 集采样、萃取、浓缩于一体, 具有操作简单、成本低、富集倍率高等优点, 是一种环境友好的样品前处理新技术, 在痕量分析领域具有较为广阔的应用前景。但由于该技术所需萃取剂为熔点接近室温的有机溶剂, 因此沸点一般较高, 在气相色谱分析中保留时间较长, 若溶剂选择不当, 溶剂峰会对保留时间相近组分造成严重干扰。本文对近年来悬浮固化液相微萃取研究进展进行简要评述。

2 悬浮固化液相微萃取的原理和影响萃取率的主要因素

2.1 SFO-LPME 的原理

悬浮固化液相微萃取相当于微型化的液液萃取, 是基于目标分析物在样品溶液中和小体积的萃取

2010-04-18 收稿; 2010-06-26 接受

本文系河北省自然科学基金 (No. B2010000657) 资助项目

* E-mail: wangzhi@hebau.edu.cn

剂之间平衡分配的过程。不同之处是悬浮固化液相微萃取所用萃取剂的熔点接近室温且密度较低,便于萃取剂与样品溶液的分离。该方法对于亲脂性高或中等的分析物较适用,而对于高度亲水的中性分析物并不适用。在实际分析中,根据分析物的结构选择合适的萃取条件,可以提高分析物的富集倍率和回收率,从而提高方法的灵敏度和准确度。

悬浮固化液相微萃取的萃取装置如图 1 所示^[16,18]。在样品瓶中加入适量样品溶液及萃取剂,在磁力搅拌器上密闭恒温搅拌一定时间,然后将样品瓶转移到冰水浴中,萃取剂固化之后将其取出,在室温下即可迅速融化,用微量进样器吸取适量萃取剂就可直接进样分析。

2.2 影响 SFO-LPME 萃取率的主要因素

2.2.1 萃取剂的种类

对于 SFO-LPME,萃取剂的选择非常重要,需要满足以下基本条件:萃取剂与水不互溶,并不易挥发;对分析物萃取率高;萃取剂的熔点接近室温(10~30℃);萃取剂的密度要低于水溶液密度。常用的萃取剂见表 1。

表 1 悬浮固化液相微萃取常用萃取剂

Table 1 Common used extractants in solidification of floating organic drop liquid phase microextraction

有机溶剂 Organic solvents	十一醇 1-Undecanol	1-十二醇 1-Dodecanol	2-十二醇 2-Dodecanol	1-溴代十六烷 1-Bromo hexadecane	正十六烷 n-Hexadecane	1,10-二氯癸烷 1,10-Dichlorodecane
熔点/℃ Melting point	13~15	22~24	17~18	17~18	18	14~16

2.2.2 萃取温度

对于液相微萃取而言,体系温度升高,通常可提高萃取率。从动力学角度分析,萃取温度的升高有利于待测分析物从样品溶液向有机溶剂扩散,使萃取达到平衡的时间缩短,从而提高萃取率。但温度过高会影响萃取体系的稳定性。通常萃取温度在 55~65℃ 之间。

2.2.3 萃取剂的体积

萃取过程中所加萃取剂体积直接影响该方法的富集倍数。随着萃取剂体积的增加,分离得到的有机相体积也随之增加,使有机相中待测物的浓度降低。虽然回收率基本保持恒定,但是富集倍数却明显下降,方法的灵敏度也随之降低。因此所选萃取剂体积应既可保持萃取的富集倍数较高,又可以满足分离后进样测定时所需有机相的体积。一般加入 10~150 μL 萃取剂。

2.2.4 搅拌速率

搅拌速率是影响萃取率的重要因素。搅拌可加速分析物的扩散速度并减小扩散层的厚度,从而大大缩短达到分配平衡所需时间。但搅拌速率过快会使有机液滴飞溅,破坏液滴。所以应选择合适的搅拌速率,既要保持较高的萃取率,又要防止破坏萃取体系的稳定。

2.2.5 萃取时间

液液萃取是分析物在样品溶液与有机溶剂之间的分配平衡过程。为提高方法的精确度和灵敏度,必须保证在萃取时间内待测物在有机溶剂和样品溶液达到分配平衡,使待测物最大程度进入到萃取剂中。

2.2.6 离子强度的影响

由于盐析效应,一般是随着离子强度的增加,分析物和有机萃取剂在水相中溶解度减小,利于提高回收率;但同时所得有机相的体积增加,有机相中待测物的浓度降低,富集倍数下降。

3 悬浮固化液相微萃取的应用

SFO-LPME 作为一种新的样品前处理方法,可与气相色谱、液相色谱、原子吸收等仪器联用,已在农药残留、重金属等的分析中得到了广泛的应用^[16~40],具体应用见表 2。

3.1 SFO-LPME 与 GC 联用

SFO-LPME 技术非常适合与 GC 联用,用微量进样器吸出萃取溶剂后,无需进一步处理即可直接进样测定,所以 SFO-LPME-GC 联用技术应用比较广泛。

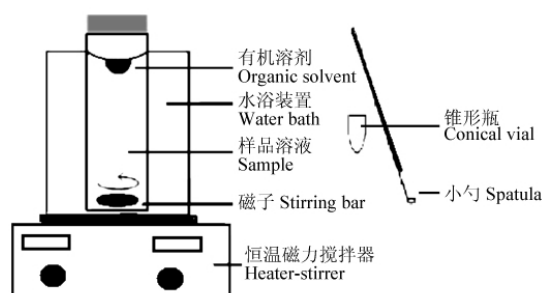


图 1 SFO-LPME 萃取装置图^[16,18]

Fig. 1 Schematic diagram of solidification of floating organic drop liquid phase microextraction (SFO-LPME) apparatus^[16,18]

表 2 悬浮固化液相微萃取的应用
Table 2 Applications of liquid phase microextraction based on solidification of floating organic drop

分析组分 Analytes	样品 Matrix	分析方法 Analytical method	萃取剂 Extraction solvent	富集倍数 Enrichmentfactor	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)	文献 Ref.
稠环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbons	水样 Water	GC-FID	十一醇 1-Undecanol	594 ~ 1940	0.07 ~ 1.60 mg/L	16
有机磷农药 Organophosphorus pesticides	水样 Water	GC-FPD	十一醇 1-Undecanol	621 ~ 1302	0.01 ~ 0.04	17
有机氯农药 Organochlorine pesticides	水样 Water	GC-ECD	十二醇 1-Dodecanol	1708 ~ 1337	0.007 ~ 0.019	18
吡唑啉 2-pyrazoline derivative	水样和生物样品 Water , Biological sample	GC-FID	十一醇 1-Undecanol	230 ~ 538	5 ~ 10	19
邻苯二甲酸酯 Phthalate esters	水样 Water	GC-MS	十二醇 1-Dodecanol	307 ~ 412	0.02 ~ 0.05	20
酚类化合物 Phenolic compounds	水样 Water	GC-MS	十一醇 1-Undecanol	235 ~ 1174	0.005 ~ 0.68	21
卤化物 Halogenated organic compounds	水样 Water	GC-MS	十二醇 1-Dodecanol	228 ~ 322	0.005 ~ 0.04	22
卤化物 Halogenated organic compounds	水样 Water	GC-ECD	十二醇 1-Dodecanol	174 ~ 246	0.005 ~ 0.05	22
有机氯农药 Organochlorine pesticides	水样 Water	GC-ECD	十六烷 Hexadecane	37 ~ 872	0.011 ~ 0.11	23
脂溶性维生素 Fatsoluble vitamins	水样 Water	HPLC	十一醇 1-Undecanol	33 ~ 35	1.0 ~ 3.5	24
有机磷农药 Organophosphorus pesticides	水样 Water	HPLC	十二醇 1-Dodecanol	88 ~ 118	0.045 ~ 1.1	25
类固醇激素 Steroid hormone	水样 Water	HPLC	十一醇 1-Undecanol	121 ~ 329	0.8 ~ 301	26
十溴二苯醚 Decabrominated diphenyl ether	沉积样品 Sediment samples	HPLC	十二醇 Dodecanol	-	2.3 $\mu\text{g/g}$	27
有机磷农药 Organophosphorus pesticides	水样 Water	HPLC	十二醇 1-Dodecanol	215 ~ 557	0.1 ~ 0.3	28
氨基甲酸酯和苯甲酰胺农药 Carbamate , Benzoylurea pesticides	葡萄果汁 Grape Juice	HPLC	十二醇 1-Dodecanol	-	5 ~ 10	29
挥发性醛 Volatile aldehyde	血样 Blood	HPLC	十二醇 1-Dodecanol	-	7.9 nmol/L , 2.34 nmol/L	30
Pb	水样 Water	GFAAS	十一醇 1-Undecanol	500	0.0009	31
Co , Ni	水样 Water	GFAAS	十一醇 1-Undecanol	502 , 497	0.0004 , 0.0003	32
As	水样 Water	ETAAS	十一醇 1-Undecanol	1000	0.0092	33
Pb , Cd	水样 Water	ETAAS	十一酸 Undecanoic acid	380 , 420	0.01 , 0.0005	34
V	水样和欧芹 Water and parsley	ETAAS	十一醇 1-Undecanol	184	0.007	35
Cd	水样 Water	FI-AAS	十一醇 1-Undecanol	640	0.0079	36
Pd	水样 Water	FAAS	十一醇 1-Undecanol	49.9	0.6	37
Zn	水样 Water	FAAS	十二醇 1-Dodecanol	76	0.79	38
Mn , Cd , Co , Cu	水样 Water	ICP-OES	十一醇 1-Undecanol	57 ~ 96	0.1 ~ 0.3	39
Al	水样 Water	ICP-OES	十一醇 1-Undecanol	128	0.8	40

SFO-LPME-GC 联用技术非常适合水样中污染物的测定。Zanjani 等^[16]首次应用 SFO-LPME-GC-氢火焰离子化检测器(FID) 技术建立了水样中 12 种多环芳烃的检测方法。在样品溶液中加入 10 μL 萃取剂十一醇 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 1250 r/min 密闭搅拌萃取 30 min 然后将样品瓶转移到冰水浴中 ,十一醇固化后将其取出 ,室温下融化后进样分析。该法的检出限为 0.07 ~ 1.67 mg/L; 富集倍数为 594 ~ 1940 倍 ,相对标准偏差小于 7% 。随后 ,该小组应用 SFO-LPME-GC-火焰光度检测器(FPD) 分析了水样中 9 种有机

磷农药的残留^[17],并与 GC-FPD, SDME-GC-FPD, SDME-GC-FPD, SDME-GC-FID, SPME-GC-FPD 等方法进行了对比。结果表明,该方法不仅装置简单、操作方便,有良好的精密度,并且消耗有机溶剂少,富集倍数高。该研究组还将 SFO-LPME 应用于水样和生物样品中有机氯农药^[18]和吡啶啉衍生物^[19]的残留测定。Farahani 等^[20]采用 SFO-LPME-气相色谱-质谱(GC-MS)方法测定了水样(自来水、矿泉水、河水)中 17 种邻苯二甲酸酯。该方法分析物的线性范围为 0.05 ~ 100 $\mu\text{g/L}$,回收率在 84% ~ 115% 之间。

对于一些强极性、难挥发的不适于气相色谱分析的物质,可以通过衍生处理,增大其挥发性和稳定性,以适于采用气相色谱分析。Faraji 等^[21]将悬浮固化微萃取与衍生化反应相结合,测定了水样(自来水、矿物质水、河水)中 8 种酚类化合物。在样品溶液中加入 40 μL 乙酸酐和 5% K_2CO_3 作为衍生剂,振荡 2 min,然后加入 9 mL 十一醇,在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下,以 1200 r/min 密闭搅拌 15 min,然后采用 GC-MS 分析。该方法测定的 8 种酚类化合物的检出限为 0.005 ~ 0.68 $\mu\text{g/L}$;富集倍数高达 235 ~ 1174 倍;线性范围在 0.02 ~ 300 $\mu\text{g/L}$ 之间。与固相萃取(SPE)-GC-ECD,搅拌棒吸附萃取(SBSE)-GC-MS,SPME-GC-MS,SDME-GC-MS,DLLME-GC-ECD 等方法相比,该方法操作简单,并且检出限低、富集倍数高、线性范围宽。将液相微萃取和衍生方法相结合,在萃取的同时进行衍生反应使萃取、衍生一步完成,大大简化了操作步骤,并缩短了分析的时间。

SFO-LPME 的缺点是萃取时间相对较长。Leong 等^[22]将 SFO-LPME 与 DLLME 相结合,采用 GC-MS 和 GC-ECD 建立了水样中 5 种卤代烃残留的测定方法,大大缩短了萃取时间。将 5 mL 卤代烃待测液,0.5 mL 丙酮(分散剂)、8 μL 十二醇(萃取剂)迅速加入到 10 mL 带塞离心管中,轻轻振荡,形成水/丙酮/十二醇的乳浊液体系,萃取剂均匀地分散在水相中,待测物可以迅速由水相转移到有机相,并达到两相平衡,不仅提高了萃取率,而且萃取时间也大为缩短。采用 GC-ECD 测定的线性范围为 0.01 ~ 500 $\mu\text{g/L}$;回收率在 82% ~ 101% 之间;相对标准偏差低于 8.7%。采用 GC-MS 测定的线性范围为 0.02 ~ 500 $\mu\text{g/L}$;回收率在 81% ~ 102% 之间;相对标准偏差低于 3.6%。随后该小组还将此方法应用于水样(湖水、自来水)中 6 种有机氯类农药的残留测定^[23]。

3.2 SFO-LPME 与 HPLC 联用

SFO-LPME-HPLC 联用可分析热不稳定化合物及表面活性剂、药物、蛋白质等半挥发和不挥发化合物,从而扩大 SFO-LPME 的应用范围。Sobhi 等^[24]采用 SFO-LPME-HPLC 联用方法,测定了尿液、自来水、果汁中 3 种脂溶性维生素。该方法的检出限为 1.0 ~ 3.5 $\mu\text{g/L}$;相对标准偏差低于 10.7%。Xu 等^[25]采用 DLLME-SFO-HPLC 联用,测定了水样(废水、自来水、地下水、湖水)中 5 种多环芳烃,在具塞离心管中加入 10 mL 样品溶液,将 100 μL 十二醇(萃取剂)和 200 μL 甲醇(分散剂)的混合溶液迅速注入到上述样品溶液中,轻轻振荡形成乳浊液体系,在很短时间内完成萃取,离心后将样品瓶转移到冰水浴中固化。取出固化液滴用冰水洗涤两次,液滴融化后加入 50 μL 甲醇稀释,然后进样分析。该方法测定的 5 种多环芳烃的检出限为 0.045 ~ 1.1 $\mu\text{g/L}$,加标回收率在 88% ~ 110% 之间。DLLME-SFO-HPLC 技术还被应用于水样中类固醇类激素^[26]和沉积样品中十溴二苯醚^[27]的测定。本研究组应用 DLLME-SFO-HPLC 技术建立了环境水样中有机磷农药的测定方法^[28],线性范围为 1 ~ 200 ng/mL;检出限为 0.1 ~ 0.3 ng/mL;加标水平 5 和 50 $\mu\text{g/L}$ 时的回收率分别为 82.2% ~ 98.8% 和 83.6% ~ 104.0%。

目前, SFO-LPME 在简单基质样品分析中应用较多,在复杂基质样品中的应用报道较少。周建科等^[29]采用 SFO-LPME-HPLC 联用技术测定了葡萄果汁和蜜桃果汁中氨基甲酸酯和苯甲酰脲两类农药残留,检出限为 0.005 ~ 0.01 mg/L;加标回收率在 88.5% ~ 101.9% 范围内。Lv 等^[30]应用 DLLME-SFO 和衍生的方法,与 HPLC 联用测定了人血液中挥发性醛(己醛、庚醛)的含量,首先以 2,4-二硝基苯肼(DNPH)为衍生剂,甲酸为催化剂,对样品溶液中的挥发性醛进行衍生,衍生物经 DLLME-SFO 萃取后,萃取剂用甲醇稀释,最后用进样针吸取萃取剂进 HPLC 分析。该法对己醛和庚醛的线性范围为 0.01 ~ 5 $\mu\text{mol/L}$;回收率在 67.84% ~ 70.2% 之间;日内和日间标准偏差分别低于 4.11% 和 2.91%。

3.3 SFO-LPME 与 AAS 联用

SFO-LPME 还可以与原子吸收仪联用测定环境水样中重金属离子。在待测水溶液中先加入金属离子螯合剂使待测金属离子生成螯合物,然后加入合适的萃取剂萃取。当 SFO-LPME 与石墨炉原子吸收

(GFAAS) 联用时, 萃取剂可直接进样分析。如 Dadfarnia 等^[31]采用双硫脲作为金属离子螯合剂, 应用 SFO-LPME-GFAAS 联用进行了水样(自来水、井水、河水、海水)中铅的含量测定, 检出限为 0.9 ng/L, 相对标准偏差小于 5.4%; 富集倍数高达 500 倍。Bidabadi 等^[32]采用 1-(2-吡啶)-2-萘酚(PAN)做螯合剂, 应用 SFO-LLME-GFAAS 法测定了水样(自来水、井水、河水、海水)中 Co 和 Ni。Ghambarian 等^[33]采用吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)做螯合剂, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为化学改良剂, 应用 SFO-LPME-电热原子吸收(ETAAS)法测定了水样(自来水、井水)中的 As, 检出限是 9.2 ng/L; RSD 低于 8.6%。文献[34]以相同方法检测水样(瓶装水、自来水、井水)中痕量 Pb 和 Cd。Asadollahi 等^[35]应用 DLLME-SFO-ETAAS 联用技术, 建立了水样和蔬菜样品(欧芹)中 V 的测定方法, 检出限为 7 ng/L。

当 SFO-DME 与火焰原子吸收分光光度计(FAAS)联用时, 由于所得的有机溶剂的体积较小, 不可直接进样分析, Dadfarnia 等^[36]将悬浮固化液相微萃取得到的萃取溶液用乙醇稀释到 250 μL , 取 100 μL 用火焰原子吸收法分析(FAAS), 该方法的检出限为 0.0079 $\mu\text{g/L}$ 。Mohamadi 等^[37]采用 DLLME-SFO 联用, 但与一般的液液分散不同, 其采用超声辅助萃取剂在水相乳化, 无需加分散剂。该组将此方法与 FAAS 联用测定了自来水、井水、废水中 Pd 的含量, 采用 APDC 做螯合剂, 检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 。Ma 等^[38]应用相同技术测定了水样中的 Zn。悬浮固化液相微萃取与原子吸收仪的联用不仅拓宽了悬浮固化液相微萃取的应用范围, 而且为金属离子的测定提供了一种新的富集方法。

3.4 SFO-LPME 与其它技术的联用

SFO-LPME 还可以与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)联用测定金属离子的含量。Yamini 等^[39]以 1-(2-噻吩甲酰基)-3,3,3-三氟乙酮(TTA)为螯合剂, 采用 DLLME-SFO-ICP-OES 联用, 并应用正交试验的方法测定了水样(自来水、海水、矿物质水)中几种重金属(Mn、Cr、Co、Cu)的含量, 检出限为 0.1~0.3 $\mu\text{g/L}$, 线性范围: Mn 为 0.5~250 $\mu\text{g/L}$, Cr、Co 和 Cu 为 1.25~250 $\mu\text{g/L}$ 。随后该小组以桑色素为螯合剂, 应用同样方法进行了水样中铝的含量测定^[40]。

4 展 望

悬浮固化液相微萃取集采样、萃取、浓缩于一体, 是一种新型样品前处理技术, 与传统的萃取方法相比, 该方法操作简单、成本低、无交叉污染、仅需使用少量的有机溶剂, 是环境友好型的样品前处理方法。SFO-LPME 可以与 HPLC、AAS 联用, 更易于与 GC 联用, 所以 SFO-LPME 有望发展成为一种应用广泛的样品前处理技术, 是值得关注的新型研究领域。预计今后 SFO-LLME 的研究发展方向主要有: (1) 应用于较复杂基质样品的测定。因为目前悬浮固化液相微萃取技术处理的样品基质几乎全部为简单基质, 将其应用于常见的复杂基质样品的测定应是今后发展的重要方向; (2) 开发与更多分析手段的联用技术, 进一步扩大悬浮固化液相微萃取的应用范围。

References

- 1 HUANG Jun-Xiong (黄骏雄). *Environmental Chemistry*(环境化学), **1994**, 13(1): 95~104
- 2 Raynie D E. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(16): 4659~4664
- 3 Falqui-Cao C, Wang Z, Urruty L, Pommier J J, Montury M. *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49(11): 5092~5097
- 4 Wang C, Li C R, Zang X H, Han D D, Liu Z M, Wang Z. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1143(1-2): 270~275
- 5 Hu Y X, Yang X M, Wang C, Zhao J, Li W N, Wang Z. *Food Addit. Contam.*, **2008**, 25(3): 314~319
- 6 Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1990**, 62(19): 2145~2148
- 7 Psillakis E, Kalogerakis N. *Trends Anal. Chem.*, **2002**, 21(1): 54~64
- 8 Ciucanu I, Swallow K C, Caprita R. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 519(1): 93~101
- 9 Jeannot M A, Cantwell F F. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(13): 2236~2240
- 10 Liu H H, Dasgupta P K. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(11): 1817~1821
- 11 Pedersen B S, Rasmussen K E. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(14): 2650~2656
- 12 WANG Chun (王春), WU Qiu-Hua (吴秋华), WANG Zhi (王志), HAN Dan-Dan (韩丹丹), HU Yan-Xue (胡彦学). *Chinese Journal of Chromatography*(色谱), **2006**, 24(5): 516~523

- 13 Rezaee M, Assadi Y, Milani-Hosseini M R, Aghae E, Ahmaidi F, Berijani S. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116(1-2): 1~9
- 14 ZANG Xiao-Huan (臧晓欢), WU Qiu-Hua (吴秋华), ZHANG Mei-Yue(张美月), XI Guo-Hong (郗国宏), WANG Zhi (王志). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(2): 161~168
- 15 Sarafraz-Yazdi A, Amiri A. *Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29(1): 1~14
- 16 Zanjani M R K, Yamini Y, Shariati S, Jonsson J A. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 585(2): 286~293
- 17 Zanjani M R K, Yamini Y, Yazdanfar N, Shariati S. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 606(2): 202~208
- 18 Farahani H, Yamini Y, Shariati S, Zanjani M R K, Mansour-Baghlahi S. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 626(2): 166~173
- 19 Sobhi H R, Yamini Y, Esrafil A, Adib M. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2008**, 48(4): 1059~1063
- 20 Farahani H, Ganjali M R, Dinarvand R, Norouzi P. *Talanta*, **2008**, 76(4): 718~723
- 21 Faraji H, Tehrani M S, Husain S W. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(49): 8569~8574
- 22 Leong M I, Huang S D. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1211(1-2): 8~12
- 23 Leong M I, Huang S D. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(45): 7645~7650
- 24 Sobhi H R, Yamini Y, Esrafil A, Abadi R H H B. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1196~1197: 28~32
- 25 Xu H, Ding Z Q, Lv L L, Song D D, Feng Y Q. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 636(1): 28~33
- 26 Chang C C, Huang S D. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 662(1): 39~43
- 27 JIANG Ying-Hong (翦英红), HU Yan (胡艳), WANG Ting (王婷), LIU Jian-Lin (刘建林), ZHANG Chen (张琛), LI Yu (李雨). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(1): 62~66
- 28 Wu C X, Liu H M, Liu W H, Wu Q H, Wang C, Wang Z. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397(6): 2543~2549
- 29 ZHOU Jian-Ke(周建科), LIU Riu-Ying(刘瑞英), SONG Ge(宋歌), ZHANG Ming-Cui(张明翠). *Science and Technology of Food Industry*(食品工业科技), **2009**, 30(7): 317~319
- 30 Lv L L, Xu H, Song D D, Cui Y F, Hu S, Zhang G B. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2365~2370
- 31 Dadfarnia S, Salmazadeh A M, Shabani A M H. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 623(2): 163~167
- 32 Bidabadi M S, Dadfarnia S, Shabani A M H. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 166(1): 291~296
- 33 Ghambarian M, Khalili-Zanjani M R, Yamini Y, Esrafil A, Yazdanfar N. *Talanta*, **2010**, 81(1-2): 197~201
- 34 Rivas R E, Garcia I L, Cordoba M H. *Anal. Methods*, **2010**, 2(3): 225~230
- 35 Asadollahi T, Dadfarnia S, Shabani A M H. *Talanta*, **2010**, doi: 10.1016
- 36 Dadfarnia S, Shabani A M H, Kamranzadeh E. *Talanta*, **2009**, 79(4): 1061~1065
- 37 Mohamadi M, Mostafavi A. *Talanta*, **2010**, 81(1-2): 309~313
- 38 Ma J J, Zhang J W, Du X, Lei X, Li J C. *Microchim. Acta*, **2010**, 168(1-2): 153~159
- 39 Yamini Y, Rezaee M, Khanchi A, Faraji M, Saleh A. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2358~2364
- 40 Rezaee M, Yamini Y, Khanchi A, Faraji M, Saleh A. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 178(1-3): 766~770

Developments in Solidification of Floating Organic Drop Liquid Phase Microextraction

WANG Ying-Ying¹, ZHAO Guang-Ying², CHANG Qing-Yun¹, ZANG Xiao-Huan¹, WANG Chun¹, WANG Zhi^{* 1 2}

¹(Key Laboratory of Bioinorganic Chemistry, College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001)

²(College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001)

Abstract The liquid phase microextraction (LPME) based on solidification of floating organic drop, which incorporated sampling, extraction and concentration into a single step, was a new environmentally benign sample-preparation technique. This novel technique proved to be low-cost and virtually organic solvent-free and could provide a high enrichment factor. It can be easily manipulated for the combination use with gas chromatography, high-performance liquid chromatography and atomic absorption spectrometry. The basic principles, parameters affecting the extraction efficiency and recent applications of the solidification of floating organic drop liquid phase microextraction are briefly reviewed in the paper.

Keywords Solidification of floating organic drop liquid phase microextraction; Sample pre-treatment; Review

(Received 18 April 2010; accepted 26 June 2010)