特 约 来 稿

分散液相微萃取技术研究进展

臧晓欢 吴秋华 张美月 郗国宏 王 志*
(河北农业大学理学院 河北省生物无机化学重点实验室,保定 071001)

摘 要 分散液相微萃取是最近发展起来的一种新型样品前处理技术,该方法操作简单、成本低、富集效率高、所需有机溶剂用量极少,是一种环境友好的液相微萃取新技术。与悬滴液相微萃取和中空纤维液相微萃取相比,萃取时间大为缩短。分散液相微萃取可与气相色谱、液相色谱和原子吸收分光光度计等仪器联用,并已在环境样品、食品样品分析中得到了较广泛的应用。本文对分散液相微萃取的基本原理、影响富集效率的因素和目前的应用研究进展进行了评述。

关键词 分散液相微萃取,样品前处理,综述

1 引 言

样品前处理是整个分析过程中最重要的一环[1]。传统的样品前处理方法,如液液萃取、索氏萃取、层析、蒸馏及吸附等,普遍存在操作繁琐耗时,需要使用大量对人体和环境有毒、有害的有机溶剂,以及难以实现自动化等缺点,因此,发展省时高效、有机溶剂耗用量少的样品前处理新技术一直是分析化学研究的一个热点领域[2～5]。为节省时间,减轻劳动强度,减少样品用量,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,近年来发展起来了多种新型样品前处理技术,例如固相萃取(SPE)[6]、分子印迹技术(MIT)[7]、固相微萃取(SPME)[8]、悬滴微萃取(SDME)[9]、基于中空纤维的液相微萃取(HF-LPME)等。但是,SPE的装置较贵,操作繁琐,不同批次生产的SPE装置重现性差且样品用量较大;MIT的识别能力受上样溶剂的影响较大,在水溶液中选择性较差,分子印迹萃取剂的种类有限等;SPME装置的萃取头成本较高,且萃取涂层易磨损,使用寿命短,多次使用还存在交叉污染问题。将SPME与气相色谱(GC)联用有较大优势,而与高效液相色谱(HPLC)联用时还需要一个专用的解吸装置;SDME需要人工精确的操作,对复杂基质样品需进行过滤等操作,且灵敏度和准确度较差,存在液滴在萃取过程可能有损失甚至掉落的危险,尤其是在加速搅拌以提高萃取效率的过程中更是如此[10]。

2006年,Rezaee等[11]首次报道了一种新型样品前处理技术,即分散液相微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)。首先在样品溶液中加入数十微升萃取剂和一定体积分散剂,混合液经轻轻振荡后即形成一个水/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直接进样分析。该方法集采样、萃取和浓缩于一体,避免了固相微萃取中可能存在的交叉污染的问题,是一种操作简单、快速、成本低、富集效率高且对环境友好的样品前处理新技术[11,12],在痕量分析领域具有广泛的应用前景。本文对近年来分散液相微萃取技术的研究进展进行了简要评述。

2 分散液相微萃取技术的原理

分散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和小体积的萃取剂之间平衡分配的过程。分配系数 K为达到平衡时,分析物在萃取剂中和样品溶液中浓度的比值。分散液相微萃取只适用于亲脂性高或中等的分析物($K>500$),对于高度亲水的中性分析物,是不适用的;而对于具有酸碱性的分析物,可通过控制样品溶液的pH值使分析物以非离子化状态存在,从而提高分配系数。

分散液相微萃取的萃取过程如图1所示。在带塞的离心试管中加入一定体积的样品溶液(水相)

2008-09-10收稿;2008-10-24接受
本文系河北省自然科学基金(No. B2008000210)资助项目
* E-mail: wangzhi@hebau.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(A),将含有萃取剂的分散剂通过注射器或移液枪快速地注入离心试管中,轻轻振荡,从而形成一个水/分散剂/萃取剂的乳浊液体系(B);形成乳浊液之后,萃取剂被均匀地分散在水相中,与待测物有较大的接触面积,待测物可以迅速由水相转移到有机相并且达到两相平衡,萃取时间短是分散液相微萃取的一个突出优点。最后通过离心使分散在水相中的萃取剂沉积到试管底部(C),用微量进样器吸取一定量的萃取剂后直接进样测定(D)。

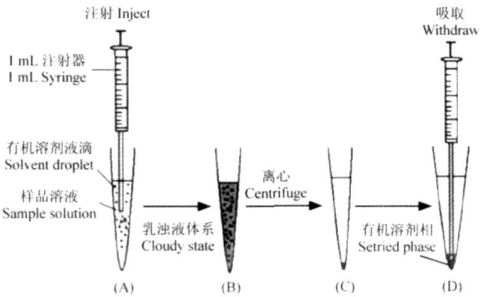

图 1 分散液相微萃取的操作步骤

Fig 1 Dispersive liquid-liquid microextraction procedure

3 DLLME萃取效率的影响因素

3.1 萃取剂的种类

萃取剂的选择是影响萃取效率的重要因素。萃取剂需满足两个条件:一是其密度必须大于水,这样才能通过离心的方法把水溶液与萃取剂分离;二是萃取剂要不溶于水而且对待测物的溶解能力要大,以保证取得良好的萃取效率。卤代烃的密度都比较大,所以一般都选用卤代烃为萃取剂,如卤苯、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷及四氯乙烷(烯)等。

3.2 分散剂的种类

分散剂的选择是影响萃取效率的另一个关键因素,要求分散剂不仅在萃取剂中有良好的溶解性而且能与水互溶。这样可以使萃取剂在水相中分散成细小的液滴,均匀的分散在溶液中,即形成一个水/分散剂/萃取剂的乳浊液体系,增大萃取剂与待测物的接触面积,从而提高萃取效率,常用的分散剂包括甲醇、乙醇、丙酮、乙腈及四氢呋喃等。

3.3 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富集倍数的高低。随着所加萃取剂体积的增加,最后离心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该既可以保持萃取的富集倍数较高又可以满足离心后进样测定时所需有机相的体积。一般加入 5～100 μL萃取剂。

3.4 分散剂的体积

分散剂体积直接影响"水/分散剂/萃取剂乳浊液体系"的形成,影响萃取剂在水中的分散程度的高低,从而影响萃取效率。一般需加入 0.5～1.5 mL分散剂。

3.5 萃取时间的选择

萃取时间在任何萃取过程中都是影响萃取效率的一个重要因素。在分散液相微萃取中,萃取时间是指在水相中注入了萃取剂和分散剂后,到混合液开始离心之前这段时间。研究表明,萃取时间对DLLME萃取效率没有显著的影响,这是由于在溶液形成乳浊液之后萃取剂被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。萃取时间短是分散液相微萃取的一个突出的优点。

3.6 盐浓度的影响

一般随着离子强度的增加分析物和有机萃取剂在水相中的溶解度减小,利于提高回收率;同时所得到的有机相的体积增加,有机相中待测物的浓度降低,富集倍数显著下降。

4 分散液相微萃取的应用

DLLME作为一种全新的样品前处理方法可以与气相色谱仪、液相色谱仪、原子吸收分光光度计等多种仪器联用,在农药残留、重金属等的分析中得到了广泛的应用(具体应用见表 1(简表),详表见www.analchem.cn/table/080876.pdf)。

4.1 DLLME-GC联用

DLLME技术非常适合与气相色谱联用。用微量进样器吸出萃取剂后无需进一步处理即可直接进样分析,所以 DLLME-GC联用技术在短时间得到了迅速的发展。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

对水中污染物的监测是环境分析的重要任务之一。DLLME-GC联用技术操作简单,非常适合水样中污染物的测定。Rezaee等[11]首次应用 DLLME-GC-FID技术建立了水样 (井水、河水)中 16种稠环芳烃的检测方法,在 10 mL带塞的离心试管中,加入 5.0 mL样品溶液,将含有 8.0 μL四氯乙烯 (萃取剂)的 1.0 mL丙酮 (分散剂)快速注入离心试管中,轻轻振荡,形成一个水/丙酮/四氯乙烯的乳浊液体系,然后以 6000 r/min离心 1.5 min,分散在水相中的萃取剂沉积到试管底部,用微量进样器吸取 2.0 μL萃取剂直接进样测定。该方法的线性范围和检出限分别为 0.02～200 μg/L, 0.007～0.030 μg/L; 富集倍数高达 603～1113;加标回收率为 82.0%～111.0%;相对标准偏差在 1.4%～10.2%之间。随后该研究组应用 DLLME-GC-FPD分析了水样 (河水、井水和农业用水)中 13种有机磷农药的残留,并将实验结果与 SPME-GC-FPD、SPME-GC-NPD、SDME-GC-MS和 SDME-GC-FPD进行了对比, 采用 DLLME-GC-FPD不仅装置简单、操作简便,而且检出限低、线性范围宽、富集倍数高、萃取时间仅需 3 min,远远低于其它方法 (15～60 min)[12]。该研究组将 DLLME还应用于分析环境样品中的三氯甲烷[13]、氯苯异构体[14]、多氯联苯化合物[15]等。最近本课题组应用 DLLME-GC-ECD技术建立了水样中 7种菊酯类农药残留测定的新方法[16]。7种菊酯类农药的富集倍数高达 708～1087倍; 检出限为 0.04～0.10 μg/L。该方法已应用于自来水、井水、河水等水样的分析,平均加标回收率在 76.0%～116.0%之间。DLLME技术还被应用于测定环境水样中的酞酸酯[17]、阿密曲替林和去甲替林[18]、有机磷阻燃剂[19]、三嗪类除草剂[20]、胺类除草剂[21]等。

在 DLLME中分散剂的使用会降低待测物在萃取剂中的分配系数, Regueiro等[22]不使用分散剂,采用超声的方法辅助萃取剂在水相乳化,并与 GC-MS结合测定了水样中的合成的麝香香料化合物、酞酸酯和林丹。在 15 mL离心试管中加入 10 mL待测溶液,加入含内标物的 100 μL氯仿作萃取剂,然后超声处理 10 min,使混合液形成乳浊液,以 5000 r/min离心 3 min,氯仿沉积到离心试管的底部,将所得到的氯仿直接进样分析,方法的富集倍数为 100,检出限在 6.0～133 ng/L范围内。Tavakoli等[23]则在盛有 2.5 mL水样的离心试管中加入含 60 μL氯仿的 1.2 mL甲醇溶液,轻轻震荡,混合液形成均相体系,这样利于提高萃取效果,然后向溶液中加入 0.6 g NaCl后,溶液变成乳浊液体系,以 3500 r/min离心 3 min,萃取剂直接进样分析,应用此方法分析了水样中的多环芳烃污染物,富集倍数为 225～257;检出限为 0.02～0.18 μg/L。超声分散液相微萃取不加分散剂而是通过超声的方法使互不相溶的水相和有机相形成乳浊液,使待测物在萃取剂中保持较高的分配系数以取得良好的萃取效率;均相分散液相微萃取中,萃取剂与水相形成单相体系 (水相与有机相不再有相界面),从而最大限度的增大了待测物与萃取剂的接触面积,得到了较高的萃取效率。超声分散液相微萃取和均相分散液相微萃取为分散液相微萃取的发展提供了新的思路。

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,使试样转变成适于气相色谱分析的试样。Assadi研究组[24]将分散液相微萃取与衍生反应同时进行,用 GC-ECD测定了水样 (井水、河水和自来水)中的 18种氯酚,在衍生的同时进行 DLLME萃取,可极大地提高萃取效率和方法灵敏度。在 5 mL水样中加入 0.5 mL 5% K_2CO_3和 0.5 mL分散剂丙酮 (其中含 10.0 μL萃取剂氯苯和 50 μL衍生试剂乙酸酐),振荡,混合液形成乳浊液体系,在这一过程中氯酚与乙酸酐反应并被萃取到氯苯中。与 SPE-GC-ECD、SPME-GC-MS和 LPME-GC-MS的测定结果相比,该方法操作简单,极大地降低了衍生萃取的时间 (仅需几秒钟),并且检出限更低,线性范围更宽。该研究组又将固相萃取与分散液相微萃取、衍生反应结合,用 GC-ECD测定了水样 (井水、河水和自来水)中的氯酚,富集倍数高达 4390～17870,检出限为 0.0005～0.1 μg/L[25]。该研究组还以 4硝基邻苯二胺、四乙基硼酸钠为衍生试剂应用 DLLME-GC分别测定了水样中的 Se[26]、丁基锡和二苯锡化合物[27]。Chang等[28]以五氟苯甲醛作为衍生试剂,应用 DLLME-GC-MS测定了废水中的 4种苯胺。将分散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,明显简化了操作步骤并缩短了分析的时间。

DLLME技术比较适合处理简单基质的样品,所以目前 DLLME在水样分析中应用较多。将 DLLME应用于复杂基质样品的前处理还处于探索阶段。Zhao等[29]利用 DLLME-GC-FPD技术测定了黄瓜和西

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

瓜中6种有机磷农药的残留,检出限为0.010～0.190 μg/kg。Farinña等[30]将DLLME与GC-MS结合建立了红葡萄酒中挥发性酚的测定方法,并在实际应用中取得了良好效果。Xiong等[31]将HF-LPME和DLLME分别与GC-FPD相结合建立了环境和饮料样品中的6种有机硫杀菌剂(马拉硫磷、毒死蜱、噻嗪酮、三唑磷、丁硫克百威和哒螨灵)的测定方法。本研究组应用DLLME-GC-ECD技术建立了测定葡萄样品中百菌清、克菌丹和灭菌丹残留的新方法,富集倍数高达788～876,检出限为6.0～8.0 μg/kg[32],此方法在实际样品的测定中取得了满意的结果。随着研究的深入,DLLME在复杂基质样品中的应用将会越来越广泛。

4.2 DLLME-HPLC联用

DLLME-GC联用不适于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的分析,而DLLME-HPLC联用可以解决其局限性,扩大DLLME的应用范围。目前DLLME-HPLC联用技术有两种操作模式:一是待测样品经DLLME处理后,将萃取溶液在高效液相色谱仪直接进样分析。如Wei等[33]应用DLLME与HPLC-VWD联用技术建立了水样中(河水、湖水)灭多威的测定方法,富集倍数为70.7,检出限为1.0 μg/L,与SPE、SPME和LPME相比,该方法无需特殊装置、成本低、易于操作、对环境友好,特别是萃取时间远低于其它方法。DLLME与HPLC结合还应用于酞酸酯[34]和多溴二苯醚[35]的测定。二是待测样品经DLLME萃取后,对萃取剂经过一定的处理后再进样分析。Melwanki等[36]应用DLLME与反萃取相结合,通过HPLC测定了水样(河水、湖水和溪水)中克伦特罗。用微量进样器先吸取一定量的甲酸溶液,再吸取20 μL分散液相微萃取后的萃取剂,然后把进样器的活塞固定在一个注射器泵上,设定程序使活塞以200 μL/min的速度来回运动5 min,这样分析物就由萃取剂相被反萃取到了甲酸相,甲酸相经三乙胺溶液中和后在高效液相色谱仪进样分析。此方法的富集倍数为175;检出限4.9 μg/L;平均回收率为97%。Farajzadeh等[37]应用DLLME-HPLC-DAD技术建立了水样中3种抗氧化剂的测定方法,将DLLME所得萃取剂先蒸干,用甲醇溶解后用高效液相色谱仪进行分析。

室温离子液体一般是由体积相对较大的结构不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机阴离子构成,在室温下或接近于室温下呈液态的物质。常见的有机阳离子主要是咪唑离子、吡啶离子、一般的季铵离子等。离子液体具有可以忽略的蒸气压、不易燃、热稳定性好等性质,因此用它代替传统的有机溶剂可以避免因有机溶剂挥发带来的环境污染问题,因此被誉为“绿色溶剂”。Zhou等[38]以离子液体1-己基-3-甲基咪唑的六氟磷酸盐为分散液相微萃取的萃取剂与HPLC相结合建立了环境水中的5种菊酯类农药的测定方法,在10 mL待测溶液中加入45 μL 1-己基-3-甲基咪唑的六氟磷酸盐,在70 ℃的水浴中加热,使离子液体完全溶解,然后在冰水浴中冷却至溶液变浑浊,待测物被萃取到离子液体中,以4000 r/min离心20 min后将上层清液移走,离子液体相用200 μL流动相溶解后取20 μL进行HPLC分析。待测物的线性范围为1.5～100 μg/L;检出限为0.28～0.6 μg/L;加标回收率在76.7%～135.6%。该研究组还采用相同的方法测定了环境水中的甲基对硫磷、辛硫磷[39]和阿特拉津[40]。Fan等[41]以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑的六氟磷酸盐为分散液相微萃取的萃取剂与HPLC相结合建立了环境水中的4种芳香胺的分析方法。离子液体作为一种可设计的绿色溶剂,可以根据待测物的性质设计合成任务专一的离子液体,以提高具有不同亲脂性的分析物的萃取效率,所以离子液体作为分散液相微萃取的萃取剂,不仅拓宽了分散液相微萃取的应用范围并将成为其发展的一个新方向。

4.3 DLLME与原子吸收分光光度计联用

DLLME可以与原子吸收联用,并已应用于测定环境水样中的痕量重金属离子。在待测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和分散剂,或者将金属离子螯合剂、萃取剂和分散剂一起加到待测溶液中,振荡后溶液形成乳浊液,待测金属离子与螯合剂生成金属螯合物并被萃取到萃取剂中,离心后取出萃取剂进样分析。当DLLME与石墨炉原子吸收(GF AAS)联用时,取出萃取剂就可以直接进样分析。如Shamsipur等[42]采用维多利亚蓝R作为金离子的螯合剂,$Pd(NO_3)_2$作为化学改良剂,应用DLLME石墨原子吸收法测定了自来水、硅酸盐与合成样品中Au的含量,线性范围0.03～0.5 μg/L;检出限0.005 μg/L。Bidari[43]和Zeini Jahromi[44]采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)为螯合剂,应用DLLME石墨炉原子吸收法测定了水样(自来水、河水与海水)中Se和

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Cd的含量, Se和 Cd的富集倍数分别为 70和 125;检出限分别为 5和 0.6 ng/L。Moghimi等[45]改用 *N*, *N* 双[(2羟苯基)亚甲基]-1,2乙二胺为螯合剂,应用相同的方法测定了河水、海水和雨水中 Cd的含量,所得结果基本相同,富集倍数为 122;检出限为 0.5 ng/L。Liang等[46]以 1苯基-3甲基-4苯甲酰基-5吡唑啉酮为螯合剂,运用 DLLME石墨原子吸收法测定水样(自来水)和生物样品(尿样)中 Pb的含量,富集倍数为 78;检出限为 39 ng/L。Jiang等[47]以 1-(2吡啶偶氮)-2萘酚(PAN)为螯合剂,应用 DLLME石墨原子吸收法分析了环境水样和大米样品中的 Co与 Ni的含量,检出限分别为 21和 33 ng/L;富集倍数分别为 101和 200。

当 DLLME与火焰原子吸收(FAAS)联用时,由于所得萃取剂的体积较小不能取出萃取剂可直接进样分析, Farajzadeh等[48]将分散液相微萃取后的萃取剂在室温条件下放置使其挥发至干,以 HNO_3 溶解后用火焰原子吸收分光光度计进样分析,以 8羟基喹啉为螯合剂测定了水样(自来水、河水和矿泉水)中 Cu的含量,线性范围 50～2000 μg/L;检出限 3.0 μg/L。Naseri等[49]为原子吸收分光光度计配备了一个特别设计的微量进样装置,待测样品经 DLLME处理后得到的萃取剂可以通过此装置用原子吸收分光光度计直接进样分析,采用二乙基二硫代磷酸为螯合剂测定了水样(自来水、井水、河水和海水)中 Pb含量,富集倍数 450;检出限为 0.5 μg/L;线性范围为 1～70 μg/L;回收率在 93.8%～106.2%之间。他们使用相同方法换用电热原子吸收分光光度计(ETAAS)测定水样(自来水、井水与河水)中 Pb的含量,富集倍数为 150;检出限为 0.02 μg/L;线性范围 0.005～1 μg/L[50]。分散液相微萃取与原子吸收的联用不仅拓宽了分散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分析方法。

4.4　DLLME的其它联用方法

DLLME还可与分光光度计联用测定金属离子的含量。Gharehbaghi等[51]以 PAN为螯合剂,应用 DLLME与分光光度计联用技术测定了水样(自来水与河水)中 Co的含量,富集倍数 125; 检出限 0.5 μg/L。Shokoufia等[52]以 PAN为螯合剂, DLLME与光纤线性阵列检测分光光度计(FO-LADS)联用技术分析了样品(河水、海水、自来水和合成样品)中的 Pd和 Co,检出限分别为 0.25和 0.2 μg/L; 线性范围分别为 2～100 μg/L和 1～70 μg/L; 富集倍数分别为 162和 165。Mallah等[53]以 PAN为螯合剂,应用 DLLME与电感耦合等离子体发射光谱联用技术分析了水样中的 Sm、Eu、Gd和 Dy,富集倍数为 78～103。

5　结束语

分散液相微萃取集采样、萃取和浓缩于一体,是一种新型的样品前处理技术,与传统的萃取方法相比具有操作简单、快速、准确、成本低、对环境友好且回收率高和富集倍数高等特点,其在痕量分析领域中展现出愈来愈广阔的应用前景。预计今后 DLLME的研究发展方向主要有: (1)进一步应用于较复杂基质样品的测定。因为目前分散液相微萃取技术处理的样品基质大多数为简单基质,将其应用于常见的复杂基质样品的测定是今后发展的一个重要方向; (2)拓宽 DLLME萃取剂的选择范围。目前文献报道中所用萃取剂大部分为卤代烃,萃取剂范围的扩大必然导致 DLLME适用的底物范围扩大,从而使其更具实用前景; (3)开发与更多分析手段的联用技术。

表 1　分散液相微萃取的应用(简表)

Table 1　Applications of dispersive liquid-liquid microextraction (breif)

待测组分 Analytes	样品 Matrix	分析方法 Analytical method	萃取剂 Extraction solvent	分散剂 Disperser solvent	富集倍数 Enrichment factor	检出限 LOD (μg/L)	文献 Ref
稠环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbons	水样 Water	GC-FID	四氯乙烯 Tetrachloroethylene	丙酮 Acetone	603～1113	0.007～0.030	[11]
有机磷杀虫剂 Organophosphorus pesticides	水样 water	GC-FPD	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	789～1070	0.003～0.020	[12]
多氯联苯 Polychlorinated biphenyls	水样 Water	GC-ECD	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	383～540	0.001～0.002	[15]

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表 1(Continued to Table 1)

待测组分 Analytes	样品 Matrix	分析方法 Analytical method	萃取剂 Extraction solvent	分散剂 Disperser solvent	富集倍数 Enrichment factor	检出限 LOD (μg/L)	文献 Ref.
菊酯类农药 Pyrethroid pesticide	水样 Water	GC-ECD	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	708～1087	0.10～0.04	[16]
酞酸酯 Phthalate esters	水样 Water	GC-MS	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	681～889	0.002～0.008	[17]
有机磷阻燃剂 Organophosphorus flame retardants	水样 Water	GC-NPD	1,1,1-三氯乙烷 1,1,1-Trichloroethane	丙酮 Acetone	190～830	0.01～0.080	[19]
三嗪类除草剂 Triazine herbicides	水样 Water	GC-MS	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	151～722	0.021～0.12	[20]
氯酚 Chlorophenols	水样 Water	SPE-GC-ECD	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	4390～17,870	0.0005～0.1	[25]
丁基锡和二苯锡化合物 Butyl and phenyltin compounds	水样 Water	GC-FPD	四氯化碳 Carbon tetrachloride	乙醇 Ethanol	825～036	0.2～1 ng/L	[27]
苯胺 Anilines	废水 Waste water	GC-MS	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	212～645	0.04～0.09	[28]
有机磷杀虫剂 Organophosphorus pesticides	西瓜、黄瓜 Watermelon, cucumber	GC-FPD	氯苯 Chlorobenzene	乙腈 Acetonitrile	41～50	0.010～0.190 μg/kg	[29]
有机硫杀虫剂 Organosulfur pesticides	饮料样品和环境样品 Environmental and beverage samples	GC-FPD	四氯化碳 Carbon tetrachloride	甲醇 Methanol	176～946	0.21～3.05	[31]
克菌丹,灭菌丹和敌菌丹 Captan, Folpet and Captafol	葡萄 Grape	GC-ECD	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	788～876	6.0～8.0 μg/kg	[32]
灭多威 Methomyl	水样 Water	HPLC-VWD	四氯乙烷 Tetrachloroethane	甲醇 Methanol	70.7	1.0	[33]
多溴二苯醚 Polybrominated diphenyl ethers	水样 Water	HPLC-VWD	四氯乙烷 Tetrachloroethane	乙腈 Acetonitrile	268～305	12.4～55.6 ng/L	[35]
克伦特罗 Clenbuterol	水样 Water	HPLC	四氯乙烯 Tetrachloroethylene	丙酮 Acetone	175	4.9	[36]
菊酯类农药 Pyrethroid pesticide	环境样品 Environmental samples	HPLC	1-己基-3-甲基咪唑的六氟磷酸盐 $[C_6MIM][PF_6]$			0.28～0.6	[38]
芳香胺 Aromatic amines	水样 Water	HPLC	1-丁基-3-甲基咪唑的六氟磷酸盐 $[BMIM][PF_6]$			0.45～2.6	[41]
Au	硅酸岩样品和水样 Water silicate ore sample	GF AAS	氯苯 Chlorobenzene	丙酮 Acetone	388	0.005	[42]
Cd	水样 Water	GF AAS	四氯化碳 Carbon tetrachloride	甲醇 Methanol	125	0.6 ng/L	[44]
Pb	生物样品和水样 Biological and water samples	GF AAS	四氯化碳 Carbon tetrachloride	乙醇 Ethanol	78	39 ng/L	[46]
Co, Ni	环境水和稻米 Environmental water and rice samples	GF AAS	四氯化碳 Carbon tetrachloride	丙酮 Acetone	101, 200	21 ng/L, 33 ng/L	[47]
Cu	水样 Water	FAAS	氯仿 Chloroform	甲醇 Methanol	42	3.0	[48]
Co	水样 Water	Spectrophotometric	氯仿 Chlorofor	乙醇 Methanol	125	0.5	[51]
Pd, Co	合成样品和水样 Water and synthetic sample	FO-LADS	1,2-二氯苯 1,2-Dichlorobenzene	乙醇 Ethanol	162, 165	0.25, 0.2	[52]
Sm, Eu, Gd, Dy	水样 Water	ICP-OES	氯仿 Chloroform	甲醇 Methanol	78～103		[53]

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

References

1 Huang Jun-Xiong (黄骏雄). *Environmental Chemistry* (环境化学), **1994**, 13: 93～104
2 Raynie D E. *Chem. Anal*, **2004**, 76: 4659～4664
3 Falqui-Cao C, Wang Z, Urruty L, Pommier J J, Montury M. *J. Agric Food Chem.*, **2001**, 49: 5092～5097
4 Wang C, Li C R, Zang X H, Han D D, Liu Z M, Wang Z. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1143: 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 Zhang Hai-Xia (张海霞), Zhu Peng-Ling (朱彭龄). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2000**, 28(9): 1172～1180
7 Vlatakis G, Andersson L I, Muller R, Mosbach K. *Nature*, **1993**, 361: 645～647
8 Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal Chem.*, **1990**, 62: 2145～2148
9 Jeannot M A, Cantwell F F. *Anal Chem.*, **1996**, 68: 2236～2240
10 Psillakis E, Kalogerakis N. *Trends Anal Chem.*, **2002**, 21(1): 53～63
11 Rezaee M, Assadi Y, Milani Hosseini M R, Aghaee E, Ahmadi F, Berijani S. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116: 1～9
12 Berijani S, Assadi Y, Anbia M, Milani Hosseini M R, Aghaee E. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1123: 1～9
13 Rahnama K R, Assadi Y, Shemirani F, Milani Hosseini M R, Jamali M R. *Chromatographia*, **2007**, 66: 81～86
14 Kozani R R, Assadi Y, Shemirani F, Milani Hosseini M R, Jamali M R. *Talanta*, **2007**, 72: 387～393
15 Rezaei F, Bidari A, Birjandi A P, Milani Hosseini M R, Assadi Y. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 158(2-3): 621～627
16 Zang Xiao-Huan (臧晓欢), Wang Chun (王 春), Gao Shu-Tao (高书涛), Zhou Xin (周 欣), Wang Zhi (王 志). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2008**, 36(6): 765～769
17 Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, Ganjali M R. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1172: 105～112
18 Yazdi A S, Razavi N, Yazdinejad S R. *Talanta*, **2008**, 75, 1293～1299
19 García-López M, Rodríguez I, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1166: 9～15
20 Nagaraju D, Huang S D. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1161: 89～97
21 Zhao R S, Diao C P, Wang X, Jiang T, Yuan J P. *Anal Bioanal Chem.*, **2008**, 391(8): 2915～2921
22 Regueiro J, Llompart M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteagudo J C, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1190: 27～38
23 Tavakoli L, Yamini Y, Ebrahimzadeh H, Shariati S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1196-1197: 133～138
24 Fattahi N, Assadi Y, Milani Hosseini M R, Jahromi E Z. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1157: 23～29
25 Fattahi N, Samadi S, Assadi Y, Milani Hosseini M R. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1169: 63～69
26 Bidar A, Hemmatkhah P, Jafarvand S, Milani Hosseini M R, Assadi Y. *Microchimica Acta*, **2008**, 163(3-4): 243～249
27 Birjandi A P, Bidari A, Rezaei F, Hosseini M R M, Assadi Y. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1193: 19～25
28 Chang J S, Huang S D. *Talanta*, **2008**, 75(1): 70～75
29 Zhao E C, Zhao W T, Han L J, Jiang S, Zhou Z. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1175: 137～140
30 Farinña L, Boido E, Carrau F, Dellacassa E. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1157(1-2): 46～50
31 Xiong J, Hu B. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1193: 7～18
32 Zhou Xin (周 欣), Zang Xiao-Huan (臧晓欢), Wang Dong-Yue (王东跃), Cui Peng-Lei (崔朋雷), Wang Zhi (王志). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2009**, 37(1): 41～45
33 Wei G, Li Y, Wang X D. *J. Sep. Sci.*, **2007**, 30(18): 3262～3267
34 Liang P, Xu J, Li Q. *Anal Chim. Acta.*, **2008**, 609: 53～58
35 Li Y Y, Wei G H, Hu J, Liu X J, Zhao X N, Wang X D. *Anal Chim. Acta.*, **2008**, 615: 96～103
36 Melwanki M B, Fuh M R. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1198-1199: 1～6
37 Farajzadeh M A, Bahram M, Jönsson J A. *Anal Chim. Acta.*, **2007**, 591: 69～79
38 Zhou Q X, Bai H H, Xie G H, Xiao J P. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1177: 43～49
39 Zhou Q X, Bai H H, Xie G H, Xiao J P. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1188: 148～153
40 Zhou Q X, Xie G H, Pang L. *Chin. Chem. Lett.*, **2008**, 19: 89～91
41 Fan Y C, Hu Z L, Chen M L, Tu C S, Zhu Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2008**, 19: 985～987
42 Shamsipur M, Ramezani M. *Talanta*, **2008**, 75: 294～300
43 Bidari A, Zeini Jahromi E, Assadi Y, Milani Hosseini M R. *Microchem. J.*, **2007**, 87: 6～12
44 Zeini Jahromi E, Bidari A, Assadi Y, Milani Hosseini M R, Jamali M R. *Anal Chim. Acta*, **2007**, 585: 305～311
45 Moghimi A. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2008**, 55: 369～376

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

46 Liang P, Sang H B. *Anal Biochem.*, **2008**, 380: 21～25
47 Jiang H M, Qin Y C, Hu B. *Talanta*, **2008**, 74: 1160～1165
48 Farajzadeh M A, Bahram M, Mehr B G, Jönsson, J A. *Talanta*, **2008**, 75: 832～840
49 Naseri M T, Hemmatkhah P, Milani Hosseini M R, Assadi Y. *Anal Chim. Acta*, **2008**, 610: 135～141
50 Naseri M T, Milani Hosseini M R, Assadi Y, Kiani A. *Talanta*, **2008**, 75: 56～62
51 Gharehbaghi M, Shemirani F, Baghdadi M. *Intern. J. Environ. Anal Chem.*, **2008**, 88(7): 513～523
52 Shokoufia N, Shemirani F, Assadi Y. *Anal Chim. Acta*, **2007**, 597: 349～356
53 Mallah M H, Shemirani F, Ghannadi Maragheh M. *J. Radioanal Nucl Chem.*, **2008**, 278(1): 97～102

Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique

ZANG Xiao-Huan, WU Qiu-Hua, ZHANG Mei-Yue,
XI Guo-Hong, WANG Zhi*
(Key Laboratory of Bioinorganic Chemistry, College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001*)*

Abstract Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) is a novel environmentally benign sample-preparation technique, possessing obvious advantages of simplicity of operation, low-cost, high enrichment factor and low consumption of organic solvent. Compared with single drop microextraction (SDME) and hollow fiber-based liquid-phase microextraction, the extraction time of DLLME is greatly shortened. DLLME coupled with gas chromatography, high performance liquid chromatography and atomic absorption spectrometry, etc., has been widely applied in the analysis of environmental and food samples. The basic principles, parameters affecting the extraction efficiency, and the latest applications of DLLME are reviewed.

Keywords Dispersive liquid-liquid microextraction, sample pretreatment, review

(Received 10 September 2008; accepted 24 October 2008)

中国化学会分析化学委员会关于申请“分析化学基础研究梁树权奖”的通知

分析化学基础研究梁树权奖是以已故的我国著名分析化学家梁树权先生命名的分析化学领域的最高奖项。本奖项旨在鼓励我国中青年分析化学工作者献身于分析化学学科的基础研究和教育工作,培养优秀人才,促进和推动我国分析化学学科的发展。

本奖项为国内分析化学基础研究成果个人奖。凡年龄在 55周岁以下,具备下列条件之一者均可申报参加评选:(1)在分析化学基础研究中确有创新,观点明确、数据完整、结论可靠,并已在国内外刊物上发表获得较高的引用;(2)在解决分析化学基础研究的某一技术难题方面有独创和革新,并经鉴定确认对国民经济建设有较大经济效益或社会效益;(3)在分析化学教学的理论和实践中有所改进和创新,并取得优异成绩。

本奖项为个人奖,凡属集体研究成果,申请人必须是该成果的实际主要完成者。申报内容需反映个人独立的实际贡献,并附本单位学术组织的证实材料。本奖项三年评选一次,每届两名,获奖名单报送中国化学会批准、备案。在当年的中国化学会分析化学学术年会颁奖。

中国化学会分析化学委员会将于 2008年 12月 1日至 2009年 5月 20日受理第五届“分析化学基础研究梁树权奖”的申请。申请材料包括申请表、单位推荐书、成果技术资料(论文目录——包括题目、发表时间及刊物,10～15篇有代表性的论文及对所取得的成就的 1000～2000字综述),国内外的反映和引用期刊(最好附 SCI检索),获奖成果及成果推广和应用情况,社会或经济效益,以及有关证明材料。全部申请材料均需打印,一式五份。寄长春市人民大街 5625号中国科学院长春应用化学研究所陈杭亭收(邮编 130022)。材料概不退回,请自留底稿。

请登录本刊网站 http://www.analchem.cn,获取申请表格。

中国化学会分析化学委员会
2008年 8月

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net