# 液膜萃取技术在环境样品前处理中的应用

付新梅, 戴树桂, 傅学起

(南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘 要: 对液膜萃取技术在环境样品前处理中的应用进行了综述。其应用概括起来分为以下 3类: 以扁平膜 为基础的支撑液膜萃取(SIME)和微孔膜液液萃取(MMLLE),以中空纤维膜为基础的液相微萃取(HFLPME)。 分别介绍了这 3类方法的萃取装置、原理及在环境样品前处理中的实际应用。

关键词:液膜萃取;环境样品;前处理;支撑液膜萃取(SLME);微孔膜液液萃取(MMLLE);中空纤维膜液 相微萃取(HFLPME)

中图分类号: 0658.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2006)02-0126-06

### Application of Liquid Membrane Extraction for Environmental Sample Preparation

FU Xin-mei, DAIShu-gui, FU Xue-qi

(College of Environmental Science & Engineering Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract A review on the application of liquid membrane extraction for environmental sample preparation is presented. The extraction techniques are generalized under three categories the supported liquid membrane extraction (SIME) and microporous membrane liquid – liquid extraction (MM LLE) based on flatmembrane and the liquid phase microextraction (HFLPME) based on hollow fiber membrane. The setting-up, principles and practical applications of these three categories for environmental sample preparation are introduced respectively.

Key words Liquid membrane extraction; Environmental sample; Preparation; SLME; MM LLE; HFLPME

膜分离技术是利用膜对混合物中各组分的选择渗透性能的差异来实现分离、提纯和浓缩的新型分 离技术。近年来,随着人们环保意识的加强,环境中污染物的监测逐渐被重视。因环境样品基体的复 杂性,在分析测定前必须进行净化处理。将膜分离技术与液液萃取技术相结合的液膜萃取技术因其在 环境样品前处理中的独特优势而引起了越来越多的环境工作者的兴趣<sup>[1]</sup>。

液膜萃取技术在环境样品前处理中的应用概括起来分为以下 3类: 以扁平膜为基础的支撑液膜萃取 (supported liquid membrane extraction, SIME)和微孔膜液液萃取 (microporous membrane liquid – liquid extraction, MM LLE), 以中空纤维膜为基础的液相微萃取 (hollow fibre-based liquid phase microextraction, HFLPME)。

与目前被广泛应用于样品前处理的液 – 液萃取 (liquid – liquid extraction, LLE)<sup>[2-4]</sup>和固相萃取<sup>[2]</sup> (solid phase extraction, SPE)相比,液膜萃取的优点是有机溶剂消耗量少 (不到 1 mL),选择性高,净化 效率高且获得的萃取物中干扰物质少,富集倍数高,操作步骤少,可实现自动化且易与其它分析仪器 在线联用。

对于基体复杂的环境样品,液膜萃取技术的高选择性、高净化效率更显示出极大的优势;对于环境中的痕量污染物,液膜萃取技术的强富集能力说明它是一种很有发展潜力的环境样品前处理方法。 该方法可与气相色谱(GC)、液相色谱(HPLC)、毛细管电泳(CE)、原子吸收(AAS)、等离子体(ICP) 等仪器联用,测定环境样品中的有机污染物、农药、金属离子和金属有机化合物等。

1 支撑液膜萃取(SLME)

SIM E的装置如图 1所示。它是用一块疏水性的扁平膜将两种溶液分开,膜孔用有机溶剂饱和后形

收稿日期: 2005-04-15 修回日期: 2005-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20377025)

作者简介: 付新梅(1968-), 女, 湖北黄梅人, 博士研究生; 戴树桂, 联系人, Tel 022-23504821, E-mail gda@ public tpt tj cn ② 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.chki.net

成支撑液膜固定在两个扁平的惰性材料模块之间,两模块上各有一流体槽,槽的一端与流体泵连接, 在膜两边各形成一流体通道,每个通道体积一般在 10~1 000 µL 之间。通常扁平膜的材料为疏水的多 孔聚四氟乙烯膜,用作浸膜的有机溶剂必须具备不溶于水、难挥发、粘度小等条件,较常用的有机溶 剂有正十一烷、正己醚、三辛基磷酸酯、或这些溶剂中另包含某些添加剂。 SIME 的结构实际上是由 两层水相中间夹一有机液膜相形成的"三明治"式三相萃取体系。待萃取液由泵输送进入待萃取液通 道, 待萃取物(呈中性分子状态)被萃取入有机液膜相, 然后穿过液膜, 并扩散进入萃取液, 待萃取物 在萃取液中被转换为离子态而不能返回液膜相。保持萃取液静止而待萃液流动,即可使待萃取物被萃 取富集,然后用适当的仪器进行检测。 SLME 的核心是固定在膜孔中的有机溶剂,该液膜形成一选择 性屏障、待萃取物选择性地从一个溶液进入另一溶液。

为了说明 SIME 的萃取原理, 图 2显示了一碱性有机化合物如胺类的萃取过程。 SIME 实际上可看

作两个步骤的液 – 液萃取的结合即萃取加上反萃取. 只是 这两个萃取步骤同时发生。待萃水样的 pH 值被调节至碱性 使待萃取的胺类物质完全呈中性分子状态、分子态的胺被萃 取进入有机液膜相中。膜另一边是静止的酸性缓冲萃取液, 当胺分子通过扩散从膜一边进入另一边时、立即与酸性溶液 中的 H<sup>+</sup> 结合成离子态,从而不会再返回液膜相中。保持萃 取液静止而水样流动、胺分子不断从膜一边迁至另一边、从 而达到萃取富集胺的目的。水样中的酸性物质在碱性条件下 呈离子态而不能进入有机液膜中, 中性化合物能被萃取进液 膜中、并进入萃取液、但它在萃取液中的浓度永远不会超过 待萃取水样里的浓度、不会被富集。环境样品中的大分子物 质主要是腐殖质. 腐殖质通常带电荷而不被萃取从而与待测 的小分子物质分离。而不带电荷的大分子物质由于在液膜相 中扩散速率很低而萃取率也很低。

同理, SLME也可用于萃取酸性化合物, 只是液膜两边 H 值 条件刚好相反。通过向水样中加入离子对试剂或配位试剂、SIME 也可萃取各种呈离子态的化合物和金属离子。

SIM E中因萃取液是水相. 故萃取后适合用反相液相色谱、毛 细管电泳进行检测。

#### 微孔膜液液萃取(MM LLE) 2

MM LLE 的萃取装置与 SLM E 相同, 所用膜材料也相同, 不同 的是萃取液是与固定在多孔憎水性膜 (如聚四氟乙烯膜)膜孔中的 有机溶剂相同的溶液, 它由"三明治"式改为两相萃取系统: 水 相-有机相,有机相由膜孔中和萃取液中的相同有机溶剂组成, 疏水膜将水相与有机相隔开。图 3为 MMLLE的萃取原理示意图, 待萃取物 (呈中性分子状态) 被萃取入含有机溶剂的液膜相, 然后 穿过液膜,并扩散进入含相同有机溶剂的萃取液通道。待萃液流速 快而萃取液流速慢或静止、从而达到萃取富集的目的。

MM LLE 原理与传统的液 – 液萃取相同、不同的是前者在两相 之间有一层膜,不会如后者那样易发生乳化现象,且整个过程在流<sub>Fig.3</sub>Schematic description of the MM LLE 动系统中进行、使得 MM LLE 更易于实现自动化并可与分析仪器在 线联用。MMILE中因萃取液是有机溶剂、所以适合与气相色谱和 正相液相色谱联用。



图 1 SIM E 装置图 Fig 1 The setting up for SLME 1 donor solution (待萃液); 2. donor solution channel (待萃液通道); 3 acceptor solution(萃取液); 4 acceptor solution channel stagnant(萃取液通道, 萃取液静止); 5. flatmembrane(扁平膜)



图 2 SIM E萃取原理图

Fig. 2 Schematic description of the SIME principle

1. basic donor solution, flow ing(碱性待萃液, 流动); 2. waste(萃余液); 3. acidic acceptor solution, stagnant(酸性萃取液,静止); 4 organic mon brane(有机膜); A. acid radical ion(酸根离子); B. basicmolecule(碱性分子);

N. neutral mole cu le(中性分子)



图 3 MMLLE萃取原理图 principle donor solution, flow ing(待萃液, 流动); 2 waste 萃余液); 3. acceptor solution, stagnant or flowing (萃取液,静止或流动); 4 organic men brane (有机膜); N. an alyte(待萃取物)

127

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 3 中空纤维膜液相微萃取(HFLPME)

以中空纤维膜为基础的 HFLPME 在萃取原理上 与 SIM E和 MMLLE 相同, 实际上是它们的进一步发 展并简单化、微型化的结果。

HFLPME 分为三相体系和两相体系, 在萃取原 理上分别与 SIM E和 MM LLE 相同, 其典型装置图有 两种、如图 4所示、实验在 1个 4 mL 样品瓶中进 行, 瓶中盛 0.5~4 mL的待萃液。HFLPME采用一 根疏水性聚丙烯中空纤维膜(膜内径 600 µm, 壁厚 200 µm, 孔径 0.2 µm 或 0.64 µm)进行萃取, 待萃 液在中空纤维膜外, 萃取液在膜内。装置 A: 两个 针头外径为 0.8 mm 的医用注射针穿过瓶盖、分别插 入 4~8 m 左右长的中空纤维膜两端, 一针头用作注 入萃取液, 萃取完后, 给一定压力将萃取液从另一 针头吹出,一般吹入 200 µL的容器中进样测定。装 置 B: 中空纤维膜一端封闭, 另一端固定在微量注 射器针尖,此注射器的作用是固定膜、注入和抽出 萃取液并进样测定。对于三相 HFLPME, 中空纤维



#### 图 4 LPME装置图

Fig. 4 Setting up for LPM E

A: 1. entrance of acceptor solution(萃取液注入口); 2. collection of acceptor solution (萃取液出口); 3. donor solution (待萃取液); 4. magnetic stirrer(搅拌磁子); 5 hollow fiber mem brane(中空 纤维膜); B 1. 10 L GC syringe(10 L GC 进样器); 2. donor solution(待萃取液); 3. hollow fibermem brane(中空纤维膜); 4. acceptor solution (萃取液); 5. magnetic stimer(搅拌磁子)

膜在注入萃取液萃取前,需放在有机溶剂中浸泡几秒钟至几分钟,使有机溶剂附着在膜孔中,然后在 水浴中超声几秒钟以除去多余的有机溶剂: 而对于两相 HFLPME, 因萃取液是与附着在膜孔中的有机 溶剂相同的溶液,故中空纤维膜可以不需事先用有机溶剂浸泡,直接向其中注入有机溶剂即可。较常 用的有机溶剂有正辛醇、正己醚、此外还有用正己烷、正辛烷、壬烷等。

三相 HFLPM E所用萃取液一般为水相、故萃取后用反相液相色谱、毛细管电泳检测、这与 SLM E 相似: 两相 HFLPME 萃取液为有机溶剂, 可用气相色谱和正相液相色谱测定, 这同 MM LLE 类似。

与 SIM E和 MMLLE 不同的是 HFLPME 所用萃取液更少, 在 1~25 µL之间, 且不能与检测仪器自 动在线联用,但中空纤维膜因是一次性使用,不会引起交叉污染,装置结构更简单易获得、成本也较 低。不像 SIME和 MMLLE的萃取是在一流动系统中进行, HFLPME装置中的萃取液和待萃液是静止 的,所以为了加快萃取速度而搅拌或振动溶液。

#### 4 应 用

4.1 适用范围

液膜萃取技术作为一种环境样品前处理技术主要应用于各种水体中污染物的测定。

SIM E主要应用于极性化合物如有机酸(酚<sup>[5-7]</sup>, 羧酸<sup>[8]</sup>)、有机碱(胺及其衍生物<sup>[9-11]</sup>)、三嗪类 除草剂<sup>[9/12-14]</sup>、带电荷的化合物(金属离子<sup>[15-18]</sup>等)等的分析测定,而MMLLE则应用于非极性或弱极 性有机化合物的萃取测定,如多氯联苯<sup>[19]</sup>、多环芳烃<sup>[20]</sup>等。

若将 SIME和 MMLLE联用, 可同时萃取富集极性化合物和非极性或弱极性化合物, 文献 [21] 就 是同时利用 SIM E和 MMLLE 测天然水体中的甲基托布津 (弱极性)及其代谢物 (极性)。

因 HFLPME 的三相和两相体系在萃取原理上分别与 SLME 和 MMLLE 相同, 所以萃取的物质类型 也相似,即三相的 LPME 主要用于可离子化的极性化合物测定的前处理<sup>[22-24]</sup>,如硝基酚<sup>[23]</sup>、芳香 胺<sup>[24]</sup>等; 两相用于非极性或极性弱的有机化合物测定的前处理<sup>[25-30]</sup>. 如多环芳烃<sup>[25-26,28]</sup>、有机氯农 药<sup>[28]</sup>、邻苯二甲酸酯<sup>[29]</sup>等。

4.2 影响因素

液膜萃取的主要目的是将复杂样品介质中的干扰物去除、提高选择性以及将待测物浓缩提高检测 灵敏度。

评价液膜萃取效率的主要参数是萃取率 (E)和富集因子 (E<sub>e</sub>)<sup>[31-37]</sup> 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

 $E = n_{\rm a} / n_{\rm i}$  $E_{\rm e} = c_{\rm a} / c_{\rm i} = E (V_{\rm i} / V_{\rm a})$ 

*n*<sub>a</sub>和 *n*<sub>i</sub>分别是待测物在萃取液中的摩尔数和待萃液中的总摩尔数, *c*<sub>a</sub>和 *c*<sub>i</sub>分别是待测物在萃取液中的浓度和待萃液中的总浓度, *V*<sub>a</sub>和 *V*<sub>i</sub>分别是流过萃取系统的萃取液的体积和待萃液的体积。萃取率 *E* 高、富集因子 *E* 大是样品前处理所追求的目标。

在 SLM E 中影响 E (或  $E_{e}$ )的主要因素包括待测物在有机液膜相与水相间的分配系数 K, 待萃液和 萃取液的萃取条件 (如 <sub>P</sub>H 值的大小), 待萃液的流速, 液膜的组成和性质等。

在 SIM E中当待测物的分配系数 K 太小 (亲水性物质),则物质在液膜相中溶解度小,导致萃取率 E 低,当K 太大,物质易停留在液膜相中,不易被萃取液萃取下来,也会导致 E 低,只有 K 适中,E 才高。文献 [38]结果显示,当待测物的辛醇 – 水分配系数 ( )K )在 2.4~3.3之间,可获得最大 E,当 |K| > 3.3或 0< |K| < 2时 E 都低。待萃液和萃取液的萃取条件对 E (或 E<sub>e</sub>)是另一重要影响因素,例如 对于酸性或碱性有机化合物的萃取,待萃液和萃取液 pH 值对其 E (或 E<sub>e</sub>)有较大影响,它的选择应遵 循这样一个原则,使待测物在待萃液中完全以分子状态存在,而在萃取液中则以离子状态存在。一般 pH 值与待测物的 pK a相差 2~3个 pH 单位<sup>[9]</sup>。文献 [9]利用 SIME 从环境水样中萃取三嗪类除草剂和 苯胺类污染物,萃取液硫酸的 pH 值从 1.0降到 0.0,富集因子 E<sub>e</sub>最多能从 500增至 3 000.

在 SIM E中待萃液的流速也对  $E( ext{d} E_{e})$ 有影响。随流速增加 E 下降,但此时  $E_{e}$  却增大<sup>[12-13,18]</sup>, 对小体积样品常采用低流速,而大体积样品用高流速,以获得较大的  $E_{e}$ 。液膜的组成和性质对  $E( ext{d} e_{e})$ 是另一影响因素。通过向液膜中加入适当的添加剂 (如配位试剂,离子对试剂,人工合成的特殊试 剂),可改变液膜的萃取性质,在提高选择性的同时也增大了  $E_{e}$  在文献 [17]中将两个 SIM E 装置串联 起来,第 1 个装置的液膜相煤油中添加萃取剂二 (2-乙基己基)磷酸 (DEH PA),可选择性地萃取 Cr() (即 Cr<sup>3+</sup>),第 2 个装置液膜相己醚中加离子对试剂甲基三辛基氯化铵 (A liquat 336)萃取 Cr() (即 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>),利用此装置分别测定了一制革厂附近天然水中的不同形态的铬。

在 MMLLE 中, 影响  $E( \mathbf{q} E_{e})$ 的因素与 SLME不同。在 MMLLE 中  $E_{e}$ 的最大值由分配系数K 决定, 只有 K 大,才能获得足够大的  $E_{o}$  因此,一般尽可能选择待萃物在其中分配系数大的有机溶剂作萃取 液。当 K 较大时,萃取液允许是静止的;如果 K 较小,萃取液必须缓慢流动,以获得较大 E,但此时  $E_{e}$ 却不高。这个缺点通过引入第 2个富集步骤而被克服。例如在文献 [39]中,应用 MMLLE 萃取河水 和污水中的痕量阳离子表面活性剂时,萃取相是静止的,为了获得高的  $E_{e}$ 而在萃取后的系统中引入第 2个富集手段,结果  $E_{e}$ 可达到 250倍。

这两种技术的装置因可以反复使用,所以在应用时的一个共同问题是其记忆效应问题,也就是待 测物会有部分留在液膜相中而没有被萃取液萃取完全,从而会影响下一次的萃取。消除记忆效应的办 法是在两次样品测定之间清洗萃取系统。

与 SIM E和 MMLLE 这两个液膜萃取技术相比,因 HFLPME 装置结构更简单,易获得,成本也较低,且不存在记忆效应问题<sup>[40]</sup>,近年来,已引起了越来越多环境分析工作者的兴趣。

在两相 HFLPME 中, 与 MMLLE相似的是分配系数K 对 E (或  $E_{\circ}$ )同样是个关键影响因素, 只有 K 大, 才能获得较大的 E, 对于 K 较小或者说亲水性较强的物质, 不适合用两相 LPME 萃取<sup>[40]</sup>。因此, 当待萃取物亲水性不强, 应用两相 HFLPME 时萃取有机溶剂的选择是至关重要的。

同样的,三相 HFLPM E也与 SIME 相似,待测物在有机液膜相与水相间的分配系数 K、待萃液和 萃取液的 pH 值 (待测物是酸性或碱性有机化合物时)在获取较高的  $E( ext{ of } E_e)$ 方面起关键作用。因此, 附着在膜孔里的有机溶剂对待测物的溶解性要适中,太大或太小都不利于萃取<sup>[32]</sup>;对于碱性待测物, 待萃液的 pH 应比其 pK a值高 2~ 3个单位,萃取液的 pH 应比其 pK a值低 2~ 3个单位<sup>[32]</sup>;对于酸性 待测物,待萃液和萃取液的 pH 值条件刚好相反。

与传统的固相萃取和液液萃取相比,HFLPME所消耗的样品量和有机溶剂均少,操作步骤少,富 集倍数高<sup>[32]</sup>,可同时平行萃取多个样品,且净化效率高<sup>[41]</sup>,但HFLPME测定的物质范围要比固相萃 取和液液萃取窄,只适合测分配系数达 100以上的物质<sup>[32]</sup>。作为微萃取技术,与固相微萃取(solid phase microextraction SPME)相比,HFLPME的成本低且不存在记忆效应问题<sup>[29,42]</sup> SIM E和 MM LLE 这两个液膜萃取技术相比,前者选择性更好,富集倍数更高。利用 SIME 萃取环境样品中的痕量污染物 (µg/L),富集倍数可达 100倍以上,例如天然水中苯胺类污染物富集倍数能达 3 000倍<sup>[9]</sup>。同样的,三相 HFLPME与两相 HFLPME 相比,前者的富集倍数更高,选择性更好<sup>[40]</sup>。表 1列出了部分文献利用液膜萃取技术作环境样品前处理的应用实例。

	III III	1			· · · · · · · · ·		
A na lyte	Pretreatment method	D on or so lution	Organic solvent in membrance wall	A cceptor solution	A n a ly tica l m ethod	Linit of detection	R e fe ren ce
苯基脲类和三	SLM E	湖水 1mol/L	正己醚	0.5 m ol/L	LC /U V	0.1µg/L	[14]
嗪类除草剂		NaOH		$H_2SO_4$			
甲基托布津及	SLM E	天然水	正己醚	0. 015 mol/L	LC /U V	0. 25~ 0 5	[21]
代谢物		pH=9.2硼酸钠	+ TOPO	$H_2SO_4$		ng/mL	
	MMLLE	pH = 6.2柠檬酸	正辛醇	正辛醇			
Cr( )	SLM E	制革厂地表水	己醚 /	0. 75 m ol/L	GFAAS	Cr()	[17]
		$pH = 7.0 HNO_3$	A liquat336	$HNO_3$		0.01 µg/L	
Cr( )	SLM E	$pH = 3.0 HNO_3$	煤油	0. 10 m ol/L		Cr()	
			/DEHPA	$HNO_3$		0.12µg/L	
阳离子表面活 性剂	MMLLE	河水和污水	Ⅰ-氯 丁 烷 /庚 酸	1-氯丁烷 庚酸	LC /U V	0. 7~ 5 μg/L	[ 39]
多环芳烃	MMLLE	土壤及沉积物	环己烷	环己烷	GC-MS	50~890 pg/g	[ 20]
多环芳烃	两相 H FLPM E	雨水 <sub>I</sub> H = 9	甲苯	甲苯	GC-MS	0. 002~ 0 04	[28]
		30% NaCl				μg/L	
有机氯农药						0.013~ 0.06	
						μ <sub>g</sub> /L	
邻苯二甲酸酯	两相 H FLPM E	自来水和瓶装	甲苯	甲苯	GC-MS	0.005~01	[ 29]
		矿泉水				μ <sub>g</sub> /L	
芳香胺	三相 H FLPM E	自来水和地表水	正己醚	0. 5 m ol/L	LC /U V	0.05~01	[24]
		0 1 m ol/L N aOH;		HCļ		μ <sub>g</sub> /L	
		20% NaCl, 2%丙酮		0.5mol/L冠醚			
硝基酚	三相 H FLPM E	海水 <sub>H</sub> H=1HC1	正辛醇	0. 1 m ol/L	dLC/UV	0.5~10	[23]
				N aOH		ng/mL	

	表 1	液膜萃取技术在环境样品前处理中的应用实例 <sup>*</sup>	
Table 1	A pp liestion	of liquid membrane extraction for environmental samples preparation	1

\* TO PO. 三辛基氧膦 (tri-*n*-octylphosphin eoxide); A liquat336. 甲基三辛基氯化铵 (methyltricaprylammonium chloride); DEH PA. 二 (2-乙基 己基 )磷酸 (di-(2-ethyln exyl) phosphoric acid); GFAAS. 石墨炉原子吸收光谱仪 (graphite furn ace atom ic absorption spectroscopy)

4.3 液膜的稳定性

由于HFLPME所用中空纤维膜是一次性的,只要所选的膜材料及膜孔径、厚度合适,附着在膜孔 中的有机溶剂选择得当,液膜的稳定性能满足萃取过程的要求。

在应用 SIME 和 MMILE时,因这两种萃取装置能反复使用,所以应用过程中遇到的一个较大问题是 液膜的稳定性和使用寿命<sup>[43-44]</sup>。由于液膜始终固定在微孔膜上,液膜中有机溶剂的选择对其稳定性影响 至关重要,必须满足非水溶性、非挥发性和低粘度等条件,所以只有少数几种有机溶剂(正十一烷、正己 醚等)可供选择,使用这些溶剂分离富集极性化合物,效率往往较低。为了克服这个缺点,有研究者采用 连续流动液膜萃取技术<sup>[5,45-46]</sup>,在该萃取技术中,作为液膜的有机溶剂由微量泵连续输入萃取系统,理 论上所有适用于液液萃取的有机溶剂都可用于该系统,这在很大程度上拓宽了液膜的选择范围。此外, 随着近年来离子液体(inic liquid)这一新型溶剂在支撑液膜分离技术中应用研究的开展<sup>[47-49]</sup>,可望在离 子液体中获得使液膜更稳定、可萃取的物质范围更广、选择性更高的优良溶剂应用于液膜萃取中。

除有机溶剂对液膜稳定性有影响外,膜材料的选择和萃取过程的操作条件也有影响,如所选膜的 憎水性大小、膜的厚度、膜孔径大小及形状、萃取温度、溶液流速等<sup>[50]</sup>。

### 5 结 论

由于环境样品基体的复杂性,其前处理是个关键。当今前处理技术的发展趋势是很少或不用有毒 有机溶剂,简单快速,操作步骤少,尽量集采样、萃取、净化、浓缩、进样于一体,最好能实现自动 化,而这些正是液膜萃取技术所拥有的独特优势。当然,正像传统的环境样品前处理技术一样,它也, 有其缺点、如每次测定只能应用于特定的某些物质、而且在应用之前、需进行大量的优化试验来确定 操作条件、需要特殊装置或材料、实现起来有一定的技术难度。尽管如此,这一技术仍大有发展前景。 总之,由于液膜萃取技术存在的诸多优点,其作为环境样品前处理新发展起来的技术,正受到越 来越多环境工作者的关注。 参考文献: 刘景富, 江桂斌. [J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1389-1394. [1] 张月琴, 吴淑琪. [J]. 分析测试学报, 2003, 22(3): 106-109. [2] 付新梅, 张丽静, 王吉德, 等. [J]. 分析化学, 2004, 32(8): 1047-1049 [3] [4] 付新梅, 张丽静, 王吉德, 等. [J]. 分析化学, 2004, 32(3): 329-331. LU JF, LIANG X, JIANG GB, et al [J]. AnalChim Acta 2003, 487. 129-135. [5] 柳仁民,李 蛟. [J]. 分析化学, 2003, 31(5): 594-597. [6] KNUTSSON M, MATH IASSON L, JONSSON J.A. [J]. Chromatographia, 1996, 42(3/4): 165-170. [7] [8] KNUTSSON M, N LVE G, MATH A SSON L, et al [ J]. J Chromatogr A, 1996, 754: 197-205. [9] CHMUKAL, MEGERSAN, NORBERGJ et al [J]. AnalChem, 1998, 70. 3906-3911. AUDUNSSON G. [J]. AnalChem, 1986 58 2714-2723. [10] [11] THOUDARSON E, PALMARSDO S, MATH ASSON L, et al [J]. Anal Chem, 1996, 68 2559-2563. MEGERSA N, JONSSON J.A. [J]. Analyst 1998 123(2): 225-231. [12] [13] MEGERSA N, SOLOMON T, JONSSON J.A. [J]. JChromatogr, A, 1999, 830, 203-210. [14] TROCEW ICZ J [J]. J Chromatogr A, 1996, 725 121-127. NDUNGU K, DJANEN K, MALCUS F, et al [J]. Analyst 1999, 124: 1367-1372. [15] 柳仁民,李 蛟. [J]. 中国环境监测, 2002, 18(6): 38-41. [16] DJANENK, NDUNGUK, JOHNSSON C, et al [J]. Talanta, 1999, 48 1121-1132. [17] [18] MARGARETA, PAPANTON I DJANEN K, et al [J]. Analyst 1995, 120, 1471-1477. BARRIT, BERGSTROIM & NORBERG J et al [J]. AnalChem, 2004 PAGE EST: 6.8 [19] [20] KUOSMANEN K, HYOTYLA NEN T, HARTONEN K, et al [J]. Analyst 2003, 128 434-439. [21] SANDAHL M, MATH A SSON L, JONSSON JA. [J]. JChromatogr A, 2002 975 211-217. QU NTANAA J B, RODILA R, REEMTSMAB T. [J]. J Chromatogr A, 2004, 1061: 19-26 [22] ZHU L Y, ZHU L, LEE H K. [J]. J Chromatogr A, 2001, 924: 407-414. [23] ZHAO LM, ZHU LY, LEEH K. [J]. JChromatogr A, 2002 963: 239-248. [24] BA SHEER C, OBBARD JP, LEE H K. [J]. J Chromatogr A, 2005, 1068(2): 221-228 [25] CHARALABAK IM, PSILLAK IS E, MANTZAV NOS D, et al [J]. Chemosphere, 2005 60 690-698 [26] [27] PAN H J HO W H. [J]. Anal Chim Acta 2004, 527: 61-67. [28] BA SHEER C, BA LA SU BRAM AN IAN R, LEE H K. [J]. J Chromatogr A, 2003 1016 11-20 PSILLAK IS E, KALOGERAK IS N. [J]. J Chrom atogr A, 2003 999. 145-153. [29] [30] ZHAO LM, LEEHK. [J]. AnalChem, 2002, 74: 2486-2492 JONSSON J A, MATH IASSON L [J]. Trends Anal Chem, 1999 18 318-334 [31] RASMUSSEN K E, BJERGAARD S P. [J]. Trends Anal Chem, 2004, 23(1): 1–10. [32] [33] PSILLAK IS E, KALOGERAK IS N. [J]. Trends Anal Chem, 2003, 22(10): 565-574 [34] CORDERO B M, PAVON J L P, P NTO C G, et al [J]. J Chromatogr, A, 2000, 902 195-204. [35] JONSSON J A, MATH ASSON L [J]. J Chromatogr A, 2000, 902 205-225. MERBEL N C V. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 856 55-82. [36] LAM BRO POULOU D A, ALBANIS T A. [J]. J Chron atogr A, 2004, 1061 11-18. [37] CH MUKA L, MATH IASSON L, JONSSON JA. [J]. Anal Chin Acta, 2000, 416 77-86 [38] NOR BERG J THORDAR SON E, MATH A SSON L, et al [J]. J Chromatogr A, 2000, 869: 523-529 [39] HOTS, BJERGAARDSP, RASMUSSENKE [J]. J Chromatogr, A, 2002, 963 3-17. [40] MULLER S, MODER M, SCHRADER S, et al [J]. J Chromatogr A, 2003, 985: 99-106. [41] [42] HOU L, LEE H K. [J]. J Chromatogr A, 2004, 1038 37-42. HILL C, DOZOL JF, RORQUETTEH, et al [J]. JM em brane Science, 1996, 114: 73-80. [43] TERAMOTO M, SAKA IDA Y, FU S S, et al [J]. Separation and Purification Technology, 2000, 21: 137-144. [44] [45] 梁 霞,刘景富,江桂斌,等. [J]. 分析测试学报, 2003, 22(2): 19-21. [46] LIU JF, LIANG X, JIANG G B, et al [J]. Talanta, 2003, 60: 1155-1161. [47] MATSUMOTO M, NOMOTO Y, KONDO K. [J]. JM embrane Science, 2005, 246 77-81 [48] FORTUNATO R, AFONSO C A M, REIS M A M, et al [J]. JM embrane Science, 2004, 242, 197-209. [49] BRANCO L C, CRESPO J G, AFONSO C A M. [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(15): 2771-2773.

[50] 张保成, GOZZELINO G, BALDI G. [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(6): 46-54