

## 环境友好的样品前处理方法的研究进展

何建丽, 姚凯, 李存, 张伟<sup>通信作者</sup>

(天津农学院 动物科学与动物医学学院, 天津 300384)

**摘要:** 样品前处理是兽药残留分析中的关键步骤, 直接影响检测的结果。传统的样品处理技术往往伴随产生大量污染, 既危害环境, 又危害分析者的身体健康。环境友好的前处理方法能够有效地减少分析过程中由样品前处理过程带来的污染, 同时具有快速、简便等优点。本文对这些样品前处理方法的基本原理、特点及研究进展进行了综述, 并对环境友好的样品前处理方法的前景进行了展望。

**关键词:** 环境友好; 前处理方法; 研究进展

**中图分类号:** S859.84

**文献标识码:** A

## Overview of Environment-friendly Sample Pre-treatment Methods

HE Jian-li, YAO Kai, LI Cun, ZHANG Wei<sup>Corresponding Author</sup>

(College of Animal Science and Veterinary Medicine, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Sample pre-treatment is the key process for the veterinary drug residue analysis. The traditional sample preparation techniques which are harmful to the environment and the health of analyzers are often accompanied by a large production of pollution. Environment-friendly sample pre-treatment methods can reduce pollution caused by sample treatment and make the sample preparation faster and simple. The principles, characteristics of these techniques and research progress are reviewed and the prospect of the environment-friendly sample pre-treatment is discussed in the paper.

**Key words:** environment-friendly; pre-treatment method; overview

环境友好又称环境无害化学 (environmentally benign chemistry)、绿色化学 (green chemistry), 是指设计没有或者只有尽可能小的环境负作用并且在技术上和经济上可行的化学品和化学过程<sup>[1]</sup>。2001年, Namiesnik在绿色化学概念的基础上提出“绿色分析化学”概念, 倡导在分析过程中避免 (至少大幅度减少) 使用化学试剂, 减少气体、液体和固体废物的产生<sup>[2]</sup>, 避免使用剧毒 (包括生态毒性) 的试剂, 减少分析过程中所需的人力, 尽可能地降低对操作者造成伤害和对环境造成污染<sup>[3]</sup>。样品前处理是残留分析过程污染最严重的环节, 目的是将待测物与其他杂质分离。残留分析中生物样本成分复杂, 常含有大量糖类、蛋白质、脂肪、核酸、激素或无机盐等, 且各种分子大小不同, 理化性质各异, 这些杂质干扰待测物检测, 并会污染检测器。以往前处理过程复杂, 常需要大量的有机试剂。选择环境友好的样品前处理方

法是建立绿色化学分析方法的一个关键因素, 下面对环境友好的样品前处理技术分别进行论述。

### 1 样品前处理技术

#### 1.1 磁固相萃取

磁固相萃取 (magnetic solid phase extraction, MSPE) 方法以磁性粒子作为吸附剂, 磁性粒子不需要被填充到固相萃取柱中。磁性粒子能够在样品溶液中完全分散并吸附分析物, 通过施加外部磁铁, 可以立即从液相中将磁性粒子分离和收集, 从而大大简化了萃取过程, 提高了提取效率。与传统的固相萃取过程相比, MSPE更为高效。Xu<sup>[4]</sup>等建立了用聚二甲基硅氧烷和多壁碳纳米管改性的磁性纳米粒子萃取蜂蜜中4种氟喹诺酮类药物 (氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星和恩氟沙星) 的方法。样品经0.45  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 使用磁性的聚二甲基硅氧烷/多壁碳纳米管颗粒提取氟喹

收稿日期: 2014-04-17

**基金项目:** 国家自然科学基金项目“基于环境友好的样品前处理方法研究及其在兽药残留检测中的应用” (31372482); 天津市高等学校科技发展基金计划项目“阿维菌素类和苯并咪唑类残留的LPME前处理方法研究” (20130623); 国家农业科技成果转化基金项目“长效恩诺沙星注射液试中试与示范” (2013GB2A100020)

**作者简介:** 何建丽 (1989-), 女, 天津市人, 硕士在读, 主要从事兽医药理学与毒理学方向研究。E-mail: hejianli0330@163.com。

**通信作者:** 张伟 (1979-), 女, 河北石家庄人, 实验师, 硕士, 主要从事兽医药理学与毒理学方向研究。E-mail: zhangwei0229@126.com。

诺酮类药物,萃取效率为81.5%~94.1%,相对标准偏差(relative standard deviation, *RSD*)低于7.6%,检测限(limits of detection, *LOD*)为0.24~0.48  $\mu\text{g/L}$ 。Qing<sup>[5]</sup>等成功测定出了豆浆中的异黄酮,它以黄芩苷官能化的磁性纳米粒子与异黄酮特异性结合为萃取依据,检测出大豆甙元、黄豆黄素、染料木黄酮、黄豆苷、染料木苷5种异黄酮。此方法在异黄酮浓度为0.3~80.0 mg/L时标准曲线显示出良好的线性,用异黄酮的一种异构体(毛蕊异黄酮)作为内标,日间*RSD*为2.5%~3.6%。Jiang<sup>[6]</sup>等采用C-18功能化的具有极微小磁性的二氧化硅纳米粒子作为磁性吸附剂,将液固萃取得到的拟除虫菊酯吸附到上面,然后用超快速液相色谱法对蔬菜样品中菊脂类杀虫剂的残留量进行了测定,拟除虫菊酯的*LOD*为0.63~1.20 ng/g,回收率为76.0%~99.5%。

## 1.2 固相微萃取

固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)是上世纪90年代兴起并迅速发展的一种新型、环境友好的样品前处理技术,该法使用的有机溶剂量极少,操作简便。SPME有2种萃取方式:一种是将萃取纤维直接暴露在样品中,其适合于分析气体样品和洁净水样中的有机化合物;另一种是将纤维暴露于样品顶空中的顶空萃取法,其广泛适用于废水、油脂、高分子量腐殖酸及固体样品中挥发、半挥发性有机化合物的分析。涂层是SPME萃取头的核心部分,涂层的种类也多种多样。最早开发的是带有聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚丙烯酸酯(PA)涂层的萃取头。其萃取头为熔融石英纤维,涂层一般可以分为非极性、中等极性和极性3种涂层<sup>[7]</sup>。常见的非极性涂层有聚二甲基硅氧烷,厚度为100  $\mu\text{m}$ 时适合萃取分子量较小的挥发性极性化合物,厚度为7  $\mu\text{m}$ 和30  $\mu\text{m}$ 时适用于萃取低挥发性的极性化合物。中等极性涂层有聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯和羧乙基/聚二甲基硅氧烷,分别适用于萃取极性低挥发性化合物和挥发性有机化合物。极性涂层有聚丙烯酸酯、聚乙二醇/二乙烯基苯和聚乙二醇/模板树脂,分别适用于萃取极性挥发性的化合物、极性化合物和表面活性剂。刘芃岩<sup>[8]</sup>建立了SPME-GC(gas chromatography,气相色谱法)分析环境水样中痕量邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的方法。该法

取水样于样品瓶中并加入磁搅拌子,将萃取针纤维浸入样品溶液中(必须确保纤维浸入并处于中心位置),磁力搅拌,萃取结束后取下萃取探针,在GC进样温度为250  $^{\circ}\text{C}$ 下解吸4 min后进行测定。此方法可以提取和分离共13种PAEs, *RSD*为0.2%~9.7%, *LOD*为0.02~0.83  $\mu\text{g/L}$ 。Aufartova<sup>[9]</sup>等建立了不同毛细管柱(Supel-Q和Carboxen 1006多孔层开管柱)的管内固相微萃取方法,利用高效液相色谱技术(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)测定出环境液体样品中的5种雌激素(雌三醇、炔诺酮、炔雌醇、甲基炔诺酮和双酚)。 *LOD*和定量限(limits of quantification, *LOQ*)的范围取决于所使用的毛细管柱:经荧光检测器检测,雌三醇、双酚和炔雌醇在使用Supel-Q时, *LOD*和*LOQ*分别为0.005~0.030  $\mu\text{g/L}$ 和0.015~0.080  $\mu\text{g/L}$ ;使用Carboxen时, *LOD*和*LOQ*分别为0.010~0.015  $\mu\text{g/L}$ 和0.025~0.040  $\mu\text{g/L}$ 。该方法已经成功用于环境水的测定,回收率高于80%。Lasekan<sup>[10]</sup>等采用顶空SPME-GC/MS(mass spectrum,质谱)方法,从4种选定的非洲苹果中分离鉴别出了59种复合物。Song<sup>[11]</sup>等采用碳纳米管增强型中空纤维SPME-HPLC检测了尿液中的马钱子碱和番木鳖碱。在表面活性剂的作用下,使碳纳米管分散在水中,然后将碳纳米管固定在中空纤维的细孔中,得到碳纳米管增强型中空纤维,用它萃取分析物,解吸后用HPLC检测, *RSD*分别低于6%和5%。同时,此方法也成功运用到了实测尿液样品的检测。

## 1.3 搅拌棒吸附萃取

搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)的原理与SPME的原理相同,都是基于待测物质在样品和萃取介质中平衡分配的萃取过程。SBSE的萃取过程有2种:一种是将搅拌棒直接置于溶液中,该萃取模式主要适用于难挥发化合物的萃取;另一种是顶空萃取,将搅拌棒置于溶液样品上方,该萃取模式主要用于易挥发有机污染物的萃取<sup>[12]</sup>。黄晓佳<sup>[13]</sup>等建立了SBSE-HPLC方法测定蜂蜜中4种硝基咪唑类药物(灭滴灵、罗硝唑、迪美唑和磺甲硝咪唑)的残留。样品用水稀释后,搅拌棒直接放置于样品中,并在室温下搅拌萃取,解吸后,使用配有二极管阵列检测器(DAD)的HPLC进行分析,此方法的*LOD*和*LOQ*分别为

0.47~1.52  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1.54~5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 日内和日间 *RSD*分别低于4.43%和4.41%, 回收率为71.1%~114.0%。Lin<sup>[14]</sup>等建立了利用SBSE技术净化果汁和软饮料中的有机酸类和防腐剂的方法, 样品经0.45  $\mu\text{m}$ 膜过滤, 将滤液稀释, 搅拌棒置于样品中搅拌, 解吸后进行HPLC-DAD检测。检测出山梨酸、安息香酸和苯乙酸的 $LOD$ 分别为0.16、1.08和0.18  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,  $LOQ$ 分别为0.52、3.42和0.61  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Margoum<sup>[15]</sup>等采用SBSE-HPLC/MS方法, 检测了水样本中的15种农药, 并优化了萃取时间、搅拌速率、水介质离子强度和极性等多项影响萃取效率的参数, 平均回收率为93%~101% ( $RSD < 17\%$ ,  $n=30$ ),  $LOQ$ 为0.02~1.00  $\text{g}/\text{L}$ 。Cacho<sup>[16]</sup>等通过采用SBSE-GC-MS技术成功地测定了白酒中的白藜芦醇、白皮杉醇和氧化白藜芦醇异构体, 测定的主要成分为反式白藜芦醇,  $LOD$ 为3~230  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,  $RSD$ 为5%~9%, 回收率达到79%~109%。

#### 1.4 液相微萃取

液相微萃取 (liquid phase microextraction, LPME) 技术由Jeannot等在1996年提出, 它是在液-液萃取 (liquid-liquid extraction, LLE) 基础上发展而来, 结合了LLE和SPME的优点, 其溶剂用量少、快速、廉价, 且萃取与进样都只需一个极简单的装置——微量进样器。因为LPME的优点显著, 目前, 越来越多的人开始研究LPME, 已经开发出多种不同萃取模式并在环境、药物和食品等复杂基质的样品分析领域中体现出良好的应用效果<sup>[17]</sup>。Khaje<sup>[18]</sup>建立了中空纤维 (HF)-LPME/MS测定生物样品 (血浆、血清、尿液和组织) 中的小分子药物方法, 使用的是聚丙烯纤维, 纤维上有许多小孔可以强有力地固定有机溶剂, 使有机溶剂在萃取过程中不会渗漏, 并从生物样品中提取出了安非他明、利尿剂、孕酮、氟硝西泮、氨三环庚素、丙咪嗪、非那更、乙炔睾酮、克伦特罗、美多洛尔和 $\beta$ -嵩甲醚等药物, 与SPME相比, HF-LPME最大的优势在于采用不同的萃取模式即可适用于不同性质的化合物, 且灵敏度和重现性与SPME相当。Guo等<sup>[19]</sup>建立了离子性液体为基础的单滴LPME-HPLC测定环境水中的6种磺胺类药物 (磺胺氯达嗪、磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶和磺胺喹噁啉) 方法, 并优化了多项重要参数, 如搅拌速率、萃取

溶剂、萃取时间和萃取 $\text{pH}$ 值等。此方法 $LOD$ 为0.5~1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 拥有良好的重现性 ( $RSD$ 为4.2%~9.9%,  $n=5$ ) 和较宽的线性范围 (1~1 500  $\mu\text{g}/\text{L}$ )。Socas<sup>[20]</sup>等采用HF-LPME-HPLC方法检测了牛奶样品中天然和合成的9种雌激素, 其中包括4种天然雌激素、4种合成雌激素和1种代谢物。用正辛醇作为萃取剂, HPLC-DAD法完成分离与检测。通过优化样品的 $\text{pH}$ 值、离子强度、萃取时间和搅拌速率等多项影响萃取效率的参数, 荧光检测器和二极管阵列检测器检测的分析物 $LOD$ 分别为0.28~35.20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和13.00~107.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。You<sup>[21]</sup>等利用一种新奇且简单的空气辅助液相微萃取, 气相色谱-火焰光度检测器检测果汁样品中的有机磷农药,  $LOD$ 为0.02~0.60  $\text{mg}/\text{L}$ , 回收率为79%~113%。

#### 1.5 分散液液微萃取

分散液液微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 的基本原理与LLE相似, 是有机物在不同相之间进行分配富集的过程。DLLME最大的优点是萃取时间短, 且该法集采样、萃取和浓缩于一体, 操作简单、快速、成本低、富集效率高、有机溶剂用量少, 非常适合环境友好型社会发展的需要<sup>[22]</sup>。Wang等<sup>[23]</sup>建立了分散固相DLLME-HPLC法测定水样中的4种三唑类杀菌剂 (腈菌唑、戊唑醇、三唑醇和己唑醇) 的方法。优化后的萃取条件为: 12  $\mu\text{L}$  1-十二醇作为萃取剂, 甲醇作为分散剂, 萃取时间为1 min, 样品 $\text{pH}$ 值为6,  $\text{NaCl}$ 浓度为15%。该法显示出高灵敏性和良好的线性 (0.5~200.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), 相关系数为0.999 2~0.999 8。Cortadaa等<sup>[24]</sup>建立了DLLME-GC/MS法测定水样品中18种有机氯农药的方法。将10  $\mu\text{L}$ 的四氯乙烯 (萃取溶剂) 和1 mL丙酮 (分散溶剂) 混合后室温下置于10 mL的样品中30 s, 2 300 r/min离心3 min, 过滤, 浓缩至2  $\mu\text{L}$ , GC/MS检测,  $RSD$ 为5%~15% ( $n=8$ ), 所有目标分析物的相关系数为0.996 7~0.999 9。Alves<sup>[25]</sup>等采用DLLME-GC/MS法检测水样品中的5种有机磷杀虫剂 (灭克磷、二嗪农、毒死蜱、皮蝇磷和甲基毒死蜱), 样品用卤化试剂作为萃取试剂, 丙酮或甲醇作为分散试剂, 首次将极性较小的分散试剂和卤化萃取试剂结合, 该法的 $LOD$ 和 $LOQ$ 分别为3.380  $\text{ng}/\text{L}$ 和11.026  $\text{ng}/\text{L}$ ,  $RSD$ 为6.6%~13.1%。Li<sup>[26]</sup>等建立了DLLME-

LC/MS法检测人类尿样品中依贝沙坦和缬沙坦2种抗高血压药物。样品经HPLC(反相C18柱)分离,其中用0.3%的蚁酸溶液和甲醇作为流动相,紫外检测器在236 nm处检测,2种药物的LOD分别为1.5 µg/L和3.3 µg/L。

### 1.6 超临界流体萃取

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)利用超临界流体与被萃取物料接触,使物料中的某些组分被超临界流体溶解并携带,从而与物料中其他组分分离,之后通过降低压力或调节温度降低超临界流体的密度,从而降低其溶解能力,使超临界流体解析出其所携带的萃取物,达到萃取分离的目的,该法有萃取和蒸馏的双重功效,也可用于有机物的分离、精制<sup>[27]</sup>。SFE技术与一般液体萃取技术相比,其萃取速率和范围更为理想。Naeeni<sup>[28]</sup>等建立了利用SFE-DLLME来萃取土壤和海底沉淀物中硫磷嗪、治螟磷、乙拌磷等7种有机磷农药的方法,并用GC-FID(火焰离子检测器)进行检测,60 °C下用超临界的CO<sub>2</sub>静态萃取10 min和动态萃取30 min来萃取有机磷农药,LOD为0.001~0.009 mg/kg。此方法已成功用于实测土壤和海底沉积物中有机磷农药的测定。Aysu<sup>[29]</sup>等采用超临界流体萃取液化的独活属仙客来,用超临界的有机溶剂(甲醇、乙醇、丙酮和2-丁醇)在催化剂(NaOH或Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的作用下,将碾碎的独活属仙客来的茎转化为液体产物。在285 °C下,超临界的甲醇、乙醇、2-丁醇和丙酮的转化率分别为49.1%、55.7%、58.7%和71.0%,结果显示,此温度下,用NaOH作为催化剂,用有机溶剂乙醇能够达到最高的转化效率。Wagner<sup>[30]</sup>等采用超临界CO<sub>2</sub>提取了炸薯条中的油,研究了各项参数对萃取过程的影响,并对有用的动力学参数进行了探究。获得的萃取条件为27.6~41.4 MPa、35~80 °C、溶剂流速为0.5~5.0 g CO<sub>2</sub>/min,研究发现,在最高压力和最高温度下,油可以从炸薯条中100%回收。

### 1.7 亚临界水萃取

亚临界水萃取(subcritical water extraction, SWE)利用对环境无害的水作为萃取剂,在常温常压下,水是极性很大的溶剂(介电常数 $E$ 为80),它能很好地溶解极性有机化合物。然而,水在超临界状态下( $T>374^{\circ}\text{C}$ ,  $P>2\,211\text{ MPa}$ )极性下

降, $E$ 为5~15(与温度、压力有关),对中性极性和非极性有机物的溶解度也增大,可以成为有机物有效的萃取剂。由于产生超临界水的实验条件比较苛刻,以及超临界水具有腐蚀性,会使一些有机化合物发生分解,因此,它无法在实验分析时被当作一种萃取剂使用<sup>[31]</sup>。Ko<sup>[32]</sup>等建立了SWE法提取洋葱表皮中的黄酮醇槲皮素。由于亚临界水具有依赖温度的选择性、高安全性、高回收率和低成本等特点,因此,亚临界水可以作为一种很好的媒介来代替有机溶剂提取黄酮醇槲皮素。与传统方法相比,使用SWE得到槲皮素的产量超过使用甲醇、乙醇萃取产量的6倍。王海燕<sup>[33]</sup>等建立了毛细管电泳场放大富集技术检测亚临界水萃取苦参中的5种生物碱(野靛碱、槐果碱、苦参碱、槐定碱和氧化苦参碱)的方法。样品与硅藻土混合均匀,转移到不锈钢萃取池中,乙醇萃取后,将毛细管用新鲜的萃取溶剂冲洗并用氮气流净化,收集溶剂后进行旋转蒸发、溶解、过滤和分析。结果显示,金雀花酮碱、槐定碱和氧化苦参碱在0.125~4.000 mg/L时显示出良好的线性( $R^2>0.999$ ),槐果碱和苦参碱在0.062 5~2.000 0 kg/L时显示出良好的线性( $R^2>0.998$ ),LOD为0.004 0~0.001 3 mg/L。Lee<sup>[34]</sup>等用SWE、热水萃取和乙醇萃取法分别萃取出高丽参茎叶中的活性物质,实验证明,SWE得到的茎叶萃取物中包含了高浓度的酚类物质,此萃取物能够抑制细菌的生长。Yang<sup>[35]</sup>等分别采用亚临界水和热水分别萃取多糖提取物,结果表明,SWE的多糖产量是热水萃取产量的2倍,SWE得到的多糖抗氧化活性也高于热水萃取得到的多糖。

### 1.8 室温离子液体萃取

室温离子液体(room temperature ionic liquids extraction, RTILE)简称离子液体,是一类在室温或相近温度下完全由离子组成的有机液体化合物。与目前广泛应用的有机溶剂相比,离子液体具有以下突出的优点:不易挥发,对有机物、无机物都有良好的溶解性,具有结构可调控性<sup>[36]</sup>。Zhang<sup>[37]</sup>等建立了用离子液体调整和促进噻唑啉酮和嘧啶核苷噻唑嵌合体的制备方法。在不使用任何催化剂的情况下,通过1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的醛、胺和巯基乙酸的3组分反应可以高效地合成2,3-二取代-1,3-噻唑烷-4-酮衍生物,

整个过程简单明了。从经济和环保的角度看,使用不挥发的溶剂和环境友好的催化剂非常有前景。室温离子液体被认为可能作为化学挥发溶剂的替代品,因为与传统的有机溶剂相比,其不挥发、不易爆炸、容易处理,而且易回收再利用。Bertona<sup>[38]</sup>等用RTILs微萃取水样本中的钒并采用电热原子吸收光谱法对钒进行检测,其 $LOD$ 为4.9  $\mu\text{g/L}$ 、钒水平为0.5  $\mu\text{g/L}$ 时测定的 $RSD$ 为4.3%。Chatterjee<sup>[39]</sup>等通过使用RTILs首次证明了硫代黄素T的激活态动力学不仅依赖于介质的黏性,同时也依赖于介质固有的不均匀性。在此之前,多数研究均认为,硫代黄素T的激活态动力学只依赖于介质的黏性。Mallet<sup>[40]</sup>等改进了RTILs在一个隔离的纳米多孔板中发生电沉积来合成二氧化硅纳米线的方法,并对影响离子在纳米孔中扩散的电化学参数进行了调整,使之能够合成二氧化硅纳米管。

### 1.9 双水相萃取

双水相萃取(aqueous two-phase extraction, ATPE)对于传统有机相-水相的溶剂萃取来说是一个全新的替代品。当两种聚合物(一种聚合物与一种亲液盐或是两种盐)在适当的浓度或是特定的温度下相混合,就形成了双水相系统。Yu<sup>[41]</sup>等将1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和硫酸铵作为双水相萃取剂,利用HPLC检测环境水样中的磺胺二甲嘧啶(SM2)。与传统提取方法相比,其优点在于操作简单,几乎无环境污染,分离快速,萃取效率高(萃取效率 $\geq 93.7\%$ )。在3~240  $\mu\text{g/L}$ 时,标准曲线显示出良好的线性关系( $R^2 = 0.9998$ ), $LOD$ 和 $LOQ$ 分别为0.9  $\mu\text{g/L}$ 和3.0  $\mu\text{g/L}$ 。Kalaivani<sup>[42]</sup>等采用可降解的聚乙二醇和柠檬酸盐溶液作为双水相研究了 $\alpha$ -乳白蛋白的水相分配,发现添加NaCl和酸性环境都能降低 $\alpha$ -乳白蛋白在上相中的产量,相体积比为3.5,结线长度为50.63%(质量比)时, $\alpha$ -乳白蛋白的产量很高。Tan<sup>[43]</sup>等建立了乙醇/盐(硫酸铵)溶液双水相系统萃取和纯化芦荟中蒽醌的方法,蒽醌在乙醇富集相中萃取效率较高,乙醇/盐溶液系统比其他系统更加简单、组成相更易回收,且回收率高、污染小、盐可以循环使用,达到环境友好的效果。

### 1.10 直接进样

直接进样利用分析仪器的高选择性,无需前

处理的样品。该法适用于分析一些化学性,质不稳定的风味化合物,可避免在样品处理过程中微量成分的损失及不稳定性带来的影响,可明显缩短分析时间,提高分析的重现性,并使潜在的样品污染最小化,大量减少溶剂的使用量<sup>[44]</sup>。Martínez<sup>[45]</sup>采用一种无溶剂的直接进样方法,与固相萃取相比,既节省时间,又减少了基质效应,其利用LC-MS/MS同时检测并定量环境水样中的22种滥用药物及其代谢产物,结果显示,22种药物在废水和河水中检出限范围分别为10~700  $\text{ng/L}$ 和0.5~700.0  $\text{ng/L}$ 。汪琳<sup>[46]</sup>等采用直接进样HPLC-柱后衍生法对水中草甘膦和氨甲基膦酸进行检测,直接进样后HPLC法分离,并将待测物衍生成强荧光物质,之后荧光检测器进行检测。结果表明,该法对饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸的 $LOD$ 分别为0.015  $\text{mg/L}$ 和0.011  $\text{mg/L}$ , $RSD$ 分别为1.63%和0.75%,该法显示出良好的灵敏度和精密度。

## 2 结语

环境友好的样品前处理技术把绿色化学原理应用在新的分析方法和技术设计方面,旨在减轻分析化学对环境的影响。新方法、新技术的探索和研究是今后分析化学的发展方向。样品前处理技术对于色谱分析的结果有着直接影响,目前的前处理技术仍存在特异性不强的缺点,导致基质效应对分析结果影响较大,提高前处理技术的特异性已迫在眉睫。简单、快速和溶剂需求量少的磁固相萃取、固相微萃取等技术与拥有强特异性的分子印迹、免疫亲和色谱技术联合使用,结合它们各自的优点,将是环境友好的样品前处理技术的发展趋势。

## 参考文献:

- [1] Anastas P T. Green chemistry and the role of analytical methodology development[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1999, 29 (3): 167-175.
- [2] Namieśnik J. Green analytical chemistry—some remarks[J]. *Journal of Separation Science*, 2001, 24 (2): 151-153.
- [3] Keith L H, Gron L U, Young J L. Green analytical methodologies[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (6): 2695-2708.
- [4] Xu S, Jiang C, Lin Y X. Magnetic nanoparticles modified with polydimethylsiloxane and multi-walled carbon nanotubes for solid-phase extraction of fluoroquinolones[J].

- Microchim Acta*, 2012, 179: 257-264.
- [5] Qing L S, Xue Y, Liu Y M. Rapid magnetic solid-phase extraction for the selective determination of isoflavones in soymilk using baicalin-functionalized magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61 ( 34 ): 8072-8078.
- [6] Jiang C Z, Sun Y, Yu X. Liquid-solid extraction coupled with magnetic solid-phase extraction for determination of pyrethroid residues in vegetable samples by ultra fast liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2013, 114: 167-175.
- [7] 刘妍, 杨富巍, 田锐. 固相微萃取涂层的研究进展[J]. 资源开发与市场, 2011, 27 ( 11 ): 981-984.
- [8] 刘芑岩, 高丽, 申杰. 固相微萃取—气相色谱法测定白洋淀水样中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 色谱, 2010, 28 ( 5 ): 517-520.
- [9] Aufartová J, Torres-Padrón M E. Optimization of an in-tube solid phase microextraction method coupled with HPLC for determination of some oestrogens in environmental liquid samples using different capillary columns[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92 ( 4 ): 382-396.
- [10] Lasekan K, Alfi J. Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry determination of volatile compounds in different varieties of African Star Apple fruit[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141 ( 3 ): 2089-2097.
- [11] Song X Y, Shi Y P, Chen J. Carbon nanotubes reinforced hollow fiber solid phase microextraction for the determination of strychnine and brucine in urine[J]. *Talanta*, 2013, 116: 188-194.
- [12] 陈林利, 黄晓佳, 袁东星. 搅拌棒固相萃取的研究进展[J]. 色谱, 2011, 29 ( 5 ): 375-381.
- [13] Huang X J, Lin J B, Yuan D X. Simple and sensitive determination of nitroimidazole residues in honey using stir bar sorptive extraction with mixed mode monolith followed by liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science Volume*, 2011, 34 ( 16-17 ): 2138-2144.
- [14] Lin F H, Nong S Y, Huang X J. Sensitive determination of organic acid preservatives in juices and soft drinks treated by monolith-based stir cake sorptive extraction and liquid chromatography analysis[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405: 2077-2081.
- [15] Margoum C, Coquery M. Stir bar sorptive coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: method validation and measurement uncertainty[J]. *Talanta*, 2013, 116: 1-7.
- [16] Cacho J, Campillo N, Vinas P. Stir bar sorptive extraction with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of resveratrol, piceatannol and oxyresveratrol isomers in wines[J]. *Journal of Chromatography*, 2013, 1315: 21-27.
- [17] 王炎, 张永梅. 液相微萃取研究与应用[J]. 化学进展, 2009, 21 ( 4 ): 696-704.
- [18] Saraji M, Khaje N. Recent advances in liquid microextraction techniques coupled with MS for determination of small-molecule drugs in biological samples[J]. *Bioanalysis March*, 2012, 4 ( 6 ): 725-739.
- [19] Guo X P, Yin D Q, Peng J F. Ionic liquid-based single-drop liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of sulfonamides in environmental water[J]. *Science*, 2012, 35: 452-458.
- [20] Socas-Rodriguez B, Asensio-Ramos M. Hollow-fiber liquid-phase microextraction for the determination of natural and synthetic estrogens in milk samples[J]. *Journal of Chromatography*, 2013, 1313: 175-84.
- [21] You X W, Xing Z K, Liu F M. Air-assisted liquid-liquid microextraction used for the rapid determination of organophosphorus pesticides in juice samples[J]. *Journal of Chromatography*, 2013, 1311: 41-47.
- [22] 张雪莲, 焦必宁. 分散液液微萃取技术及其在食品和环境农药残留检测中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33 ( 9 ): 307-313.
- [23] Wang C, Wu Q H, Wu C X, et al. Application of dispersion-solidification liquid-liquid microextraction for the determination of triazole fungicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 71-76.
- [24] Cortada C, Vidal L, Pastor R. Determination of organochlorine pesticides in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 649: 218-221.
- [25] Alves A C, Goncalves M M, Bernardo M M. Dispersive liquid-liquid microextraction of organophosphorous pesticides using nonhalogenated solvents[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35 ( 19 ): 2653-2658.
- [26] Li Z, Chen F, Wang X. Ionic liquids dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatographic determination of irbesartan and valsartan in human urine[J]. *Biomedical Chromatography*, 2013, 27 ( 2 ): 254-258.
- [27] 霍鹏, 张青, 张滨, 等. 超临界流体萃取技术的应用与发展[J]. 河北化工, 2010, 33 ( 3 ): 25-29.
- [28] Naeenia M H, Yaminia Y. Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples[J]. *Supercritical Fluids*, 2011, 57: 219-226.
- [29] Aysu T, Kucuk M M. The liquefaction of *Heracleum persicum* by supercritical fluid extraction[J]. *Energy*

- Sources Part A—Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2013, 35 ( 19 ) : 1787–1795.
- [30] Wagner M E, French J. Supercritical fluid extraction of oil from potatoes chips: two scale comparison and mathematical modeling[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118( 1 ) : 100–107.
- [31] 吴仁明. 亚临界水萃取在分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14 ( 1 ) : 32–36.
- [32] Ko M J, Cheigh C I, Cho S W. Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 102: 327–333.
- [33] Wang H Y, Lu Y C, Chen J. Subcritical water extraction of alkaloids in sophora flavescens ait and determination by capillary electrophoresis with field-amplified sample stacking[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 58: 146–151.
- [34] Lee K A, Kim W J, Kim H J. Antibacterial activity of ginseng stemsleaves extract produced by subcritical water extraction[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2013, 48 ( 5 ) : 947–953.
- [35] Yang L Q, Qu H Y, Mao G H. Optimization of subcritical water extraction of polysaccharides from grifola frondosa using response surface methodology[J]. *Pharmacognosy Magazine*, 2013, 9 ( 34 ) : 120–129.
- [36] 杜平, 胡维, 李胜清, 等. 离子液体在萃取分离中的应用研究进展[J]. 分析科学学报, 2009, 25 ( 5 ) : 598–604.
- [37] Zhang X Y, Li H Y, Li D F. Ionic liquid mediated and promoted eco-friendly preparation of thiazolidinone and pyrimidine nucleoside-thiazolidinone hybrids and their antiparasitic activities[J]. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2009, 19: 6280–6283.
- [38] Bertona P, Martinisa E M, Martinezc L D. Room temperature ionic liquid-based microextraction for vanadium species separation and determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 640: 40–46.
- [39] Chatterjee A, Matity B, Seth D. Torsional dynamics of thioflavin T in room-temperature ionic liquids: an effect of heterogeneity of the medium[J]. *Chemphyschem*, 2013, 14 ( 14 ) : 3400–3409.
- [40] Mallet J, Martineau F, Namur K. Electrodeposition of silicon nanotubes at a room temperature using ionic liquid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 ( 39 ) : 16446–16449.
- [41] Yu C, Han J, Wang Y. Ionic liquid/ammonium sulfate aqueous two-phase system coupled with HPLC extraction of sulfadimidine in real environmental water samples[J]. *Chromatographia*, 2011, 74: 407–413.
- [42] Kalaivani S, Regupathi L. Partitioning studies of alpha-lactalbumin in environmental friendly poly ( ethylene glycol ) citrate salt aqueous two phase systems[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2013, 36 ( 10 ) : 1475–1483.
- [43] Tan Z J, Li F F, Xu X L. Extraction and purification of anthraquinones derivatives from *Aloe vera* L. using alcohol/salt aqueous two-phase system[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2013, 36 ( 8 ) : 1105–1113.
- [44] Farré M, Peérez S, Goncalves C. Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29: 1347–1362.
- [45] Martínez Bueno M J, Uclés S, Hernando M D. Development of a solvent-free method for the simultaneous identification/quantification of drugs of abuse and their metabolites in environmental water by LC-MS/MS[J]. *Talanta*, 2010, 85: 157–166.
- [46] 汪琳, 曾锦明, 韩燕飞. 直接进样高效液相色谱——柱后衍生法检测水中草甘膦和氨甲基膦酸[J]. 现代科学仪器, 2010 ( 6 ) : 99–104.