

膜分离样品前处理技术

刘景富 江桂斌*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要 高通量的自动化样品前处理技术正越来越引起分析化学家的关注。综述了常用的膜分离样品前处理技术的原理、影响因素、联用技术及应用。引用文献 63 篇。

关键词 膜分离, 样品前处理, 渗析, 膜萃取, 评述

1 引 言

样品前处理是目前分析化学的瓶颈, 它决定样品分析速度, 且是误差的重要来源。长期以来, 样品前处理技术往往被忽视, 除固相萃取(SPE)以外, 标准分析方法中常用的样品前处理技术如过滤、沉淀和溶剂萃取等已使用数十年而基本上没有多少改进。在近一二十年里, 高通量的自动化的样品前处理技术, 尤其是在线样品前处理技术, 正越来越引起大家的关注。在线前处理技术的一个重要发展趋势是膜分离技术的应用。

1.1 膜的定义和分类

一般说来, “膜是两相间的选择性屏障”^[1]。当某种驱动力施加于膜时, 物质即可从一相(给体, donor)传输至另一相(受体, acceptor), 这种传输即被称作通量。当某种物质的通量大于其它物质时即可达到分离的目的。

膜和膜分离过程有不同的分类方法^[2, 3], 按结构不同可将膜分为多孔膜和非孔膜。多孔膜是基于体积排斥(size-exclusion)原理进行分离的, 即足够小的分子能透过膜而大分子则无法透过膜。非孔膜则是一类由液体或聚合物薄膜组成的, 被分离的分子必须能溶解于膜中才能透过该膜。为此, 化合物在溶液本体相和膜相间的分配系数是一个重要参数, 对物质在膜中的传输起着十分重要的作用。非孔膜可被认为是一种选择性膜, 只有那些既容易从给体相萃取至膜相, 又容易从膜相反萃取至受体相的化合物才容易传输通过膜。

1.2 膜分离装置

目前, 在样品前处理中应用较多的膜分离装置主要有小体积的直线型、大体积的螺旋线型和微量的中空纤维膜型 3 种。图 1 为直线型和螺旋型膜分离装置, 两者均是将一微孔膜夹在两片惰性材料(如聚四氟乙烯, PTFE)之间, 与膜接触部分刻有沟槽, 分别称之为给体槽(donor)和受体槽(acceptor), 两槽在固定时能够互相吻合, 膜分离即在两槽之间进行。由于聚四氟乙烯块易变形, 可加铝合金块支撑。目前应用的萃取槽体积在 10~ 1000 mL 之间。

2 分析化学中常用膜分离技术

在分析化学中, 用于样品处理的膜分离过程主要有渗析、电渗析、过滤及膜萃取等^[4~ 7]。

2.1 渗析

渗析是溶质在浓度梯度的作用下, 从给体穿过膜进入受体相的过程。在膜渗析中, 单位时间内透过膜的溶质分子数(通量)与膜的面积和厚度、溶质的浓度梯度和扩散系数等因素有关。而扩散系数又由

2002-10-28 收稿; 2003-07-08 接受
本文系国家自然科学基金资助课题(No. 20177026, 29825114)

样品的粘度、温度、膜的孔径大小等因素决定。影响通量的另一重要因素是与膜的孔径相关的截留分子量(MWCO)。MWCO是指能够截留90%以上的最小的化合物的分子量。使用时,应选择既能有效保留干扰物质又能使分析物快速通过的膜。用膜渗析清除生物样品中的蛋白质时,一般选用MWCO值为10~15 kDa的膜。溶质与膜表面之间的静电作用^[8]和疏水作用,以及膜渗析装置的结构设计也影响通量。给体通道愈浅通量愈大,这是因为溶质的传质阻力不仅来自渗析膜,还来自给体相。目前使用的商品渗析装置的通道深度为0.2 mm。也可将一束中空纤维的两端分别粘结在一个装置中,中空纤维浸在样品(给体)中而受体存在于纤维中,使扩散因面积增大。其缺点是中空纤维较脆不便操作,且用后清洗困难。

膜渗析可与多种仪器在线联用,尽管有膜渗析与气相色谱^[9]和毛细管电泳^[10]联用的报道,研究得最多的还是膜渗析与液相色谱在线联用应用于食品分析和生物医学分析,文献[5]详细列出了其应用实例和相应的参考文献。

2.2 电渗析

在电渗析中,将阴阳电极置于分离膜的两边施加电势差,带电的溶质即透过分离膜向阳极或阴极迁移。这样,分析物的分离不仅和分子体积有关,而且还与其所带电荷有关。对于弱酸弱碱化合物,还可通过调节pH提高选择性,达到分离富集的目的。电渗析所用的膜可以是普通的纤维素膜或离子交换膜。为了防止被分离物在电极附近电解,可以用离子交换膜将电极包裹。电渗析的影响因素较多。除前面讨论的影响膜渗析的影响因素外,其他参数如所施加的电压、样品的离子强度和pH等也影响分离富集效率^[11]。对标准的纤维素膜而言,所施加的电压一般应小于10 V,否则会因为焦耳热使膜受损害。电渗析可方便地与色谱或毛细管电泳在线联用。目前,有关研究报道有限,实际应用仅限于比较干净的环境水样中的一些酸碱化合物^[12,13]。

2.3 过滤

膜过滤是将样品置于膜的一侧,并施加压力(包括真空或离心)使大小合适的分子以及溶剂通过膜孔到膜的另一侧。在在线操作中,用泵将样品泵入膜过滤器的给体通道,并在其出口端施加阻力,使样品通过膜而进入受体通道中。影响膜过滤体积通量的因素主要有施加的压力、样品粘度以及影响膜阻力的一些参数如面积、厚度和孔径等。值得注意的是,膜过滤的传质阻力还可来自所谓的浓度极化层——累积在膜表面的不能透过膜的物质^[5]。尽管有膜过滤与液相色谱和气相色谱在线联用的研究报道,其在分析化学中仅在食品发酵液的测定中得到应用^[5]。

2.4 膜萃取

膜萃取是一种基于非孔膜进行分离富集的样品前处理技术。这种非孔膜可以是液体也可以是固体(如聚合物)。给体和受体一般为液体,但也可以是气体。

2.4.1 支载体液膜萃取(SLM) Audunsson^[14]最早将支载体液膜(supported liquid membrane, SLM)萃取用于分析化学的样品的分离富集。文献[15]对支载体液膜萃取的基本原理、影响参数以及装置进行了阐述。(1)基本原理 SLM为三相系统,即在两水相之间夹一有机相,有机相固着于多孔的憎水性膜上。图2为以萃取碱性化合物(胺)为例的SLM萃取原理示意图。首先,加入碱调节样品溶液的pH使胺以中性分子的形式存在。样品(给体)由泵引入萃取系统,经过支载体膜时未电离的胺分子(B)首先被萃取进入附着在PTFE膜微孔中的有机相中,膜另一侧的“受体”中充满酸性缓冲溶液,进入液膜的胺中性分子在膜与受体界面上发生电离,随后扩散进入受体溶液,电离后的萃取物不能重新进入给体即样品溶液中。整个萃取过程的动力来自于离子态及非离子态的分析物在水相/有机相中分配系数之间的差异。因此,当连续不断的样品流入给体槽时,可获得高达成百上千倍的富集倍数。很明显,酸性化合

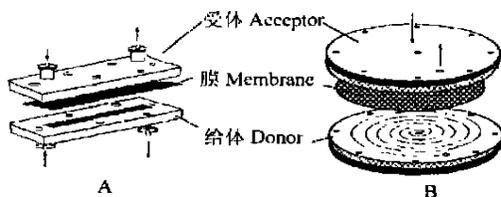


图1 直线型(A)和螺旋线型(B)膜分离装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of membrane separation device of straight line model (A) and spiral mode (B)

物(HA)在碱性给体中会发生电离,因此,会完全被膜排斥在外,不能进入受体,这同样适用于始终带有电荷的化合物。中性分子(N)也能够被萃取,但最终在膜的两侧达到平衡,因此不能够在受体中富集。某些大分子物质如蛋白质也会在给体中发生电离,不能进入另一相,对于未电离大分子由于在膜中的分配系数低,故其萃取效率很低。因此,SLM 萃取系统对于小分子碱性化合物具有很高的选择性。对于酸性物质,可以在与图 2 相反的 pH 条件下,用与萃取胺相同的方法进行萃取。另外,在受体中加入离子对试剂或螯合试剂,SLM 系统可以用来萃取始终带有电荷的化合物以及金属离子等。(2) 影响因素

Audunsson^[14]以萃取胺为例,考察了影响萃取的各个参数如受体及给体溶液的组成、两相流速及酸度、用作液膜的有机溶剂种类、液膜载体种类以用两相流速等。研究表明,选用孔径为 0.2 μm 的 Fluoropore FGLP 膜作为液膜载体时富集效果最好。用作液膜的有机溶剂应具有非极性、低挥发性、低粘度的特点,否则,容易造成液膜的挥发和流失,从而降低液膜稳定性。目前,应用较多的液膜是正十一烷、二正己基醚、三正辛基磷酸酯^[15]。给体和受体的种类及酸度是影响富集效率及倍数的重要因素。文献^[16]通过对传质动力学的研究认为对于碱性分析物的萃取,受体的最佳 pH 要低于分析物的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值 3.3 个单位,而样品溶液的 pH 则通常要高于分析物的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值 3.3 个单位,对于酸性化合物的萃取两相的酸度条件与之相反。对于基体比较复杂的实际样品,由于样品中的其他组分会同时被萃取,经过一段时间的富集后,受体的 pH 常会发生改变,影响萃取效率^[17]。样品流速也是影响萃取效率的重要因素。对小体积样品,常采用低流速;对大体积的样品如环境样品则常采用高流速,以获得高富集倍数。给体溶液的离子强度对 SLM 萃取也有一定的影响。另外,有些物质的萃取受温度的影响比较显著。

(3) 联用技术与自动化 SLM 与 HPLC 的在线联用比较容易实现,用泵将 SLM 萃取单元的受体槽中全部或部分溶液转移到 HPLC 进样阀的样品环中,再注入色谱分离检测系统即可。当受体体积较大时,可将 HPLC 进样阀的样品环换成预柱,将受体中的分析物转移到预柱中,然后进样测定^[17]。此时实际上也是进行第二次富集,可提高方法的灵敏度。将 SLM 萃取单元的受体槽中的部分溶液注入填充柱分离检测系统即可实现 SLM 与填充柱 GC 的在线联用。SLM 与毛细管柱 GC 的在线联用则比较麻烦,必须将水相受体中的溶质转移到有机相中,然后进样测定^[18]。SLM 与 CE 的联用虽有一些报道^[19],但都未实现真正意义上的在线联用。(4) 应用 由于 SLM 萃取的上述特点,该方法已广泛应用于环境样品的分离富集以及生物样品中药物的萃取。文献^[20, 21]在三-2-乙基己基磷酸酯(TEHP)中加入二-2-乙基己基磷酸酯(DEHPA)作为载体(反离子试剂),萃取了色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸。文献^[22, 23]萃取了环境水样以及尿样中的苯胺及其衍生物,并实现了与液相色谱或气-液色谱的在线联用测定。金属离子的萃取也是在液膜中加入离子对试剂或螯合试剂作为载体,实现富集的目的^[24~27]。文献^[28~31]报道了三嗪类除草剂的 SLM 萃取富集及 HPLC 测定,检出限最低可达 15 ng/L ^[31]。另外,通过改变给体及受体溶液的类型及极性,还可以用该方法富集玉米油及橄榄油等样品中的三嗪类除草剂^[32]。磺酰脲类除草剂也可用 SLM 分离富集^[33~35]。文献^[33]对河水中 4 种磺酰脲类除草剂进行了 SLM 萃取和 SPE 样品前处理的比较,用 SLM 方法萃取后得到的色谱图中杂峰明显少于 SPE 所得的谱图,从而降低了检出限。另外,SLM 还可用于萃取土壤样品中短链羧酸^[36, 37]。

2.4.2 连续流动液膜萃取 SLM 仅能使用十分有限的几种有机溶剂作为液膜,且存在液膜被穿透的危险。使用非极性溶剂如正十一烷、二正己基醚和三正辛基磷酸酯分离富集极性化合物时,萃取速率往往很低;当使用弱极性溶剂如二正己基醚时,液膜寿命较短。我们提出的连续流动液膜萃取(CFLME)技术^[38]很好地克服了 SLM 的弱点。(1) 基本原理 连续流动液膜萃取是建立在连续流动液液萃取和 SLM 基础上的一种新的液膜萃取模式,图 3 是其流路示意图。由恒流泵(P1)输送的样品与试剂首先在

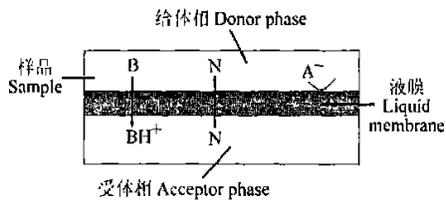


图 2 支载液体膜萃取原理示意图

Fig. 2 Schematic description of the supported liquid membrane (SLM) principle

B. 碱性物质 (basic compounds); N. 中性物质 (neutral compounds); A. 酸性物质 (acidic compounds)。

混合圈 (MC) 反应生成中性化合物, 然后与由微量柱塞泵或注射泵 (P3) 输送的有机溶剂混合。目标物在聚四氟乙烯萃取盘管 (EC) 中自动萃取入有机相。混合液流经 SLM 单元的给体通道时, 有机相因其疏水性自动附着并流经聚四氟乙烯膜, 待萃取物即透过聚四氟乙烯膜而被反萃入受体通道内并被转换为离子型化合物, 阻止其返回液膜内, 即可达到萃取富集的目的。然后, 将富集了目标物的吸收液取出分析定量, 或与色谱或光谱等检测仪器在线联用分离测定。CFLME 主要有以下优点: 有机溶剂在系统中连续流动、长期稳定; 拓宽了有机溶剂的选择使用范围; 由于可使用极性、挥发性有机溶剂, 从而可大大提高极性化合物的萃取效率。(2) 影响因素 Liu 等^[38, 39]以 5 种磺酰胺类除草剂及双酚 A 为模型化合物对影响 CFLME 的参数进行了研究。萃取圈的内径

和长度、样品流速、试剂及有机溶剂的流速对萃取有重要的影响。对作为液膜支载体的 5 种微孔膜材料的比较表明, 以孔径最小而孔率最大的 Fluoropore FGLP 聚四氟乙烯膜的富集系数最高。CFLME 系统中, 几乎所有可用于液/液萃取的有机溶剂都可以用作液膜, 可参考传统液液萃取选择合适的溶剂。根据被富集物的性质, 选择合适的给体和受体的 pH, 方能达到分离富集的目的; (3) 联用技术与自动化与 SLM 一样, CFLME 可方便地与 HPLC 的在线联用, 即将 SLM 萃取单元的受体槽中的全部或部分溶液转移到 HPLC 进样阀的样品环中, 再注入色谱分离检测系统; 或者, 将受体中的分析物转移到 HPLC 的预柱中, 然后进样测定; (4) 应用 CFLME 可获得比 SLM 更高的富集效率。文献[40]报道了 CFLME-HPLC 在线联用系统测定磺酰胺类除草剂的方法。以极性有机溶剂二氯甲烷作为液膜, 经过 10 分钟的富集即可达到 100 倍的富集倍数。与文献[33]报道的 SLM-HPLC 方法相比, 该方法的萃取效率大大提高、短时间内可获得高的富集倍数。我们还成功地实现了 CFLME-C₁₈预柱 HPLC 联用, 测定 ng/L 级磺酰胺类除草剂^[41]和氯酚^[42]。与 SPE 法相比, CFLME-C₁₈预柱联用处理的样品基体更简单, 因而可得到更低的检出限。

2.4.3 微孔膜液液萃取 (1) 基本原理 微孔膜液液萃取 (MMLLE) 的原理与传统的液液萃取相同, 只不过整个过程在流动系统中进行, 样品和微升级的有机溶剂分别置于给体和受体槽中, 有机溶剂渗入憎水性膜的微孔中与待富集物接触, 从而将目标化合物富集于有机溶剂中; (2) 影响因素 微孔膜液液萃取的影响因素包括微孔膜的材质、厚度、孔径和孔率、受体 (有机溶剂) 的性质和流速、给体的 pH 和流速等。一般而言, 应该尽可能选择使用溶质在其中分配系数大的有机溶剂, 选择合适的 pH 使待分析物转化可萃取形式, 而且当样品量足够时应该选用尽可能大的流速, 以获得大的萃取效率; (3) 联用和自动化 在微孔膜液液萃取中, 由于分析物最终被萃取进入有机相, 特别适合与气相色谱 (GC) 或与正相液相色谱 (NP-HPLC) 联用。当进行在线联用操作时, 如果分配系数比较大, 保持有机溶剂液静止, 将分析物萃取进入体积较小的有机溶剂中仍可获得高的富集倍数。还可以以低流速连续地将萃取后的分析物转入预柱, 使分析物保持较高的透过膜的速率, 提高富集效率; (4) 应用 Sahlestrom 等^[43]首次提出用 MMLLE 萃取阴离子表面活性剂, Liu 等^[44]用 MMLLE 分离测定了洗涤剂中的阴离子表面活性剂, 环境水样中的辛基酚和壬基酚^[45]及磺酰胺类除草剂^[46]。Jönsson 等^[47]用 MMLLE 富集了阳离子表面活性剂和有机锡化合物^[48]等。

2.4.4 聚合物膜萃取 (1) 基本原理 聚合物膜萃取 (PME) 是分析物从给体通过聚合物膜, 再到受体的过程^[49, 50]。最常用的膜材料是硅橡胶, 它有很长的使用寿命, 且可以将水相和有机相任意混合使用。由于分析物在聚合物中的扩散系数要低于在液相中的扩散系数, 传质比较慢, 因此萃取效率也比较低。

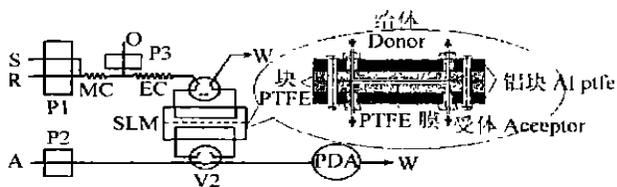


图 3 连续流动液膜萃取示意图

Fig. 3 Schematic diagram of continuous flow liquid membrane extraction (CFLME)

S. 样品 (sample); R. 试剂 (reagent); O. 有机溶剂 (organic solvent); A. 受体 (acceptor); W. 废液 (waste); P1, P2. 蠕动泵 (peristaltic pump); P3. 柱塞泵 (piston pump); MC. 混合圈 (mixing coil); EC. 萃取圈 (extraction coil); V1, V2. 六通阀 (6 port valve); SLM. 支载体液膜萃取装置 (SLM device); PDA. 检测器 (detector)。

聚合物膜萃取的一个特例是所谓带吸附剂接口的膜萃取^[51,52]。操作时,将一根中空纤维膜置于样品中。载气在纤维中流动,使透过膜并进入载气的分析物被带入吸附剂冷阱而被捕集。通过加热可以使富集到吸附剂上的分析物脱附,然后转移到气相色谱进行分离测定;(2)联用和自动化 聚合物膜萃取与其它分析仪器的联用与 SLM 和 MMLLE 的联用技术类似。值得指出的是,带吸附剂接口的膜萃取可以很好地实现与气相色谱在线联用,将气相色谱的载气通过纤维膜及吸附剂捕集器(sorbent trap)即可;(3)应用 聚合物膜萃取技术已在实际分析中得到应用,大多数情况下是分析油类样品^[49, 53~ 57]。带吸附剂接口的膜萃取技术适合于萃取挥发性物质。在环境领域,该技术适用于萃取溶剂如苯、甲苯、乙苯、氯苯、二甲苯以及相似化合物^[58~ 63]。

3 结 论

如上所述,膜分离样品前处理技术的优点,主要是选择性强、溶剂用量少、可以实现自动化并易与分析仪器在线联用以及准确度和精密度均较高。其不足是每次萃取时只适合于处理某些特定类型的物质,且经常需要优化很多实验条件;长期稳定性不够好;进行痕量富集时消耗的时间相对较长,一般认为要比 SPE 和 LLE 处理样品慢。

References

- Mulder M H V. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Dordrecht, **1991**
- Hwang S T, Kammermeyer K. *Membranes in Separations (Techniques of Chemistry, Vol. VII)*, Wiley, New York, **1975**
- Mason E A, Lonsdale H K. *J. Membr. Sci.*, **1990**, 51: 1~ 81
- Van de Merbel N C, Hageman J J, Brinkman U A Th. *J. Chromatogr.*, **1993**, 634: 1~ 29
- Van de Merbel N C. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 856: 55~ 82
- Jönsson J Û, Mathiasson L. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 902: 205~ 225
- Cordero B M, Pavon J L P, Pinto C G, Laespada M E F, Martinez R C, Gonzalo E R. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 902: 195~ 204
- Van de Merbel N C, Teule J M, Lingeman H, Brinkman U A Th. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1992**, 10: 225
- Herraez Hernandez R, Louter A J H, Van de Merbel N C, Brinkman U A Th. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1996**, 14: 1077~ 1087
- Bao L, Dasgupta P. *Anal. Chem.*, **1992**, 64: 991
- Debets A J J, Kok W Th, Hupe K P, Brinkman U A Th, Kok W Th. *Chromatographia*, **1990**, 30: 361~ 366
- Debets A J J, Kok W Th, Hupe K P, Brinkman U A Th, Kok W Th. *J. Chromatogr.* **1992**, 600: 163~ 173
- Groenewegen M G M, Van de Merbel N C, Slobodnik J, Lingeman H, Brinkman U A Th. *Analyst*, **1994**, 119: 1753 ~ 1758
- Audunsson G. *Anal. Chem.*, **1986**, 58: 2714~ 2723
- Jönsson J Û, Mathiasson L. *Trends Anal. Chem.*, **1999**, 18: 318~ 334
- Jönsson J Û, Löfvik P, Audunsson G, Nilv G. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 277: 9~ 24
- Knutsson M, Mathiasson L, Jönsson J Û. *Chromatographia*, 1996, 42: 165~ 170
- Shen Y, Mathiasson L, Jönsson J Û. *J. Microcol. Sep.*, **1998**, 10: 107~ 113
- Plimarsd ttiir S, Thordarson E, Edholm L-E, Jönsson J Û, Mathiasson L. *Anal. Chem.*, **1997**, 69: 1732~ 1737
- Wieczorek P, Jönsson J Û, Mathiasson L. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 346: 191~ 197
- Wieczorek P, Jönsson J Û, Mathiasson L. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 337: 183~ 189
- Audunsson G. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 1340~ 1347
- Norberg J, Zander, Jönsson J Û. *Chromatographia*, **1997**, 46: 483~ 488
- Djane N-K, Ndung'u K, Malcus F, Johansson G, Mathiasson L. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1997**, 358: 822~ 827
- Djane N-K, Bergdahl I A, Ndung'u K, Sch tz A, Johansson G, Mathiasson L. *Analyst*, **1997**, 122: 1073~ 1077
- Danesi P R, Clanetti C. *J. Membrane Sci.*, **1984**, 20: 201~ 213
- Papantoni M, Djane N-K, Ndung'u K, Jönsson J Û, Mathiasson L. *Analyst*, **1995**, 120: 1471~ 1477
- Trocewicz J. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 725: 121~ 127

- 29 Chimuka L, Nindi M M, Jönsson J Û. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1997**, 68: 429~ 445
- 30 Megersa N, Jönsson J Û. *Analyst*, **1998**, 123: 225~ 231
- 31 Megersa N, Solomon T, Jönsson J Û. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 830: 203~ 210
- 32 Martinez R C, Gonzalo E R, Fernandez E H, Mendez J H. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304: 323~ 332
- 33 Nilv G, Knutsson M, Jönsson J Û. *J. Chromatogr. A*, **1994**, 688: 75~ 82
- 34 Nilv G, Stebbins R. *Chromatographia*, **1991**, 32: 269~ 277
- 35 Knutsson M, Nilv G, Mathiasson L, Jönsson J Û. *J. Agric. Food Chem.*, **1992**, 40: 2413~ 2417
- 36 Shen Y, Grönberg L, Jönsson J Û. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 292: 31~ 39
- 37 Shen Y, Obuseng V, Grönberg L, Jönsson J Û. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 725: 189~ 197
- 38 Liu J, Chao J, Jiang G. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 455: 93~ 101
- 39 Liu J, Chao J, Wen M, Jiang G. *J. Sep. Sci.*, **2001**, 24: 874~ 878
- 40 Chao J, Liu J, Wen M, Liu J, Cai Y, Jiang G. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 955: 93~ 101
- 41 Liu J, Chao J, Jiang G, Cai Y, Liu J. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 995: 21~ 28
- 42 Liu J, Liang X, Chi Y, Jiang G, Cai Y, Zhou Q, Liu G. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 487: 147~ 151
- 43 Sahlestrom Y, Karlberg B. *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 179: 315
- 44 Liu J, Jiang G. *Microchem. J.*, **2001**, 68: 29~ 33
- 45 Liu J, Liang X, Jiang G, Cai Y, Zhou Q, Liu G. *J. Sep. Sci.*, **2003**, 26(9-10): 823~ 828
- 46 Zhou Q, Liu J, Cai Y, Liu G, Jiang G, Li Z, Liang X. *Microchem. J.*, **2003**, 74: 157~ 163
- 47 Norberg J, Thordarson E, Mathiasson L, Jönsson J Û. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 869: 523~ 529
- 48 Ndung'u K, Mathiasson L. *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 404: 319~ 328
- 49 Melcher R G, Bouyoucos S A. *Process Control and Quality*, **1990**, 1: 63~ 78
- 50 Morabito P L, Melcher R G. *Process Control and Quality*, **1992**, 2: 35~ 39
- 51 Luo Y, Pawliszyn J. in : Handley A J (Ed.). *Extraction Methods in Organic Analysis*, Sheffield Academic Press, Sheffield, **1999**: 75
- 52 Pratt K F, Pawliszyn. *J. Anal. Chem.*, **1992**, 64: 2101
- 53 Fernandez Laespada E, Perez Pavon J L, Moreno Cordero B. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 852: 395~ 402
- 54 Garcia Sanchez M^aT, Perez Pavon J L, Moreno Cordero B. *J. Chromatogr. A*, **1997**, 766: 61~ 69
- 55 Rodriguez Gonzalo E, Perez Pavon J L, Ruzicka J, Christian G D, Olson D C. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 259: 37~ 44
- 56 Melcher R G, Morabito P L. *Anal. Chem.*, **1990**, 62: 2183~ 2188
- 57 Martinez R C, Gonzalo E R, Fernandez E H, Mendez J H. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304: 323~ 334
- 58 Matz G, Kibelka G, Dahl J, Lenneman F. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 830: 365~ 375
- 59 Mitra S, Zhang L, Zhu N, Guo X. *J. Microcol. Sep.*, **1996**, 8: 21~ 27
- 60 Hauser B, Popp P. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **1999**, 22: 205~ 212
- 61 Mitra S, Zhu N, Zhang X, Keibekus B. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 736: 165~ 173
- 62 Yang M J, Harms S, Luo Y Z, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1994**, 66: 1339~ 1346
- 63 Kostiaimen R, Kotiaho T, Ketola R A, Virkki V. *Chromatographia*, **1995**, 41: 34~ 36

Membrane-based Sample Pretreatment Technique

Liu Jingfu, Jiang Guibin *

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Analytical chemists are more and more interesting in automatic sample pretreatment techniques. In this paper, the principles, influencing parameters, on-line coupling techniques and applications of membrane-based sample pretreatment techniques were reviewed with 63 references.

Keywords Membrane separation, sample pretreatment, dialysis, membrane extraction, review

(Received 28 October 2002; accepted 8 July 2003)