

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.015

浊点萃取技术在环境样品痕量元素分析中的应用研究进展*

孙 梅^{1,2**} 刘桂建¹ 吴强华³

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥, 230026;

2. 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥, 230026; 3. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥, 230026)

摘 要 浊点萃取法是近年来发展起来的一种绿色环保的样品前处理技术. 本文详细介绍了浊点萃取方法的原理, 对国内外近 5 年来(2008 年—至今)利用浊点萃取与几种常见的原子光谱分析仪器以及与电感耦合等离子体质谱仪联用技术, 在环境样品中痕量元素分离和富集以及形态分析中的应用研究进展进行了评述. 同时对浊点萃取技术目前的最新发展方向、尚存在的问题以及发展前景进行了逐一探讨.

关键词 浊点萃取, 环境样品, 元素分析, 原子光谱, 电感耦合等离子体质谱仪.

随着科学技术的发展, 在进行地质、生物和环境样品的分析时, 常常需要检测其中的痕量或超痕量元素, 而且由于分析对象组成复杂, 存在较为严重的基体干扰. 在进行复杂基体样品中痕量元素测定时, 需要经过分离、纯化和预富集等前处理, 然后再进行相应的仪器分析, 从而提高分析方法的灵敏度和准确性.

常用于分离富集的方法有: 共沉淀法、液-液萃取法、固相萃取法等. 传统的液-液萃取法存在有机溶剂使用量大、富集倍数低和操作繁琐等缺点. 而浊点萃取技术(Cloud point extraction, 简称 CPE) 是近年来出现的一种新兴的环保型液-液萃取技术, 它以表面活性剂的浊点现象为基础, 通过改变实验参数(如: 溶液的 pH、温度等)引发相分离, 作为测定环境样品中痕量元素的前处理手段, 在分离和富集痕量元素方面起着重要作用. 它主要是利用表面活性剂的增溶和分相来实现溶质的富集和分离. 浊点萃取引起的相分离最早是由 Watanabe 报道^[1], 他们认为与传统的液-液萃取过程相比, 浊点萃取无需使用大量的有机溶剂, 易于操作, 表面活性剂对环境的影响较小而且成本低, 能够保护被萃取物质的原有特性(如: 生物大分子的活性), 同时能够提供很高的富集率和提取率, 是一种新型环境友好的分离技术, 具有经济、安全、高效、操作简便且应用范围广等优点, 该法已成功地应用于金属离子、生物物质和环境样品的前处理和分离、纯化技术中.

目前已有作者对浊点萃取的基本原理、实验方法及其在金属离子分离和富集中的应用进行了综述^[2-6], 但是本文着重对近 5 年来, 国内外利用 CPE 与多种原子光谱或电感耦合等离子体质谱联用技术, 分离与富集环境样品中痕量元素总量及其形态方面的最新应用, 以及该技术的最新发展趋势和展望进行评述.

1 浊点萃取的原理

浊点萃取的原理是基于水溶液中非离子表面活性剂的浑浊现象, 当非离子表面活性剂水溶液加热超过某一温度时, 表面活性剂的胶束尺寸增大, 氢键的结合力不足以保持水分子连接在醚的氧原子上, 溶液出现浑浊和相的分离, 这种现象即为浊点现象, 此时的温度称为浊点温度. 这种利用浊点现象使样品中疏水性物质与亲水性物质分离的萃取方法就是浊点萃取.

影响浊点萃取的因素很多, 其中 pH 是一个主要的影响因素. 在浊点萃取金属离子时, 需要在一定的 pH 条件下, 采用合适的螯合剂与金属离子形成疏水性的螯合物, 再与表面活性剂的疏水基团结合, 当溶液被加热到某一温度时发生析相, 被萃取到表面活性剂相中, 而亲水性物质则留在水相中, 萃取率取决于螯合物形成时的 pH. 要获得较好的萃取效率, 体系的 pH 一般宜控制在被萃取物处于电中性

2012 年 9 月 3 日收稿.

* 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2340000028)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0551-63602811; E-mail address: sunmei@ustc.edu.cn

状态.

除了 pH 之外,主要影响浊点萃取萃取效率的因素还包括^[7]: (1)表面活性剂的亲水性和疏水性. 用于浊点萃取的理想表面活性剂应具有合适的疏水性(适宜的疏水烷基长度、较短的聚氧乙烯链长)以得到最大的萃取率. 一般认为在非离子表面活性剂中 C₈E₃ 和 C₇E₃ (E 为聚氧乙烯醚)较为理想. (2)添加剂. 在非离子型表面活性剂中加入不同类型的电解质,可改变表面活性剂的浊点温度,而对萃取率的影响并不明显. 在非离子型表面活性剂中加入无机电解质,可使胶束中氢键断裂,引起疏水基脱离水相,使浊点降低. 若加入的是极性有机添加剂,则有助于微浮液的生成,也会引起浊点的降低. 低浊点对活性生物分子的萃取更有利. (3)平衡温度. 使用非离子型表面活性剂时,提高平衡温度,萃取率增加,表面活性剂相体积减小. 通常平衡温度在浊点以上 15—20 ℃ 即可. (4)离心时间^[8]: 离心时间加长,萃取率最初增长明显,稍后持平,对于浊点温度较高的体系,室温下离心时间过长可能导致相分离逆转,使萃取率降低;在浊点以上温度离心可以避免两相溶解. (5)络合剂种类的影响. 络合剂的作用是与金属离子形成金属络合物,使金属离子被萃取到表面活性剂的胶束相中. 故应该选择疏水基团多、而亲水基团少的络合剂,这样可以获得较高的萃取效率.

2 浊点萃取在环境样品中痕量元素含量及形态分析测定中的应用

浊点萃取技术最早是用于金属离子的测定^[1],采用 PONPE-7.5 作为表面活性剂,从水中富集了 Zn²⁺. 近年来,浊点萃取法作为环境样品中痕量元素分离富集的手段,在分析化学中被广泛地应用. 它能与多种检测技术联用,包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法等,进行痕量元素总量及其形态的分析.

2.1 浊点萃取-火焰原子吸收光谱联用技术

在浊点萃取与火焰原子吸收光谱(Flame atomic absorption spectrometry,简称 FAAS)联用法中,为了降低表面活性剂的黏度,用一定体积的含稀酸的甲醇溶液稀释表面活性剂相是必需的. 表面活性剂和甲醇等有机溶剂的引入对 FAAS 测定的影响在过去曾是一个备受争议的问题,但是现在普遍接受的看法是:在试液雾化时,适量的表面活性剂和有机溶剂的存在能够减少雾滴的尺寸,提高雾化效率,同时增加样品原子化的效率^[2]. 表 1 列出了 CPE-FAAS 联用技术的一些应用实例.

表 1 浊点萃取应用于火焰原子吸收光谱法的实例
Table 1 Examples showing the application of CPE-FAAS

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/ %	样品种类	参考文献
Al	二甲苯胺蓝	TritonX-114	1.43	50	2.7	矿泉水	[9]
Co	2-[(2-巯基苯亚胺基)甲基]苯酚	TritonX-114	0.21	97	1.2	水,维生素 B(12), 复合维生素 B	[10]
Cr(Ⅲ)	二乙基二硫代氨基甲酸钠	TritonX-100	0.08	98	1.2	水样	[11]
Cu	N,N'-双(2-羟基-乙酰苯)-1,2-丙二胺(L)	TritonX-114	0.06	20	1.8	水样	[12]
V	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	TritonX-100	0.6	79	3.6	水样	[13]
Au, Pd	1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰-5-吡唑啉酮	PONPE 7.5	3.8 (Au) 1.8 (Pd)	16 (Au) 17 (Pd)	1.4 (Au) 0.6 (Pd)	矿样	[14]
Cd, Pb	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵	OP	0.29 (Cd) 2.10 (Pb)	48.8 (Cd) 61.6 (Pb)	2.18 (Cd) 4.04 (Pb)	土壤	[15]
Cu, Ni, Co	甲基-2-吡啶酮肟	TritonX-114	1.6 (Cu) 2.1 (Co) 1.9 (Ni)	65 (Cu) 58 (Ni) 67 (Co)	1.5 (Co) 1.3 (Ni) 1.2 (Cu)	生物,天然水, 废水,土壤和血液	[16]
Pb,Co, Cu	1-苯氨基硫脲	TritonX-114	3.42 (Pb) 1.00 (Co) 0.67 (Cu)	25	1.7—4.8	水样和食品	[17]
Cr ³⁺ , Cr(总)	乙酰丙酮	TritonX-100	0.32	35	3.4	水样	[18]
Cr(Ⅲ),Cr(Ⅵ)	双-[2-羟基-1-萘甲醛]硫脲	TritonX-100	0.18	58	2.13	水样	[19]
Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	α-多金属氧酸盐	TritonX-100 and CTAB	12.6Sn ⁴⁺ 8.4Sn ²⁺	100	2.4	合金,果汁,自来水和 废水	[20]

2.2 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱联用技术

在石墨炉原子吸收光谱(Graphite furnace atomic absorption spectrometry,简称 GFAAS)分析中,有机溶剂和表面活性剂的存在可以改善试样溶液和石墨管的接触性能,促进液滴在石墨管壁上的分散,从而提高原子化速度和效率^[2]. CPE-GFAAS 方法的灵敏度要比 CPE-FAAS 方法的灵敏度提高 3—4 个数量级,近年来国外在这方面的主要研究报道见表 2.

表 2 浊点萃取应用于石墨炉原子吸收光谱法的实例
Table 2 Examples showing the application of CPE-GFAAS

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/ %	样品种类	参考文献
Al	1-苯基 3-甲基 4-苯甲酰基吡唑啉酮	TritonX-114	0.09	37	4.7	人尿, 水	[21]
Cd	2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-(二己氨基)苯酚	PONPE 7.5	0.008	22	3.5	尿	[22]
Mo(VI)	靛茜素	TritonX-114	0.007	25	3.9	海水	[23]
Ni	8-羟基喹啉	TritonX-100	0.012	25	2.9	水样	[24]
Pb	N,N'-双(邻亚苄基)乙二胺	TritonX-114	0.028	70	4	血清, 牛奶, 江水, 铁矿	[25]
Se(IV)	邻苯二胺	TritonX-114	0.09	63.5	<3.6	水, 血浆, 尿	[26]
V	亚甲蓝	TritonX-100	0.7	10	4.3	土壤	[27]
Cr(Ⅲ), Cr(VI)	苯甲酰基吡唑啉酮	TritonX-114	0.021	42	3.5	水	[28]
Sb(Ⅲ), Sb(V)	二乙基二硫代磷酸铵	TritonX-114	0.08	229	1.5	水, 血清	[29]

2.3 浊点萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱联用技术

电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,简称 ICP-AES)具有检出限较低、精密度高、基体效应小,标准曲线线性范围宽及多元素同时测定等优点,已成为微量元素重要的分析手段之一. CPE-ICP-AES 联用技术中,有机物的引入一方面对光谱的信号有一定的增敏效应,另一方面有机物分解时吸收较大能量,会导致 ICP 放电不稳定甚至熄灭^[2]. 因此,将 CPE 与 ICP-AES 联用时,除了采用常规的气动雾化的方式进样,多采用一些特殊的进样技术,如:电热蒸发、超声雾化和氢化物发生等,在进入等离子体前将有机物除去. 表 3 列出了近年来浊点萃取和电感耦合等离子体原子发射光谱联用的一些具体实例.

表 3 浊点萃取应用于电感耦合等离子体原子发射光谱法的实例
Table 3 Examples showing the application of CPE-ICP-AES

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/ %	样品种类	参考文献
Be	1,8-二羟基酮	CPC and Triton X-114	0.001	24.8	2.88	水	[30]
Hg(Ⅱ)	[1-(2-乙氧苯基)-3-(2-氯苯)]三氮烯	Triton X-114	1.03	25	2.5	水	[31]
As,Cd, Pb,Bi	二乙基二硫代磷酸	Triton X-114	0.055(As), 0.063(Bi), 0.047(Cd), 0.28(Pb)	10(As), 18(Bi), 12(Cd), 14(Pb)	—	水, 葡萄酒, 化肥, 尿	[32]
Au,Pd	1,8-二氨基-4,5-二羟基 蒽醌	Triton X-114	0.5(Au), 0.3(Pd)	8.6(Au), 20.2(Pd)	4.9(Au) 3.8(Pd)	矿石	[33]
Cd,Co, Cr,Cu, Mn,Ni, Pb,Zn	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 或者 2-(5-溴-2-吡啶偶 氮)-5-(二己氨基)苯酚	Triton X-114	4.0(Cd),4.3(Co), 2.1(Cr),1.9(Cu), 0.3(Mn),5.6(Ni), 40(Pb),2.0(Zn)	13	1.5(Mn)— 11(Pb)	富钙材料	[34]
Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5- (二己氨基)苯酚	Triton X-114	0.4(Cd),1.8(Cr), 1.2(Cu),1.6(Pb), 2.8(Zn)	19(Cd), 28(Cr), 32(Cu), 30(Pb), 16(Zn)	1.9(Cd),3.2(Cr), 4.5(Cu),3.7(Pb), 3.5(Zn)	水	[35]

续表 3

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/ %	样品种类	参考文献
Cd, Pb, Cu, Ni	二乙胺硫代甲酸钠	Triton X-114	0.030 (Cd), 2.1 (Pb), 0.62 (Cu), 0.27 (Ni)	20.0 (Cd), 20.4 (Pb), 19.5 (Cu), 20.6 (Ni)	3.7 (Cd), 5.7 (Pb), 6.6 (Cu), 3.1 (Ni)	高盐水	[36]
Cu,Zn, Cd,Ni	4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚	Triton X-I 14	1.2 (Cu),1.1 (Zn), 1.0 (Cd),6.3 (Ni)	9.36 (Cd) 10.1 (Zn)	1.3 (Cu), 1.7 (Zn), 1.9 (Cd), 2.6 (Ni)	水	[37]

2.4 浊点萃取-电感耦合等离子体质谱联用技术

电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma mass spectrometry,简称 ICP-MS)具有检出限低、精密度高、干扰少,标准曲线线性范围宽及多元素同时测定等优点,已成为微量及痕量元素重要的分析手段之一.近年来国外在 CPE-ICP-MS 联用方面的主要研究报道见表 4.

表 4 浊点萃取应用于电感耦合等离子体质谱法的实例

Table 4 Examples showing the application of CPE-ICP-MS

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/%	样品种类	参考文献
Au	—	Triton X-114	0.0011	7.5	2.9	水	[38]
Pt	—	CTAB and Triton X-100	10 pg·g ⁻¹	13	2.0—3.5	路灰	[39]
Pt	2-巯基苯并噻唑	Triton X-100	0.4 μg·kg ⁻¹	—	—	焦炭	[40]
Tl(Ⅲ)	二乙三胺五乙酸	Triton X-114	0.02 pg·mL ⁻¹	125	1—3	水	[41]
Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Cd, Pb	8-羟基喹啉	Triton X-114	40 to few ng·g ⁻¹	120—150	—	硼酸	[42]
Pt, Pd, Au	N,N-十二烷基-N'-苯甲酰脲	Triton X-114	海水; 0.01 (Pt), 0.01 (Pd), 0.15 (Au) pg·g ⁻¹ ; 尘土:3.1 (Pt),4.4 (Pd), 44 (Au) pg·g ⁻¹ 0.05Se(Ⅳ) 0.03Sb(Ⅲ)	100 (Pt) 104 (Pd) 105 (Au)	0.1—3.0	海水,路灰	[43]
Se(Ⅳ) Sb(Ⅲ)	二乙胺硫代甲酸钠	Triton X-114	0.03Sb(Ⅲ)	50	3.5Se(Ⅳ) 4.2Sb(Ⅲ)	水	[44]
Ag 纳米粒子(AgNPs); Ag ⁺	—	Triton X-114	0.4 μg·kg ⁻¹ (AgNPs); 0.2 μg·kg ⁻¹ (总 Ag)	—	—	抗菌产品, 水	[45]
ZnO NPs	—	Triton X-114	0.05	62 (0.25% Triton X-114); 220 (0.05% Triton X-114)	—	水	[46]
AgNPs	—	Triton X-114	0.006	100	—	水	[47]

2.5 浊点萃取-原子荧光光谱仪联用技术

原子荧光光谱法(Atomic fluorescence spectrometry,简称 AFS)是一种基于测量分析物气态自由原子吸收辐射被激发后去激发所发射的特征谱线强度进行定量分析的痕量元素分析方法.它具有灵敏度高、检出限低、谱线简单、选择性好、仪器结构简单、价格适宜、便于推广等优点.

文献[48]采用双硫脲为络合剂,Triton X-114 为离子表面活性剂,测定了水样中的 Hg,富集倍数为 29,方法的检出限为 0.005 ng·mL⁻¹.文献[49]采用双硫脲为络合剂,Triton X-114 为离子表面活性剂,测定了大米和水样中的 Cd,富集倍数为 152,方法的检出限为 0.01 ng·mL⁻¹.

3 浊点萃取技术目前的最新发展及尚存在的问题

3.1 在线浊点萃取技术

在线采样/分离分析联用技术具有快速高效、省时省力、选择性好、高通量、易于实现自动化及无溶剂或少溶剂的操作,可提高分析方法的灵敏度、准确度与重现性. 因此,在线浊点萃取技术的研究得到了重视和发展,相关研究实例见表 5.

表 5 在线浊点萃取技术应用实例
Table 5 Examples showing the application of on on-line CPE

测定元素	螯合剂	表面活性剂	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	富集倍数	方法精度/ %	检测方法	样品种类	参考文献
Cu	N-苯基苯羟肟酸	Triton X-114	1.00	45	1.9	FAAS	水, 头发	[50]
Pb	—	PONPE- 7.5	0.09	150	6.0	ICP-OES	饮用水	[51]
Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ ·Mn ²⁺	噻吩甲酰基三 氟丙酮	Triton X-114	0.1(Cd),0.3(Co), 0.2(Cr),0.4(Cu), 2.2(Fe),0.1(Mn)	71(Cd),97(Co), 81(Cr),96(Cu), 42(Fe),60(Mn)	2.3(Cd),4.0(Co), 3.7(Cr),2.2(Cu), 4.6(Fe),3.0(Mn)	ICP-OES	水	[52]
Fe, Cu	铬花青 R	Triton X-114	0.33(Fe) 0.57(Cu)	141(Fe) 99(Cu)	1.9(Fe) 2.3(Cu)	FAAS	矿泉水, 海水, 蔬 菜,面包,榛子	[53]
V(V), Cr(Ⅲ), Mn(Ⅱ), Co(Ⅱ), — Ni(Ⅱ), Cu(Ⅱ)	—	Triton X-114	0.0707V(V), 0.0926Cr(Ⅲ), 0.0463Mn(Ⅱ), 0.158Co(Ⅱ), 0.212 Ni(Ⅱ), 0.0884 Cu(Ⅱ)	14.9V(V) 20.1Cr(Ⅲ) 16.2Mn(Ⅱ) 17.5Co(Ⅱ) 18.8Ni(Ⅱ) 15.9Cu(Ⅱ)	3.5V(V) 4.2Cr(Ⅲ) 1.5Mn(Ⅱ) 3.2Co(Ⅱ) 2.2Ni(Ⅱ) 2.5Cu(Ⅱ)	ICP-OES	海水	[54]

3.2 双浊点萃取法

双浊点萃取(dual-Cloud point extraction,简称 dCPE)是指在样品的预富集过程中执行了两次浊点萃取. 双浊点萃取技术是浊点萃取技术的延伸,在一定程度上克服了浊点萃取的一些不足. 双浊点萃取可以和 HPLC、FIA、CE 等分析仪器联用.

第一次浊点萃取过程与传统的浊点萃取相同. 即表面活性剂加入到含有待分析物的水溶液中,创造条件使待分析物为疏水形式或可以和配体形成疏水化合物的形式. 然后在恒温水浴中恒温,接着进行离心. 这时待分析物和其它的疏水性干扰物质都被萃取入表面活性剂富集相. 与传统浊点萃取不同的是,这时没有直接进样,而是又进行了第二次浊点萃取,取表面活性剂富集相,创造条件使其中的待分析物为亲水形式,经过恒温和离心之后,待测分析物由表面活性剂富集相转移到水相,然后进样分析.

双浊点萃取与传统的浊点萃取相比有如下的优势:

- (1) 通过双浊点萃取消除了传统浊点萃取中表面活性剂的干扰.
- (2) 提高了方法的选择性. 第一次浊点萃取消除了亲水的干扰物,第二次浊点萃取消除了疏水的干扰物.
- (3) 与毛细管电泳等仪器联用,经过简单的样品处理获得了较好的检出限.

文献[55]采用 dCPE-毛细管电泳联用技术测定了汞形态. 第一步,以 PAN 为络合剂,样品中的甲基汞(MeHg)、乙基汞(EtHg)、苯基汞(PhHg)和无机汞 Hg(Ⅱ)形成络合物,Triton X-114 为表面活性剂,进行浊点萃取,获得富含表面活性剂相;第二步将 150 μL 的 L-半胱氨酸加入到富表面活性剂相,4 种汞形态形成了亲水性的 Hg-L-胱氨酸后被转移回到水相中,然后采用毛细管电泳法进行天然水和鱼肉中汞的形态分析. 经过 dCPE 后,萃取溶液中的 Triton X-114 浓度大概仅为临界胶束浓度,这时传统 CPE 法中表面活性剂在毛细管壁的吸附以及它可能对样品注射和分离造成的影响就消除了,该方法对于 EtHg, MeHg, PhHg 和 Hg(Ⅱ)的富集倍数分别为 17、15、45 和 52.

3.3 顺序浊点萃取法

顺序浊点萃取法(Sequential cloud point extraction)是指在样品的预富集过程中同样执行了两次浊点萃取. 第一次浊点萃取过程与传统的浊点萃取相同. 即表面活性剂加入到含有待分析物的水溶液中,创造条件使待分析物为疏水形式或可以和配体形成疏水化合物的形式. 然后在恒温水浴中恒温,接着进行

离心. 这时一部分待分析物被萃取入表面活性剂富集相, 进行分析; 与传统浊点萃取法及双浊点萃取法不同的是, 这时对水相进行了第二次浊点萃取, 创造条件使其中的其它待分析物被萃取, 经过恒温 and 离心之后, 表面活性剂富集相中的另一部分待测分析物被转移出来, 然后进样分析测定.

文献[56]第一步在样品溶液中加入 Triton X-114 表面活性剂, 乙酸缓冲溶液($\text{pH} = 4.8$)后通过第一次浊点萃取, 获得的水相被转移到干净的离心管中; 再加入 TAN 作为络合剂, Triton X-114 为非离子表面活性剂, 第二次浊点萃取获得的表面活性剂富集相用乙醇稀释后, 采用 FAAS 测定植物样品中的 Ni, 方法的富集倍数为 30, 检出限为 $5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

文献[41]第一步采用 SDS 和 Triton X-114 混合表面活性剂作为萃取剂, $\text{Tl}(\text{III})$ -DTPA 被萃取到富含表面活性剂相, 然后采用超声辅助反向萃取技术, 将 $\text{Tl}(\text{III})$ 形态从富含表面活性剂相转移到含 L-半胱氨酸的水溶液中, 利用 ICP-MS 进行水样中 $\text{Tl}(\text{III})$ 的测定; 第二步浊点萃取是将第一步留在水相中的 $\text{Tl}(\text{I})$ 用溴氧化之后, 进行同样的浊点萃取. 方法的检出限为 $0.02 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 富集倍数为 125, 方法的精度为 2.3%.

3.4 置换浊点萃取

置换浊点萃取(Displacement-Cloud point extraction, 简称 D-CPE)的原理是利用络合剂与金属离子络合能力的差异, 先利用络合剂与结合能力较弱的金属离子络合形成络合物, 然后再用与络合剂结合能力更强的待测离子进行取代. 通过置换反应, 可以进一步消除共存离子的干扰, 待测离子获得富集.

文献[57]利用 D-CPE 技术与热喷雾火焰原子吸收光谱联用, 测定了具有复杂基体环境样品(土壤、海洋沉积物和矿石)中痕量 Ag. 该方法第一步是利用 Cu^{2+} 与 DDTC 反应生成 Cu-DDTC; 第二步, 移离水相后, 加入 Ag^+ , 由于 Ag^+ 与 DDTC 的络合能力要比 Cu^{2+} 与 DDTC 的络合能力强, 所以会发生置换反应, 会实现 Ag^+ 与复杂基体的分离, 该方法的检测限为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集倍数为 21.

文献[58]利用一步 D-CPE 技术与 FAAS 联用同时测定了标准参考物质(GBW07405、GBW07311 和 GBW07260)、盐和海水中的 Cu 和 Ag. 该方法利用 Cu-DDTC 和 Ag-DDTC 的稳定性要比 Ni-DDTC 高, 进行置换反应. Cu 和 Ag 的检出限分别为 $0.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.5 微波辅助浊点萃取法

微波辅助萃取(Microwave assisted extraction, 简称 MAE)是利用微波能提高萃取效率的技术, 根据不同组分吸收微波能力的差异使得某些组分选择性加热, 从而实现组分与基体的分离. 将 MAE 与浊点萃取相结合的样品前处理方法——微波辅助浊点萃取法(MA-CPE), 可以进一步提高方法的选择性. 文献[59-60]指出使用微波可以加速浊点萃取过程, 降低萃取反应温度. 文献[40]采用此项技术, 通过 ICP-MS 测定了焦炭样品中的 Pt 含量.

4 结论与展望

浊点萃取技术在萃取和富集环境样品中痕量元素方面有以下突出的优点:(1)安全低毒;(2)萃取率高, 富集因子大, 最高萃取率可达 100%;(3)萃取速度快, 操作方便;(4)表面活性剂用量小, 成本低廉;(5)易与其它分析仪器联用;(6)可实现大批量连续分析.

但是浊点萃取技术作为一种新兴的分离及样品前处理方法, 在实际应用方面还有大量的工作需要继续深入研究. 首先, 浊点萃取的自动化和选择性程度需要进一步提高, 通过优化分离条件, 设计选择性更强的浊点萃取体系, 利用流动注射技术实现 CPE 操作的自动化. 再者, 浊点萃取技术在痕量元素的萃取富集方面的研究, 国外进行的相对较多, 国内在该方面的研究相对薄弱, 而且目前大多数应用报道是对环境样品中痕量及超痕量元素的总含量进行分析, 或者是对基体较简单的水样中痕量元素的形态进行分析, 今后可以进一步开展复杂基体环境样品中元素的含量及其形态分析等方面的研究, 扩大 CPE 技术的应用范围.

总之, 随着浊点萃取技术研究的不断成熟和完善, 其在环境样品中痕量元素的分析测试中具有良好的发展前景.

参 考 文 献

- [1] Watanabe H, Tanaka H. A nonionic surfactant as new solvent for liquid-liquid- extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol [J]. *Talanta*, 1978, 25(10):585-589
- [2] 梁沛,李静. 浊点萃取技术在金属离子分离和富集以及形态分析中应用的进展[J]. *理化检验-化学分册*, 2006, 42(7): 582-587
- [3] 陈建荣,王磊. 浊点萃取-原子吸收光谱法测定金属离子的进展[J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 32(4):364-370
- [4] 陈建国,金献忠,陈少鸿. 浊点萃取在金属离子测定中的应用进展[J]. *检验检疫学报*, 2009, 19(3):66-69
- [5] Paleologos E K, Giokas D L, Karayannis M I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24(5):426-436
- [6] Bezerra M D, Arruda M A Z, Ferreira S L C. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: A review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, 40(4): 269-299
- [7] 黄晖,陈培珍. 浊点萃取技术在痕量金属离子测定中的应用[J]. *三明高等专科学校学报*, 2004, 21(4):66-71
- [8] 马岳,黄骏雄. 浊点萃取在环境化学方面的应用[J]. *上海环境科学*, 2000, 19(7): 319-324, 335
- [9] Ulusoy H I, Gurkan R, Aksoy U, et al. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 99(1): 76-81
- [10] Baghban N, Shabani A M H, Dadfarnia S, et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of cobalt after cloud point extraction as 2-[(2-Mercaptophenylimino)methyl]phenol Complex[J]. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 2009, 20(5): 832-838
- [11] Yildiz Z, Arslan G, Tor A. Preconcentrative separation of chromium(III) species from chromium(VI) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2011, 174(3/4):399-405
- [12] Fathi S A M, Yafthian M R. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper(II) ions in water samples[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 334(2):167-170
- [13] Filik H, Yanaz Z, Apak R. Selective determination of total vanadium in water samples by cloud point extraction of its ternary complex [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 620(1/2):27-33
- [14] Tong S S, Jia Q O, Song N Z, et al. Determination of gold(III) and palladium(II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2011, 172(1): 95-102
- [15] Han H Y, Xu Y Y, Zhang C. Determination of available cadmium and lead in soil by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2011, 42(14):1739-1751
- [16] Ghaedi M, Shokrollahi A, Ahmadi F, et al. Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3):533-540
- [17] Citak D, Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(5):1399-1404
- [18] Sun Z M, Liang P. Determination of Cr(III) and total chromium in water samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2008, 162(1/2):121-125
- [19] Kiran K, Kumar K S, Prasad B, et al. Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3):582-586
- [20] Gholivand M B, Babakhanian A, Rafiee E. Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using alpha-polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2008, 76(3):503-508
- [21] Sang H B, Liang P, Du D. Determination of trace aluminum in biological and water samples by cloud point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3): 1127-1132
- [22] Aranda P R, Gil R A, Moyano S, et al. Cloud point extraction for ultra-trace Cd determination in microwave-digested biological samples by ETAAS[J]. *Talanta*, 2008, 77(2): 663-666
- [23] Filik H, Cengel T, Apak R. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/3):766-771
- [24] Shah S M, Wang H N, Su X G. Determination of trace amounts of nickel (II) by graphite furnace atomic absorption spectrometry coupled with cloud point extraction[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2011, 27(3):366-370
- [25] Dadfarnia S, Ashknani H, Shabani A M H. Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for ultratrace determination of lead in different samples[J]. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 2009, 54(2):83-92
- [26] Ghambarian M, Yamini Y, Saleh A, et al. Taguchi OA(16) orthogonal array design for the optimization of cloud point extraction for selenium determination in environmental and biological samples by tungsten-modified tube electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 78(3):970-976
- [27] Zhu X S, Zhu Z, Wu S. Determination of trace vanadium in soil by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2008, 161(1/2):143-148

- [28] Liang P, Sang H B. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3): 1115-1119
- [29] Oliveira Souza J M, Tarley C R T. Preconcentration and speciation of Sb(Ⅲ) and Sb(V) in water samples and blood serum after cloud point extraction using chemometric tools for optimization[J]. *Analytical Letters*, 2008, 41(13): 2465-2486
- [30] Beiraghi A, Babae S. Separation and preconcentration of ultra trace amounts of beryllium in water samples using mixed micelle-mediated extraction and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 607(2): 183-190
- [31] Rofouei M K, Hosseini S M, Khani H, et al. Highly selective determination of trace quantities of Hg(Ⅱ) in water samples by spectrophotometric and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry methods after cloud point extraction[J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(3): 759-765
- [32] Depoi F D, de Oliveira T C, de Moraes D P, et al. Preconcentration and determination of As, Cd, Pb and Bi using different sample introduction systems, cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(1): 89-95
- [33] Tavakoli L, Yamini Y, Ebrahimzadeh H, et al. Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 737-743
- [34] Borkowska-Burnecka J, Szymczycha-Madeja A, Zyrnicki W. Determination of toxic and other trace elements in calcium-rich materials using cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/3): 477-483
- [35] Xu Q C, Sun A D. Simultaneous analysis of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn by cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water[R]. *Proceedings of Symposium from Cross-Strait Environment & Resources and 2nd Representative Conference of Chinese Environmental Resources & Ecological Conservation Society*, 2010: 255-260
- [36] Escalera L A, Santelli R E, Oliveira E P, et al. Preconcentration procedure for determining trace amounts of Ni, Cd, Pb and Cu in high-salinity waters after cloud-point extraction[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2009, 89(7): 515-527
- [37] Silva E L, Roldan P D, Gine M F. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/3): 1133-1138
- [38] Chen S Q, Zhu X S. Simplified cloud point extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry for the preconcentration/analysis of ultra-trace gold[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(14): 1152-1154
- [39] Meeravali N N, Kumar S J, Jiang S J. An acid induced mixed-micelle mediated cloud point extraction for the separation and preconcentration of platinum from road dust and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2010, 2(8): 1101-1105
- [40] Niemela M, Huttunen S M, Gornostayev S S, et al. Determination of Pt from coke samples by ICP-MS after microwave assisted digestion and microwave assisted cloud point extraction[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 166(3/4): 255-260
- [41] Meeravali N N, Jiang S J. Ultra-trace speciation analysis of thallium in environmental water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after a novel sequential mixed-micelle cloud point extraction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(4): 555-560
- [42] Sahayam A C, Jiang S J, Chen, F Y. Separation of trace impurities from boric acid using cloud point extraction for their determination by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2008, 29(1): 1-5
- [43] Meeravali N N, Jiang S J. Interference free ultra trace determination of Pt, Pd and Au in geological and environmental samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry after a cloud point extraction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(6): 854-860
- [44] Li YJ, Hu B, He M, et al. Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following selective cloud point extraction[J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1195-1203
- [45] Chao J B, Liu J F, Yu S J, et al. Cloud point speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(17): 6875-6882
- [46] Majedi S M, Lee H K, Kelly B C. Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of zinc oxide nanoparticles in water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(15): 6546-6552
- [47] Liu J F, Chao J B, Liu R, et al. Cloud point extraction as an advantageous preconcentration approach for analysis of trace silver nanoparticles in environmental waters[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(15): 6496-6502
- [48] Yuan C G, Lin K, Chang A L. Determination of trace mercury in environmental samples by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after cloud point extraction[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 171(3/4): 313-319
- [49] Wen X D, Wu P, Chen L, et al. Determination of cadmium in rice and water by tungsten coil electrothermal vaporization-atomic fluorescence spectrometry and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 650(1): 33-38

- [50] Javadi N, Dalali N. Cloud-point extraction for on-line trace determination of copper(II) by flame atomic absorption spectrometry[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2011, 8(1):231-239
- [51] Gil R A, Salonia J A, Gasquez J A, et al. Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN-ICP OES[J]. Microchemical Journal, 2010, 95(2):306-310
- [52] Yamini Y, Faraji M, Shariati S, et al. On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 612(2):144-151
- [53] Durukan I, Sahin C A, Satioglu N, et al. Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2011, 99(1): 159-163
- [54] Li Y J, Hu B. Flow injection on-line cloud point extraction without a chelating reagent for the determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Atomic Spectroscopy, 2009, 30(3):104-111
- [55] Yin X B. Dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis speciation analysis of mercury[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1154(1/2):437-443
- [56] Silva S G, Oliveira P V, Nobrega J A, et al. Cloud point extraction to avoid interferences by structured background on nickel determination in plant materials by FAAS[J]. Analytical Methods, 2009, 1(1):68-70
- [57] Wu P, Gao Y, Cheng G, et al. Selective determination of trace amounts of silver in complicated matrices by displacement-cloud point extraction coupled with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(5):752-757
- [58] Gao Y, Wu P, Li W, et al. Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination [J]. Talanta, 2010, 81(1/2):586-590
- [59] Simitchiev K, Stefanova V, Kmetov V, et al. Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23:717-726
- [60] Meeravali N N, Jiang S J. Microwave assisted mixed-micelle cloud point extraction of Au and Tl from environmental samples without using a chelating agent prior to ICP-MS determination[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23:1365-1371

Progress and application of cloud point extraction in the analysis of trace elements in environmental samples

SUN Mei^{1,2,*} LIU Guijian¹ WU Qianghua³

(1. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environment, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China; 2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences on Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China; 3. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

ABSTRACT

Cloud point extraction method developed in the recent years is a green sample preparation technique. This paper introduces the principle of cloud point extraction method, the main influence factors about cloud point extraction in detail. Recent development on the determination of trace elements or speciation by cloud point extraction coupled to atomic spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry since 2008 are summarized and discussed. At the same time, existing problems, the newest development trend and prospects for cloud point extraction technique are also discussed.

Keywords: cloud point extraction, environmental sample, element analysis, atomic spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry.