

浊点萃取在锕系和镧系元素分离分析中的应用

冯汕城, 郑丽配, 陈庆德, 沈兴海*

北京分子科学国家研究中心, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 浊点萃取 (cloud point extraction, CPE) 是一种安全环保同时兼具高富集系数和低成本的萃取方法, 在分析化学中已经被广泛应用于金属离子分析等领域。锕系和镧系金属元素存在环境复杂, 自身浓度相对较低, 对其进行分离和分析一直是放射化学研究者所关注的问题。经过条件优化, CPE 能够有选择性地分离和富集锕系和镧系金属元素。通过与多种技术联用, CPE 能实现锕系和镧系元素的高灵敏度分析。本文在介绍浊点萃取机理的基础上, 着重描述了不同萃取体系中各类萃取剂 (β -二酮类、膦氧类、含氮类、含硫类) 对于锕系和镧系元素的萃取效果, 全面总结了其中使用的不同联用技术, 同时简述了通过构筑超分子识别位点, 修饰配体, 使用不同表面活性剂及掩蔽剂等改良现有浊点萃取体系的尝试。最后, 对浊点萃取在放射化学领域的应用进行了总结和展望。

关键词: 浊点萃取; 锕系; 镧系; 分离分析

中图分类号: O614.35; O614.33; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)01-0013-14

doi: 10.7538/hhx.2019.41.01.0013

Application of Cloud Point Extraction for Separation and Analyses of Actinides and Lanthanides

FENG Shan-cheng, JIA Li-pei, CHEN Qing-de, SHEN Xing-hai*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and
Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Cloud point extraction (CPE) is an extraction method with high concentration coefficient, low cost and safety, which has been widely used in analytical chemistry for metal ion analyses. As the sample composition of actinides and lanthanides is usually complicated and their concentrations are very low, their separation and analyses have become a significant issue in the field of radiochemistry. After optimization of extraction conditions, CPE can selectively separate and concentrate actinides and lanthanides. Combining with various technologies, CPE can achieve high sensitivity in analyses of actinides and lanthanides. Based on the CPE mechanism, we put an emphasis on the effects of different extractants (e. g., β -

收稿日期: 2018-09-17; **修订日期:** 2018-10-24

基金项目: 科学挑战计划项目 (No. TZ2016004); 国家自然科学基金项目 (No. U1830202)

作者简介: 冯汕城 (1993—), 男, 江苏无锡人, 博士研究生, 化学 (应用化学) 专业, E-mail: fsc1993@126.com

* **通信联系人:** 沈兴海 (1965—), 男, 江苏苏州人, 教授, 博士生导师, 从事超分子化学与核燃料化学研究, E-mail: xshen@pku.edu.cn

diketone, phosphine oxide, nitrogen and sulfur containing extractants) on actinides and lanthanides in various extraction systems. We also summarize the coupling techniques in CPE and describe attempts on constructing supramolecular recognition sites, altering ligands, using diverse surfactants and masking agents to improve the existing CPE systems. Besides, the perspectives of cloud point extraction in the field of radiochemistry are presented.

Key words: cloud point extraction; actinides; lanthanides; separation and analysis

即便是在拥有现代分析技术的今天,准确测定复杂体系中微量金属的含量依然是一个具有挑战性的课题。通常需要对体系进行预分离和预富集,以减轻甚至消除基质和污染物的影响,从而降低不同检测方法对金属离子的检出限,增强检测能力。基于绿色化学的理念,现代分离分析技术应该兼具简单环保和灵敏准确的特点,同时能够结合后续的物理化学方法对待测物质进行全面有效的分析。

浊点萃取(cloud point extraction, CPE),作为一种有效的分离和富集技术,最早由 Watanabe 及其合作者^[1-4]在 20 世纪 80 年代提出。浊点萃取的过程如图 1^[5-6]所示,当非离子型表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度(CMC),随着温度的升高,溶液会出现浑浊现象,此时的温度称为浊点温度。产生浊点的原因是随温度升高,非离子型表面活性剂的极性基团水合作用降低,氢键破坏,胶束间的斥力减弱,使胶束的尺寸增加,从而导致富表面活性剂相的出现^[7]。改变非离子型表面活性剂的浓度不会影响浊点,但是加入电解质(如 NaCl、Na₂SO₄ 和 Na₃PO₄ 等)能够有效地降低浊点温度。相反,加入离子型表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS)能升高浊点温度,这是由于无机离子具有极化作用,能有效地破坏水和胶束体系的相互作

用,从而降低浊点温度。在加入离子型表面活性剂之后,两种不同的表面活性剂共同构筑了更稳定的混合胶束,所以浊点温度升高^[8]。pH 也会对浊点温度产生影响。即在酸性条件下,质子化作用阻碍分子胶束化作用;在碱性环境中去质子化作用则可以促进聚醚分子的胶束化作用,从而增强胶束内核的疏水性,提升浊点温度。值得一提的是,离子液体也有被应用于浊点体系的报道。本课题组结合紫外光谱和动态光散射考察了咪唑类离子液体的加入对八缩乙二醇单[(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]醚(TX-114)胶束的影响^[9],带有长链的咪唑离子与 TX-114 共同构筑栅栏层,而阴离子与 TX-114 的极性头基存在相互作用。Vicente 等^[10]考察了具有表面活性的离子液体的加入对于几种非离子型表面活性剂浊点温度的影响。

在 CPE 体系非离子型表面活性剂胶束溶液中,被萃取的金属离子通过静电或者配位作用与表面活性剂的极性头基或萃取剂形成疏水的萃合物进入胶束中,当温度升高到达其浊点后发生相分离。整个体系的轻相是表面活性剂浓度为 CMC 的水相,重相为表面活性剂聚集在底部而成的富表面活性剂相,而被萃物质被富集进入富表面活性剂相。在 CPE 中所使用的表面活性剂主要是非离子型表面活性剂,例如 TX-114、十缩乙二醇单[(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]醚(TX-100)和聚氧乙烯壬基苯醚(PONPE)。其中 TX-114 由于具有低浊点、低毒性和廉价易得的优点,是使用最普遍的表面活性剂。

与传统液液萃取相比,CPE 技术不需要使用有毒有害的有机溶剂,无需专门的仪器设备,且具有浓缩倍率和萃取效率高、绿色安全、分离操作简单、后处理简便等突出优点,因而在分析化学中已经得到了广泛的应用。CPE 可以针对环境中各种挥发性有机物,如苯及其同系物、多环芳烃^[11]和酚类化合物^[12]等污染物进行分离和检测。而且,该技术很早就被作为一种蛋白质分离提纯的

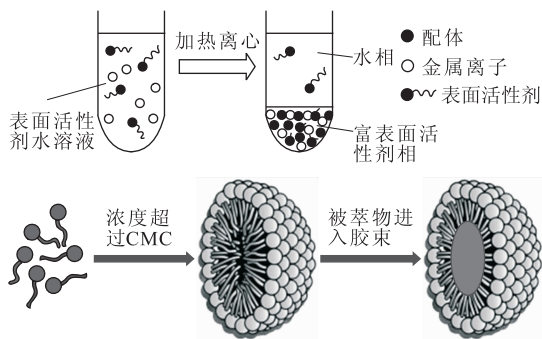


图 1 浊点萃取过程示意图^[5-6]

Fig. 1 Schematic diagram of cloud point extraction process^[5-6]

方法被应用在生物化学领域当中^[13],并可用于对生物样品的准备和预处理^[14]以及生物体液的检测^[15]。CPE对金属离子的分析已经有了相当丰富的成果^[16],对水样中金属纳米粒子的富集也受到极大的关注^[6]。

另一方面,CPE在分离和分析方面与其他手段相比具有一定的优势,能非常便捷地与光谱、色谱和电化学分析手段进行联用,实现相当低的检出限。CPE与分光光度法(UV-Vis)、荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法/发射光谱法(ICP-MS/AES)、原子吸收光谱法(AAS)等联用,可以实现对环境样品中金属元素的准确测定。液闪计数法(LSC)^[17]、中子活化分析法(NAA)^[18]、流动注射分析(FIA)^[19]等也有与CPE技术联用实现对环境样品中痕量镧系、铜系金属离子的准确测定的报道。另外,CPE结合高效液相色谱法^[20]与毛细管电泳^[21]可用于环境和生物样品的处理和分析。

铜系和镧系元素的分离分析是放射化学领域的重要研究课题。然而,对于这些元素的直接分析往往会存在一些问题,如目标离子浓度较低、基质干扰较大等。CPE因其具有富集系数高等优点常被用于水体系中金属离子的分离分析,含有镧系和铜系金属元素的样品完全适用于CPE进行预浓缩,以做到有选择性地分离和富集。可以说,CPE是一种在放射化学领域非常有应用前景的技术和手段。但是相对而言,有关CPE应用于镧系和铜系金属元素的工作相比于其他金属元素较少^[22]。本文结合萃取剂重点讨论了不同CPE体系的萃取效果,论述了改善浊点萃取体系的尝试和方法,对不同的浊点萃取联用技术进行了概括和总结。本文旨在使相应研究领域,尤其是放射化学领域的研究人员对浊点萃取技术在金属离子分离分析方面中的应用引起关注。

1 不同种类萃取剂对浊点萃取的影响

在CPE的过程中,萃取效率与萃取剂密切相关。如果萃取剂分子能与目标金属离子形成稳定的疏水萃合物被载带入富表面活性剂相,那么就可以进行有效地萃取。萃取剂分子的配位能力取决于配位基团,许多含有不同配位基团(C=O、P=O、N基团)的有机配体被应用于CPE的体系。主要萃取剂结构示意图示于图2,萃取剂、目

标金属离子及所使用的表面活性剂等列入表1。

1.1 β -二酮类萃取剂

二苯甲酰甲烷(DBM)是一种典型的 β -二酮型螯合萃取剂,在微酸性及碱性介质中对许多金属离子均有很强的萃取能力。由于该分子中含有两个苯环,有较好的辐射稳定性,故而常用于微酸性及碱性放射性废水的处理。Kumari等^[23]用紫外光谱和动态光散射表征了TX-114胶束对不同物质的增溶能力,并比较了DBM和2-噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)作为萃取剂时浊点萃取体系在不同pH下对 UO_2^{2+} 、 Am^{3+} 、 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的选择性。研究发现,在 $\text{pH}>4$ 时两个体系对 UO_2^{2+} 均有良好的萃取效果,其中在 $\text{pH}=6$ 时对 Am^{3+} 的萃取效果最好,而对 Sr^{2+} 、 Cs^+ 基本不萃取。萃取效率高低顺序为 $\text{UO}_2^{2+}>\text{Am}^{3+}>\text{Sr}^{2+}>\text{Cs}^+$ 。Depoi等^[24]仅以HTTA为萃取剂,在 $\text{pH}=6$ 的溶液中对 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 等镧系金属离子进行萃取,结合ICP-AES检测,实现了非常低的检出限($0.028\text{ }\mu\text{g/L}$)。

N-对甲基苯基苯甲羟肟酸(*n*-TBHA)虽然不是 β -二酮类配体,但具有邻位的两个含氧配位基团(N—O和C=O)。Shemirani等^[25]在浊点萃取研究中发现,在 $\text{pH}=7.5$ 时 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 会与*n*-TBHA发生配位反应生成 $\text{CeO}(\text{n-TBHA})_2$ (图3(a))。该反应具有较好的选择性,当其他干扰金属离子浓度(Ag^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{6+})为 $\text{Ce}(\text{IV})$ 浓度的1 000倍时也不受影响,从而实现了 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的有效萃取。

1.2 有机膦类萃取剂

乏燃料后处理中高放废液具有极强的酸性,在这种条件下有机膦类和酰胺类萃取剂在液液萃取中的应用十分广泛。而在CPE体系中,有机膦类和酰胺类萃取剂可在酸性和中性条件下对镧系和铜系金属离子进行有效地萃取。

二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)是一种广泛应用于稀土元素萃取分离的常见膦酸类萃取剂。Ohashi等^[26]采用HDEHP浊点萃取 Ln^{3+} ,改变酸度可以一定程度上实现对不同镧系金属离子的选择性。该体系在pH值为3.01、2.45、1.67时可以分别萃取91.8%的 La^{3+} 、91.7%的 Eu^{3+} 和93.8%的 Lu^{3+} 。此外,结合双对数曲线分析,每个镧系金属离子与三个 DEHP^- 进行配位(图3(b)^[26])。

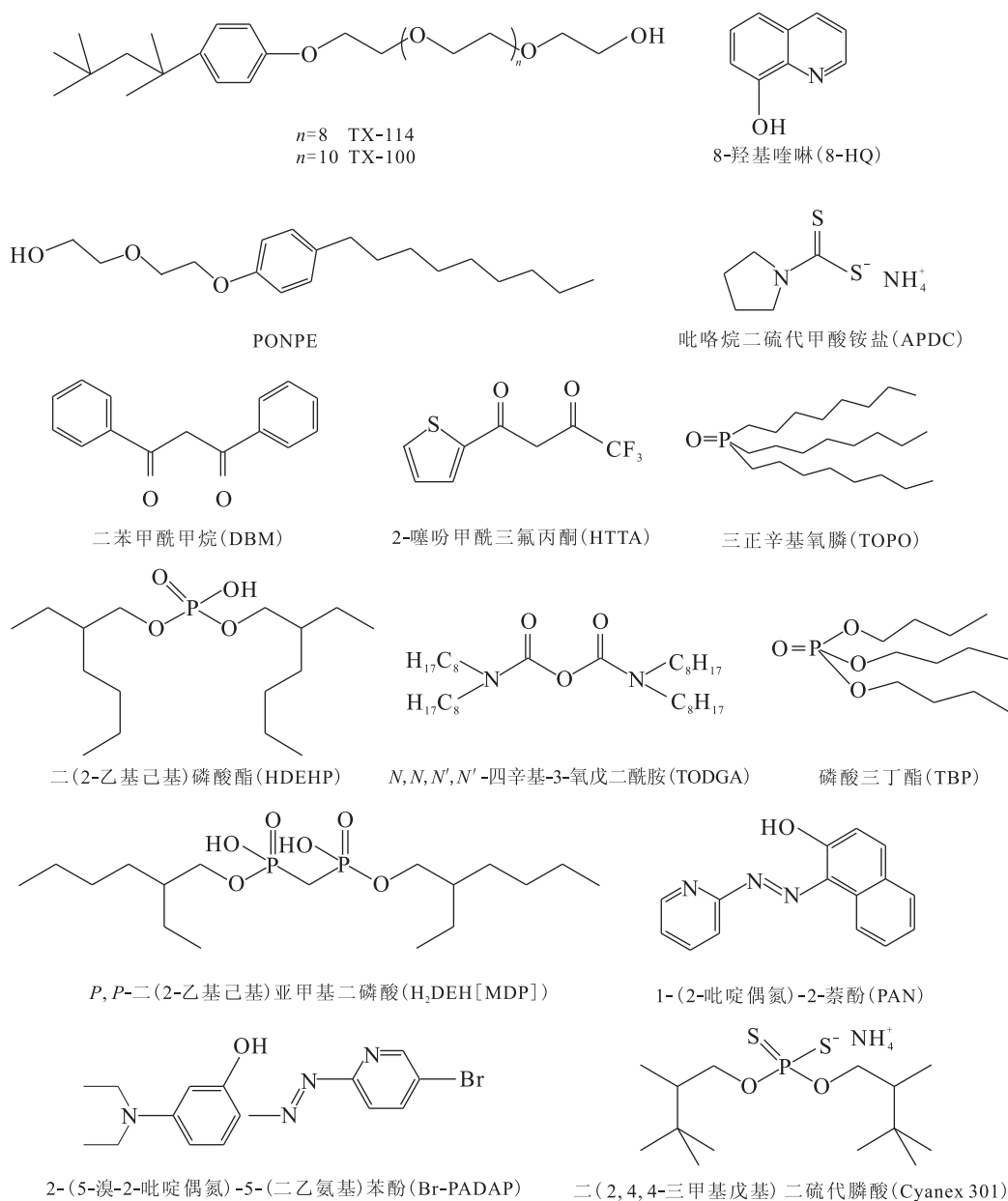


图2 浊点萃取体系常见表面活性剂及萃取剂结构示意图

Fig. 2 Schematic representation of surfactants and extractants used in CPE

中性膦类萃取剂包括磷酸酯和三烷基氧膦也被用于 CPE 体系。Constantinou 等^[27-28]在 TX-114 溶液中加入传统萃取剂磷酸三丁酯(TBP)对 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 进行浊点萃取,发现溶液酸度对该法的影响极大,在 $pH=4$ 时该体系对 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 的萃取效率为 60%,而当 pH 酸化下调至 2 时萃取效率仅为 10%,同时干扰离子(如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+})的存在也会大大降低 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 的萃取效率,且对 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 不具选择性。Saha 等^[29]以三辛基氧膦(TOPO)和 N,N,N',N' -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)为萃取剂,以 TX-114 和

SDS 构建混合胶束,在 pH 为 5~8 的条件下实现了对 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 的高效浊点萃取,且对于环境中大量存在 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等有很好的抗干扰能力。值得注意的是,由于 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 是被一起萃取出来的,而 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 混合在一起,很难通过紫外可见光谱一步检测。为了解决这个问题,他们使用最小二乘法对传统的偶氮膦 III 检测法进行了修正,将原来很难通过紫外可见光谱一步检测的 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 同时进行了测量,并与 ICP-MS 的结果进行了比较,证明了该方法的可靠性^[29]。

表 1 在不同浊点萃取体系中使用的表面活性剂和萃取剂
Table 1 Different surfactants and extractants used in various CPE systems

萃取剂	金属离子	表面活性剂	pH	检测手段	检测限	参考文献
DBM,HTTA	UO_2^{2+} , Am^{3+} , Sr^{2+} , Cs^{+}	TX-114	5~6	对于 ^{233}U 使用 LSC,对 于其余离子使用 γ 谱仪		[23]
HTTA	除 Pm^{3+} 外镧系金属离子	TX-114	6.0	ICP-AES	28 ng/L (La)	[24]
<i>n</i> -TBHA	Ce^{4+}	TX-114	8.5	ICP-AES	0.4 $\mu\text{g/L}$	[25]
HDEHP	La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+}	TX-100	1.67~3.01	ICP-AES		[26]
TBP	Th^{4+}	TX-114	3	LSC		[27]
TBP	UO_2^{2+}	TX-114	4	LSC	0.5 Bq/L	[28]
TOPO,TODGA	UO_2^{2+} , Th^{4+}	TX-114,十二烷基 磺酸钠(SDS)		ICP-MS		[29]
$\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$	Pu^{4+}	TX-114,十六烷基 三甲基溴化铵(CTAB)	<1	ICP-MS, γ 谱仪	15 pg/L	[30]
$\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$	UO_2^{2+}	TX-114,CTAB	>3	ICP-MS	3 ng/L	[31]
$\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$	Th^{4+} , Pu^{4+} , Am^{3+} , UO_2^{2+} , NpO_2^{2+}	TX-114,CTAB	2~3 mol/L 盐酸和硝酸	ICP-MS	80 ng/L (^{238}U), 43 ng/L (^{232}Th), 0.7 ng/L (^{239}Pu)	[32]
8-HQ	除 Pm^{3+} 外镧系金属离子	TX-114	6.0	ICP-AES	41.4 ng/L (Yb), 448 ng/L (Gd)	[33]
8-HQ	Gd^{3+} , La^{3+}	TX-114	5.5	ICP-AES		[34]
8-HQ	Gd^{3+} , La^{3+}	TX-114	5.5	ICP-AES		[35]
8-HQ	UO_2^{2+}	TX-114	4	ICP-AES		[36]
PAN	La^{3+} 等 12 种镧系金属离子	PONPE-7.5	8.5	NAA	0.3~3.0 ng/g	[18]
5-Br-PADAP	Dy^{3+}	PONPE-7.5	9.2	ICP-AES	0.03 ng/mL	[19]
5-Br-PADAP	UO_2^{2+}	TX-114	8	ICP-AES	0.15 ng/mL	[37]
Cyanex 301	UO_2^{2+}	TX-100	5	ICP-AES	0.57 ng/mL	[38]
Cyanex 301	UO_2^{2+} , Th^{4+}	TX-114		ICP-AES		[39]
APDC	La^{3+} , Nb^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+}	TX-114		UV-Vis		[40]
TOPO	UO_2^{2+}	TX-114		ICP-AES		[41]
磺酸基杯[n]芳烃	La^{3+} , Gd^{3+}	TX-100	弱酸性	UV-Vis		[42]
磷酸基杯[n]芳烃	La^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}	TX-100	3~5	UV-Vis		[43]
亲水性杯芳烃	La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}	TX-100	2.5~4.5	UV-Vis		[44]
羊毛铬花青 R	UO_2^{2+}	CTAB	5.5	UV-Vis	0.70 ng/mL	[45]
二苯甲酰甲烷(DBM)	UO_2^{2+}	TX-114	9	UV-Vis	11 ng/mL	[46]
邻苯二酚紫(PCV)	UO_2^{2+}	TX-114,CTAB	6.8	UV-Vis	0.06 ng/mL	[47]
2-(4-磺基苯基)-1, 8-二羟基-3,6-萘二 磺酸(SPADNS)	UO_2^{2+}	TX-114,CTAB	7	UV-Vis	1.05 ng/mL	[48]
靛茜素	Th^{4+}	TX-114	5	UV-Vis	1.40 ng/mL	[49]
EDTA- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	La^{3+} , Nd^{3+}	TX-114	7	UV-Vis	35.90 ng/mL (La), 37.79 ng/mL (Nd)	[50]
沙洛芬	UO_2^{2+}	TX-114	5.5	AFS	0.066 ng/mL	[17]
(i-pr)DGA	La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}	TX-114,CTAB		ICP-MS	0.2~30 ng/mL	[51]
(i-pr)DGA	$^{143/145}\text{Nd}$, $^{147/149}\text{Sm}$, $^{151/153}\text{Eu}$			ICP-MS		[52]
茜素红	La^{3+} 等 8 种镧系金属离子	TX-114	6	ICP-AES	0.04 ng/mL (Yb), 0.92 ng/mL (La)	[53]
茜素红	Eu^{3+}	TX-114	4	FAAS	6 ng/mL	[54]

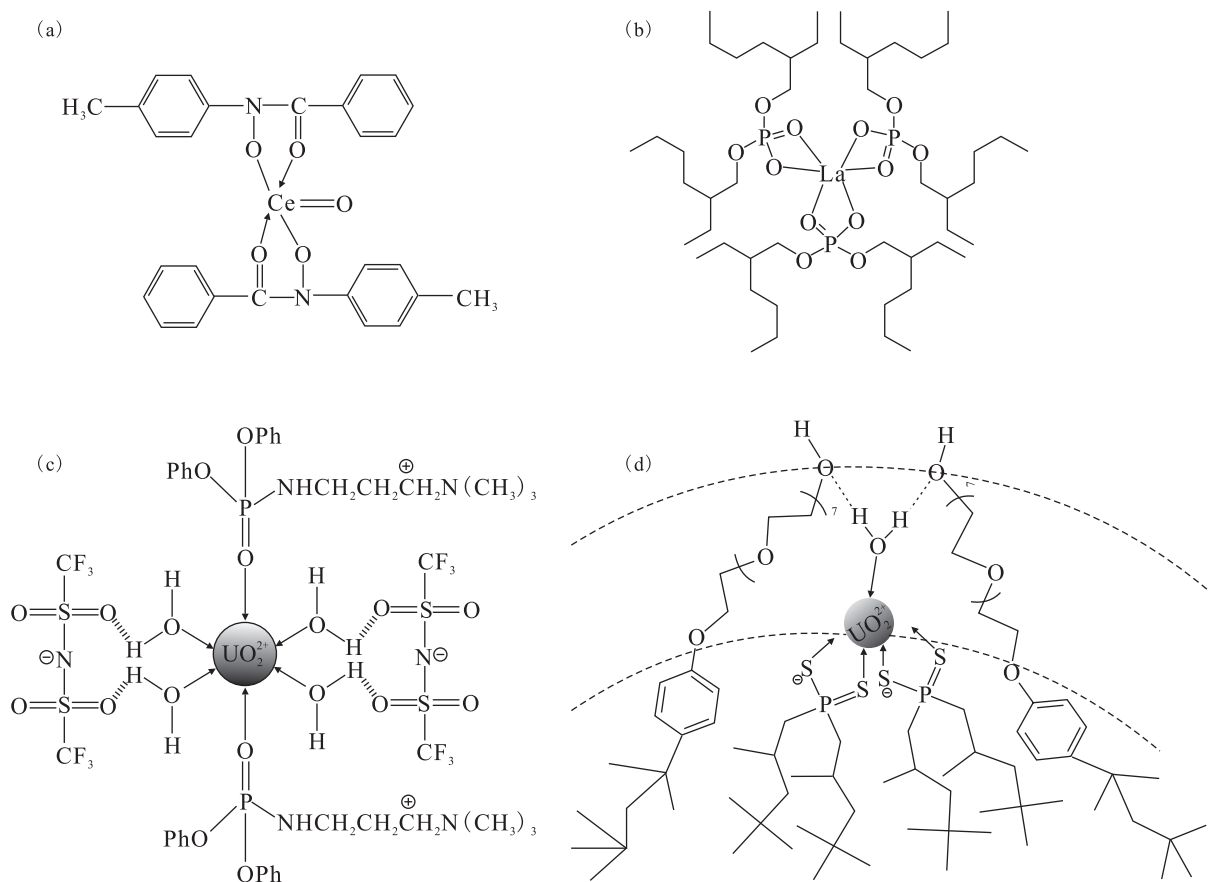


图3 *n*-TBHA 与 Ce(IV)(a)^[25]、DEHP⁻ 与 La(III)(b)^[26]、TSIL 与 U(VI)(c)^[55]、Cyanex 301 与 U(VI)(d)^[39] 形成萃合物的结构示意图

Fig. 3 Schematic representation of extracted complexes formed by *n*-TBHA and Ce(IV)(a)^[25], DEHP⁻ and La(III)(b)^[26], TSIL and U(VI)(c)^[55], Cyanex 301 and U(VI)(d)^[39]

Elistratova 等^[5]使用经过修饰的磷氧类萃取剂对 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 在 $\text{pH}=1$ 的条件下进行了有效地点萃取,萃取效率顺序为 $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$,实现了磷氧类萃取剂在较高酸度下对于镧系金属离子的萃取。Labrecque 等^[30-31]合成了一种新型有机磷酸类萃取剂 *P*,*P*-二(2-乙基己基)亚甲基二磷酸($\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$),在 $\text{pH} > 3$ 和 $\text{pH} < 1$ 的条件下分别有效地萃取 U 和 Pu。Labrecque 等^[32]进一步发展了以 $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ 为萃取剂的体系,在 2~3 mol/L 的盐酸和硝酸中,以 KBr 和 KBrO_3 为添加剂,对 Th、U、Np、Pu、Am 实现了有效富集。他们认为,氧化性物质 KBrO_3 的加入会使 Np 和 Pu 以 NpO_2^{2+} 和 PuO_2^{2+} 的形式存在,从而更易被萃取。同时与 Br^- 发生氧化还原生成的 Br_2 会吸附在胶束表面,可以对胶束起一定的保护作用,进而能够在较高的酸度下保持相当的萃取效果。之后,将富表面活性剂相作进一步的处

理,通过选用三种不同的树脂,调节不同的酸度,实现了对不同锕系金属元素的有效分离(图 4^[32])。

Saha 等^[55]合成了磷酸酯基团修饰的季铵盐功能化离子液体(TSIL),将其用于对 UO_2^{2+} 的 CPE 体系中,其中 UO_2^{2+} 与 TSIL 之间主要通过氢键、 $\text{P}=\text{O}$ 键结合(图 3(c))。再使用全反射荧光检测 U 浓度,该方法的线性范围为 0.1~1 000 ng/mL,检出限为 0.02 ng/mL,且对于水样中大量存在的一些阴阳离子有很好的抗干扰能力(尤其是对镧系金属离子的容忍限度可以达到 UO_2^{2+} 的 100 倍)。

1.3 含氮萃取剂

8-羟基喹啉(8-HQ)是最简单的含氮类萃取剂。它在水中呈两性,分子中具有碱性的氮和酚羟基,一般来说 N 和 O 均会参与配位。对于一般的金属离子而言,会有两个或者三个 8-HQ 分子与之发生配位,对于半径较大、电荷较高的金属离

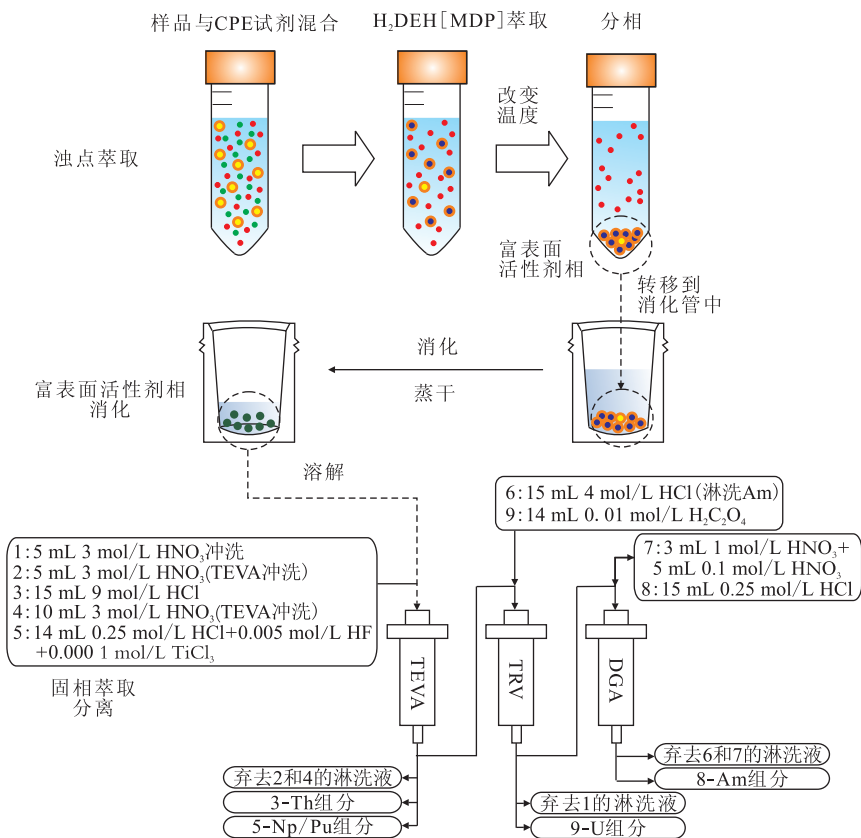


图 4 结合浊点萃取、消解、柱色谱完整分离 U、Th、Pu、Np、Am 的流程^[32]

Fig. 4 Scheme for complete separation of U, Th, Pu, Np and Am using cloud point extraction, wet ashing and chromatographic separation^[32]

子有四个甚至五个 8-HQ 分子与之配位。Li 等^[33]发现采用 8-HQ 为螯合剂时,与无萃取剂时相比,体系对镧系离子的检出限降低,而富集系数增加,且 Na⁺、Ca²⁺ 等金属离子的干扰降低。在接近中性时可取得最大的萃取效率。Draye 和 Jong 等^[34-35]在 8-HQ 浊点萃取体系中通过调节 pH 可以选择性地从其他镧系元素中萃取 Gd³⁺。当 pH=5.5, 8-HQ/Ln³⁺ 摩尔比为 14 时, Gd³⁺/La³⁺ 的分离因子为 32, Gd³⁺ 的富集系数为 57; 而当 pH=2 时可从富表面活性剂相中反萃出 Gd³⁺。Favre-Réguillon 等^[36]也得到类似的结果,他们发现 8-HQ 在 pH>4 时可以有效萃取 UO₂²⁺,但在酸性条件下几乎不萃取。

含有偶氮基团的染料类萃取剂常具有很强的发光效应,其中最典型的是吡啶偶氮衍生物(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)^[18]、2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-(二乙氨基)苯酚(Br-PADAP)^[19])。由于它们极低的水溶性和很强的配位能力,可在中性和碱性条件下实现对镧系和铜系金属离子的高效浊点萃取,已作为显色剂被广泛应用于分光光度法

测定金属元素的研究中。Ortega 等^[19]将 CPE 与流动注射分析技术相结合,以 Br-PADAP 为萃取剂,在 pH=2 的溶液中对 Dy³⁺ 进行浊点萃取。加热分相后,用棉花将富表面活性剂相保留下来,然后用硝酸溶解,在线直接进行 ICP-OES 检测。该方法可以耐受较高浓度的 Cu²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺ 等金属离子。Ferreira 等^[37]也利用 5-Br-PADAP 在 pH=8 时实现了对 UO₂²⁺ 的浊点萃取。

1.4 含硫萃取剂

二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代磷酸(Cyanex 301)是硫代磷酸类萃取剂中的一种商品萃取剂,也可以看作对膦酸类萃取剂的改性,已广泛用于金属离子的提取分离。Akl^[38]使用 Cyanex 301 在 TX-100 构筑的浊点萃取体系中对 UO₂²⁺ 进行了萃取,证明该萃取剂在过渡金属和碱金属的存在条件下对于 UO₂²⁺ 有较好的选择性,并且使用该体系测试了实际水样。本课题组以 Cyanex 301 为萃取剂,通过调整 pH 实现了在 UO₂²⁺、La³⁺ 和 Th⁴⁺ 共同存在下对于 UO₂²⁺ 的选择性分离,并通过滴定微量热研究,发现金属离子与 Cyanex 301

和 TX-114 混合胶束结合的过程均为熵驱动^[39]。结合光谱滴定和微量热的结果,分析认为一个 UO_2^{2+} 与两个 Cyanex 301 分子结合形成萃合物进入胶束。考虑到 UO_2^{2+} 在水溶液中的配位数通常为 5 或 6,除了两个双齿配位的 Cyanex 301 外,应该还有一个或两个水分子与 UO_2^{2+} 配位,而水分子则与 TX-114 胶束的乙氧链形成氢键,从而构建出一个可以结合 UO_2^{2+} 的位点(图 3(d))。Pepper 等^[40]用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)为萃取剂,实现了对 La^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 的浊点萃取。

总的来说,选择合适的萃取剂可以有选择性地对镧系和锆系元素进行分离和富集,实现很高的富集系数。从软硬酸碱理论的角度考虑,镧系和锆系金属离子属于硬酸,和硬碱(如含有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 、 N 基团)会有较强的结合能力。但是其中 UO_2^{2+} 带有较少的电荷,因此相对软的配体(如含有 S)能够一定程度上体现对其的选择性。同时,溶液的酸碱性和浊点萃取的效果也有很大的影响。膦氧类和酰胺类的萃取剂主要应用于酸性和中性的条件下,而含氮的染料类萃取剂则应用于中性和碱性的条件下,控制溶液 pH 也是实现选

择性的重要手段。

2 浊点萃取方法改进

CPE 体系中的不同组分具有很好的可设计性,研究者们使用不同的方法来改善浊点萃取的体系,提升浊点萃取的效果,增强浊点萃取的选择性。

2.1 构筑超分子识别位点

本课题组^[41]在 TX-114 的胶束体系中,以 TOPO 为萃取剂,以咪唑类离子液体作为添加剂,大大提高了硝酸介质中对 UO_2^{2+} 的浊点萃取效率,降低了镧系金属离子对萃取的干扰。通过 ζ 电位和 ^{19}F -NMR 测定发现,在 $\text{TOPO-C}_4\text{mimNTf}_2$ 体系中,疏水的双三氟甲磺酰亚胺阴离子(NTf_2^-)增溶在胶束中,作为 UO_2^{2+} -TOPO 配合物的反离子,并且通过水分子的氢键与 UO_2^{2+} 发生间接作用,从而促进对 UO_2^{2+} 的萃取。TOPO、 NTf_2^- 和 NO_3^- 共同构筑了一个具有超分子作用的识别位点(图 5(a)),进而实现了对 UO_2^{2+} 的选择性萃取。Saha 等^[55]也在此基础上提出了 TSIL 与 NTf_2^- 共同作用对于 UO_2^{2+} 的萃取机理(图 5(b))。

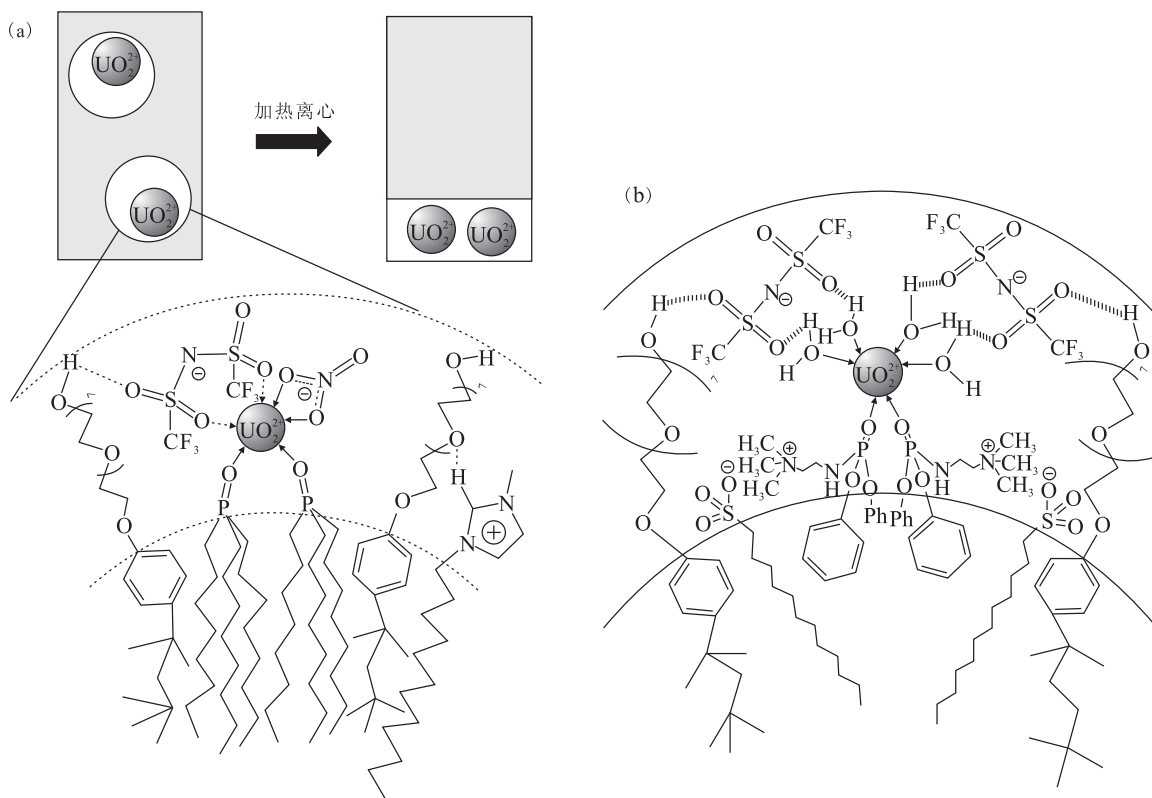


图 5 离子液体存在下 TOPO(a)^[41] 和 功能化离子液体 TSIL(b)^[55] 浊点萃取 UO_2^{2+} 的机理

Fig. 5 Mechanism for extraction of UO_2^{2+} by TOPO(a)^[41] and TSIL(b)^[55] in presence of ionic liquids

2.2 配体修饰

研究者们将配体与功能化材料结合,通过配体修饰,使所得的新型材料具有特定的性质,从而在CPE的体系中获得更好的效果。Larpent等^[56]将螯合基团二酰胺功能化接在非离子型表面活性剂上,合成了金属螯合表面活性剂,使其同时具有配体和表面活性剂的性质,无需外加萃取剂即可直接

萃取 UO_2^{2+} 。Saha等^[57]将DGA配体修饰在CdS/ZnS量子点上,并将其应用于CPE体系中,用荧光法测定富表面活性剂相。结果发现, UO_2^{2+} 和CdS/ZnS量子点之间可以发生荧光共振能量转移(FRET),使得量子点的荧光强度增加(图6^[57]),检出限降低至0.03 ng/mL,线性范围为1.0~100 ng/mL,可以实现对超微量铀的富集检测。

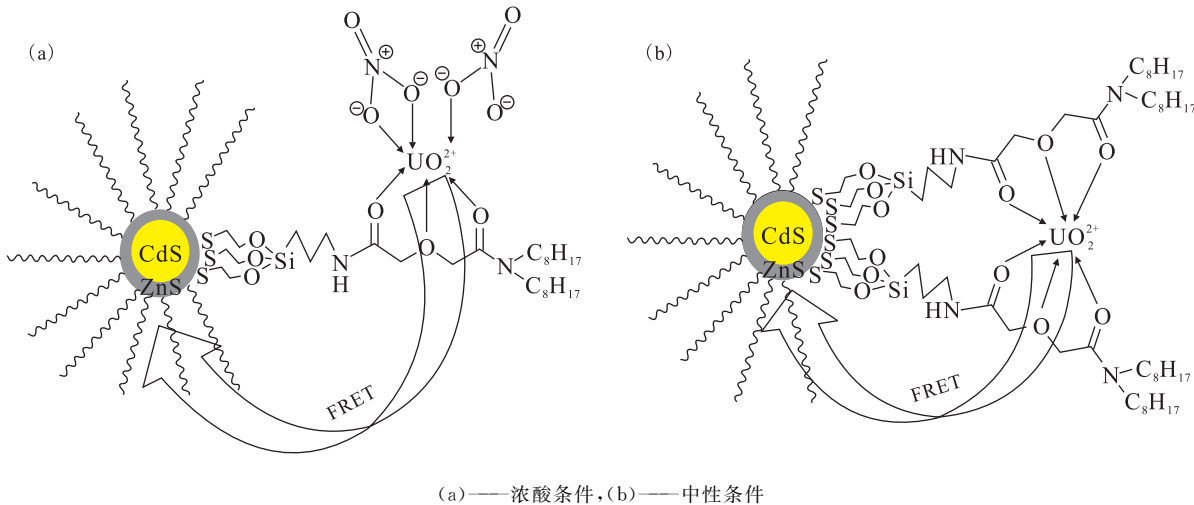


图6 UO_2^{2+} 和CdS/ZnS量子点之间荧光共振能量转移图^[57]

Fig. 6 Schematic representation of proposed FRET interaction between UO_2^{2+} and CdS/ZnS^[57]

大环类萃取剂经过修饰也被用于浊点萃取 Ln^{3+} ^[42-44]。Zairov和Mustafina等^[42-43]合成了水溶性的磺酸基杯[n]芳烃,可在pH为3~5的弱酸性条件下萃取 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Yb^{3+} 。

2.3 不同表面活性剂对胶束体系的改善

对CPE而言,表面活性剂是胶束体系构筑中非常关键的组分。在CPE中最常用的表面活性剂是TX-114。但是在一些工作中,离子型表面活性剂,如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、十四烷基二甲基苄基氯化铵(BDTAC)、SDS和非离子型表面活性剂混合使用或者只使用阳离子型表面活性剂(如CTAB、CPC)。Labrecque等^[30-31]采用 H_2DEH [MDP]作为萃取剂,使用TX-114和阳离子型表面活性剂CTAB构筑混合胶束体系,增加了萃合物的溶解性,再利用ICP-MS和 α 谱仪进行分析检测,不仅实现了在高酸性环境样品中($\text{pH}<1$)对 Pu^{4+} 的分离分析,还实现了在较宽pH范围($3.3<\text{pH}<7$)内对 UO_2^{2+} 高效地富集检测。Akl^[45]在浊点体系构筑方面使用的方法更为简单,他们舍弃了TX-114而仅以CTAB构筑胶束体系,以

羊毛铬花青R为萃取剂,在 $\text{pH}=5$ 时实现对 UO_2^{2+} 的浊点萃取。

使用阳离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂共同构筑的胶束能够提升萃取剂的溶解度,改变胶束的带电性质,增加对极性物质的萃取效率,但是相应整个体系分相完全所需要的盐度也会增加,富表面活性剂相也有可能出现在上层,给分离带来困难。TX-114本身具有商业化的低成本、低毒性以及低浊点的优势,目前仍然是在浊点萃取体系中最常用的表面活性剂。

2.4 掩蔽剂

使用掩蔽剂是分析化学中进行选择性分析的有效方法,自然而然地也被用于CPE的体系当中。Shemirani等^[46]通过CPE过程对复杂水样中的痕量铀进行预富集,以DBM作为萃取剂,在 $\text{pH}=9$ 萃取 UO_2^{2+} 时加入乙二胺四乙酸(EDTA)作为掩蔽剂。EDTA可以和大多数的金属离子形成稳定的配合物,但不会干扰 UO_2^{2+} 和DBM的反应,成功地实现了复杂水样中痕量铀的提取与测定。Ferreira等^[37]通过加入反式-1,2-环己二胺四乙酸(CDTA)、磺基水杨酸和氟化钠抑制除

UO_2^{2+} 之外的其他金属离子对萃取的影响。

3 浊点萃取联用技术

研究者们将 CPE 与光谱、液闪计数、中子活化分析等不同检测技术联用,结合合适的手段和方法,旨在实现对环境样品中痕量镧系、锕系金属离子的准确分离和测定。

3.1 浊点萃取-紫外-可见分光光度法(UV-Vis)

分光光度法具有分析速度快、精密度高、准确度好以及仪器设备便宜等优点,一直是仪器分析的重要检测手段之一。但是该法的干扰因素较多,对样品前处理的要求较高。而将 CPE 与其联用,可以在一定程度上解决该问题。不同的研究者^[47-48]利用 TX-114 和 CTAB 构成混合胶束,采用邻苯二酚紫(PCV)、2-(4-磺基苯基)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸(SPADNS)萃取 U(VI) 。El-Hay 等^[49]使用醌茜素作为萃取剂,其对 Th(IV) 具有良好的萃取选择性。Lin 等^[50]将络合剂 EDTA- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 加入到 TX-114 胶束体系中,利用浊点

萃取-分光光度法联用的方法富集测定水样中的镧系元素镧和钕,通过优化实验条件,可将萃取效率提高到 90%,实验测得镧和钕的检出限分别为 35.90 ng/mL 和 37.79 ng/mL。该方法简单便捷,可用于批量样品的快速测定。

3.2 浊点萃取-原子荧光光谱法(AFS)

AFS 的灵敏度比分光光度法要高,且表面活性剂形成的胶束微环境可以对处于激发态的荧光物质起到保护作用而提高荧光强度。Li 等^[17]以修饰过的双水杨醛邻苯二胺(SA2)为配体,在 TX-114 构建的胶束体系中通过浊点萃取提取水样中的铀。选用 $[\text{UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ 作为光催化剂,在 $[\text{UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ 与荧光物质罗丹明 G(RhG)络合形成 $[\text{RhG-UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ 复合物(图 7)之后,加入 KBrO_3 氧化 RhG,使得 RhG 的共振荧光强度降低,由荧光强度的减弱来间接地计算铀含量,从而成功地实现了复杂样品中痕量铀的测定。该法综合了 CPE 技术与光催化共振荧光法的优点,操作简便、灵敏度高、选择性好、萃取效率高,实用性广且成本低廉。

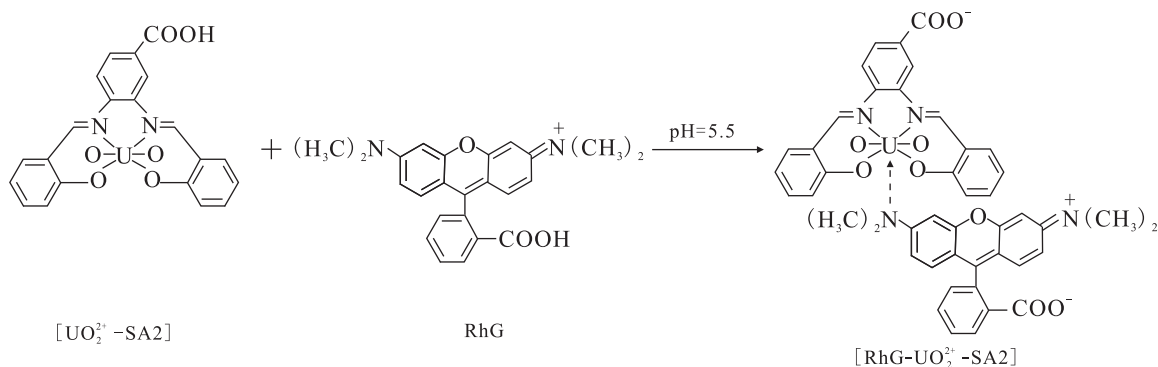


图 7 $[\text{UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ 与 RhG 络合形成 $[\text{RhG-UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ 复合物图示^[17]

Fig. 7 Schematic representation of preparation of $[\text{RhG-UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ using $[\text{UO}_2^{2+}\text{-SA2}]$ and RhG^[17]

3.3 浊点萃取-液闪计数法(LSC)

LSC 是一种通过液体闪烁探测器测定放射性活度的方法,与利用薄膜源等固体源的测量方法比较,避免了源自吸收和源衬托物(膜)吸收的修正。虽然该法的分辨率相对较低,但样品容易制备,且计数效率高,因此可用于选择性测定特定的放射性核素^[58]。Constantinou 等^[27-28]通过浊点萃取过程富集水溶液中的 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} ,进行样品的分离与纯化,再利用 LSC 进行 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 的辐射测定,降低了水溶液中 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 的检出限。

3.4 浊点萃取-电感耦合等离子体质谱法/发射光谱法(ICP-MS/AES)

ICP-MS/AES 具有灵敏度高、检出限低、线性动态范围宽,且可进行多元素同时测定及同位素分析等优点,是一种具有广阔前景的痕量多元素分析技术。在很多工作中,将 CPE 与 ICP-MS/AES 联用,可以进一步提高灵敏度和检测范围。Labrecque 等^[51-52]着眼于同位素的分析,以 $N, N', N'-4$ -异丙基二甘醇胺((i-pr)DGA)为萃取剂,在 0.1~2 mol/L 的盐酸和硝酸体系中实现了对镧系金属元素的高效浊点萃取,并结合 ICP-MS 实现了对低浓度环境样品中^{143/145} Nd、^{147/149} Sm

和 $^{151/153}\text{Eu}$ 同位素比例的有效测量。此外,该法还对环境样品中大量存在的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子具有良好的抗干扰能力。

Hassanien 等^[53]采用分步浊点萃取的方法实现不同金属离子的分离。以茜素红为萃取剂,用 TX-114 和 CTAB 构成混合胶束,在 $\text{pH}=6$ 下实现了对 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 等镧系金属离子的浊点萃取,然后通过 ICP-AES 检测。之后对实际岩石样品进行分析的时候,通过控制酸度,利用分步浊点萃取的方法,成功实现了镧系金属离子与 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 等的分离,大大方便了后续的检测。

3.5 浊点萃取-中子活化分析法(NAA)

NAA 是一种有效的核分析技术,在微量和痕量金属元素分析中占有重要的地位。该技术灵敏度高、精密度好,且可同时进行多种元素的在线测定。Pérez-Gramatges 等^[18]在浊点萃取体系中加入表面活性剂 PONPE-7.5 和螯合剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN),通过改变 pH 和萃取剂 PAN 的浓度,实现了对 12 种镧系元素(Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Pr、Sm、Tb、Tm 和 Yb)的选择性分离提取。再利用 NAA 对其含量进行测定,测得检出限为 $0.3\sim 3.0\text{ ng/g}$ 。该法可实现微量镧系元素快速批量自动分析,在很大程度上提高了测量效率。

3.6 浊点萃取-原子吸收光谱法(AAS)

CPE-AAS 是 CPE 与仪器联用的一种常用方法。在该法中,有时需要加入一定体积含稀酸的醇溶液稀释富表面活性剂相,以降低表面活性剂相的黏度。同时,表面活性剂和醇等有机溶剂的引入还能够减小雾滴尺寸,提高雾化效率,增加样品原子化的效率。Nouh 等^[54]在 TX-114 胶束体系中,于室温、 $\text{pH}=4$ 的条件下通过 CPE 过程将 Eu(III) 与茜素红的络合物提取到富表面活性剂相中,再利用火焰原子吸收光谱法(FAAS)对富集后的 Eu(III) 进行含量测定,简便快速,实现了对于水样中 Eu(III) 含量的有效检测(检出限: 6 ng/mL)。

此外,高效液相色谱法、毛细管电泳法等也常与 CPE 联用,但这些方法目前主要应用于痕量重金属离子和有机物样品的富集测定,如 $\text{Cu}^{[59]}$ 、 $\text{Sn}^{[60]}$ 、 $\text{Zn}^{[61]}$ 等,而在镧系、铜系金属离子中的应用则鲜有文献报道。

总之,CPE 技术作为一种萃取浓缩技术,可

以与多种检测技术进行联用,建立了许多选择性高、检出限低的分析方法,同时这些方法也各有优缺点。其中分光光度法因其操作简单、设备便于携带(便携式光度计)、价格相对较低,适用于突发情形下对常量金属离子的应急快速检测^[62]。相比之下,AFS 的灵敏度更好,精确度更高,检出限更低,适用于微量元素的测定。液体闪烁计数器主要用来测定 α 和低能 β 放射性核素。NAA 可实现多种微量或痕量金属离子的快速批量自动分析,大大提高了测量效率。ICP-MS/AES 可实现多种元素的批量在线检测,速度快,效率高,应用较为广泛。由于其在线性相关性、仪器精确度等方面显著优于 AAS 的火焰检测器和石墨炉检测器,所以能在很大程度上消除基底干扰,检测数值更加准确,但对于一些有严重记忆效应的金属元素则不适用^[63]。

另外,ICP-MS 相比于 ICP-AES 的灵敏度更高,检出限更低,所以通常用于微量或痕量金属离子的测定。但 ICP-MS 要求被测样品的盐度不能过高,一些普通的轻元素(如 S、Ca、Fe、K 等)即会严重干扰测量结果。综合来看,各种方法均有其局限性,实际检测中需根据不同方法的特点,针对不同的条件选择合适的方法,从而实现样品中镧系、铜系金属离子的快速准确测定。

4 总结与展望

CPE 技术作为一种痕量元素分离富集的手段,可以在含有众多金属离子的复杂体系当中,实现对于特定金属离子的选择性萃取。通过使用不同的表面活性剂、萃取剂与添加剂对环境样品中的痕量镧系、铜系元素进行选择性和预富集,CPE 是一种重要的方法。同时,CPE 技术通常与不同的分析手段(如 UV-Vis、AFS、ICP-MS/AES、AAS、FIA 等)联用,实现样品中镧系、铜系金属离子的准确测定。随着 CPE 的发展,以下三方面值得关注。

(1) 在众多 CPE 研究当中,选择性问题是值得研究者们进一步关注的问题。在浊点萃取体系中,非离子型表面活性剂作为结构组分通过形成胶束为浊点萃取提供平台。在胶束体系中,萃取剂与胶束在界面发生相互作用,添加剂通过氢键与胶束的极性头基发生作用,萃取剂和添加剂共同构筑针对目标金属离子的超分子识别位点。这是解决选择性问题的策略之一。

(2) 目前的 CPE 中所使用的表面活性剂以非离子型表面活性剂为主,非离子型表面活性剂一方面为浊点萃取提供平台,另一方面通过达到浊点使溶液发生分相,而分相是浊点萃取中一个很重要的过程,是实现萃取的基础。就浊点萃取的分相手段而言,目前主要使用的方法是升高温度。尝试改善胶束体系,使用不同的方法达到相分离,提升萃取效果将是浊点萃取发展的方向之一。

(3) 浊点萃取由于具有富集倍数高、选择性好的特点,可以用于低浓度放射性核素的分离和分析,在放射化学领域具有很广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Watanabe H, Tanaka H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid; liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol[J]. *Talanta*, 1978, 25(10): 585-589.
- [2] Saitoh T, Kimura Y, Kamidate T, et al. Distribution equilibria of metal-chelates between 2 phases separated from a micellar solution of a nonionic surfactant[M]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1987: 211-COLL.
- [3] Saitoh T, Kimura Y, Kamidate T, et al. Distribution equilibria of metal-chelates with thiazolylazo dyes between 2 phases formed from an aqueous micellar solution of a nonionic surfactant [J]. *Anal Sci*, 1989, 5(5): 577-581.
- [4] Watanabe H, Saitoh T, Kamidate T, et al. Distribution of metal-chelates between aqueous and surfactant phases separated from a micellar solution of a nonionic surfactant [J]. *Microchim Acta*, 1992, 106(1-2): 83-90.
- [5] Elistratova Y G, Mustafina A R, Tatarinov D A, et al. Micellar extraction of the lanthanide ions from acidic media[J]. *Russ Chem Bull*, 2009, 58(11): 2222-2227.
- [6] Hagarová I. Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest applications[J]. *Anal Meth*, 2017, 9(24): 3594-3601.
- [7] Pytlakowska K, Kozik V, Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review[J]. *Talanta*, 2013, 110(7): 202-228.
- [8] Marszall L. Cloud point of mixed ionic-nonionic surfactant solutions in the presence of electrolytes[J]. *Langmuir*, 1988, 4(1): 90-93.
- [9] Sun T X, Gao S, Chen Q D, et al. Investigation on the interactions between hydrophobic anions of ionic liquids and triton X-114 micelles in aqueous solutions[J]. *Colloids Surf, A*, 2014, 456(1): 18-25.
- [10] Vicente F A, Cardoso I S, Sintra T E, et al. Impact of surface active ionic liquids on the cloud points of nonionic surfactants and the formation of aqueous micellar two-phase systems[J]. *J Phys Chem B*, 2017, 121(37): 8742-8755.
- [11] 宋吉英,李军德. 浊点萃取技术的应用[J]. *化学世界*, 2008(5): 311-314.
- [12] 王红艳,王聪,苏永祥,等. 浊点萃取-荧光光度法测定水中的苯酚[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(3): 11-15.
- [13] Bordier C. Phase separation of integral membrane proteins in triton X-114 solution[J]. *J Biol Chem*, 1981, 256(4): 1604-1607.
- [14] Niu Z, Zhang W, Yu C, et al. Recent advances in biological sample preparation methods coupled with chromatography, spectrometry and electrochemistry analysis techniques[J]. *TRAC: Trend Anal Chem*, 2018, 102: 123-146.
- [15] Hagarová I. Cloud point extraction utilizable for separation and preconcentration of (ultra) trace elements in biological fluids before their determination by spectrometric methods; a brief review[J]. *Chem Pap*, 2016, 71(5): 869-879.
- [16] Silva M F, Cerutti E S, Martinez L D. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis[J]. *Microchim Acta*, 2006, 155(3-4): 349-364.
- [17] Li J, Li G, Han Q. Determination of trace uranium by resonance fluorescence method coupled with photo-catalytic technology and dual cloud point extraction[J]. *Spectrochim Acta A*, 2016, 169: 208-215.
- [18] Pérez-Gramatges A, Chatt A. Preconcentration neutron activation analysis of lanthanides by cloud point extraction using PAN[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, 269(2): 491-497.
- [19] Ortega C, Cerutti S, Olsina R A, et al. On-line complexation/cloud point preconcentration for the sensitive determination of dysprosium in urine by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 375(2): 270-274.
- [20] 权彦,王泉洋,赵佳鑫,等. 浊点萃取-高效液相法测

- 甘草中甘草次酸和甘草酸含量[J]. 当代化工, 2018, 47(5): 1089-1092.
- [21] 高国芳, 范哲锋. 双浊点萃取-毛细管电泳法测定天然水中酚类化合物的研究[J]. 分析科学学报, 2016, 32(1): 95-98.
- [22] Samaddar P, Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(4): 1209-1219.
- [23] Kumari N, Pathak P N, Mohapatra P K. Comparative evaluation of different extractants toward cloud formation behavior and metal ion extraction; spectrophotometric, dynamic light scattering, and extraction studies[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(43): 15146-15153.
- [24] Depoi F dos S, Bentlin F R S, Ferrão M F, et al. Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides[J]. Anal Meth, 2012, 4(9): 2809-2814.
- [25] Shemirani F, Yousefi S R. Selective extraction and preconcentration of cerium(IV) in water samples by cloud point extraction and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Microchim Acta, 2006, 157(3-4): 223-227.
- [26] Ohashi A, Hashimoto T, Imura H, et al. Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid and Triton X-100[J]. Talanta, 2007, 73(5): 893-898.
- [27] Constantinou E, Pashalidis I. Thorium determination in water samples by liquid scintillation counting after its separation by cloud point extraction[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 287(1): 261-265.
- [28] Constantinou E, Pashalidis I. Uranium determination in water samples by liquid scintillation counting after cloud point extraction[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 286(2): 461-465.
- [29] Saha A, Deb S B, Sarkar A, et al. Simultaneous preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples using cloud point extraction[J]. RSC Adv, 2016, 6(24): 20109-20119.
- [30] Labrecque C, Whitty-Leveille L, Larivière D. Cloud point extraction of plutonium in environmental matrixes coupled to ICP-MS and alpha spectrometry in highly acidic conditions[J]. Anal Chem, 2013, 85(21): 10549-10555.
- [31] Labrecque C, Potvin S, Whitty-Leveille L, et al. Cloud point extraction of uranium using H(2)DEH [MDP] in acidic conditions[J]. Talanta, 2013, 107: 284-291.
- [32] Labrecque C, Lavergne J L, Larivière D. Gross actinide preconcentration using phosphonate-based ligand and cloud point extraction[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 308(2): 527-537.
- [33] Li Y, Hu B. Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples[J]. J Hazard Mater, 2010, 174(1-3): 534-540.
- [34] Draye M, Thomas S, Cote G, et al. Cloud-point extraction for selective removal of Gd(III) and La(III) with 8-hydroxyquinoline[J]. Sep Sci Technol, 2005, 40(1-3): 611-622.
- [35] Jong N D, Draye M, Favre-Réguillon A, et al. Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 291(1): 303-306.
- [36] Favre-Réguillon A, Murat D, Cote G, et al. Temperature-induced surfactant-mediated pre-concentration of uranium assisted by complexation[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2006, 81(12): 1872-1876.
- [37] Ferreira H S, de Almeida Bezerra M, Costa Ferreira S L. A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water[J]. Microchim Acta, 2006, 154(1-2): 163-167.
- [38] Akl Z F. Sensitive quantification of uranium using cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 315(1): 21-28.
- [39] Liang H L, Chen Q D, Xu C, et al. Selective cloud point extraction of uranium from thorium and lanthanides using Cyanex 301 as extractant[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 835-842.
- [40] Pepper S E, Peterman D R, Tranter T J, et al. Detection of radionuclides in aqueous samples using cloud point extraction[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282(3): 909-912.
- [41] Gao S, Sun T, Chen Q, et al. Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids[J]. J Hazard Mater, 2013, 263(4): 562-568.
- [42] Zairov R R, Elistratova Y G, Mustafina A R, et al. Extraction of lanthanum and gadolinium(III) at the cloud point using p-sulfonatocalyx[n]arenes as che-

- lating agents[J]. *Colloid J*, 2009, 71(1): 69-75.
- [43] Mustafina A, Elistratova J, Burilov A, et al. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 863-868.
- [44] Mustafina A, Zakharova L, Elistratova J, et al. Solution behavior of mixed systems based on novel amphiphilic cyclophanes and triton X100; aggregation, cloud point phenomenon and cloud point extraction of lanthanide ions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 346(2): 405-413.
- [45] Akl Z F. Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 308(2): 693-700.
- [46] Shemirani F, Kozani R R, Jamali R M, et al. Micelle-mediated extraction for direct spectrophotometric determination of trace uranium(VI) in water samples[J]. *Sep Sci Technol*, 2005, 40(12): 2527-2537.
- [47] Madrakian T, Afkhami A, Mousavi A. Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction[J]. *Talanta*, 2007, 71(2): 610-614.
- [48] Mortada W I, Kenawy I M M, El-Gamal G G, et al. A micro mixed micelle-mediated preconcentration procedure for spectrophotometric determination of uranium in real and synthetic samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 313(1): 69-77.
- [49] El-Hay S S A, Gouda A A. Determination of thorium(IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310(1): 191-200.
- [50] Lin J Y, Jin M, Feng J N. Determination of rare earth La and Nd in water sample by spectrophotometry after cloud point extraction[J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, 33(3): 40-44.
- [51] Labrecque C, Larivière D. Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis[J]. *Anal Methods*, 2014, 6(23): 9291-9298.
- [52] Labrecque C, Lebed P J, Larivière D. Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-MS/MS[J]. *J Environ Radioact*, 2016, 155-156: 15-22.
- [53] Hassanien M M, Kenawy I M M, Khalifa M E, et al. Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements[J]. *Microchem J*, 2016, 127: 125-132.
- [54] Nouh E S A. Micelle mediated extraction for preconcentration of Eu(III) prior to determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 24: 87-91.
- [55] Saha A, Sanyal K, Rawat N, et al. Selective micellar extraction of ultratrace levels of uranium in aqueous samples by task specific ionic liquid followed by its detection employing total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(19): 10422-10430.
- [56] Larpent C, Prévost S, Berthon L, et al. Nonionic metal-chelating surfactants mediated solvent-free thermo-induced separation of uranyl[J]. *New J Chem*, 2007, 31(8): 1424-1428.
- [57] Saha A, Debnath T, Neogy S, et al. Micellar extraction assisted fluorometric determination of ultratrace amount of uranium in aqueous samples by novel diglycolamide-capped quantum dot nanosensor[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2017, 253: 592-602.
- [58] Vaninbrouckx R, Stanef I. Present status in the field of precision liquid scintillation counting[J]. *Nucl Instrum Meth*, 1973, 112(1): 111-116.
- [59] Altunay N, Gurkan R, Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for preconcentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Food Addit Contam A*, 2015, 32(9): 1475-1487.
- [60] Gurkan R, Altunay N. Determination of total Sn in some canned beverages by FAAS after separation and preconcentration[J]. *Food Chem*, 2015, 177: 102-110.
- [61] Altunay N, Gurkan R, Korkmaz S. Ultrasound-assisted cloud point extraction of manganese, zinc and tin from digested food samples for their determination by FAAS[J]. *Anal Methods*, 2016, 8(30): 5930-5939.
- [62] 王娜娜, 邓圣, 王鹏, 等. 突发水污染中铜(II)的应急快速检测[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51: 532-534.
- [63] 张宇. ICP-MS与AAS、AFS测定土壤中汞、铅、镉、铜的优缺点[J]. *现代园艺*, 2017(23): 31-32.