

· 专论与综述 ·

浊点萃取法在农药残留分析中的应用

马立利¹, 秦冬梅², 简秋², 李莉¹, 王素利^{1,3}, 刘丰茂^{*1}

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100193; 2 农业部农药检定所, 北京 100125;

3 河北北方学院农学基础部, 河北张家口 075131)

摘要: 浊点萃取法是近年来发展较快的一种环境友好型液液萃取技术, 与传统的提取方法 (如液液分配、固相萃取、索氏提取等) 相比, 具有高效、低毒、操作简单等优点, 目前已成功应用于金属离子、蛋白质、环境样品的前处理和分离、纯化。概述了浊点萃取法的机理和分类 (温度诱导的浊点萃取法、凝聚萃取法和混合胶束介质萃取法), 总结了近年来该方法在农药残留分析领域环境样品前处理中的应用及其优缺点。

关键词: 浊点萃取法; 表面活性剂; 提取; 农药残留

中图分类号: O 658 2; TQ 423

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303 (2009) 02-0159-07

Application of Cloud Point Extraction in Pesticide Residues Analysis

MA Li-li¹, QIN Dong-mei², JIAN Qiu², LI Li¹, WANG Su-li^{1,3}, LIU Feng-mao^{*1}

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2 Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China;

3 Department of Basic Agriculture, Hebei North University, Zhangjiakou 075131, Hebei Province, China)

Abstract: Cloud point extraction (CPE) which is friendly to environment is a kind of liquid-liquid extraction developed extensively in these years. CPE is simpler, less toxic and much cheaper than the conventional methods, such as liquid-liquid extraction, solid phase extraction, Soxhlet extraction, and so on. It is used successfully in the preparation of metals and purification of proteins. The principle and types of CPE (cloud point extraction induced by temperature, coacervation extraction, mixed micellar-mediated extraction) were introduced, and its potential application in pesticide analysis were analyzed.

Key words: cloud point extraction; surfactants; extraction; pesticide residues

浊点萃取法 (cloud point extraction, CPE) 是近年来发展较快的环保型样品前处理方法之一, 是将表面活性剂应用于分析化学领域的一种重要而实用的技术, 也称为胶束介质萃取法^[1]。它是利用表面活性剂水溶液的增溶和分相行为而实现溶质富集分离技术, 由于在分离过程中很少使用挥发性有机溶剂因而对环境影响较小。1976年,

Watanabe及其助手首次将浊点萃取法作为一种取代有机溶剂的分离和提取技术而引入到分析化学领域^[2], 至今已成功地应用于痕量铜、铅、钴、镍、镉、铬、银、汞、铝、钼^[3-9]等金属元素和多环芳烃类化合物^[10, 11]、氟比洛芬^[12]、蛋白质^[13]等的分析测定。近年来, 关于浊点萃取技术的研究十分活跃, 主要集中于表面活性剂胶束溶液对疏水性物

收稿日期: 2008-07-11; 修回日期: 2008-11-11.

作者简介: 马立利 (1981-), 女, 山东聊城人, 硕士研究生; *通讯作者 (Author for correspondence): 刘丰茂 (1971-), 男, 河北石家庄人, 副教授, 博士生导师, 主要从事农药残留分析研究工作. 联系电话: 010-62733620; E-mail: lfm2000@cau.edu.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (“973”计划) 资助项目 (2002CB410805).

质的增溶规律及数学描述、表面活性剂溶液的浊点及其影响因素、影响浊点萃取平衡的主要因素、浊点萃取规模、过程和设备,以及表面活性剂再生等。一些相关综述也报道了浊点萃取法在金属元素分析^[14]、环境化学^[11]、环境有机污染物分析^[15]、食品工业、生物医药^[16]中的应用。但有关其在农药残留分析领域的应用却很少,仅见有将其作为色谱分析的前处理方法的报道^[17]。鉴于浊点萃取法具有简单、高效、低毒、经济、快捷的特点,有必要拓展其在农药残留分析中的应用。本文主要介绍浊点萃取法中常用的表面活性剂和浊点萃取法的机理、种类,并对其在农药残留分析中的应用前景进行了分析。

1 浊点萃取法中常用的表面活性剂

浊点萃取法是表面活性剂在分析化学领域中的应用技术,表面活性剂的选择是该方法成功与否的关键。

浊点萃取法中使用的表面活性剂包括阴离子、阳离子、两性离子和非离子表面活性剂。其中常用的阴离子表面活性剂有十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBSA)、十二烷基磺酸钠(SDOS)等;阳离子表面活性剂有烷基三甲基氯化铵等;两性离子表面活性剂有十二烷基二甲基叔胺、十二烷基甲基磷化氢和十二烷基甲基氧化膦等;非离子表面活性剂有低聚乙二醇单甲醚(Genapol)、十二烷基聚氧乙烯醚(POLE)、聚乙二醇辛基苯基醚(Triton)等。其中阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂最为常用。

每种表面活性剂都有一定的适用对象。如以非离子型的POLE和Genapol X-080萃取强极性的有机磷杀虫剂乐果,回收率低于30%;对同一种极性较低的有机磷杀虫剂,POLE和Genapol X-080的萃取效率也有显著差异;非离子及阴离子表面活性剂胶束对电性物质甚至有排斥作用^[15]。但具体的选择依据目前还未有明确规律可循。

2 浊点萃取法的机理

浊点萃取法首先是利用了浊点的概念,即一个均一的表面活性剂水溶液在温度变化时因为引发相分离而突然出现浑浊现象时的温度。表面活性剂的浊点与分子中亲水、疏水链的长短有关。疏水部分相同时,亲水链增长,浊点升高;相反,疏

水链增长,浊点下降。在复杂体系中,由于一些物质的共存效应,浊点会略微发生改变,所以通过选择性地加入一些添加剂,可以人为控制浊点^[18],一般可以用盐类、碱金属、酸类、聚合物、尿素和其他一些表面活性剂来进行调节^[19]。

很多表面活性剂的水溶液被加热到浊点时,溶液产生浑浊并进而分离成两相:表面活性剂富集相及表面活性剂浓度接近于临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)的水相。在此过程中,原溶液中含有的疏水性物质从水相中脱离而浓缩在较小体积的表面活性剂富集相中,亲水性物质则留在水相,将两相分离即可实现对不同极性物质的分离或富集。此过程是可逆的,即当溶液冷却时,体系又变为一相。由于相分离后表面活性剂的富集相与水相的体积比非常小(0.007~0.04),因而对被增溶的物质能够提供非常高的富集倍数和萃取效率^[20]。

研究影响浊点萃取效果的常用参数有表面活性剂的浊点、萃取率(E)、浓缩因子(c_F)和分配系数(K)。它们的关系可用下式表示:

$$E = (c_s \times V_s) / (c_0 \times V_0) = c_F \times V_s / V_0$$

$$c_F = c_s / c_0, K = c_s / c_w$$

其中 c_s 为溶质在表面活性剂相中的浓度, c_0 为萃取平衡后溶质在原始溶液中的浓度, c_w 为溶质在水相中的浓度, V_s 为表面活性剂相的体积, V_0 为原始溶液的体积^[21]。

Paleologos^[22]、马岳^[11]、余益军^[15]等都系统地论述了影响浊点萃取的主要因素,包括溶液的pH值、表面活性剂的浓度、富集温度和持续时间、离子强度、离心时间等。

增大表面活性剂的浓度可以提高萃取率。Sirimanne等^[23]用Triton X-100萃取稠环芳烃,当表面活性剂的体积分数从0.5%提高到8.0%时,萃取率从50%提高到100%。多次萃取也可提高萃取率。Revia等^[24]用4%的Triton X-100通过3次浊点萃取得到灰黄霉酸和腐殖酸的萃取率分别为82%和96%,但浓缩因子随之降至13.5。降低表面活性剂的浓度可增大浓缩因子,但是若表面活性剂浓度过低,分层后因该相体积太小而较难分离,导致准确性和重现性下降^[16]。

对于酸性或碱性溶质,溶液的pH值对萃取率影响较大。中性分子电离后疏水性降低,与胶束的结合能力不如其在中性未电离时强,因此离子

型物质的萃取率较低^[1]。采用 POLE、Genapol X-080 分析有机磷农药时,偏碱性条件对回收率更有利。pH 值对难电离或不能电离的物质,如多环芳烃、多氯联苯、二噁英等的萃取率影响不显著^[15]。

富集温度升高会导致因氢键断裂而发生脱水现象,使非离子表面活性剂相中水的含量减少,从而提高浓缩倍数和回收率。但是过长的持续时间和较高的温度对回收率的提高没有明显意义,甚至反而会因待测物的挥发、水解而造成损失^[15]。

改变离子强度对萃取率、分配系数及相体积无明显影响。但加入一些惰性盐可使水相密度增大,有利于两相分离^[1,22]。

随离心时间延长,萃取率、分配系数最初增长明显,稍后持平^[1]。在浊点萃取法中,一般离心 5~10 min 即可达到相分离的目的^[22]。

目前,浊点萃取技术主要应用于痕量有害物质样品分析的富集前处理^[25]。通常情况下,其在高效液相色谱法、气相色谱法和毛细管电泳法检测前的样品处理步骤如图 1 所示。

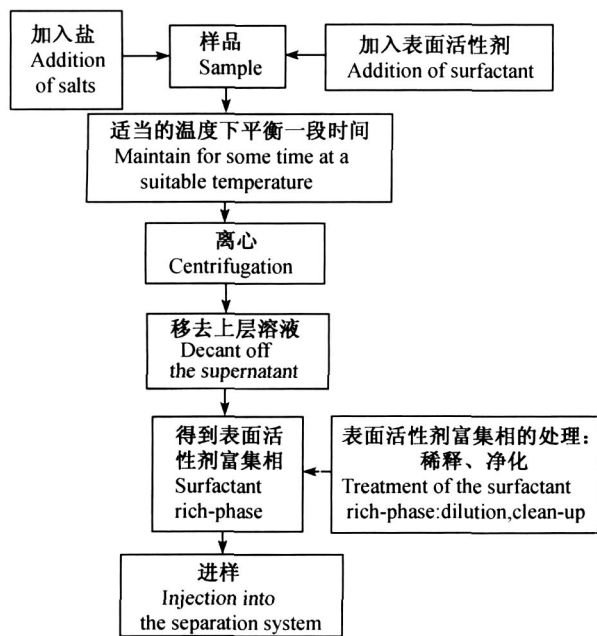


图 1 HPLC、GC、CE 分析前浊点萃取法的操作步骤^[19]

Fig. 1 Steps involved in cloud point extraction (CPE) prior to HPLC, GC and CE analysis

3 浊点萃取法的分类

根据浊点萃取法中所用表面活性剂种类的不同,可将其分为温度诱导的浊点萃取法、凝聚萃取法和混合胶束介质萃取法 3 种。温度诱导的浊点

萃取法是通过调节体系的温度而使中性表面活性剂的水溶液达到相分离,非离子和两性离子表面活性剂即属于此类;凝聚萃取法是指由其他参数(如盐类、pH 值等)调节的两性离子物质的相分离,阴离子和阳离子表面活性剂属于此类^[26];混合胶束介质萃取法是指通过加入不同电性的表面活性剂而达到相分离的浊点萃取方法。

3.1 温度诱导的浊点萃取法

改变温度是浊点萃取法中最常用的引发相分离的方法。非离子表面活性剂是温度诱导的浊点萃取技术中使用最早、应用最广泛的表面活性剂。部分非离子表面活性剂在体积分数为 1% 时的浊点如表 1 所示。

表 1 部分非离子表面活性剂的浊点^[18]

Table 1 The cloud point of some nonionic surfactants

表面活性剂 Surfactants	浊点 Cloud point/
PONPE 7.5	1
Triton X-100	64
Triton X-114	25
Tween-80	93

某些盐类和有机添加物能够显著改变很多非离子表面活性剂的浊点^[26]。向非离子表面活性剂溶液中加入盐析型电解质(如氯化物或硫酸盐),可以使胶团中的氢键断裂脱水,从而降低浊点;向非离子表面活性剂溶液中加入盐溶型电解质(如硫氰化物或硝酸盐),可以使浊点升高。亲水性的有机物(如脂肪醇、脂肪酸、苯酚和尿素等)均能降低非离子表面活性剂溶液的浊点。向非离子表面活性剂溶液中加入多元醇(如葡萄糖、蔗糖、甘油等)或加入水溶性聚合物(如聚乙二醇、葡聚糖、聚乙烯吡咯烷酮等)可以明显降低体系的浊点。水溶性聚合物的加入对浊点的影响不仅取决于聚合物的浓度,而且取决于聚合物的相对分子质量^[27]。

非离子表面活性剂被广泛用于不同介质(如人的血清和血液、河水、海水、海底沉积物等)中有机化合物(如有机氯化物、多环芳烃类、维生素等)的提取。Halko 等^[28]曾用 Genapol X-080 和 POLE 预富集水中的苯并咪唑类杀菌剂——苯菌灵、多菌灵、噻菌灵、麦穗宁。实验中利用盐析的原理加入氯化钠溶液以增大离子强度,使得非极性的物质容易析出,促进了相分离,且提高了表面活性剂富集相的稳定性^[29]。之后再采用恒温油浴

加热、离心的方法进一步促使两相分离。另外,作者还将其与传统的固相萃取法作了比较,发现前者的提取效果要好于后者,操作过程中前者未使用任何有机溶剂,且其所用样品较后者要少得多(分别为 10 mL 和 150 mL)^[28]。Padrón-Sanz 等^[30]也曾利用 Genapol X-080 和 POLE 提取水中的 8 种有机磷杀虫剂——毒死蜱、二嗪磷、乐果、灭克磷、马拉硫磷、杀扑磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷,比较了两种非离子表面活性剂的萃取效率,发现在利用浊点萃取法提取有机磷农药时,Genapol X-080 的萃取和预富集效果要比 POLE 好。

除了从水溶液中萃取有机物外,浊点萃取法还可以从基质为固体的样品中萃取目标物。在临界温度下,先将粉碎后的固体样品与一定浓度的非离子表面活性剂溶液混合,放置一段时间后,表面活性剂可使有机物从固体样品中解析出来而溶解在水溶液中,滤去固体基质及不溶物,用温度诱导的浊点萃取法即可分离出含有有机物的表面活性剂水溶液^[1]。

敌百虫的水溶性较强,且由于非离子表面活性剂 Triton X-100 在该药的紫外吸收区域有吸收,因而会干扰高效液相色谱法紫外检测器(HPLC-UV)的检测。Zhu 等^[31]用水将敌百虫从卷心菜(cabbage)中提取出来后加入对二氨基联苯和过硼酸钠,使其发生氧化还原反应,生成 4-氨基-4-硝基联苯,该物质的紫外最大吸收波长为 365 nm, Triton X-100 不会干扰其测定,因而可以利用温度诱导的浊点萃取法提取目标物后进 HPLC-UV 检测。Padrón-Sanz 等^[32]曾利用微波辅助技术,采用温度诱导的浊点萃取法提取土壤中的毒死蜱、二嗪磷、乐果等 8 种有机磷农药。将添加了农药的样品转移到塑料容器里,加入表面活性剂,放入微波炉内加热一定时间后冷却至室温,将表面活性剂提取液取出过滤后进 HPLC-UV 检测。比较所得数据发现,POLE 的萃取效率要比 Genapol X-080 的高。此方法还可用于提取其他固体介质中的污染物。

表面活性剂富集相与高效液相色谱的流动相兼容,不需净化即可直接进样。然而由于表面活性剂有一定的黏性,可能会堵塞毛细管柱,致使经浊点萃取后的样品很少能采用气相色谱分析。Jia 等^[2]利用 Triton X-114 预富集尿液中的有机磷农药——甲拌磷、二嗪磷、甲基对硫磷、啶硫磷及倍硫磷,样品经涡旋、恒温加热、离心、冰浴中冷却后

加入异辛烷,然后经微波反萃取出目标物,将上层溶液转移到试管中,离心后转入自动进样小瓶,进火焰离子化检测器(GC-FID)检测,从而实现了浊点萃取法处理样品后的气相色谱分析。

但是,温度诱导的非离子表面活性剂的浊点萃取技术仍然存在一定的局限:一方面由于其结构中含有芳香环,故在紫外区有高背景吸收,且保留时间较长,其色谱峰容易覆盖强极性化合物;另一方面相分离需要较高的浊点,不能萃取热不稳定性化合物^[26]。

两性离子表面活性剂与非离子表面活性剂的最大不同点在于前者在温度低于浊点时会发生相分离。但也有例外,如十二烷基二甲基氨基、十二烷基甲基磷化氢和十二烷基甲基氧化膦在室温时为一相,温度升高则分离成两相。与非离子表面活性剂相反,两性离子表面活性剂的浊点随加入的盐析型盐量的增加而升高。

尽管两性离子表面活性剂浊点萃取技术克服了非离子表面活性剂的一些缺陷,但是由于其商业化进程滞后,其使用也受到了限制^[26]。

3.2 凝聚萃取法

除了通过改变温度诱导相分离外,由 pH 值、盐类、螯合物等其他因素诱导发生的相分离现象,称为凝聚萃取。

当使用离子表面活性剂时,盐的存在能够更好地促使相分离,其原因是盐可以避免静电作用力的影响。室温下,阴离子表面活性剂 SDS、SDBSA、SDoS、丁二酸二异辛酯磺酸钠在高浓度的盐酸中能够分为两相^[20]。阳离子表面活性剂在饱和氯化钠溶液和辅助物质正辛醇的存在下会发生凝聚^[26]。正辛醇的体积对表面活性剂富集相的体积有较大的影响:对 10 mL 阳离子水溶液而言,正辛醇从 5 μ L 增加到 8 μ L 时,表面活性剂富集相由 2.2 mL 降至 0.29 mL。尽管阳离子表面活性剂克服了非离子和两性离子表面活性剂的一些缺点,但由于其分离和富集目标物时的重现性较差,因而很少被使用。

由于使用阴离子表面活性剂可以使相分离在 10 以下完成,因而特别适用于分析一些受热易分解的物质,如维生素 E 等。阴离子表面活性剂凝聚萃取在一定程度上避免了非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及两性离子表面活性剂的缺点。1999 年, Sicilia 等^[10]创造性地在盐酸存在的条件下用 SDS 富集提取环境样品水中的 16 种

多环芳烃类化合物,并将其与用非离子表面活性剂处理的结果相比较,发现由于阴离子表面活性剂的分子中无芳香环,使其在小于 300 nm 的激发波长下有低的荧光信号;又由于它们是极性分子,在色谱中的保留时间较短。

Jia 等^[33]利用 SDS 萃取环境样品水中的甲萘威及其代谢物 1 萘酚。实验中加入浓度为 12 mol/L 的盐酸以调节体系的浊点,经搅拌、离心、冰浴中平衡后将表面活性剂富集相转移至试剂瓶中,待其在室温下恢复成液态后用乙醇定容,采用荧光分光光度计检测。他们还利用 SDS 萃取环境样品水中的杀虫剂醚菊酯,经过同上步骤处理后,用甲醇定容,采用高效液相色谱二极管阵列检测器 (HPLC-DAD) 分析^[24],也达到了比较理想的效果。

Santalad 等^[34]亦曾用 SDS 萃取水和卷心菜、花菜 (cauliflower)、豇豆 (long bean) 等 6 种蔬菜中残留的甲萘威。将已添加农药的蔬菜样品在室温下平衡 15 min 后加 20 mL 甲醇和水的混合物 (体积比为 1:1) 振荡 1 h,过滤得到提取液,旋蒸至 2~3 mL,加去离子水定容至 5 mL,进行浊点萃取及衍生化,最后分别用 HPLC 和分光光度计检测,发现二者所得结果相似。

3.3 混合胶束介质萃取法

向体系中加入不同电性的表面活性剂混合物也能达到相分离的目的。混合表面活性剂的浊点要比单纯的非离子表面活性剂的高。

很多实验表明,向非离子表面活性剂溶液中加入少量的离子 (阴离子或阳离子) 表面活性剂,如 SDS、SDBSA 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 等,由于离子表面活性剂能与非离子表面活性剂形成混合胶束,使胶束表面电荷密度增大,胶束间电荷斥力增大,体系稳定,从而使其浊点升高。一般加入极少量的离子表面活性剂即可使浊点显著升高,当加入的离子表面活性剂达到其临界胶束浓度时,浊点将发生突跃^[35]。例如,Gu 等^[36,37]向质量分数为 1% 的 Triton X-114 中加入少量 CTAB 或 SDS,其浊点由 25 升高到 74;相反,向离子-非离子表面活性剂体系中加入少量的无机盐类,则可使其浊点降低^[34,35]。

薛震等^[38]研究证明,聚乙二醇对烯丙醇聚氧烷基醚的浊点影响不大,而 SDBSA 对烯丙醇聚氧烷基醚的浊点影响较大,且当其加入量增加时,烯丙醇聚氧烷基醚的浊点大幅升高。将离子表面活性剂和极性有机物的混合物作为添加剂,可以使

烯丙醇聚氧烷基醚的浊点很快升高^[36]。

带不同电荷的表面活性剂混合物在同一提取体系中能够达到理想的憎水性,使得两相更容易分离。混合的胶束介质萃取法被用来富集有机化合物和金属阳离子^[39]。实践证明,非离子和阳离子表面活性剂混合使用可以提高极性有机化合物的萃取效率。阳离子和阴离子表面活性剂混合溶液在浓度远高于临界胶束浓度时,即能够自动形成两相,利用此类表面活性剂混合溶液对牛血清蛋白进行萃取,可以得到比较好的萃取效果^[27]。Zarei 等^[39]利用 SDS 和 Triton X-114 的混合胶束介质萃取技术成功地检测了水和人体血清、尿液样品中痕量的联氨。

4 总结

在浊点萃取法的应用中,如何处理胶束凝聚相至关重要,它关系到所建立方法检测结果的重现性和可靠性。一般而言,离心后体系会分为两相,将盛有待测物的试管放在冰浴中冷却以增加胶束的粘性,胶束会粘附在小瓶底部,将其倒置即可移去其中的水相,痕量的水分可以用氮气 (或氦气、氩气) 吹净。此时表面活性剂相的体积最小,接近原始体积,每 10 mL 样品中大约为 100 μ L^[24]。

关于表面活性剂水溶液相分离的机理目前尚未有统一的说法^[18]:有人认为是由于温度升高,胶束的数目增加所致;也有人认为可能是由于胶束在低温时互相排斥,高温时则吸引力占了主导地位;B lankschtein 等认为表面活性剂溶液体系中胶团均匀分布的熵效应及其相互作用之间的竞争造成了非离子表面活性剂溶液的浊点相分离现象^[27]。事实上,相分离的另外两个理论——临界胶束浓度下的振动机理和胶束增大机理则是相互矛盾的,前者认为相分离时胶束形成较小的圆球,而后者认为胶束形成较大的圆柱体^[1]。

传统的提取方法如液液分配法、固相萃取法和索氏提取法需使用大量有机溶剂,处理时间长,操作步骤多,基质效应明显,且需要复杂的净化步骤,而浊点萃取法在一定程度上能够避免这些缺陷,使提取和预富集一步完成^[10],并且小体积的表面活性剂富集相与其他用有机溶剂提取的方法相比具有很多优势:简单、经济、高效、快捷、低毒^[37]。Carabias Mart ínez 等^[19]将浊点萃取法的优点总结如下:对于富集不同极性的分析物有很好的潜力;预富集的因素可以通过改变表面活性剂的类型、浓度和提取与相分离的实验条件而得到最优化;

表面活性剂相比液液萃取的提取剂便宜且毒性较小;使用最广泛的表面活性剂均已经商业化,两种表面活性剂还可以混合使用使之应用范围更广;由于整个过程无需蒸发溶剂,分析物几乎无任何损失;实验操作步骤简单;表面活性剂富集相能与高效液相色谱的流动相兼容。

值得注意的是,浊点萃取法也有一定局限性,主要源于表面活性剂相的处理。由于其具有黏性,因而不能直接进到传统的分析仪器中,必须用水或有机溶剂稀释以减小黏度。另外,表面活性剂在紫外区有吸收,会干扰对分析物的测定,在进样前用有机溶剂稀释表面活性剂富集相、加大液相流动相中有机溶剂的比例或改用荧光检测可以在一定程度上解决这一问题,但如果效果都不理想,则需要进一步净化^[24]。

综上所述,浊点萃取法与其他仪器分析方法联用的研究仍需深入,萃取物与表面活性剂快速有效的分离方法也有待进一步改善,以使浊点萃取技术能广泛地用于气相色谱或气质联用分析,便于将其在农药残留分析领域进一步推广使用。

参考文献:

- [1] MA Yue (马岳), HUANG Jun-xiong (黄骏雄). 浊点萃取在环境化学方面的应用 [J]. Shanghai Environ Sci (上海环境科学), 2000, 19 (7): 319-324.
- [2] JIA G F, LÜ C G, ZHU W T, et al Applicability of Cloud Point Extraction Coupled with Microwave Assisted Back-extraction to the Determination of Organophosphorous Pesticides in Human Urine by Gas Chromatography with Flame Photometry Detection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159: 300-305.
- [3] LEMOS V A, SANTOS M S, DAVID G T, et al Development of a Cloud-point Extraction Method for Copper and Nickel Determination in Food Samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159: 245-251.
- [4] CANDIR S, NARIN I, SOYLAK M. Ligandless Cloud Point Extraction of Cr(), Pb(), Cu(), Ni(), Bi(), and Cd() Ions in Environmental Samples with Tween 80 and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination [J]. Talanta, 2008, 77: 289-293.
- [5] DONATI G L, PHARR K E, CALLOWAY Jr C P, et al Determination of Cd in Urine by Cloud Point Extraction-tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry [J]. Talanta, 2008, 76: 1252-1255.
- [6] NIAZI A, MOMEN-ISFAHANI T, AHMARI Z. Spectrophotometric Determination of Mercury in Water Samples after Cloud Point Extraction Using Nonionic Surfactant Triton X-114 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 1200-1203.
- [7] 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: 1115-1119.
- [8] 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: 1127-1132.
- [9] MADRAKIAN T, GHAZIZADEH F. Cloud-point Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum () in Steels and Water Samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153: 695-700.
- [10] SICILIA D, RUBIO S, PEREZ-BENDITO D, et al Anionic Surfactants in Acid Media: a New Cloud Point Extraction Approach for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 392: 29-38.
- [11] LI J L, CHEN B H. Recovering Phenanthrene from Spiked Sand by a Combined Remediation Process of Micellar Solubilization and Cloud-point Extraction [J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2008, 39: 337-342.
- [12] HAN F, YIN R, SHI X L, et al Cloud Point Extraction-HPLC Method for Determination and Pharmacokinetic Study of Flurbiprofen in Rat Plasma after Oral and Transdermal Administration [J]. Journal of Chromatography B, 2008, 868: 64-69.
- [13] MONTEIRO P S, COMBRA J S R, MINIM L A. Partition of α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin by Cloud Point Extraction [J]. Journal of Chromatography B, 2008, 867: 189-193.
- [14] SONG Ji-ying (宋吉英), LI Jun-de (李军德). 浊点萃取技术的应用 [J]. Chemical World (化学世界), 2008, 5: 311-314.
- [15] YU Yi-jun (余益军), SUN Zhao-hai (孙兆海), XIAN Qim-ing (鲜鸣鸣), et al 浊点萃取在环境有机分析中的影响因素及应用 [J]. PTCA (PART B: CHEM ANAL) (理化检验, 化学分册), 2008, 44 (7): 696-700.
- [16] GAO Shou-hong (高守红), FAN Guo-rong (范国荣), WU Yutian (吴玉田). 浊点萃取法在生物医药中的应用 [J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2005, 36 (7): 428-433.
- [17] WANG Jian (王健), CUI Yan-mei (崔艳梅), LIU Wei (刘伟), et al 浊点萃取-高效液相色谱法检测牛奶中的六种农药 [J]. Chinese Journal of Chromatography (色谱), 2007, 25 (6): 853-856.
- [18] SHEN Jin-chao (申进朝), SHAO Xue-guang (邵学广). 浊点萃取技术及其在有机化合物分离分析中的应用 [J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2006, 18 (4): 482-487.
- [19] CARABIAS MARTÍNEZ R, RODRÍGUEZ-GONZALO E, MORENO-CORDERO B, et al Surfactant Cloud Point Extraction and Preconcentration of Organic Compounds Prior to Chromatography and Capillary Electrophoresis [J]. Journal of

- Chromatography A, 2000, 90(2): 251-265.
- [20] HUANG Yan (黄焱), QIN Hui (秦炜), DING Yu-wen (丁昱文), et al 非离子表面活性剂 TX114 浊点萃取 D2EHPA 的规律 [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2008, 59(2): 393-397.
- [21] MA Yue (马岳), YAN Zhe (阎哲), HUANG Jun-xiong (黄骏雄). 浊点萃取在生物大分子分离及分析中的应用 [J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2001, 13(1): 25-32.
- [22] PALEOLOGOS E K, GIOUKAS D L, KARAYANNIS M I Micelle-mediated Separation and Cloud-point Extraction [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(5): 426-436.
- [23] SIRMANNE S R, BRR J R, PAAERSON D G Jr, et al Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzop-dioxins in Human Serum by Combined Micelle-mediated Extraction (Cloud Point Extraction) and HPLC [J]. Anal Chem, 1996, 68(9): 1556-1560.
- [24] REVIA R L, MAKHARADZE G A. Cloud-point Preconcentration of Fulvic and Humic Acids [J]. Talanta, 1999, 48(2): 409-413.
- [25] HUANG Yan (黄焱), QIN Hui (秦炜), LIU He (柳鹤), et al 非离子表面活性剂 C12E10 的浊点分相行为及其应用 [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2007, 58(5): 1253-1258.
- [26] JIA G F, BIC L, WANG Q X, et al Determination of Etofenprox in Environmental Samples by HPLC after Anionic Surfactant Micelle-mediated Extraction (Coacervation Extraction) [J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 384: 1423-1427.
- [27] HUANG Yan (黄焱), QIN Hui (秦炜), DAI You-yuan (戴猷元). 浊点萃取技术及其在分离过程中的应用 [J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2006, 26(Suppl): 307-309, 311.
- [28] HALKO R, PADRÓN-SANZ C, SOSA-FERRERA Z, et al Determination of Benzimidazole Fungicides by HPLC with Fluorescence Detection after Micellar Extraction [J]. Chromatographia, 2004, 60: 151-156.
- [29] PADRÓN-SANZ C, SOSA-FERRERA Z, SANTANA RODRÍGUEZ J J. Extraction and Preconcentration of Polychlorinated Dibenzop-dioxins Using the Cloud-point Methodology: Application to their Determination in Water Samples by High-performance Liquid Chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 470: 205-214.
- [30] PADRÓN-SANZ C, HALKO R, SOSA-FERRERA Z, et al Micellar Extraction of Organophosphorus Pesticides and their Determination by Liquid Chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 524: 265-270.
- [31] ZHU H Z, LIU W, MAO J W, et al Cloud Point Extraction and Determination of Trace Trichlorfon by High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet-detection Based on its Catalytic Effect on Benzidine Oxidizing [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 614: 58-62.
- [32] PADRÓN-SANZ C, HALKO R, SOSA-FERRERA Z, et al Combination of Microwave Assisted Micellar Extraction and Liquid Chromatography for the Determination of Organophosphorous Pesticides in Soil Samples [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1078: 13-21.
- [33] JIA G F, LI L, QIU J, et al Determination of Carbaryl and its Metabolite 1-naphthol in Water Samples by Fluorescence Spectrophotometer after Anionic Surfactant Micelle-mediated Extraction with Sodium Dodecylsulfate [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2007, 67: 460-464.
- [34] SANTALADA, SRIBARANAI S, BURAKHAM R, et al Acid-induced Cloud-point Extraction Coupled to Spectrophotometry for the Determination of Carbaryl Residues in Waters and Vegetables [J]. Microchemical Journal, 2008, 90: 50-55.
- [35] ZHANG Zhi-guo (张治国), YIN Hong (尹红). 添加剂的浓度对非离子表面活性剂 AEO₉ 浊点的影响 [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程报), 2007, 21(1): 155-158.
- [36] GU T, GALERA-GÓMEZ P A. Clouding of Triton X-114: the Effect of Added Electrolytes on the Cloud Point of Triton X-114 in the Presence of Ionic Surfactants [J]. Colloids Surf A, 1995, 104: 307-312.
- [37] GU T, QUIN S, MA C. The Effect of Electrolytes on the Cloud Point of Mixed Solutions of Ionic and Nonionic Surfactants [J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 127: 586-588.
- [38] XUE Zhen (薛震), JIANG Yuan-ru (江元汝), HAN Qiao-ling (韩巧玲), et al 烯丙醇聚氧烷基醚的浊点及影响因子 [J]. Acta Petrolei sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报 (石油加工)], 2007, 23(5): 101-104.
- [39] ZAREIA R. Cloud Point Formation Based on Mixed Micelle in the Presence of Electrolyte for Extraction, Preconcentration, and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Hydrazine in Water and Biological Samples [J]. Analytical Biochemistry, 2007, 369: 161-167.

(Ed. TANG J)