DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016122303
姜晨阳,潘飞,庄旭明,等.分散液液微萃取-能量色散 X 射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜[J].环境化学,2017,36(8):1795-1801.
JIANG Chenyang, PAN Fei, ZHUANG Xuming, et al. Determination of trace copper in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [J].Environmental Chemistry,2017,36(8):1795-1801.

分散液液微萃取-能量色散 X 射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜*

姜晨阳 潘 飞 庄旭明 田宇纮 邬旭然**

(烟台大学化学化工学院, 烟台, 264005)

摘 要 本文采用分散液液微萃取(DLLME)技术来分离富集环境水样中痕量铜,结合薄样技术,利用能量色散-X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)对其进行检测.实验以二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为螯合剂,对萃取剂、分散剂的种类及体积、螯合剂的用量、pH 值、萃取时间等影响实验萃取效率的因素进行了优化,得出在 50 μL四氯化碳,0.4 mL 甲醇,pH=8,DDTC 质量分数为 0.03%,萃取时间 3 min 的条件下进行实验,萃取效率最佳.实验采用内标法进行定量,检出限为 0.08 μg·L^{-1},对两种实际样品进行 6 次平行检测,相对标准偏差(RSD)分别为3.1%和 3.3%,加标回收率为 97%—105%.因此本方法适用于环境水样中铜含量的检测.

关键词 分散液液微萃取, X 射线荧光分析, 铜.

Determination of trace copper in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

*JIANG Chenyang PAN Fei ZHUANG Xuming TIAN Yuhong WU Xuran***

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China)

Abstract: A novel method based on dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) with thin sample technology for the preconcentration and determination of Cu(II) in environmental water samples was developed. In the present study, sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) was used as the chelating agent. A series of influence factors relevant to the microextraction efficiency including the type and volume of extractant and disperser solvent, the concentration of chelating reagents, pH and extraction time were optimized. The best condition was obtained as follows: 50 μL carbon tetrachloride, 0.4 mL methanol, pH=8, DDTC mass fraction of 0.03% and extraction time of 3 min. The quantitative analysis was evaluated by the internal standard method under the optimal conditions, the recoveries were in the range of 97%—105% along with the detection limit of 0.08 μg·L^{-1}. The repeatability of the developed method was also evaluated by six parallel tests for two actual samples with the relative standard deviation (RSD) of 3.1% and 3.3%, respectively. The developed method can be applied in the determination of trace copper in environmental water samples.

2016 年 12 月 23 日收稿(Received: December 23, 2016).

*国家自然科学基金(21575122)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21575122).

**通讯联系人,Tel:0535-6706056, E-mail:ytdxwxr@126.com

Corresponding author, Tel:0535-6706056, E-mail:ytdxwxr@126.com

hjhx.rcees.ac.cn

Keywords: Dispersed liquid-liquid microextraction, X-ray fluorescence analysis, Copper.

铜是生物体必需的微量元素[1],在生物机体生长发育的过程中起到至关重要的作用.但是较高浓度的铜也会对生物体产生巨大影响[2].现代工业的快速发展在推动社会进步的同时也对自然环境造成一定的影响.工业生产所排放的大量铜进入水体后会通过富集效应[3]进入人体从而引发多种疾病[4],因此建立一种快速准确的检测方法十分重要.

对环境中痕量铜进行检测时,一般都需要预富集才能满足后期检测手段的要求[5].分散液液微萃取(DLLME)是 2006 年 Rezaee[6]提出的一种新型的样品前处理技术,主要是使微量的(μL 级)萃取剂及少量的分散剂(mL 级)与样品溶液混合形成浑浊体系,通过离心等操作将待测离子萃取到微量萃取剂中从而实现分离富集的效果,该过程具有操作简单、用样量少、成本低、富集倍数高等优点[7].

常见的金属离子检测手段[8]有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱检测法(ICP-MS)[9-10]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)等,国内对 Cu 检测的相关报道也很多[11-13],但是这些检测手段所需的样品量较多[11-13],需要对萃取出的有机相进行稀释,降低了 DLLME 的富集效果.而本实验检测所采用的能量色散-X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)所需样品量较少[14],可以达到 μL 级,可对 DLLME 萃取后的有机相直接进行检测,无需稀释,能够更好地发挥 DLLME 的富集作用,因此两者的结合在水样中痕量金属元素的检测分析方面具有广阔的前景.本文利用自制的 ED-XRF 分析仪(本课题组已将其作为检测手段开展了部分应用研究工作[15-16]),结合薄样技术[17],成功应用于环境水样中痕量铜的检测.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器部分

能量色散 X 射线荧光光谱仪(自行研制,采用美国 Amptek.Inc 公司的 SDD X-123 型硅漂移探测器,钼靶和钛靶双激发系统);DB-2A 不锈钢电热板(金坛市天竞实验仪器厂);EPED-10DH 超纯水机(南京易普易达科技发展有限公司);电子分析天平(奥豪斯国际贸易(上海) 有限公司);TG16-WS 型离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司).

ED- XRF 工作参数为:钼靶激发;负电压,32 kV;电流,0.1—0.5 mA(通常为 0.3 mA);测试时间,300 s;自制 X 荧光光谱分析软件,采用内标法计算单一元素含量.

1.2 试剂与样品

试剂:Na、K、Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Al、Co、Cd、Pd、Cu 等标准溶液 1000 $\mu g \cdot mL^{-1}$(国家钢铁材料测试中心),使用时根据需要将其逐级稀释成各种质量浓度的工作溶液;盐酸、氨水、硝酸均为优级纯;甲醇、乙醇、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)均为分析纯,实验所用水均为超纯水.

样品:实际样品取自烟台大学校内湖水及烟台大学东门外海水,所取水样均用 0.45 μm 滤膜过滤 3 次,即取即用.

1.3 实验方法

取 5 mL 铜标准溶液(0.5 $\mu g \cdot mL^{-1}$)或样品溶液于 10 mL 的具塞离心管中,加入缓冲溶液调节 pH 值为 8,用 1 mL 注射器快速注入 0.45 mL 含 50 μL 四氯化碳和 0.03% DDTC 的甲醇溶液,超声振荡 3 min 后离心管内形成悬浊液,在离心机中以 3000 $r \cdot min^{-1}$的速度离心 3 min,取出.此时离心管底部有少量四氯化碳有机相,用微量进样器取出下层有机相,在加载 10 μm 厚聚合物薄膜(超薄,无污染,可降低基底)的自制样品托上(长方形的聚四氟乙烯薄板)低温加热烘干,最后在薄膜表面加入 20 μL 的 Co 标准溶液(10 $\mu g \cdot mL^{-1}$)作为内标再次进行烘干,制成薄样,上机测试.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 分散液液微萃取条件的优化

为了得到最优萃取条件,选择富集倍数(EF)作为评价指标,考察萃取效率的高低.EF 按下式计算:

hjhx.rcees.ac.cn

EF= C_{sed}/C_0,式中, C_{sed}和 C_0分别表示离心后有机相中 Cu 的浓度和原样品溶液中 Cu 的浓度.每组优化实验重复多次,以减小实验误差.

2.1.1　萃取剂种类及体积的选择

萃取剂种类及体积的选择是影响 DLLME 萃取效率的一个关键因素.实验分别考察了二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳作为萃取剂对萃取效率的影响,实验结果如图 1(a)所示.由图 1(a)可看出,四氯化碳作为分散剂时富集倍数最高,而且由于使用四氯化碳作为萃取剂时,可以形成稳定的沉淀相而且萃取效率高、成本低.实验另外探究了萃取剂的体积(30、40、50、60、70 μL)对萃取效率的影响,结果示于图 1(b).由图 1(b)可以看出,开始时富集倍数随着萃取剂体积的增加而增加,在 50 μL 是达到最高值,随后又随体积的增加而减小.这是由于随着四氯化碳体积的增加,沉淀相体积不断增加,致使 Cu-DDTC 螯合物被稀释,从而使富集倍数降低.因而本实验选取四氯化碳作为萃取剂,体积为 50 μL.

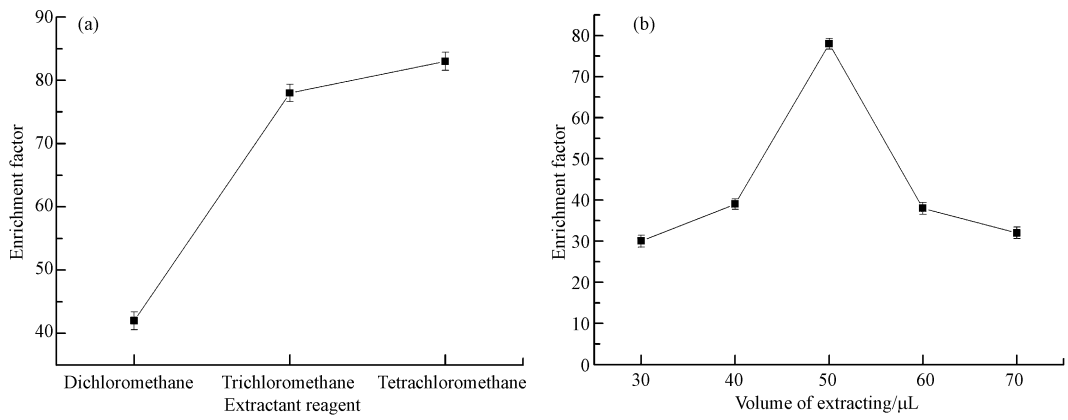

图 1　萃取剂种类和体积对富集倍数的影响

Fig.1　Effect of extractant type and volume on enrichment factor

2.1.2　分散剂种类和体积的选择

分散剂在整个萃取过程中起着连接萃取剂和待测样品的桥梁作用.实验考察了甲醇、乙醇、乙腈分别作为分散剂时对萃取效率的影响,实验结果如图 2(a)所示.由图 2(a)可看出,甲醇作为分散剂时富集倍数最高,这是由于 DDTC 在甲醇中的溶解性比乙醇、乙腈强所导致的,因此本实验选取甲醇作为分散剂.另外本实验还考察了分散剂的体积(0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL)对铜萃取效率的影响,实验结果如图 2(b)所示.由图 2(b)可以看出,实验开始时富集倍数随分散剂体积的增加而增加并在 0.4 mL 时达到最高值,之后随体积的增加而降低.这是由于当分散剂体积较小时萃取剂不能完全在水样中均匀分布,致使萃取率较低;而当分散剂体积超过 0.4 mL 时,会使 Cu-DDTC 螯合物在水中的溶解量增加,降低萃取效率,因而本实验选取分散剂为甲醇,体积为 0.4 mL.

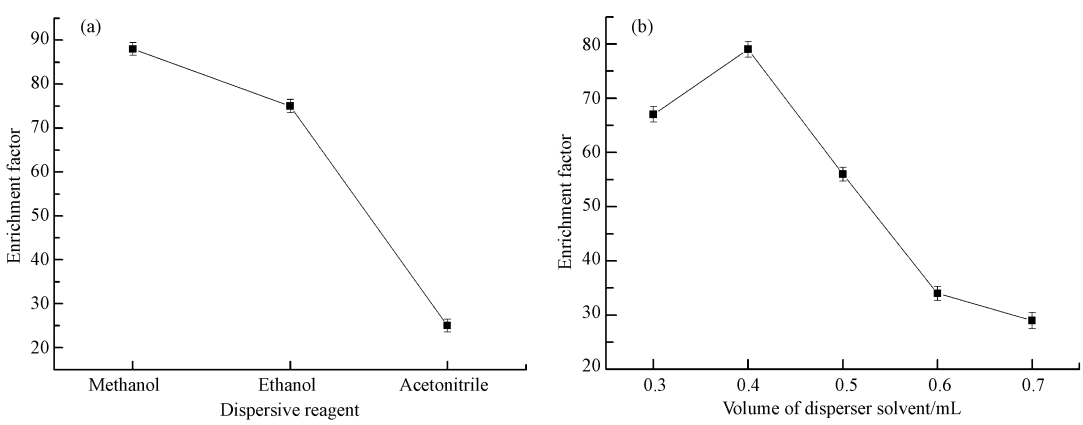

图 2　分散剂种类对富集倍数的影响

Fig.2　Effect of dispersive reagent type and volume on enrichment factor

2.1.3 pH 值的选择

实验考察了溶液 pH(5—12)对铜萃取效率的影响,所得铜离子富集倍数与 pH 值得关系如图 3 所示.由图 3 可得,富集倍数在 pH 8 时最高,主要是由于螯合物在此条件下比较稳定,因此选择 pH 8 作为最佳条件.

2.1.4 DDTC 质量分数的选择

实验探究了 DDTC 的质量分数(0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%)对铜萃取效率的影响.实验结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,当 DDTC 的质量分数为 0.03%时萃取效率最高.出现这种现象的原因可能是随着 DDTC 质量分数的增加,Cu-DDTC 螯合物增多,萃取效率增加;当 DDTC 质量分数超过 0.03%时,过剩的 DDTC 也会被萃取到四氯化碳沉淀相中,与螯合物形成竞争关系,从而使螯合物在有机相中的浓度下降,萃取效率降低.因此实验选取 DDTC 的质量分数为 0.03%.

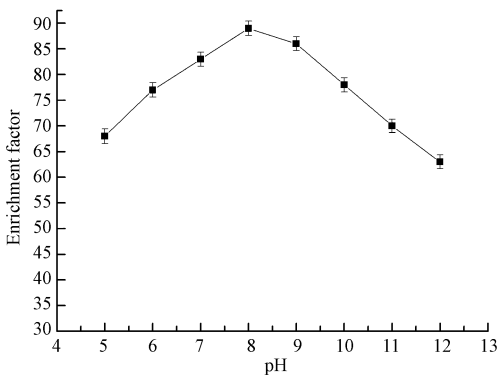

图 3 pH 对富集倍数的影响

Fig.3 Effect of pH on the enrichment factor

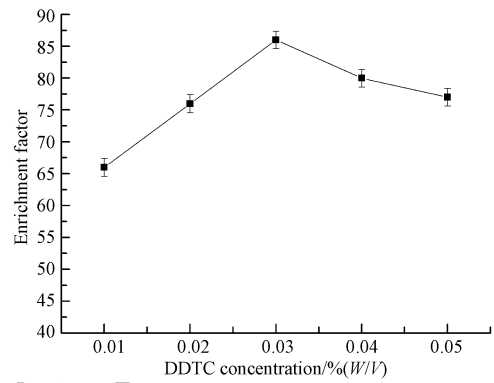

图 4 DDTC 质量分数对富集倍数的影响

Fig.4 Effect of DDTC concentration on the enrichment factor

2.1.5 萃取时间的选择

DLLME 的萃取时间是指从开始形成浑浊液到进行离心分离的这段时间.实验选取了(2、3、4、5、6、7、8 min)7 个不同的萃取时间进行探究,实验结果如图 5 所示.由图 5 可知在 2—8 min 之间萃取效率波动较小,基本趋于平衡.因 2 min 是端点值,从图中不易看出其前后萃取效率波动情况,综合考虑选取 3 min作为实际操作的萃取时间.

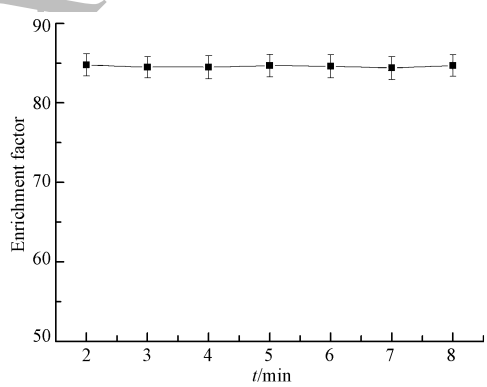

图 5 萃取时间对富集倍数的影响

Fig.5 Effect of extraction time on the enrichment factor

2.1.6 共存离子效应

由于水样中存在一些可以与 DDTC 形成疏水性螯合物的金属离子,也会被萃取到有机相中从而影响测定的准确性,因此本实验探究了水样中常见的几种金属离子 Na^{+}、K^{+}、Ag^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Sn^{2+}、Co^{2+}、Ba^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}对萃取铜的影响.实验对 0.5 $\mu g\cdot mL^{-1}$的铜标准溶进行测定,当相对误差在±5%范围内,上述共存离子的允许限度测定结果如表 1 所示.与相关文献[18-20]基本吻合.因此可以表明水样中常见的共存离子对铜的萃取影响较小.

表 1　共存离子的容许极限

Table 1　Tolerant limits of coexisting ions

外部干扰离子 External interference ions	干扰离子含量 Interference ion content/ (μg·mL^{-1})	外部干扰离子 External interference ions	干扰离子含量 Interference ion content/ (μg·mL^{-1})
Na^+、K^+	1000	Fe^{3+}、Ag^+、Ba^{2+}	600
Ca^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{2+}、Mn^{2+}	700	Zn^{2+}、Co^{2+}、Cd^{2+}	300

2.2　方法性能评价

检出限、精密度和富集倍数是本方法性能评价的重要依据.本实验根据 3σ[21] 的方法计算出检出限为 0.08 μg·L^{-1}.配制浓度为 0.5 μg·mL^{-1}的 Cu 标准溶液,在最佳条件下按照实验方法"1.3 节"进行萃取检测,平行进行 6 次,检测结果如表 2 所示,ED-XRF 光谱图如图 6 所示.表 2 中有机相浓度 C_1,检测浓度 C_2按照以下公式计算:$C_1=m_1/V_1$,$C_2=C_1\times V_1/V_2$,式中 m_1、V_1、V_2分别为薄样表面待测物质的质量、有机相体积以及待测样品(萃取原液)体积.由表 2 可以看出本方法性能较好.

表 2　方法性能评价结果($n=6$)

Table 2　The results of method performance evaluation($n=6$)

元素 Element		测定值 Measured / (μg·mL^{-1})	相对标准偏差 RSD/%	富集倍数 Enrichment factor
Cu	检测浓度 Concentration of detection	0.46		
	有机相浓度 Concentration of organic phase	57	2.9	114
	原始标准浓度 Concentration of original standard	0.5		

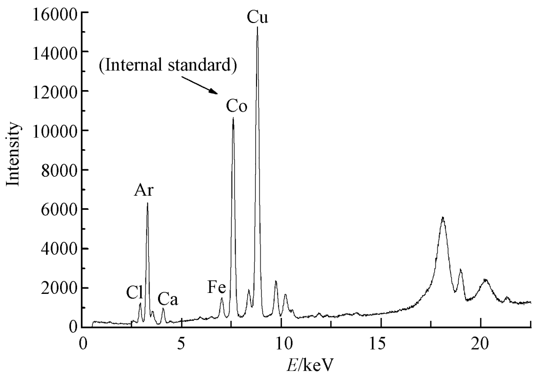

图 6　0.5 μg·mL^{-1} Cu 标准溶液萃取检测的 XRF 光谱图

Fig.6　The XRF spectra of Cu standard solution(0.5 μg·mL^{-1}) in extraction detection

2.3　实际应用

按实验方法分别测定烟台大学三元湖水及东门海水中痕量铜的含量,对样品平行测定 6 次,RSD 分别为 3.1%、3.3%;进行加标实验,加标回收率在 97%—105%.实验结果见表 3.

表 3　实际水样的测定结果及加标回收率

Table 3　The determination results and spike recovery of real water samples

水样 Water sample	加标前 Before spiking / (μg·mL^{-1})	相对标准偏差 RSD/%($n=6$)	加标量 Spiked/ (μg·mL^{-1})	加标后 After spiking/ (μg·mL^{-1})	回收率 Recovery/%
湖水 Lake water	0.06	3.1	1	1.05	99
			2	2.11	103
海水 Eea water	0.18	3.3	1	1.15	97
			2	2.27	105

2.4 与其他方法的比较

由以上实验结果可以看出,本实验将 DLLME 与 ED-XRF 相结合,可成功的应用于环境水样中铜含量的检测.表 4 比较了本实验方法与相关文献报道的特征数据.从表 4 可以看出,本实验的富集倍数比相关方法高,检出限低,因此具有较好的应用前景.

表 4 已报道的方法与本项工作的方法比较

Table 4 Comparison of the published methods with the method in this work

富集方法 Enrichment method	检测方法 Detection method	富集倍数 Enrichment factor	检出限 The detection limit/($\mu g \cdot L^{-1}$)	参考文献 References
共沉淀法	FAAS	26	0.6	[22]
液-液萃取(LLE)	FAAS	30	13	[23]
固相萃取(SPE)	FAAS	25	1.05	[24]
浊点萃取(CPE)	FAAS	46	2.2	[25]
浊点萃取(CPE)	ETAAS	60	12 $ng \cdot L^{-1}$	[26]
分散液液微萃取(DLLME)	FAAS	93	1.2	[27]
分散液液微萃取(DLLME)	ED-XRF	114	0.08	本实验

3 结论(Conclusion)

在 50 μL 四氯化碳,0.4 mL 甲醇,pH=8,DDTC 质量分数为 0.03%,萃取时间 3 min 等实验条件下通过 DLLME 技术对环境水样中的痕量铜进行萃取,得到实验的富集倍数为 114,具有较好的萃取效率;萃取后的待测物质使用 ED-XRF 结合薄样技术进行检测,得出实验的 RSD 分别为 3.1%、3.3%,回收率为 97%—105%,检测结果较为满意.因此两者的结合在环境水样中铜的检测方面具有较好的应用前景.

参考文献(References)

[1] VARDIA H K, RAO P S, DURVE V S. Effect of copper, cadmium and zinc on fish-food organisms, *Daphnia lumholtzi*, and *Cypris subglobosa*[J]. Proceedings: Animal Sciences, 1988, 97(2):175-180.

[2] DUPUY P, USCIATI M. The use of copper in destroying typhoid organisms, and the effects of copper on man[J]. Journal of the Franklin Institute, 1905, 160(6):463-470.

[3] 孙清斌, 尹春芹, 邓金锋,等.大冶矿区土壤-蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. 环境化学, 2013, 32(4):671-677.
SUN Q B,YIN C Q,DENG J F, et al. Characteristics of heavy metal pollution and health risk assessment of soil-vegetables in Daye mining area[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4):671-677(in Chinese).

[4] EISLER R. Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review[J]. Center for Integrated Data Analytics Wisconsin Science Center, 1998, 85(25):11-15.

[5] FARAJZADEH M A, BAHRAM M, MEHR B G, et al. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples[J]. Talanta, 2008, 75(3):832-840.

[6] REZAEE M, ASSADI Y, MILANI HOSSEINI M R, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116(12):1-9.

[7] WEN X, YANG Q, YAN Z, et al. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry[J]. Microchemical Journal, 2011, 97(2):249-254.

[8] 闫相伊, 韩翔, 王进义.常见金属离子检测新方法研究进展[J]. 陕西农业科学,2016,62(2):79-82.
YAN X Y, HAN X, WANG J Y. Research progress on new methods of common metal ions detection[J].Shanxi Journal of Agricultural Sciences,2016,62(2):79-82(in Chinese).

[9] 彭杨,吴婧, 巢静波,等.土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法[J]. 环境化学, 2017,36(1):175-181.
PENG Y,WU Q,CHAO J B, et al. Determination of 14 kinds of metal elements in soil / sediments by ICP-MS method[J]. Environmental Chemistry,2017,36(1):175-181(in Chinese).

[10] 赵志南, 严冬, 何群华,等. ICP-MS 测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素 [J]. 环境化学, 2017,36(2):448-452.
ZHAO Z N, YAN D, HE Q H, et al. Determination of 14 Elements in "National Soil Pollution Survey" by ICP-MS[J]. Environmental

hjhx.rcees.ac.cn

Chemistry,2017,36(2):448-452(in Chinese).

[11] 王晓军.分散液液微萃取-电感耦合等离子体质谱联用技术在痕量金属元素分析中的应用[D]. 杭州:浙江工业大学,2015.
WANG X J. Application of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry in the separation and preconcentration of trace metal elements[D]. Hangzhou:Zhejiang University of Technology,2015(in Chinese).

[12] 徐鉴, 邵阳, 张翠玲.分散液液微萃取-分光光度法测定水中痕量铜[J]. 应用化工,2015,44(2):371-373.
XU J, SHAO Y, ZHANG C L. Determination of trace copper in water by spectrophotometry with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Applied Chemical Industry,2015,44(2):371-373(in Chinese).

[13] 陈飞.分散液液微萃取浮动溶剂固化——原子吸收光谱法测定环境水体样品中的重金属[J]. 福建分析测试, 2012,21(2):6-10.
CHEN F. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by combined with atomic absorption spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals ions[J].Fujian Analysis & Testing,2012,21(2):6-10 (in Chinese).

[14] BROWN R J C, JARVIS K E, DISCH B A, et al. Comparison of ED-XRF and LA-ICP-MS with the European reference method of acid digestion-ICP-MS for the measurement of metals in ambient particulate matter[J]. Accreditation and Quality Assurance, 2010, 15(9): 493-502.

[15] 邬旭然, 韩晓锋, 王丽,等.薄样技术-能量色散 X 射线荧光光谱法测定钯铂金[J]. 冶金分析, 2013, 33(10):34-39.
WU X R,HAN X F,WANG L, et al. Determination of palladium, platinum and gold by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with thin sample technology[J].Metallurgical Analysis,2013,33(10):34-39(in Chinese).

[16] 郝晓雯, 张龙, 杜莉谢,等. XRF 法测定雪松松针及花粉中的无机元素[J]. 烟台大学学报自然科学与工程版, 2016, 29(1): 22-27.
HAO X W,ZHANG L,DU L X,et al. Determination of Inorganic Elements in Pine Needles and Pine Pollen of *Cedrus Deodara* by XRF[J]. Journal of Yantai University (Natural Science and Engineering Edition),2016, 29(1):22-27(in Chinese).

[17] 陈远盘.X 射线荧光光谱分析中的薄样法[J].分析试验室, 1986,5(3):38-44.
CHEN Y P. Thin sample method in X-ray fluorescence spectrometry[J].Analytical Laboratory,1986,5(3):38-44(in Chinese).

[18] WEN X, YANG Q, YAN Z, et al. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry[J]. Microchemical Journal, 2011, 97(2):249-254.

[19] HEMMATKHAH P, BIDARI A, JAFARVAND S, et al. Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchimica Acta, 2009, 166(1):69-75.

[20] DADFARNIA S, SHABANI A M H, NOZOHOR M. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Solidified Floating Organic Drop Combined with Spectrophotometry for the Speciation and Determination of Ultratrace Amounts of Selenium[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 25(2):229-237.

[21] MARGUÍ E, FLOOR G H, HIDALGO M, et al. Analytical possibilities of total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(18):7744-7751.

[22] MAO X, CHEN H, LIU J. Determination of Trace Amount of Silver by Atomic-Absorption-Spectrometry-Coupled Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration Using DDTC-Copper as Coprecipitate Carrier[J]. Microchemical Journal, 1998, 59(3):383-391.

[23] CAMAGONG C T, HONJO T. Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(8): 856-862.

[24] TUZEN M, SOYLAK M. Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(23):1428-1432.

[25] SHEMIRANI F, KOZANI R R, ASSADI Y. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for silver prior to flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchimica Acta, 2007, 157(1):81-85.

[26] MANZOORI J L, ABDOLMOHAMMAD-ZADEH H, AMJADI M. Ultra-trace determination of silver in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(12):458-463.

[27] MOHAMMADI S Z, AFZALI D, TAHER M A, et al. Ligandless dispersive liquid-liquid microextraction for the separation of trace amounts of silver ions in water samples and flame atomic absorption spectrometry determination[J]. Talanta, 2009, 80(2):875-879.

hjhx.rcees.ac.cn