

李梅, 史嘉良, 李晓辰, 等. 水环境中锑价态检测方法的最新进展[J]. 净水技术, 2026, 45(4): 35-44.

Li M, Shi J L, Li X C, et al. Recent advances in determination method for antimony valence state in water environment [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(4): 35-44.

水环境中锑价态检测方法的最新进展

李梅^{1,2}, 史嘉良¹, 李晓辰^{1,2,*}, 林雪珺¹, 甘惟楷¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101)

摘要 【目的】 锑(Sb)是一种具有环境毒性的典型重金属污染物,在水环境中主要以三价Sb[Sb(III)]和五价Sb[Sb(V)]这2种氧化形态存在,两者在毒性、生物可利用性及迁移转化行为方面存在显著差异。随着工业活动的不断加强,Sb污染问题日益突出,准确识别并测定水体中Sb的价态对评估其生态风险、制定有效的污染控制和修复措施具有重要意义。本文旨在系统梳理和总结当前水体中Sb价态测量技术的研究进展,为Sb污染的环境监测与治理提供理论支撑与技术参考。【方法】 本文通过系统梳理相关研究文献,概述了Sb的氧化还原特性、配位行为及络合机制等基础理论,并重点比较了分光光度法、原子光谱法、电化学法、色谱分离-元素检测联用技术以及纳米材料辅助方法等典型Sb价态测量技术的原理、性能特点及应用现状。【结果】 分光光度法具有成本低、操作简便等优点,但灵敏度与选择性有限;氢化物生成原子光谱法检测限可达0.05 μg/L,灵敏度较高;电化学法对Sb(III)具有良好的选择性,检测限低至 1.08×10^{-7} mol/L;高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)联用技术灵敏度极高、选择性强,检测限可达纳克每升级,是目前最先进的分析方法之一,但设备昂贵、操作复杂;纳米材料辅助技术在Sb价态的分离与富集方面展现出良好前景,但仍存在成本较高、操作复杂等问题。【结论】 现有Sb价态测量技术各具优势与局限,其中HPLC-ICP-MS因其优异的灵敏度与选择性,在Sb价态分析中具有广阔应用前景。未来研究应重点关注高效稳定的样品前处理技术、绿色环保的新型富集材料、便携式现场快速检测技术的开发,以及人工智能辅助分析平台的构建,以期环境污染监测与风险控制提供更为精准、高效的技术支撑。

关键词 锑形态分析 价态测定技术 水环境监测 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS) 痕量重金属检测

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)04-0035-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.04.004

Recent Advances in Determination Method for Antimony Valence State in Water Environment

Li Mei^{1,2}, Shi Jialiang¹, Li Xiaochen^{1,2,*}, Lin Xuejun¹, Gan Weikai¹

(1. College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Institute of Resources and Environmental Innovation, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract [Objective] Antimony (Sb), a typical heavy metal pollutant with environmental toxicity, mainly exists in aquatic environment in two oxidation states: trivalent Sb [Sb(III)] and pentavalent Sb [Sb(V)]. These two species exhibit significant differences in toxicity, bioavailability, and migration and transformation behavior. With the intensification of industrial activities, Sb pollution has become increasingly prominent. Accurate identification and valence analysis of Sb in water bodies is crucial for evaluating its ecological risks and formulating effective pollution control and remediation strategies. This paper aims to systematically summarize the current research progress of Sb valence measurement technologies in aquatic environments, providing theoretical support and technical references for environmental monitoring and pollution management of Sb. [Methods] Based on a comprehensive review of relevant literature, this paper introduces the fundamental theories related to Sb speciation, including its redox characteristics,

[收稿日期] 2025-07-15

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2023QD149)

[作者简介] 李梅(1968—),女,教授,研究方向为水处理理论与技术,E-mail: 576075956@qq.com。

[通信作者] 李晓辰(1990—),男,讲师,研究方向为环境分子与界面化学过程,E-mail: lixiaochen22@sdjzu.edu.cn。

coordination behavior, and complexation mechanisms. It focuses on comparing the principles, performance, and applications status of several representative Sb speciation technologies, such as spectrophotometry, atomic spectrometry, electrochemical method, chromatography-element detection hyphenated technology, and nanomaterial-assisted technology are deeply analyzed. [**Results**] Spectrophotometry is cost-effective and easy to operate, but suffers from limited sensitivity and selectivity. Hydride generation atomic spectrometry offers high sensitivity, with detection limits as low as $0.05 \mu\text{g/L}$. Electrochemical method provides good selectivity for Sb(III), with detection limits reaching $1.08 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. High-performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) exhibits outstanding sensitivity and selectivity. Its detection limits can reach the ng/L level, making it one of the most advanced analytical technologies available. However, the method is limited by high instrumentation costs and complex operation. Nanomaterial-assisted technology shows promising potential for Sb valence separation and preconcentration, though issues such as high cost and complex operation still remain. [**Conclusion**] Existing Sb valence measurement technologies have their respective advantages and limitations. Among them, HPLC-ICP-MS shows wide application potential due to its superior sensitivity and selectivity. Future research should focus on developing efficient and stable sample pretreatment technology, environmentally friendly enrichment materials, portable on-site rapid detection technology, and artificial intelligence-assisted analytical platforms, aiming to provide more precise and efficient technical support for environmental pollution monitoring and risk management.

Keywords antimony speciation analysis valence determination technology water environment monitoring HPLC-ICP-MS trace heavy metal determination

锑(Sb)在元素周期表中位于VA族,属于典型的重金属元素,具有较高的原子质量和复杂的化学性质^[1-2]。在自然界中,Sb常以辉锑矿(Sb_2S_3)等矿物形式赋存于地壳之中^[3-4]。近年来,随着工业化进程的加快,尤其是锑矿的大规模开采、选矿、冶炼和加工活动日益频繁,导致大量Sb从矿石风化或地壳中释放,最终进入大气、水体和土壤等环境介质^[5-6],由此引发的环境Sb污染问题日益严重。目前,Sb及其化合物在环境中的迁移转化机制、赋存形态及其在不同环境介质中的累积行为,已成为全球环境科学、生态毒理学与公共健康领域的研究热点之一。研究^[7-10]表明,Sb污染不仅可能破坏土壤微生物群落结构,干扰植物的正常代谢,还可通过食物链累积,进而对人类健康构成潜在风险。尤其是在饮用水水源区,一旦Sb浓度超过安全阈值,将会对人体神经系统、呼吸系统及肝肾功能造成损害^[11-12]。

在自然水体中,Sb主要以三价锑[Sb(III)]和五价锑[Sb(V)]2种价态存在。在氧化性环境中,Sb主要以Sb(V)形式存在[如 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$]^[13];而在缺氧或还原性条件下,则以Sb(III)为主,如 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ^[14-15]。值得注意的是,Sb(III)的生物毒性显著高于Sb(V),研究^[16]表明,其毒性可达后者的10倍。此外,Sb的价态可在环境中发生可逆转化,该过程受pH、氧化还原电位、有机质含量及共存微量元素等多种因素影响。有研究^[17]表明,Sb(III)

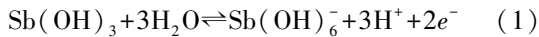
的吸附和氧化过程几乎同步进行,新形成的Sb(V)在水体中的环境行为与Sb(III)存在显著差异。因此,准确分析环境样品中Sb的价态分布,对于评估其生态风险及制定相应污染控制策略具有重要意义。然而,Sb价态的环境分析仍面临诸多挑战。一方面,Sb在自然水体中通常以痕量形式存在,这对分析方法的灵敏度和检测限提出较高要求^[18];另一方面,样品采集及处理过程可能引起Sb价态的氧化还原转化,从而影响分析结果的准确性和稳定性^[19]。此外,土壤、生物样品等复杂基质中可能存在的共存离子或有机物对Sb价态的分离与测定也可能产生干扰^[20]。基于此,本文首先系统阐述Sb价态分析的基础理论,包括Sb的氧化还原特征、pH对形态分布的影响以及配位络合机制;然后重点综述和比较分光光度法、原子光谱法、电化学法、色谱分离-元素检测联用技术以及新兴纳米材料辅助方法等典型Sb价态检测技术的原理、性能特点及应用现状;最后总结现有技术的优势与局限,并对未来发展趋势进行展望,旨在为水环境中Sb污染的监测与治理提供系统性的理论支撑和技术参考。

1 价态测定基础理论

1.1 Sb的氧化还原特征

Sb在溶液中的存在形式与其氧化态密切相关,2种价态[Sb(III)和Sb(V)]在物理化学行为、环境稳定性以及生物毒性方面均存在显著差异。Sb(III)通常被认为具有较高的毒性和较强的生物

可利用性,但在环境中迁移性较差;相比之下, Sb(V) 相对较稳定,生物毒性较低,并主要以阴离子形式存在于环境中。此外,即使在氧化或还原条件占优的体系中,微环境异质性也可能导致 2 种价态共存^[21]。为了实现 Sb 价态的精确识别与分离测定,研究人员不仅需要掌握其基本的氧化还原特性,还需深入了解其配位行为及络合机制。Sb 的氧化还原反应如式(1)。



该反应在电化学检测技术中尤为重要,其方向和平衡状态受 pH 和氧化还原电位(E) 调控。在标准条件下,对于 Sb(V)/Sb(III) 的还原半反应,其标准还原电位约为 +0.58 V。由图 1 可知,在氧化性环境($E > +0.3$ V) 中, Sb(V) 热力学稳定;而在还原性条件下($E < +0.1$ V), Sb(III) 占主导地位。

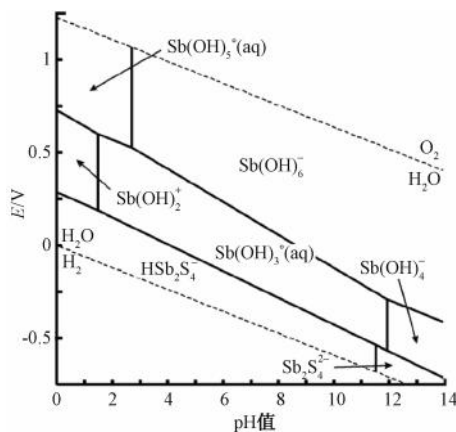


图 1 Sb 的水溶液中主要物质的 E -pH 图
Fig. 1 E -pH Diagram of Main Substances in Aqueous Solution of Sb

1.2 pH 对 Sb 形态分布的影响

pH 是影响 Sb 形态分布的关键因素之一。在 pH 值为 3.0 ~ 10.0 时, Sb(III) 通常以中性 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的形式存在,水溶性较低,在弱酸性和中性条件下易于沉淀,从而限制其迁移性^[22]。而 Sb(V) 则以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的形式存在,该形态不仅具有良好的水溶性,还在较宽的氧化还原电位范围内保持稳定,使其在水体中更具移动性,易受环境因子调控和转化^[21]。

1.3 Sb 的配位行为和络合机制

在实际应用中, Sb(III) 由于较高的络合能力,常与有机配体如二乙基二硫代氨基甲酸盐 (DDTC) 形成稳定的螯合物,从而实现选择性分离和富集。

这一特性为色谱分离、光谱法和萃取法提供了理想的前处理条件。Sb(V) 由于较高的氧化态,通常以水溶性较强的无机盐形式存在,如锑酸钠 (NaSbO_3) 和六羟基合锑酸钠 $\{\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\}$,这些形态的存在增强了其在水体中的稳定性与可测性。

Sb 的迁移性还与其在矿物表面的吸附行为密切相关。研究表明, Sb(III) 与氧化铁、氧化锰等矿物表面具有较强的亲和力,易于发生表面配位吸附或形成共沉淀;而 Sb(V) 则更倾向于保持溶解态或通过阴离子交换方式固定于某些表面。这种差异直接导致 2 种价态 Sb 在自然水体和土壤-水界面上的迁移速率、富集程度及最终归趋的不同^[23]。

1.4 有机质对 Sb 价态稳定性的影响

天然有机物通过络合作用显著影响 Sb 的价态稳定性和环境行为。腐植酸等大分子有机物对 Sb(III) 具有较强的络合能力,形成稳定的有机-Sb 络合物,抑制其氧化转化^[24];而 Sb(V) 主要以游离离子或无机络合物形式存在,受有机质影响相对较小。有机质含量的增加通常有利于维持还原性微环境,促进 Sb(V) 向 Sb(III) 的还原转化。此外,有机物的存在还可能通过改变溶液的离子强度和缓冲能力,间接影响 Sb 的价态分布。

1.5 共存元素对 Sb 价态转化的催化效应

环境中共存的过渡金属元素对 Sb 价态转化具有重要的催化作用。 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 氧化还原体系可作为电子传递媒介,促进 Sb(III) 的氧化反应;相反,某些还原性金属离子(如 Fe^{2+}) 可促进 Sb(V) 的还原。共存阴离子如硫酸盐、磷酸盐等可通过竞争络合或改变表面电荷,影响 Sb 在矿物表面的吸附行为,进而影响其价态转化动力学^[25]。这种多元素耦合效应使得实际环境中 Sb 的价态分布呈现复杂的时空变异特征。

基于上述理论,为了准确区分和测定 Sb(III) 和 Sb(V),需满足灵敏度、选择性和操作便捷性等技术要求。鉴于环境中 Sb 浓度通常较低(纳克每升的级别),电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 等光谱法可以满足这一需求^[26]。同时,通过添加化学掩蔽剂(如柠檬酸)选择性生成氢化物,再利用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS) 进行测量,可以有效区分 Sb(III) 和 Sb(V)^[27]。此外,复杂的前处理步骤可能导致误差积累,因此开发快速、简便的测量技术显得尤为重要。

2 Sb 价态测量方法及应用

溶液中 Sb 价态的测量方法多种多样,根据测量目标、精度要求和样品性质的不同,可采用不同技术。这些技术各有优劣,涵盖了从传统化学方法到现代联用技术的广泛范围,并广泛应用于实际水体中 Sb 价态的测定工作。

2.1 光谱分析法

2.1.1 分光光度法

分光光度法作为最早应用于 Sb 价态检测的经典方法之一,其发展历程体现了从简单定性检测向高灵敏度、精确定量分析的演进过程。该方法基于(Beer-Lambert)定律,通过测量锑络合物在特定波长下的吸光度来定量分析 Sb 的含量[式(2)]。其价态区分机制主要依赖于 Sb(III) 和 Sb(V) 与不同络合剂形成有色络合物在光谱特性上的差异。早期的分光光度法主要采用传统络合剂进行 Sb 的总量测定,技术突破始于有机络合剂的引入。DDTC 络合体系的应用成为重要里程碑,利用 Sb(III) 作为弱酸离子与含硫配体的强亲和力,在 pH 值为 2~4 的酸性条件下选择性检测 Sb(III),形成稳定的黄色络合物(最大吸收波长 = 425 nm),其反应机制如式(3)。

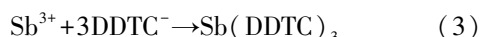
$$A = \varepsilon bc \quad (2)$$

其中:A——吸光度;

ε ——摩尔吸光系数, L/(mol·cm);

b ——光程, cm;

c ——溶液浓度, mol/L。

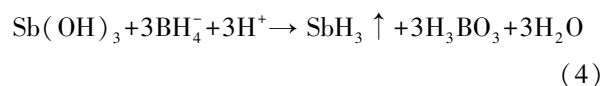


González 等^[28]建立了结合紫外-可见分光光度法与偏最小二乘法(PLS)的多元光谱解析技术,通过化学计量学方法处理重叠光谱,首次实现了 Sb(III) 和 Sb(V) 的同时检测,但检测限仅可达到纳克每升的级别。当前的研究趋势聚焦于分光光度法与预富集技术的耦合。Samadi-Maybodi 等^[29]将云点提取技术与分光光度法联用,在 0.80~95 μg/L 范围内实现线性检测,检测限降至 0.23 μg/L。此外,郜丙飞等^[30]提出基于二溴邻硝基苯基荧光酮(DBNPF)的分光光度法也被提出作为一种新型快速检测痕量锑的方案,其在实际水样中的加标回收率为 87%~100%。尽管分光光度法具有成本低廉、

操作简便、适合大规模环境监测等优点,但其固有的技术局限性不容忽视。一方面,摩尔吸光系数的理论上限限制了其灵敏度的进一步提升;另一方面,Fe³⁺、Cu²⁺等金属离子的光谱干扰影响其选择性,且对 pH 条件敏感,需严格控制缓冲条件。分光光度法直接测定不同价态 Sb 时,需针对共存离子(如 Fe³⁺、Cu²⁺)的干扰,采用乙二胺四乙酸(EDTA)络合掩蔽或硫化物沉淀分离法;针对 Sb(V) 难以直接显色的问题,需通过硫脲-抗坏血酸混合体系将其还原为 Sb(III) 后再进行测定,同时控制还原反应的 pH 值(2.0~3.0)与温度(25~30℃),以提升还原效率与显色稳定性^[31]。因此,在高精度分析需求下,分光光度法的未来发展应侧重于多技术融合:如与电化学预富集技术联用可同时提高选择性 with 灵敏度,或结合微萃取技术以有效消除复杂基质干扰。随着新型络合剂的开发及检测设备的升级,分光光度法在 Sb 价态高灵敏检测方面的应用潜力将持续增强,为环境样品中 Sb 价态的准确定量分析提供更可靠的技术支撑^[32]。

2.1.2 原子光谱法

原子光谱法,尤其是 HG-AFS 的发展,标志着 Sb 价态分析技术从低灵敏度向高精度检测的重大飞跃。该方法的核心原理基于不同价态 Sb 在氢化物生成反应中的差异性:Sb(III) 在酸性条件下(pH 值=2~4)可直接与硼氢化钠反应生成挥发性氢化物锑化氢(SbH₃),而 Sb(V) 需经预还原后方可发生氢化反应,由此实现价态的选择性检测^[33-36]。深入研究表明,该氢化反应过程涉及复杂的电子转移及配位反应机制。在酸性介质中,Sb(III) 以 Sb(OH)₃ 形式存在,与 BH₄⁻ 发生反应,反应过程如式(4)。



该反应的动力学特征决定了检测的选择性和灵敏度。反应速率常数受 pH、温度及介质离子强度的显著影响,为优化检测条件提供了理论依据。随着现代仪器技术的发展,通过精确控制载气流速、反应池温度及原子化器参数,可实现检测限低至 0.05 μg/L 的高灵敏度测定^[37]。该方法的突破性进展体现在多方面的协同创新。首先,载体技术的改进显著提升了分析性能。例如,聚合物离子液体基吸附

剂结合搅拌吸附萃取技术, 不仅将检测限降至 $0.084 \mu\text{g/L}$, 还同时有效削弱了复杂基质的干扰效应。其次, 多元素同时检测能力的实现拓展了其在环境监测中的应用范围, 如砷、Sb、硒等元素可实现一次进样同步测定^[38-40]。尽管该方法在灵敏度和选择性方面具有显著优势, 但其应用仍受限于 Sb(V) 预还原过程的可控性。预还原效果易受 pH、还原剂浓度及反应时间的影响, 存在造成价态分布人为改变的风险。部分有机锑化合物难以在常规氢化条件下发生反应, 从而影响了该方法在环境样品检测中的适用性。具体而言, 这类化合物主要包括 2 类: 一是芳香环直接键合锑原子的有机锑化合物(如苯基锑、联苯基锑衍生物); 二是锑原子与氧或硫形成稳定配位结构的有机锑化合物(如锑氧羧酸酯、锑硫醚类化合物)。其分子内存在较强的共轭体系或稳固的配位键, 导致锑原子周围电子云密度降低、空间位阻增大, 因而在常规氢化条件下(如以硼氢化钠为还原剂的酸性体系)难以被有效还原为可检测的 SbH_3 。因此, HG-AFS 在土壤、沉积物等环境样品中此类有机锑的检测应用中存在一定局限性。因此, 将 HG-AFS 技术与色谱分离技术联用, 有助于提升价态识别准确性及检测可靠性, 成为技术发展的重要方向。

2.2 电化学法

电化学法既可作为独立的检测技术直接定量分析 Sb 价态, 也可作为预富集手段与其他检测器联用。本节主要讨论其作为独立检测方法的应用。电化学法是近年来 Sb 价态分析领域备受关注的前沿技术之一^[41-43]。该方法利用 Sb(III) 和 Sb(V) 在电极表面的氧化还原反应差异, 基于其标准电极电位 [$E^\circ(\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}) = +0.20 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SbO}_4^{3-}/\text{Sb}^{3+}) = +0.58 \text{ V}$], 实现价态的选择性检测。其中, 差分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV) 因其对 Sb(III) 具有极高灵敏性成为主流检测技术。该方法基于 Sb 在电极表面的选择性沉积和氧化过程, 能够有效区分和定量检测不同价态的 Sb。其检测过程包括预富集、静置和溶出 3 个步骤: 在负电位下, Sb(III) 被还原沉积于电极表面形成金属 Sb, 随后在阳极扫描过程中沉积的锑被氧化溶出, 产生与 Sb 浓度呈线性关系的特征峰电流。这一机制确保了方法对 Sb(III) 的高选择性和灵敏度。

传统电化学法通过优化电极材料实现了性能的

显著改善。例如, 硼掺杂金刚石电极(BDDE) 的引入显著提升了检测性能, 不仅有效消除了砷等干扰元素的影响, 还将检测限降至 $1.08 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 实现了极低浓度下 Sb(III) 的精确定量^[44]。该电极具备宽电位窗口($-1.35 \sim +2.30 \text{ V}$)、低背景电流及优异的化学稳定性, 为 Sb 价态的精确定量提供了可靠的技术平台。

此外, 电化学法与纳米材料的结合代表了该技术的发展趋势。在电极表面修饰碳纳米管、石墨烯或金属氧化物等功能材料, 可显著提升比表面积与电催化活性, 从而增强对 Sb(III) 的富集能力与信号响应强度。该复合策略为复杂环境样品中痕量 Sb 的快速筛查提供了技术支撑^[45]。然而, 电化学法仍存在一些局限: 电极材料和样品制备条件要求较高, 限制了其在常规实验室的普及应用; 对 Sb(V) 的直接检测能力有限, 通常需要经还原步骤间接测量; 电极表面污染与基质干扰仍是影响测定准确性的关键因素。因此, 未来发展方向应聚焦技术融合, 如电化学预富集与原子光谱检测联用, 兼具电化学法的富集优势与光谱法的定量准确性; 微流控电化学芯片的开发也为实现自动化、微型化检测提供了新路径。

2.3 色谱分离-元素检测联用技术

该技术依托不同价态 Sb 在色谱柱中的保留时间差异, 实现有效分离并结合元素选择性检测器进行定量分析。Sb(III) 在溶液中主要以中性分子 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 形式存在, 在阴离子交换柱上保留时间较短; 而 Sb(V) 以带负电的 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 形式存在, 保留时间较长, 从而实现 2 种价态的有效分离。高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS) 代表了当前 Sb 价态检测的最高技术水平。ICP-MS 的多同位素监测能力(^{121}Sb 和 ^{123}Sb) 不仅实现了定量准确性验证, 还有效规避了干扰离子的影响。其检测限可达纳克每升的级别, 线性范围跨越 4~5 个数量级, 满足地表水、地下水乃至工业废水的全覆盖检测需求。分离机制的优化研究表明, 流动相 pH 值控制在 6.0~8.0 可获得最佳分离效果, 柱温维持在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时能确保良好的峰形与重现性。Colin 等^[26] 证实该方法在饮用水与废水中 Sb 的价态测定方面具有良好的准确性和重现性。近年来, 该技术广泛应用于环境地球化学研究。如 Ye 等^[46] 利用 HPLC-ICP-MS 阐明了异化金属还原细菌对 Sb 价态的生物地球化学转化机制。

此外,多种色谱分离技术与元素检测器的联用也展现出广阔的应用前景^[47-50]。离子色谱-原子荧光光谱(IC-AFS)联用具有设备成本相对较低、操作简便的优势;Li等^[51]利用该技术成功测定了纳米铁颗粒处理后水样中的Sb(Ⅲ)和Sb(Ⅴ)。液相色谱-原子荧光光谱法(LC-AFS)能够同时分析多种元素的价态;薛佳^[52]开发出可同步测定砷、Sb、铬3种元素价态的方法。基于离子液体的液相微萃取(IL-LPME)技术以其环保、低成本的特点受到关注。Santos等^[53]将IL-LPME技术与数码成像比色法融合,为大规模样品筛查提供了新思路。此外,基于多收集质谱(MC-ICP-MS)的Sb同位素分析方法精准度显著优于传统ICP-MS方法,更适合于地质和环境样品中的痕量Sb测量^[26]。但联用技术普遍存在设备成本高昂、操作复杂、对试验条件要求较高等问题,限制其在中小型实验室的推广应用。因此,集成化与便携化成为未来发展重点:如在线预处理-色谱分离-检测器集成系统可实现全流程自动化;多维色谱技术提高了复杂样品的分离效率;便携式检测设备的开发也为现

场快速检测提供了可能性。

2.4 新兴辅助技术

近年来,纳米材料的引入为Sb价态测定提供了全新方向。其独特的物理化学性质,如较高的比表面积、优异的催化活性以及对目标离子的强吸附能力,显著提升了传统分析方法的性能。纳米材料可基于其对Sb(Ⅲ)和Sb(Ⅴ)的选择性吸附差异,实现Sb不同价态的高效分离与富集。研究表明,零价纳米铁(nZVI)对Sb(Ⅲ)的反应速率显著高于Sb(Ⅴ),且反应过程中形成的保护膜有效提高了Sb的回收率,实现价态的选择性分离。研究^[23]表明,nZVI碳纳米管固相萃取技术也展现出广阔应用前景。例如,单壁碳纳米管(SWCNTs)微柱可在180 s内可实现Sb(Ⅲ)富集,富集因子达24.6倍,检测限降至2.1 ng/L^[54]。目前,新兴辅助技术仍存在成本较高、操作复杂及长期稳定性有待验证等问题。同时,不同纳米材料在实际应用中的环境安全性也需要进一步评估。

近年来,不同Sb价态测定方法在实际环境中的应用如表1所示。

表1 不同Sb价态测定方法在实际环境中的应用
Tab. 1 Application of Different Sb Valence Determination Methods in Actual Environment

检测价态类型	分析方法	样品	萃取剂	检出限	参考文献
Sb(Ⅲ)	云点萃取结合分光光度法	海水	Triton X-114(非离子表面活性剂)	0.23 ng/mL	[29]
Sb(Ⅲ)	分光光度法配合光谱修正和矢量光度法	地表水、染料废水	DBNPF	0.010 mg/L	[30]
Sb(Ⅲ)	吸附阳极溶出伏安法	水		1.6×10^{-9} mol/L	[42]
Sb(Ⅲ)	方波阳极溶出伏安法	土壤		1×10^{-7} mol/L	[41]
Sb(Ⅲ)	自动电位滴定法	锑矿水			[43]
Sb(Ⅲ)	微分脉冲阳极溶出伏安法	天然水		1.08×10^{-7} mol/L	[44]
Sb(Ⅲ)	氢化物发生-微波等离子体原子发射光谱法	半导体材料、血液样品	0.1 mol/L、pH=5 醋酸钠缓冲液;浓硝酸(HNO ₃);质量分数为30% 过氧化氢	0.05 μg/L	[37]
Sb(Ⅲ)	HG-AFS	水	硼氢化钠		[38]
Sb(Ⅲ)	氢化物生成-电感耦合等离子体原子发射光谱	水	1%硼氢化钾(KBH ₄)溶液作为氢化剂		[40]
Sb(Ⅲ)	氢化物发生-多接收电感耦合等离子体质谱法	环境样品、生物样品	HNO ₃ 、氢氟酸(HF)、浓盐酸(HCl)	程序空白 <1 ng/L Sb	[27]
Sb(Ⅲ)、Sb(Ⅴ)	分光光度法结合偏最小二乘法	药物制剂	吡咯红	Sb(Ⅴ): 3.96×10^{-5} mol/dm ³ ; Sb(Ⅲ): 3.98×10^{-5} mol/dm ³	[29]

(续表1)

检测价态类型	分析方法	样品	萃取剂	检出限	参考文献
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	氢化物发生-原子荧光光谱法	地质样品	4.8 mol/L HCl	Sb(Ⅲ): 7.5×10^{-8} ; Sb(V): 9.7×10^{-8}	[35]
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	氢化物发生-原子荧光光谱法	化妆品	0.10 mol/L 柠檬酸	0.32 $\mu\text{g/L}$	[34]
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	离子色谱-电感耦合等离子体质谱法	瓶装水、果汁	200 mmol/L EDTA、100 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾(KHP)	Sb(V):0.012 ng/mL; Sb(Ⅲ):0.032 ng/mL	[48]
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	高效液相色谱-在线同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法	水	50 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠(Na ₂ EDTA)	Sb(V):0.2 ng/mL; Sb(Ⅲ):0.4 ng/mL	[47]
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法; 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法	水	0.1 mol/L 柠檬酸、甲醇-水混合液、EDTA 溶液	HPLC-ICP-MS: Sb(V) 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、Sb(Ⅲ) 0.06 $\mu\text{g/L}$; HPLC-HG-AFS: Sb(V) 0.13 $\mu\text{g/L}$ 、Sb(Ⅲ) 0.07 $\mu\text{g/L}$	[49]
Sb(Ⅲ)、Sb(V)	液相色谱-原子荧光光谱法	土壤浸提液	去离子水、0.2 mol/L 酒石酸	水溶态: Sb(Ⅲ) 0.010 $\mu\text{g/g}$ 、Sb(V) 0.015 $\mu\text{g/g}$; 离子交换态: Sb(Ⅲ) 0.010 $\mu\text{g/g}$ 、Sb(V) 0.011 $\mu\text{g/g}$	[52]

3 结论与展望

Sb 的环境污染问题已成为全球关注焦点。不同价态锑在毒性、生物可利用性及环境迁移转化行为方面差异显著,因此,精准分析 Sb 价态对于环境风险评估和污染防控具有重要意义。目前,HPLC-ICP-MS 联用技术凭借其高灵敏度和良好选择性,在 Sb 价态分析中占据主导地位,但现有研究多局限于水体样品,对复杂环境基质的适应能力仍显不足。未来 Sb 价态分析研究应重点关注以下 4 个方面:(1)开发高效、稳定的预处理与分离方法,以实现复杂环境基质中 Sb 价态的准确识别和高效提取;(2)研发具备高选择性、低成本和环境友好特性的纳米萃取材料,提升分析技术的适用性和推广潜力;(3)推进便携式检测仪器和原位实时监测技术的发展,满足现场快速检测与应急响应需求;(4)融合人工智能、大数据分析等先进技术,构建智能化 Sb 价态分析平台与远程监测网络,提升信息处理效率与决策支持能力。综上所述,Sb 价态分析技术正朝着综合化、绿色化与智能化方向发展,将为环境质量监测、污染防治和公众健康保障提供更加坚实的技术支撑。

参考文献

[1] Ma C L, Bai D J, Wu C L, et al. The uptake, transportation, and chemical speciation of Sb(Ⅲ) and Sb(V) by wetland

plants Arundinoideae (*Phragmites australis*) and Potamogetonaceae (*Potamogeton crispus*) [J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170606. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170606.

[2] He M C, Wang N N, Long X J, et al. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75: 14-39. DOI: /10.1016/j.jes.2018.05.023.

[3] 徐蕾. 环境样品中锑形态的分析方法及应用[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.

Xu L. Analytical methods and their application of antimony morphology in environmental samples [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2024.

[4] 向琪耀, 沈飞, 陈岩赞, 等. 硫酸盐还原菌介导含锑施氏矿物的相转变过程及锑的再分配机制[J/OL]. 环境工程, 2025-05-09. <https://kns-cnki-net.webvpn.sdjzu.edu.cn/kcms/detail/11.2097.X.20250509.1120.004.html>.

Xiang Q Y, Shen F, Chen Y Z, et al. Sulfate-reducing bacteria mediate the phase transition process of antimony-bearing schistosome minerals and the redistribution mechanism of antimony [J]. Environmental Engineering, 2025-05-09. <https://kns-cnki-net.webvpn.sdjzu.edu.cn/kcms/detail/11.2097.X.20250509.1120.004.html>.

[5] Hansell C. All manner of antimony [J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 88. DOI: 10.1038/nchem.2134.

[6] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence [J]. Earth-Science Reviews, 2002, 57(1/2): 125-176.

[7] 郭贵宾, 袁晓雅, 黄理金, 等. 土壤中典型矿物对锑的吸附-

- 沉积行为研究[J]. 岩矿测试, 2025, 44(1): 127-139.
- Guo G B, Yuan X Y, Huang L J, et al. Adsorption-deposition behavior of typical minerals on antimony in soil[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(1): 127-139.
- [8] 方琼, 瞿文艳, 查清彦, 等. 化纤印染废水中除锑技术的研究进展[J]. 现代丝绸科学与技术, 2024, 39(5): 37-40.
- Fang Q, Qu W Y, Zha Q Y, et al. Research progress of antimony-removal technologies from printing and dyeing wastewater[J]. *Modern Silk Science & Technology*, 2024, 39(5): 37-40.
- [9] 叶博涛, 李佳沁, 刘玉洁, 等. 一株锑耐受真菌对水体中锑吸附去除的性能及机理[J]. 安全与环境工程, 2025, 32(2): 295-303.
- Ye B T, Li J Q, Liu Y J, et al. Performance and mechanism of antimony removal from solutions by an antimony-resistant fungus[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2025, 32(2): 295-303.
- [10] 梅金华, 兰建梅, 孙倩倩, 等. 高低锑地下水溶解性有机物分子组成差异和控锑机制分析[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(31): 13312-13319.
- Mei J H, Lan J M, Sun Q Q, et al. Molecular composition of dissolved organic matter and mechanism on antimony activities in high and low antimony groundwater[J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(31): 13312-13319.
- [11] 李帅, 郭涵, 梁龙, 等. 410 件彩妆化妆品原料中砷及锑检测结果分析[J]. 环境与健康杂志, 2024, 41(8): 743-744.
- Li S, Guo H, Liang L, et al. Analysis of detection results of arsenic and antimony in 410 cosmetics raw materials[J]. *Journal of Environment and Health*, 2024, 41(8): 743-744.
- [12] 韩适, 孙广义, 李欣宇, 等. 基于色谱分离的不同价态锑同位素分析的前处理方法[J]. 分析化学, 2024, 52(10): 1536-1543.
- Han S, Sun G Y, Li X Y, et al. Development of pre-treatment methods for analysis of different oxidation states of antimony isotopes based on chromatographic separation[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(10): 1536-1543.
- [13] Peng M M, You D, Jin Z N, et al. Investigating the potential of structurally defective UiO-66 for Sb(V) removal from tailing wastewater[J]. *Environmental Research*, 2023, 236: 116752. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116752.
- [14] Peng L F, Wang N N, Xiao T F, et al. A critical review on adsorptive removal of antimony from waters: Adsorbent species, interface behavior and interaction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2023, 327: 138529. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138529.
- [15] Vink B W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams[J]. *Chemical Geology*, 1996, 130(1/2): 21-30.
- [16] Zhang C Q, Wu M Y, Wu K, et al. Efficient removal of antimonate and antimonite by a novel lanthanum-manganese binary oxide: Performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130132. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130132.
- [17] Qi P F, Pichler T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 55-60. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.057.
- [18] Yu C H, Cai Q T, Guo Z X, et al. Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges[J]. *The Analyst*, 2002, 127(10): 1380-1385.
- [19] Zhang Y D, O' Loughlin E J, Kwon M J. Antimony redox processes in the environment: A critical review of associated oxidants and reductants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128607. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128607.
- [20] Tang H Y, Hassan M U, Nawaz M, et al. A review on sources of soil antimony pollution and recent progress on remediation of antimony polluted soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 266: 115583. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2023.115583.
- [21] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 59(1/2/3/4): 265-285.
- [22] Pla-Vilanova P, Galceran J, Puy J, et al. Antimony speciation in aqueous solution followed with AGNES[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 849: 113334. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113334.
- [23] Gu T H, Teng W, Liu A R, et al. Transformation of nanoscale zero-valent iron with antimony: Effects of the Sb spatial configuration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129073. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129073.
- [24] 张斌, 梁龙, 谢配红, 等. 锑与溶解性有机质的络合作用研究进展[J]. 安全与环境工程, 2024, 31(6): 235-241, 276.
- Zhang B, Liang L, Xie P H, et al. Research progress on the complexation of antimony and dissolved organic matter[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2024, 31(6): 235-241, 276.
- [25] Wang Y Q, He M C, Lin C Y, et al. Immobilization of Sb(V) by secondary Fe(oxyhydr)oxides during Fe(II) oxygenation: Insights into Sb(V) incorporation and Fe(II) mineralization mechanisms[J]. *Chemical Geology*, 2025, 674: 122567. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2024.122567.
- [26] Colin F, Eléonore R, Rémi F, et al. A single-step purification method for the precise determination of the antimony isotopic composition of environmental, geological and biological samples by HG-MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(4): 776-785.
- [27] Zhao M Y, Peng X X, Yang B C, et al. Ultra-sensitive

- determination of antimony valence by solution cathode glow discharge optical emission spectrometry coupled with hydride generation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(6): 1148-1155.
- [28] González M J G, Renedo O D, Martínez M J A. Simultaneous determination of antimony (III) and antimony (V) by UV-vis spectroscopy and partial least squares method (PLS) [J]. *Talanta*, 2005, 68(1): 67-71.
- [29] Samadi-Maybodi A, Rezaei V. A cloud point extraction for spectrophotometric determination of ultra-trace antimony without chelating agent in environmental and biological samples [J]. *Microchimica Acta*, 2012, 178(3/4): 399-404.
- [30] 郜丙飞, 郜洪文. 水体痕量锑快速检测新方法研究 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(6): 146-150.
Gao B F, Gao H W. Study on a new method for rapid detection of trace antimony in water body [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(6): 146-150.
- [31] 季海冰, 何孟常, 赵承易. 环境中锑的形态分析研究进展 [J]. *分析化学*, 2003, 31(11): 1393-1398.
Ji H B, He M C, Zhao C Y. Research advances of the analytical methods in antimony speciation [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(11): 1393-1398.
- [32] Panhwar A H, Tuzen M, Hazer B, et al. Solid phase microextraction method using a novel polystyrene oleic acid imidazole polymer in micropipette tip of syringe system for speciation and determination of antimony in environmental and food samples [J]. *Talanta*, 2018, 184: 115-121. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.03.004.
- [33] 叶秋明, 赵鉴, 曾次元. 两种不确定度评定方法在金属锑价态分析中的应用 [J]. *分析仪器*, 2015(3): 58-64.
Ye Q M, Zhao J, Zeng C Y. Application of different kinds of uncertainty evaluation methods for analysis of antimony valence [J]. *Analytical Instrumentation*, 2015(3): 58-64.
- [34] 肖融, 张新智, 王昌钊, 等. 氢化物发生原子荧光光谱法测量化妆品中 Sb 的价态 [J]. *分析仪器*, 2012(1): 85-90.
Xiao R, Zhang X Z, Wang C Z, et al. Valent speciation analysis of antimony in cosmetics by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2012(1): 85-90.
- [35] 郝志红, 杨帆, 荆夏, 等. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定地质样品中的锑 (III) 和锑 (V) [J]. *物探与化探*, 2012, 36(6): 947-951.
Hao Z H, Yang F, Xing X, et al. The determination of antimony (III) and antimony (V) in geological samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2012, 36(6): 947-951.
- [36] 王冬芳, 李姜珊, 汪林颖, 等. 水环境中锑分析检测方法的研究进展 [J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2024, 50(3): 107-115.
Wang D F, Li J S, Wang L Y, et al. Research progress analysis and detection methods of antimony in wastewater [J]. *Journal of Donghua University: Natural Science*, 2024, 50(3): 107-115.
- [37] Fujihara J, Nishimoto N. Total antimony analysis by hydride generation-microwave plasma-atomic emission spectroscopy with applications [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 104992. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104992.
- [38] Chi Z F, Ju S J, Liu X Y, et al. Graphene oxide supported sulfidated nano zero-valent iron (S-nZVI@GO) for antimony removal: The role of active oxygen species and reaction mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136253. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136253.
- [39] 刘晨. 零价铁去除印染废水三价锑及五价锑效能与机制研究 [D]. 上海: 东华大学, 2024.
Liu C. Efficiency and mechanism of removing trivalent antimony and pentavalent antimony from printing and dyeing wastewater with zero-valent iron [D]. Shanghai: Donghua University, 2024.
- [40] Chen L, Wang Y R, Liu H C, et al. Different fates of Sb(III) and Sb(V) during the formation of jarosite mediated by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 147: 342-358. DOI: 10.1016/j.jes.2023.12.006.
- [41] 徐俊晖, 胡思泉, 鲁珍, 等. 石墨烯/纳米氧化铝修饰电极方波阳极溶出伏安法测定土壤中锑 [J]. *冶金分析*, 2020, 40(6): 37-42.
Xu J H, Hu S Q, Lu Z, et al. Determination of antimony in soil by square wave anodic stripping voltammetry based on graphene/nano-aluminum oxide modified electrode [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(6): 37-42.
- [42] 谢红旗, 李益恒, 郭会时. 茜素紫修饰碳糊电极吸附阳极溶出伏安法测定痕量锑的研究 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2001, 37(5): 195-197.
Xie H Q, Li Y H, Guo H S. Preparation of alizarin violet modified carbon paste electrode and its application in the voltammetric determination of trace amounts of antimony [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2001, 37(5): 195-197.
- [43] 高春英, 王琳, 范世华. 自动电位滴定法测定锑矿石中锑 [J]. *分析试验室*, 2016, 35(12): 1441-1444.
Gao C Y, Wang L, Fan S H. Determination of total antimony in antimony ores with an automatic potentiometric titration method [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(12): 1441-1444.
- [44] Lukáčová-Chomísteková Z, Culková E, Bellová R, et al. Voltammetric detection of antimony in natural water on cathodically pretreated microcrystalline boron doped diamond electrode: A possibility how to eliminate interference of arsenic without surface modification [J]. *Talanta*, 2018, 178: 943-948. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.10.042.

- [45] Gao L F, He C Y. Application of nanomaterials decorated with cyclodextrins as sensing elements for environment analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(42): 59499–59518.
- [46] Ye L, Zhong W, Zhang M, et al. New mobilization pathway of antimonite: Thiolation and oxidation by dissimilatory metal-reducing bacteria via elemental sulfur respiration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 652–659.
- [47] Fontanella M C, Beone G M. Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC—Online isotopic dilution—ICP MS [J]. *MethodsX*, 2016, 3: 102–109. DOI: 10.1016/j.mex.2015.12.001.
- [48] Lin Y A, Jiang S J, Sahayam A C. Determination of antimony compounds in waters and juices using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 76–81. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.03.014.
- [49] Miravet R, Hernández-Nataren E, Sahuquillo A, et al. Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(1): 28–39.
- [50] 刘德晔, 姜新. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中痕量无机锑(III)[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(23): 8056–8061.
- [51] Liu D Y, Jiang X. Detection of trace inorganic antimony (III) in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(23): 8056–8061.
- [52] Li H, Gong K S, Jin X Y, et al. Mechanism for the simultaneous removal of Sb(III) and Sb(V) from mining wastewater by phytosynthesized iron nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135778. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135778.
- [53] 薛佳. 液相色谱-原子荧光光谱联用法测定土壤砷铬锑硒元素价态[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 250–261.
- [54] Xue J. Determination of valences of As, Cr, Sb and Se in soil using HPLC-HG-AFS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 250–261.
- [55] Santos L, Lemos V. Vortex-assisted ionic liquid-based liquid-phase microextraction: A simple, low-cost, and environmentally friendly method for speciation of antimony in water [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2022, 33: 1008–1015. DOI: 10.21577/0103–5053.20220075.
- [56] Wu H, Wang X C, Liu B, et al. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(1): 74–80.

(上接第 8 页)

- [38] Jiao T T, Li C S, Zhuang X L, et al. The new liquid-liquid extraction method for separation of phenolic compounds from coal tar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 148–155. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.071.
- [39] Sadmousavi-Dizaj A, Xu D M, Zhang L Z, et al. Removal of phenolic compounds from aqueous solution using hydrophobic deep eutectic solvent: Liquid-liquid phase behavior and intermolecular interactions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 408: 125385. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125385.
- [40] Sawant N, Alomari N, Aguilar J, et al. Enhanced water purification with hydrophobic natural deep eutectic solvents focused on phenolic compounds removal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 67: 106106. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106106.
- [41] Qiao L Z, Sun R T, Tao Y, et al. New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents for the ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of endocrine-disrupting phenols in water, milk and beverage [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1662: 462728. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462728.
- [42] Kaufmann A, Häcker L, Mayer J M, et al. Characterization of camphene- and fenchol-based hydrophobic eutectic solvents and their application in aldehyde extraction [J]. *Molecules*, 2024, 29(17): 4232.