

离子液体-液相微萃取技术在环境污染物分析中的应用*

王素利^{1,2} 杨素萍¹ 蒋雯晴² 薛佳莹² 郭振福¹ 刘丰茂^{2**}

(1. 河北北方学院理学院, 张家口, 075100; 2. 中国农业大学理学院, 北京, 100193)

摘要 离子液体是一种环境友好的绿色溶剂. 因其具有独特的理化性能, 如蒸汽压低、不易挥发、稳定、黏度以及在水中的溶解性可调等特点, 在样品前处理技术中可以替代传统的有机溶剂作为萃取溶剂, 提高了分析的选择性和灵敏度. 本文对基于离子液体的液相微萃取技术(单滴液相微萃取、中空纤维液相微萃取、分散液液相微萃取)在环境污染物分析中的应用进行综述.

关键词 离子液体-液相微萃取, 环境, 污染物分析.

液相微萃取技术是 Jeannot^[1]于1996年最早提出的一种新型样品前处理技术, 它是微型化的液-液萃取, 具有消耗溶剂少、富集倍数大、提取效率高、操作简便、快速、易于实现自动化等优点, 克服了传统液-液萃取操作技术繁琐、费时、消耗大量有毒有害溶剂、污染环境等缺点. 目前已被应用到食品、生物、药物、环境等领域, 并且开发出多种不同的萃取模式, 主要包括单滴液相微萃取(single-drop microextraction, SDME), 中空纤维液相微萃取(hollow fiber liquid-phase microextraction, HF-LPME)和分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME).

离子液体(ionic liquid, IL), 是由阴阳离子构成, 在室温成液体状态的熔融盐, 因此也称室温离子液体或室温熔融盐. 离子液体以其蒸汽压低、不易挥发、液相温度范围广、对有机物、无机物溶解性好、密度大、与许多溶剂不互溶、阴阳离子的组合可设计性等独特的优势在化学催化和有机合成、分离分析、电化学、生命科学等领域得到广泛应用. 由于其不易燃、不易挥发, 作为一种相对环境安全的溶剂在样品前处理技术中已成为研究的热点.

在环境污染物分析过程中, 样品前处理技术是最重要的环节, 也是分析方法开发的一个主要瓶颈, 尤其是对于微量和痕量物质的分析. 目前分析方法的发展趋势是小型化、节省溶剂、对环境安全、快速、简单等. 离子液体作为一种“绿色溶剂”在液相微萃取技术中受到了人们的高度关注. 本文主要对离子液体-液相微萃取技术在环境污染物分析中的应用进行综述.

1 离子液体-单滴液相微萃取技术的应用

单滴液相微萃取(SDME)是基于分析物在不同相中分配系数的不同而进行萃取的, 主要有两种萃取方式: 直接浸入法(direct immersion single-drop microextraction, DI-SDME)和顶空法(headspace single-drop microextraction, HS-SDME). 前者是将一滴与水互不相溶的有机溶剂直接挂在微量注射器的针头, 直接浸入液体样品或者样品提取液中; 后者是用微量进样器将一滴萃取溶剂悬于样品溶液液面的上部空间进行萃取. SDME大多选用甲苯做提取溶剂, 另外还有正己烷、异辛烷、十二烷、四氯化碳和乙酸己酯等. 这些有机溶剂具有黏度低、容易挥发、液滴不稳定容易掉落、精密度不高等不足. 而离子液体由于黏度大、不易挥发、毒性低等特性在SDME技术中成为传统有机溶剂的替代品. 离子液体替代有机溶剂不仅增加液滴的稳定性, 而且使液滴体积增大, 富集倍数增大, 准确度提高. 离子液体-单滴液相微萃取(ionic liquid based SDME, IL-SDME)已经被应用于环境样品中的金属和有机污染物分析. 表1为IL-SDME的一些主要应用.

从表1可知, 应用于单滴液相微萃取技术的离子液体主要是咪唑六氟磷酸盐, 它难溶于水, 对各种

2012年2月27日收稿.

* 河北省自然科学基金资助项目(B2011405007); 国家自然科学基金资助项目(201177155)资助.

** 通讯联系人, Tel: 01062731978; E-mail: lfm2000@cau.edu.cn

物质具有一定的溶解性,价格便宜. 对环境中重金属污染物分析时,主要与原子吸收仪联用. IL-SDME 主要与液相色谱仪联用检测有机污染物,与传统有机溶剂作为萃取剂的 SDME,主要采取气相色谱仪进行检测相反. 虽然离子液体不容易挥发,不会产生大的色谱峰,可有效降低来自萃取剂的干扰. 但是,离子液体不能气化,如果将萃取了分析物的离子液体微小液滴直接进到气相色谱仪气化室,会与内衬管接触而粘附在管壁,导致色谱峰峰形变差,严重时甚至可能沿内衬管壁流入色谱柱而导致色谱柱损坏,因此很少在气相色谱中应用. 赵发琼等^[2]对气相色谱进样系统内衬管进行了改进,即适度加宽内衬管某部位的内径,这样可以使离子液体尽可能回收,从而避免离子液体流入色谱柱. 同时在内衬管中放入适量的玻璃棉,使分析物气化完全,也可实现 IL-SDME 与 GC 的联用.

表 1 离子液体-单滴液相微萃取技术的应用

Table 1 Applications of IL-SDME

萃取模式	离子液体	体积/ μL	分析物	样品	回收率/%	RSD/%	LOD/(μg·L ⁻¹)	仪器	参考文献
ID-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	2.40	苯酚	水	93.5—110.9	1—7.7	5—50	CE	[3]
ID-SDME	[C ₆ MIMPF ₆]	10	典型 UV 过滤物	水	92—115	2.8—8.8	0.06—3.0	HPLC-UV	[4]
ID-SDME	[C ₆ MIMPF ₆]	10	苯酚	水	90—113	3.2—7.8	0.3—0.7	HPLC-FLD	[5]
ID-SDME	[C ₆ MIMPF ₆]	4	汞	水	83—123	3.7—11.6	1—22.8	HPLC-PDA	[6]
HS-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	5	氯苯	水	61—121	1.6—5.1	0.102—0.203	HPLC-PDA	[7]
HS-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	10	DDT 和其代谢物	水	86.8—102	6.8—8.0	0.05—0.08	HPLC-UV	[8]
HS-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]		芳香胺	水	81.9—99.1	<8.1	0.09—0.38	HPLC-UV	[9]
HS-LPME	[C ₄ MIMPF ₆]	1	有机氯	土壤		8.86—15.30	0.1—0.5	GC-ECD	[10]
HS-SDME	[C ₈ MIMPF ₆]	2	苯、甲苯、乙苯、二甲苯	水	91.0—103.1	3—5.25	0.022—0.091	GC-MS	[11]
HS-SDME	[C ₈ MIM][PF ₆]	2	三卤甲烷	水	91.6—101.7	3.1—4.8	0.5—0.9	GC-MS	[12]
HS-SDME	[C ₈ MIMPF ₆]	2	三卤甲烷	水	95.9—101.7	4.1—7.1	0.1—0.91	GC-IMS	[13]
ID-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	2.5	钴、汞和铅	生物样品和水	92.8—108.7	5.2—12	0.0015—0.0098	ETV-ICP-MS	[14]
ID-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	4	锰	水	95—105	5.5	0.024	ETAAS	[15]
ID-SDME	[C ₄ MIMPF ₆]	7	铅	水和食品		5.2	0.015	ETAAS	[16]
ID-SDME	CYPHOS 101	4	铅	水	97—105	4.9	0.0032	ETAAS	[17]

注: CYPHOS 101 为三己基(四癸基)氯化磷.

2 离子液体-中空纤维液相微萃取技术的应用

Pedersen-Bjergaard 等^[18]于 1999 年首次提出了中空纤维液相微萃取技术(HF-LPME). 它以多孔的中空纤维为微萃取溶剂(接收相)的载体,集采样、萃取和浓缩于一体. 该技术装置简单(一般只需一支微量进样针、小段多孔中空纤维和样品瓶),成本低,易与气相色谱、高效液相色谱、毛细管电泳等联用. HF-LPME 可根据分析物的不同而采取不同的萃取模式,且具有较高的富集倍数和灵敏度. 根据接收相与微孔中溶剂的异同, HF-LPME 分为两相液相微萃取和三相液相微萃取. 接收相和中空纤维中溶剂相同时,为两相液相微萃取,但当接收相改为酸性或碱性水溶液时,则为三相液相微萃取.

离子液体主要用于三相液相微萃取技术. Peng^[19]首次将离子液体用于 HF-LPME 技术,离子液体 1-正辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₈MIMPF₆]被固定于中空纤维壁孔中作为中间有机相液膜,将分析物氯酚类物质萃取在离子液体液膜中,然后再被中空纤维腔中的 10% NaOH 溶液反萃取,随后进液相色谱分析,氯酚类物质的回收率为 70.0%—95.7%,检测限(LOD)为 0.5—1 μg·L⁻¹.

Tao^[20]将离子液体[C₈MIMPF₆]作为中空纤维有机膜,利用 HPLC 分析了环境水中的 5 种磺胺类药物. 首先将纤维空腔中充满水,然后浸入含有 14% 正三辛基氧化膦(TOPO)的[C₈MIMPF₆]中静置 5 min,纤维孔隙中形成有机液膜,再将接受相 pH = 13 的 NaOH 溶液用注射器注满纤维空腔,将纤维折叠,用铝箔封住两端端口,放入 0.02 mol·L⁻¹ KH₂PO₄的环境水溶液中振荡 8 h,打开封口,将接收相导入进样瓶中,用液相色谱进行检测,5 种磺胺类药物的最小检出限为 0.1—0.4 μg·L⁻¹. Basheer 等^[21]运用

HF-LPME 富集了水中的脂肪烃和芳香烃并采用 GC-MS 进行检测. 为了与气相色谱相适应, 作者用水相-IL-有机相代替了传统的水相-IL-水相, 传统的三相微萃取用水相作为接收相, 而本研究以甲苯作为接收相. 首先将甲苯注入一端封口的中空纤维腔中, 浸入离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[C_4MIMPF_6]$, $[C_4MIMPF_6]$ 渗入中空纤维壁孔隙中形成液膜, 然后将纤维放入水中在磁力搅拌器的作用下萃取 40 min, 将甲苯抽取到注射针内, 取 2 μL 进 GC-MS 进行检测. 该方法的检出限为 1—7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 富集倍数为 53—210, 变异系数为 4%—11%, 而且与其它方法进行比较, 回收率和检出限均好于传统的两相 HF-LPME 和固相微萃取 (SPME).

3 离子液体-分散液液微萃取技术的应用

分散液液微萃取 (DLLME) 是 Assadi 等^[22] 在 2006 年首先提出, 基于微量体积的密度大的提取溶剂 (如氯仿、四氯化碳、氯苯等) 和溶于水的有机溶剂 (如甲醇、乙腈、丙酮等) 作为分散剂组成的一种三相微萃取体系. 其基本步骤是在一定体积的样品溶液中, 快速注入含有萃取剂的分散剂, 轻轻振荡, 形成乳浊液体系而实现萃取, 经离心后吸取聚积在试管底部的萃取剂, 直接进样分析. DLLME 技术由于萃取剂和分散剂瞬间与样品充分接触, 导致萃取时间比 LPME 的其它模式 (如 SDME、HF-LPME) 更短; 而且通常是加入微量的萃取剂, 使得目标分析物的富集倍数更高, 更适合痕量分析. 由于使用与水不相混溶的有机溶剂为萃取剂, DLLME 适用于萃取一些弱极性或中等极性的目标化合物.

传统的 DLLME 要求使用密度较大且难溶于水的提取溶剂, 这样的溶剂种类较少, 而且大部分是一些毒性较高, 容易挥发的含氯溶剂. 而离子液体非常适于替代传统 DLLME 中的提取溶剂, 它密度较大, 有些离子液体难溶于水, 在水相中可以形成浑浊液. 离子液体-分散液液微萃取 (IL-DLLME) 技术在环境中的研究见表 2. 离子液体应用于分散液液微萃取有几种不同的方式——传统液液微萃取、温控离子液体微萃取和超声辅助微萃取等, 下面分别进行简单介绍.

表 2 离子液体-分散液液微萃取技术的应用

Table 2 Applications of IL-DLLME

萃取模式	离子液体	体积/ μL	分析物	样品	回收率/%	RSD/%	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	仪器	参考文献
IL-DLLME	$[C_6MIMPF_6]$	40	杂环杀虫剂	水	79—110	4.5—10.7	0.53—1.28	HPLC-DAD	[23]
IL-DLLME	$[C_8MIMPF_6]$	50	芳香物	水	90.3—103.8	1.2—5.7	0.0003—0.002	HPLC-FLU	[24]
IL-DLLME	$[C_8MIMPF_6]$	35	有机磷	水	87.3—117.6	2.4—4.7	0.5—5.0	HPLC-UV	[25]
IL-DLLME	$[BBIMPF_6]$	50	有机磷	水和水果	91.2—109.1	1.1—2.7	0.01—0.05	HPLC-UV	[26]
IL-DLLME	$[HpyPF_6]$	0.3	铝	水、果汁和食品	92.7—101.5	1.7	0.05	SFS	[27]
TC-IL-LPME	$[C_6MIMPF_6]$	50	有机磷	水	88.2—103.6	1.3—7.9	0.17—0.29	HPLC-UV	[28]
TC-IL-LPME	$[C_6MIMPF_6]$	45	菊酯	水	76.7—135.6	2.7—9.3	0.28—0.6	HPLC-UV	[29]
TC-IL-LPME	$[C_6MIMPF_6]$	50	DDT 及其代谢物	水	87.4—110	3.8—6.7	0.24—0.45	HPLC-UV	[30]
TC-IL-LPME	$[C_6MIMPF_6]$	60	铅	水	94.8—104.1	4.4	95	FAAS	[31]
TC-IL-LPME	$[C_8MIMPF_6]$	65	苯酚类	水	82.8—117	8.5—13.3	0.23—0.48	HPLC-FD	[32]
IL-USA-DLLME	$[C_6MIMPF_6]$	73	铬	水	87.2—106	3.3	0.0074	ETAAS	[33]
IL-USA-DLLME	$[C_6MIMPF_6]$	60	芳香胺	水	92.2—119.3	2.0—6.1	0.17—0.49	HPLC-UV	[34]
IL-USA-DLLME	$[C_8MIMNTF_2]$	30 mg	铊	水	95—102.1	1.63	0.37	FAAS	[35]

注: $[BBIMPF_6]$ 为 1,3-二丁基咪唑六氟磷酸盐, $[HpyPF_6]$ 为 *n*-己基吡啶六氟磷酸盐.

3.1 离子液体-传统液液微萃取 (IL-DLLME)

Fan 等^[36] 最早将离子液体-分散液液微萃取技术用于测定水中的芳香胺有机化合物, 离子液体直接进液相色谱进行分析. 此方法与传统 DLLME 不同, 它没有分散相, 只有水相和离子液体萃取相两相. 首先将 1.8 mL 试样和 50 μL 的离子液体置于 2.2 mL 的尖底玻璃管中, 将 1 mL 玻璃管中的混合液吸入 1 mL 的注射器内, 然后迅速注入玻璃管中剩余的液体中, 同时形成雾状小液滴, 离心, 沉积相直接进液

相色谱进行分析,回收率为 43.4%—106.4%。作者用同样的方法测定了 4 种酚类化合物^[37]。Vichapong 等^[38]用此方法测定了水中的氨基甲酸酯类农药。将 3 mL 水样和 100 μL 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [C_4MIMPF_6] 置于尖底玻璃管中振荡 7 min, 形成离子液体液滴沉积到底部, 沉积相用乙腈稀释后进 HPLC 进行分析。

传统的液液微萃取为三相体系, 离子液体作为提取剂, 与水互溶的甲醇、丙酮或乙腈作为分散剂。咪唑六氟磷酸盐难溶于水, 且价格低廉, 应用于 IL-DLLME 分析了环境水中的多环芳烃 (PAH)^[24]、有机磷农药^[25-26]、杂环类杀虫剂^[23] 等。还可以采用与水互溶的离子液体作为萃取剂, 经过离子交换反应合成难溶于水的离子液体, 进行液液微萃取, 这种方式增大了离子液体与水相的接触面积, 提高了对分析物的富集倍数。Yao 等^[39]用与水互溶的 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 [C_4MIMCl] 作为提取剂, 与双三氟甲磺酰亚胺锂 LiNTf_2 反应, 生成难溶于水的 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 [$\text{C}_4\text{MIMNTf}_2$] 萃取了水中的芳香族化合物。将 38 μL 离子液体加入被测试样中, 振荡混合均匀, 加入 471 μL 浓度为 0.2 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiNTf_2), 立即形成浑浊液, 振荡 30 s, 离心, 将上层水相移去, 沉积在试管底部的 [$\text{C}_4\text{MIMNTf}_2$] 进 HPLC 分析。多环芳烃 (PAH) 的 LOD 为 0.02—0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 回收率为 84%—115%。

3.2 温控离子液体-分散液液微萃取 (TCIL-DLPME)

离子液体的溶解度受温度影响较大, TCIL-DLPME 技术是利用离子液体较高温下在水中的溶解度增大, 增大萃取的比表面积, 使得很小的萃取体积也能有效地富集分析物, 而在较低温度下, 在水中的溶解度减小, 从而从水中析出形成浑浊液, 经离心后, 离子液体层积在试管底部, 然后进样分析。Wang 等^[40]以离子液体 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [C_6MIMPF_6] 作为萃取剂与 HPLC 结合建立了环境水中的三嗪类和苯基脲类农药的测定方法。在 10 mL 待测溶液中加入 6 μL [C_6MIMPF_6], 70 $^\circ\text{C}$ 的水浴中加热, 使离子液体完全溶解, 然后在冰水浴中冷却至溶液变浑浊, 待测物被萃取到离子液体中, 离心 15 min 后将上层清液移去, 离子液体相用 200 μL 流动相溶解, 取 20 μL 进行 HPLC 分析。待测物的线性范围为 5—200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出限为 0.46—0.89 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 回收率为 50.5%—109.1%。Zhou 等采用相同的方法测定了环境水中的部分菊酯类农药^[29]、有机磷农药^[28] 和 DDT 及其代谢物^[30]; 用双硫脲做衍生化试剂, 火焰原子吸收检测器测定了环境水中的铅^[31]。

3.3 超声辅助-离子液体液液微萃取 (USA-IL-DLPME)

超声分散液液微萃取不加分散剂, 通过超声的方法使互不相溶的水相和有机相形成乳浊液, 使待测物在萃取剂中保持较高的分配系数以取得良好的萃取效率。Zhou 等^[34]用 [C_6MIMPF_6] 作为萃取剂, 超声辅助萃取与 HPLC 结合建立了环境水中芳香胺化合物的测定方法。取 60 μL [C_6MIMPF_6], 加入含有 5 mL 水的玻璃离心管中, 超声 5 min。离子液体分散到水相中形成混合液, 冰水浴中冷却, 有细小液滴产生, 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 沉积的离子液体用 200 μL 甲醇溶解后进样分析。LOD 为 0.17—0.49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 回收率为 92.2%—119.3%。Li 等^[33]用 [C_6MIMPF_6] 做提取剂, 衍生化后测定了水中的铬。Molaakbari 等^[35]用 1-辛基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 [$\text{C}_8\text{MIMNTf}_2$] 作为萃取剂, 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚为衍生化试剂, 火焰原子化吸收测定了水中的铊并且加入表面活性剂, 加强离子液体的乳化。

4 结论与展望

作为一种可设计的新绿色溶剂, 离子液体在液相微萃取样品前处理技术中具有广泛的应用前景。随着新的功能化离子液体的不断产生以及对离子液体各种特性研究的不断深入, 离子液体在液相微萃取技术中的应用将更加受到关注。

目前离子液体-液相微萃取技术在环境污染物分析中的应用仍有一定的局限性, 如在常温下对固态物质的溶解能力受其流动性能影响而需在较高的温度或共溶剂作用下进行; 难溶于水的离子液体目前种类较少; 溶于水中的少量离子液体的回收及离子液体的循环利用等还有待进一步研究。随着科学技术的深入发展, 离子液体-液相微萃取技术在环境污染物分析中将会得到更广泛的应用。

参 考 文 献

[1] Jeannot M A, Cantwell F F. Solvent microextraction into a single drop [J]. Anal Chem, 1996, 68 (13): 2236-2240

- [2] 赵发琼,李晶,曾百肇. 离子液体单滴顶空微萃取系列乙酯的性能及其气相色谱分析[J]. 分析化学,2009,37(6): 939-942
- [3] Wang Q, Qiu H D, Li J, et al. On-line coupling of ionic liquid-based single-drop microextraction with capillary electrophoresis for sensitive detection of phenols [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(33): 5434-5439
- [4] Vidal L, Chisvert A, Canals A, et al. Ionic liquid-based single-drop microextraction followed by liquid chromatography-ultraviolet spectrophotometry detection to determine typical UV filters in surface water samples [J]. *Talanta*, 2010, 81(1/2): 549-555
- [5] Liu J F, Chi Y G, Jiang G B, et al. Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1026 (112): 143-147
- [6] Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C, et al. Speciation of mercury by ionic liquid-based single-drop microextraction combined with high-performance liquid chromatography-photodiode array detection [J]. *Talanta*, 2009, 78 (2): 537-541
- [7] Vidal L, Psillakis E, Domini C E, et al. An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 584 (1): 189-195
- [8] Ye C L, Zhou Q X, Wang X M. Headspace liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for the preconcentration of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace levels in water samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 572 (2): 165-171
- [9] Zhou Q X, Ye C L. Ionic liquid for improved single-drop microextraction of aromatic amines in water samples [J]. *Microchim Acta*, 2008, 162 (1/2): 153-159
- [10] Zhang J, Lee H K. Headspace ionic liquid-based microdrop liquid-phase microextraction followed by microdrop thermal desorption-gas chromatographic analysis [J]. *Talanta*, 2010, 81 (1/2): 537-542
- [11] Aguilera-Herrador E, Lucena R, Cardenas S, et al. Ionic liquid-based single-drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in waters [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1201(1): 106-111
- [12] Aguilera-Herrador E, Lucena R, Cardenas S, et al. Determination of trihalomethanes in waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1209 (1/2): 76-82
- [13] Aguilera-Herrador E, Lucena R, Cardenas S, et al. Ionic liquid-based single drop microextraction and room-temperature gas chromatography for on-site ion mobility spectrometric analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (29): 5580-5587
- [14] Xia L B, Li X, Wu Y L, et al. Ionic liquids based single drop microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Co, Hg and Pb in biological and environmental samples [J]. *Spectrochim Acta B*, 2008, 63(11): 1290-1296
- [15] Manzoori J L, Amjadi M, Abulhassani J. Ionic liquid-based single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of manganese in water samples [J]. *Talanta*, 2009, 77 (4): 1539-1544
- [16] Manzoori J L, Amjadi M, Abulhassani J. Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 644 (1/2): 48-52
- [17] Martinis E M, Berton P, Altamirano J C, et al. Tetradecyl(trihexyl) phosphonium chloride ionic liquid single-drop microextraction for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples [J]. *Talanta*, 2010, 80 (5): 2034-2040
- [18] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K E. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 2650-2656
- [19] Peng J F, Liu J F, Hu X L, et al. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1139: 165-170
- [20] Tao Y, Liu J F, Hu X L, et al. Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (35): 6259-6266
- [21] Basheer C, Alnedhary A A, Madhava Rao B S, et al. Ionic liquid supported three-phase liquid-liquid-liquid microextraction as a sample preparation technique for aliphatic and aromatic hydrocarbons prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1210 (1): 19-24
- [22] Berijani S, Assadi Y, Anbi M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1123: 1-9
- [23] Liu Y, Zhao E C, Zhu W T, et al. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (6): 885-891
- [24] Pena M T, Casais M C, Mejuto M C, et al. Development of an ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (36): 6356-6364
- [25] He L J, Luo X L, Xie H X, et al. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 655(1/2): 52-59
- [26] He L J, Luo X L, Jiang X M, et al. A new 1,3-dibutylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction to determine organophosphorus pesticides in water and fruit samples by high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2010,1217 (31): 5013-5020
- [27] Abdolmohammad-Zadeh H, Sadeghi G H. Combination of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction with stopped-flow spectrofluorometry for the pre-concentration and determination of aluminum in natural waters, fruit juice and food samples [J]. *Talanta*,

- 2010, 81: 778-785
- [28] Zhou Q X, Bai H H, Xie G H, et al. Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1188 (2): 148-153
- [29] Zhou Q X, Bai H H, Xie G H, et al. Temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase micro-extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1177: 43-49
- [30] Bai H H, Zhou Q X, Xie G H, et al. Enrichment and sensitive determination of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites with temperature controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction prior to high performance liquid phase chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 651(1): 64-68
- [31] Bai H H, Zhou Q X, Xie G H, et al. Temperature-controlled ionic liquid-liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 80 (5): 1638-1642
- [32] Zhou Q X, Gao Y Y, Xie G H, Determination of bisphenol A, 4-*n*-nonylphenol, and 4-*tert*-octylphenol by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detector [J]. *Talanta*, 2011, 85: 1598-1602
- [33] Li S Q, Cai S, Hu W. Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples [J]. *Spectrochim Acta B*, 2009, 64(7): 666-671
- [34] Zhou Q X, Zhang X G, Xiao J P. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-phase micro-extraction; A novel approach for the sensitive determination of aromatic amines in water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (20): 4361-4365
- [35] Molaakbari E, Mostafavi A, Afzali D. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185 (2/3): 647-652
- [36] Fan Y C, Hu Z L, Chen M L, et al. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction of aromatic amines in water samples [J]. *Chinese Chem Letters*, 2008, 19 (8): 985-987
- [37] Fan Y C, Chen M L, Tu C S, et al. An ionic liquid for dispersive liquid-liquid microextraction of phenols [J]. *J Anal Chem*, 2009, 64 (10): 1017-1022
- [38] Vichapong J, Burakham R, Srijaranai S, et al. Room temperature imidazolium ionic liquid; a solvent for extraction of carbonated prior to liquid chromatographic [J]. *Talanta*, 2011, 84(5): 1253-1258
- [39] Yao C, Anderson J L. Dispersive liquid-liquid microextraction using an in situ metathesis reaction to form an ionic liquid extraction phase for the preconcentration of aromatic compounds from water [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395 (5): 1491-1502
- [40] Wang S L, Ren L P, Liu C Y, et al. Determination of five polar herbicides in water samples by ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(7): 3089-3095

Application of ionic liquid-liquid phase microextraction in environmental pollutant analysis

WANG Suli^{1,2} YANG Suping¹ JIANG Wenqing² XUE Jiaying²
GUO Zhengfu¹ LIU Fengmao^{2*}

(1. College of Science, Hebei North University, Zhangjiakou, 075100, China;

2. College of Science China Agricultural University, Beijing, 100193, China)

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are generally considered to be environmentally friendly solvents, compared with common organic solvents. They have some unique properties (e. g., low vapor pressure, high stability, adjustable miscibility and solubility in water). They are alternative extraction solvents in sample preparation, and can improve the detection selectivity and sensitivity. In this paper, the recent applications of liquid microextraction techniques based on ILs to analyze the environmental pollutants, including single drop microextraction (SDME), hollow fiber liquid-phase microextraction, (HF-LPME) and dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME), were reviewed.

Keywords: IL-LPME, environment, pollutant analysis.