

# 离子液体在萃取分析领域的研究进展

孙晓杰<sup>1,2\*</sup>, 丁海燕<sup>1,2</sup>, 谭杰<sup>3</sup>, 邢丽红<sup>1,2</sup>, 李兆新<sup>1,2\*</sup>, 翟毓秀<sup>1,2</sup>

(1. 农业部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071;  
2. 国家水产品质量监督检验中心, 青岛 266071; 3. 农业部海洋渔业可持续发展重点实验室,  
中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

**摘要:** 离子液体是一类熔点低于 100 °C 的有机熔融盐, 通常由不对称的有机阳离子和阴离子组成, 其性质可以通过改变阴阳离子组成灵活调节, 被称为“设计者的溶剂”。由于其特殊的物理化学性质, 离子液体在有机化学和分析化学等领域得到广泛应用, 本文主要从离子液体类型、结构和性能等角度综述其在萃取前处理、色谱、毛细管电泳及电分析、光谱等领域中的研究进展, 从应用机理角度对比不同离子液体在各领域应用中的优缺点, 这对离子液体目前的应用状况及今后发展有较好的指导意义。通过对其发展前景的展望, 表明离子液体在色谱分析和毛细管电泳等领域呈现出巨大的发展潜力。此外, 设计研发新型离子液体和深入探讨其萃取分离机理, 将有力推动其在分析科学领域中的研究发展, 离子液体在复杂样品分析和痕量检测方面也将具有广阔的应用前景。

**关键词:** 离子液体; 萃取; 色谱; 毛细管电泳; 电分析; 光谱

## Development of ionic liquids in extraction and analytical science

SUN Xiao-Jie<sup>1,2\*</sup>, DING Hai-Yan<sup>1,2</sup>, TAN Jie<sup>3</sup>, XING Li-Hong<sup>1,2</sup>, LI Zhao-Xin<sup>1,2\*</sup>, ZHAI Yu-Xiu<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 2. National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products, Qingdao 266071, China; 3. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** Ionic liquids (ILs) are a class of organic molten salt with melting point below 100 °C. They are usually composed of asymmetrical organic cations and anions. Their properties can be readily tuned by changing the composition of cation or anion, so they are also called “designer solvents”. Due to their unique physicochemical properties, they were widely used in organic chemistry and analytic chemistry. In this paper, the recent research and application of ILs in the field of extraction pretreatment, chromatography, capillary electrophoresis, electroanalysis and spectrophotometry were reviewed from the type, structure and properties of ILs. The advantages and disadvantages of different ionic liquids in various fields were compared from the

基金项目:国家自然科学基金项目(21207162)、黄海水产研究所级基本科研业务费项目(20603022013013)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (20775056) and Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Yellow Sea Fisheries Research Institute (20603022013013)

\*通讯作者:孙晓杰, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与检测。E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

李兆新, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与质量控制。E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

\*Corresponding author: SUN Xiao-Jie, Ph.D, Assistant Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute. No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

LI Zhao-Xin, Ph.D, Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute. No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

perspective of applications mechanism, which can be instructive for the application and development of ionic liquids in future. The prospects of ionic liquids were also discussed and forecasted. The results suggested that ionic liquids showed more potential in the fields of chromatography and capillary electrophoresis. Moreover, designing and developing new types of ionic liquids and exploring the mechanism of the extraction and separation will promote the development of ionic liquids in the field of analytic sciences. Ionic liquids will be widely used in complex sample analysis and trace detection in the near future.

**KEY WORDS:** ionic liquids; extraction; chromatography; capillary electrophoresis; electroanalysis; spectrophotometry

## 1 引言

“室温离子液体”(room temperature ionic liquids, RTILs)是一种离子化合物,通常指熔点低于 100 °C 的有机熔融盐。它们由不对称的有机阳离子和有机或无机的阴离子组成的,可以通过改变阴阳离子的组成很容易的调节离子液体的性质,所以被称作“设计者的溶剂”。在过去的几十年里,由于它特殊的物理化学性质如:极低的蒸汽压,合适的黏度,较高的热稳定性,较宽的电化学窗口,离子液体已经成为多个领域研究的热点,又被称为“绿色溶剂”。离子液体的相关研究可以追溯到 1914 年 Walden 合成的有机熔融盐—乙基硝酸铵<sup>[1]</sup>,但当时未引起足够的重视。直到 Wilkes 和他的合作者在 1992 年合成出稳定性较好的咪唑类离子液体[EMIM]BF<sub>4</sub>后<sup>[2]</sup>,离子液体的研究才得到关注,目前已在电解质材料和催化剂等方面得到广泛的应用研究<sup>[3-5]</sup>。随着对离子液体性质的进一步研究,其凭借较高的热稳定性和低的挥发性能,在分析分离多个领域也体现出较好的应用前景。

## 2 离子液体在萃取中的应用

### 2.1 液液萃取

液液萃取,是最经常使用的样品前处理方法之一,这种方法是基于目标化合物在两个不溶相之间的分配。传统是用有机溶剂和水等做萃取体系,但由于有机溶剂通常有毒、易挥发、易燃等缺点,因此对分离造成困难且对环境和人类健康存在极大威胁。离子液体由于其特殊的性能:对许多有机和无机化合物都有一定的溶解性,而与一部分有机溶剂不互溶。因此,离子液体已经广泛用于许多化合物的液液萃取溶剂。如:金属离子、有机小分子和生物分子。方法一般是通过将一种混合试剂(如:冠醚和杯芳烃)和离子液体结合在一起萃取水溶液中的金属离子。Hirayama 等<sup>[6]</sup>报道了用烷基甲基咪唑三氟甲基磺酸盐和噻吩甲酰三氟丙酮来萃取 La<sup>3+</sup>和二价金属离子(Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)。Wei 等<sup>[7]</sup>首次报道了不用硫醇和胺类就将金纳米粒子和纳米棒成功的由水相转移到离子液体相([BMIM][PF<sub>6</sub>])。室温离子液体的萃取能力归因于它们的极性像醇类且组成像盐类。

离子液体已经被用来萃取有机小分子,如:芳香烃类和脂肪烃类<sup>[8]</sup>。三种咪唑基离子液体的聚合物被用来定量的萃取多环芳烃类(PAHs)<sup>[8]</sup>。发现萃取过程只需要 7 min 且重现性很好。Visser 等<sup>[9]</sup>报道,百里酚蓝的分离取决于 pH 的大小,通入 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 可以颠倒液液分配中百里酚蓝所在层的位置。近来,离子液体被广泛的用作脱硫剂。将离子液体用于柴油燃料里的深度脱硫剂在 2001 年首先报道<sup>[10]</sup>,对于用正常的氢化处理很难去除的二苯并噻吩,离子液体提供了较好的萃取能力。

大的生物分子如蛋白质和 DNA,都可以用离子液体萃取。牛血清白蛋白,胰岛素类,细胞色素 C 类以及球蛋白类也可以用咪唑类离子液体萃取<sup>[11]</sup>。作者发现疏水作用在分配方面起了关键的作用,另外,静电作用力和盐析效应对分配也起了相应的作用。Wang 等<sup>[12]</sup>报道了用离子液体萃取双链 DNA,发现当离子液体的浓度较低时有利于定量萃取,而且其他分子对萃取也没有干扰。离子液体阳离子([BMIM]<sup>+</sup>)和 DNA 磷酸基的 P-O 键之间的作用对萃取起了重要的作用。

### 2.2 液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)

众所周知,液液萃取有许多缺点,如:费时费力,而且需要大量的有机溶剂,许多都是对环境和人体危害较大的低挥发性溶剂。为了解决这些问题,微萃取技术已经发展起来,如:液相微萃取。Liu 等<sup>[13]</sup>第一次将离子液体用于液相微萃取的溶剂,选多环芳烃类做典型的分析物,用 1-辛基-3-甲基咪唑的离子液体做液相微萃取溶剂,发现直接浸入模式对低挥发性的分析物有较高的富集因子,然而顶空液相微萃取对大部分挥发性的多环芳烃类效果更好。

单滴微萃取技术(single drop microextraction, SDME)是由液相微萃取技术发展来的方法。在这种方法中,萃取溶剂仅是一滴液体,悬浮在注射器的针头上,然后浸入到溶液里或置于顶空处。由于离子液体的低挥发性,较广的液态范围和高的热稳定性,已经被广泛用于单滴微萃取。Aguilera-Herrador 等报道了用离子液体-单滴微萃取与气质联用的方法分析水样中典型的污染物<sup>[14]</sup>。他们设计了一种移动界面可以有效的将分析物从离子液体中解析然后转移到气相中,从而阻止了离子液体进入气质色谱中。由于溶剂延迟可以避免,因而多种挥发性或极性的分析物可以

用同样的方法分析。

最近, 分散液液微萃取作为改性的液相微萃取技术, 也开始引起人们的关注。在这项技术中, 萃取溶剂和分散溶剂的混合溶液注入到含有目标分析物的水溶液中, 形成了一种云状溶液, 萃取溶剂的细小液滴分散到水溶液中。与单滴微萃取相比, 萃取溶剂和水溶液的接触面明显的增加了, 从而有利于萃取。采用离子液体做萃取剂的分散液液微萃取和高效液相色谱联用可用于检测水样中的多环芳烃等有机污染物<sup>[15]</sup>。

### 2.3 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)

与传统的液相萃取相比, 固相微萃取是一种快速, 不需要溶剂的萃取富集方法。这种方法将取样、萃取、浓缩和引进色谱几个步骤合为一个无溶剂的步骤。使用一次性离子液体涂层的固相微萃取方法可以用来定量的分析涂料中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯等<sup>[16]</sup>。这种涂层材料有很多优势: 成本低, 几乎没有相转移, 与商用纤维的重现性相当。对涂渍到固相微萃取上的离子液体-聚合物中不同类型化合物的区分性能做了相关研究, 发现单阳离子离子液体比类似的双阳离子材料具有较高的萃取能力<sup>[17]</sup>。此外合成了聚合的咪唑基离子液体涂层并用来萃取酯类<sup>[18]</sup>, 与商用聚二甲基硅氧烷纤维相比, 这种涂层材料呈现出较高的热稳定性、较长的使用寿命和较好的分析恢复能力。最近, 含有苯乙烯单元的两种新型的离子液体, 用来制备二氧化硅键合的聚合固相微萃取吸附剂<sup>[19]</sup>, 这些固相微萃取纤维可以成功的用于顶空萃取模式和浸入模式。

## 3 离子液体在色谱中的应用

### 3.1 液相色谱

液相色谱硅胶表面由于存在残余的硅羟基, 严重影响极性组分尤其是碱性组分的分离, 导致峰形展宽、拖尾、分离效率和保留时间的重现性下降等问题。改善这种现象的措施大体可分为两种: 一种是向液相色谱流动相中加入添加剂, 屏蔽硅胶表面的硅羟基; 第二种是在液相色谱固定相中, 对硅胶表面进行修饰, 抑制硅羟基的影响。而通过研究溶剂化自由能关系表明离子液体具有强的氢键作用力(质子接受和质子供给能力), 从作用力上推测其能满足上述的两种要求。近年研究者尝试了这两方面的应用改善。

#### 3.1.1 作液相色谱流动相添加剂

早在 1986 年 Poole 等<sup>[20]</sup>就报道过将离子液体添加到液相色谱的流动相中, 作为高浓度的有机修饰剂。将烷基铵的硝酸盐或硫氰酸盐与另一种低黏度的溶剂混合作液相色谱流动相。后来, 又通过反相液相色谱微柱研究了六种离子液体的溶剂化性能。发现溶剂化选择性是由质子接受-供给力和弱的色散作用力控制, 并受阳离子尺寸和阴离子性质影响。最近, Waichigo 等<sup>[21,22]</sup>报道了一系列的文

章来讨论用离子液体替代传统的有机修饰剂的影响。发现用离子液体替代还存在一些问题: 离子液体的黏度太高(会产生高的反压)、存在紫外吸收、对仪器部分有腐蚀而且成本太高。

与作为液相色谱流动相的有机修饰剂相比, 离子液体更多的是作为流动相中低浓度的有机添加剂。由于浓度很低, 离子液体所有特殊的性质都不存在了, 材料变成了由憎水的阳离子和杂乱阴离子组成的分散状态的盐。将离子液体添加到液相色谱的流动相中是为了屏蔽酸性的硅胶表面, 从而可以改善峰形且减小峰展宽, 提高分离度和色谱柱效。

He 等<sup>[23]</sup>报道了将 1-烷基-3-甲基咪唑离子液体用作流动相的添加剂, C<sub>18</sub> 做色谱分离柱时, 对麻黄碱类化合物(去甲麻黄素, 麻黄素, 假麻黄碱, 甲基麻黄碱)分离的影响。由于麻黄碱类是极性的碱性化合物, 用含水的流动相时峰严重拖尾且峰形很宽。当使用咪唑基离子液体做添加剂时, 峰形、柱效和分离度都得到较大的提高。[BMIM][BF<sub>4</sub>] 可以通过两种不同的作用力键合到固定相上: 第一种是咪唑阳离子和硅醇基间的静电作用力; 第二种是丁基和 C<sub>18</sub> 基团间的疏水作用力。作者还发现咪唑阳离子上的烷基链和阴离子的类型影响着保留性能和柱效。随后, 同一个课题组又报道了用 1-烷基-3-甲基咪唑离子液体用作流动相的添加剂时, 在反相液相色谱中对儿茶酚胺<sup>[24]</sup>和核苷酸<sup>[25]</sup>的分离。将离子液体作为流动相的添加剂有两个优势: 首先是替代了低效且对环境污染严重的烷基胺类, 得到较高的分离效率并提高操作的安全性; 其次离子液体不会影响流动相的 pH 值, 这也是优于三乙胺等胺类。

#### 3.1.2 作液相色谱固定相

最近, 离子液体做液相色谱固定相的研究也引起了极大的关注。2004 年 Liu 等<sup>[26]</sup>第一次尝试了这个方法, 他们合成了由咪唑基离子液体构成的离子交换固定相, 先将卤代硅烷与硅胶基质表面的羟基键和, 再与甲基咪唑季铵化反应制得离子液体, 这种新制备的液相柱成功的分离了几种阴离子、胺类和核苷类, 而且他们显示出较强的阴离子交换性质和反相作用力。2006 年, Wang 等<sup>[27]</sup>也提出了一种类似的咪唑基离子液体硅胶基质的制备方法, 只是他们先合成离子液体, 再修饰到硅胶颗粒表面。值得注意的是这些咪唑基离子液体的液相固定相形成了一种本质上不同类型的阴离子交换媒介, 研究者应当测试比较其他类型的阴离子交换柱, 从而得出这种新型固定相的优势和弱点。

### 3.2 气相色谱

#### 3.2.1 作一维气相色谱固定相

离子液体凭借其低的挥发性、高的热稳定性和和较大的粘度, 在气相色谱固定相方面具有广泛的应用前景。根据选择性能的不同, 分为普通选择性能的离子液体和手性离子液体固定相两种, 前者研究的类型相对较多。

1999年Armstrong小组<sup>[28]</sup>合成了离子液体[BuMIm][Cl]和[BuMIm][PF<sub>6</sub>],并成功用作气相色谱固定相,发现其使用过程中具有“两性选择特征”,这表明离子液体气相色谱固定相在分离复杂样品方面具有较大的潜力。为进一步提高其使用温度,研究者又提出了由两个阳离子组成的哑铃型离子液体。最早研究的是咪唑盐类,2008年Breitbach等<sup>[29]</sup>又尝试由季铵盐组成的哑铃型离子液体,发现其保留了离子液体特有的溶剂化性能和两性选择性,同时其热稳定性高于对应的咪唑基类型,达到350℃左右,但存在高温使用时膜厚度不均匀等缺陷。

因而,设想离子液体与商用材料混配后,在热稳定性和涂渍性方面的缺陷可以得到改善。2007年Armstrong小组<sup>[30]</sup>和Li等<sup>[31]</sup>分别提出了将离子液体和商用聚硅氧烷材料混配的气相色谱固定相,柱效得到提高,说明混配后材料在毛细管壁上的润湿能力好于纯离子液体的效果。此外,Baltazar等<sup>[32]</sup>尝试将两种阴离子不同的离子液体混配作为气相色谱固定相,混配后的离子液体在分离某些化合物的性能方面好于单一离子液体固定相。然而,由于不同离子液体之间以及离子液体和商用材料在性质结构上的差异,物理混配后固定相的长期稳定性很难保证。Sun等<sup>[33]</sup>提出将离子液体和聚硅氧烷材料通过化学键合法结合在一起,综合了离子液体和聚硅氧烷二者的优点,获得高选择性和高稳定性的离子液体。

为解决目前手性对映体分离的局限,手性离子液体固定相的合成和应用方面也有相应的进展。早在2001年,Berthod等<sup>[34]</sup>首先尝试将非手性的离子液体作为手性选择体的溶剂,发现离子液体对环糊精有较好的溶解性,与商用环糊精固定相相比,色谱柱效提高。然而对紫罗酮的分离度明显降低。2010年,他们提出了一种改进方法<sup>[35]</sup>,即将一种离子液体的阳离子部分接枝到环糊精分子上形成带电的环糊精衍生物,改善了环糊精在许多离子液体溶剂中的溶解力。这种离子液体基-环糊精固定相不仅对许多对映体提高了手性分离度,还对较大极性的化合物有更好的峰形和分离效果。

2004年,第一次出现了将手性离子液体用作气相色谱固定相的研究,Ding等<sup>[36]</sup>将N,N-二甲基麻黄碱-二-(三氟甲基磺酸亚胺)的三种互为对映异构的离子液体用作气相色谱固定相,成功的分离了多种手性异构体。然而,这种离子液体的固定相老化温度只达到120℃,高温下手性选择能力降低。为进一步提高离子液体固定相的手性选择效果和柱效,2006年袁黎明等<sup>[37]</sup>将一种季铵盐的手性离子液体和纤维素三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)混配作为气相色谱的固定相,通过两种手性选择剂增大了色谱柱的手性选择能力。此外,2013年本课题组尝试了将天然丙氨酸作为氮源合成手性咪唑盐离子液体<sup>[38]</sup>,并与自制的聚合离子液体混配制备手性气相色谱柱,色谱柱效得到有效提高。

### 3.2.2 作二维气相色谱固定相

二维气相色谱的第二根柱子通常为较短的极性柱,而且需要具有较好的选择性和高的使用温度。然而传统极性柱的使用温度太低,因此,需要寻找新的耐高温的极性柱。离子液体柱由于其特殊的两性保留机理和较高的极性成为极具潜力的新型色谱柱。

Reid等<sup>[39]</sup>将一种三氟甲基磺酸盐的离子液体柱作为全二维气相色谱的第二根柱子,与弱极性的DB-5柱组合成二维柱,发现离子液体柱对含有P-O的化合物有特殊的选择性。同年,Seeley等<sup>[40]</sup>尝试将一种烷基季磷的离子液体作为全二维气相色谱的第一根柱子,HP-5弱极性柱作为第二根柱子,通过对柴油样品的分析,表明此二维柱对饱和烃类有特殊的选择性,能很好的将饱和烃与芳香烃类分开,在复杂燃料分离方面有较大的潜力。

此外,为了适应大量样品的分析和现场检测,近年快速气相色谱的研究和开发成为气相色谱研究的热点。它的广泛应用不仅极大地减少了分离时间,而且降低了制备成本。离子液体固定相由于其特殊的两性选择性成为最具潜力的快速色谱固定相材料。如:2009年,Ragonese等<sup>[41]</sup>采用离子液体快速色谱柱对一种生物柴油混样进行了分离,与由同样离子液体材料制备的常规色谱柱进行了对比,同时还与商用化的聚乙二醇柱作了比较,体现了离子液体快速色谱柱的优势:在分离度基本没有损失的基础上,快速离子液体色谱柱的分离速度比常规的提高了15倍,同时减少了烷烃和脂肪酸甲酯的共流出现象。

## 4 离子液体在毛细管电泳中的应用

近年来毛细管电泳由于其低的样品需求量,高的柱效和简单的操作而成为有力的分析技术。然而以电渗流(electroosmotic flow, EOF)为驱动力进行分离的毛细管电泳,因EOF的变化而导致该法的重现性不好,而且一些疏水组分易吸附在毛细管内壁表面,导致待分离组分的峰拖尾,严重时甚至不出峰。此时,可通过对毛细管内壁或分离缓冲溶液进行修饰来改善分离,利用离子液体可以通过以下两种方式进行改性修饰。

### 4.1 作毛细管电泳的内壁改性剂

由于碱性组分因静电作用易在毛细管内壁产生不可逆吸附,致使分离的重复性差。将离子液体涂覆或键合到毛细管内壁上,以消除静电作用,提高分离效率。这种改性的内表面类似毛细管电色谱的固定相。

#### 4.1.1 动态涂覆

离子液体在改性毛细管内壁的报道中使用最多的是动态涂覆,这种方法最大的优势是操作简单,分离效率也得到提高。离子液体的阴离子和阳离子通过与待分析溶质分子的缔合作用影响分析物的迁移作为背景电解质的离子液体阳离子担当了两个重要的角色:作为EOF的修饰剂和

待分析物的缔合剂。咪唑阳离子由于电荷作用涂覆到毛细管内壁上, 因此待分离化合物可以与毛细管内壁上的咪唑阳离子作用, 也可与电解质溶液内离子液体的自由阳离子作用, 因此得到更好的分离效果。

这种方法的应用主要有: 2000 年, Yanes 小组<sup>[42]</sup>首先提出将离子液体应用于毛细管电泳, 将季铵盐型离子液体动态涂覆到毛细管内作动态背景电解质, 对葡萄籽萃取液中的多酚类化合物分离。另外 Laamanen 等<sup>[43]</sup>提出了类似的用季铵盐离子液体涂层毛细管检测八种羧酸盐。2003 年 Jiang 等<sup>[44]</sup>报道了离子液体做动态涂覆材料的另外一种应用, 将 1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体对毛细管内壁进行动态涂敷, 实现了 4 种碱性蛋白质( $\alpha$ -糜蛋白酶原、胰蛋白酶原、溶菌酶和细胞色素 c)的基线分离, 并获得较高的柱效(塔板数为 100000 plates/m)和对称的峰形。此外 Wu 等<sup>[45]</sup>用类似的材料对酸性蛋白和具有生物活性的黄酮类衍生物进行了分离。

#### 4.1.2 共价键合

在电泳分离中, 另一种重要的内壁改性方法是: 将离子液体共价键合涂渍到毛细管内壁上, 当其阳离子键合到内壁上后, 相对于空的毛细管柱它的 EOF 也会发生反转。而且使用离子液体涂层后, 背景电解质可工作的 pH 范围变大, 同时分离的重现性也变好。用这种方法修饰好的毛细管成功地分离了人体尿液中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{K}^+$ ; 红酒中的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  等金属离子。此外, 由于离子液体的低挥发度, 修饰过的毛细管还可以与质谱联用。

另外几个研究也报道了这种方法。Qin 等<sup>[46]</sup>首先研究了将一种甲基咪唑的离子液体键合到毛细管内壁上来改变 EOF, 发现空毛细管柱的 EOF 随着 pH 的增大而增大, 而离子液体键合的毛细管在 pH 较高时反向 EOF 反而下降。Borissova 等<sup>[47]</sup>也报道了一种离子液体键合的毛细管柱, 发现在空的毛细管柱上被强烈保留吸附的两种药品(昔多芬和它的去甲基代谢物), 在用离子液体键合修饰的毛细管柱内能很好的分离流出。这种修饰后的毛细管还很好地分离了五种无机离子和七种烷基膦酸及烷基膦酯类。

#### 4.2 作背景电解质添加剂

最近, 6 种膦基的离子液体(三种单阳离子的和三种双阳离子的)作毛细管电泳背景电解质的添加剂, 用来分离无机阴离子和小的有机阴离子<sup>[48]</sup>。研究表明, 双阳离子离子液体——丙基-1,3-二(三丙基膦)的氟盐, 是最有效的添加剂, 可以明显抑制 EOF, 并很好地调节分离选择性。使用这种添加剂后, 6 种无机阴离子和 7 种有机阴离子在 7 min 内就能达到很好的基线分离。Lin 等<sup>[49]</sup>提出了一种采取“电泳-电喷雾-质谱”的方法, 用双阳离子离子对试剂(N, N'-二丁基-1,1'-戊二烯二吡啶)在

正相模式下对四种阴离子进行了分离、识别和定量。相比于反相模式下的直接质谱检测, 这种方法的灵敏度更高。对单氯乙酸盐和磺酸盐的检出限分别达到 20.9 和  $1.31 \text{ ng mL}^{-1}$ 。

此外, 发现一些水溶性不好的化合物在传统的电泳中不能得到很好的分离后, 非水毛细管电泳(nonaqueous capillary electrophoresis, NACE)受到较多的关注。此外, 非水毛细管电泳还有自身的优势: 由于背景电解质的黏度较低且 EOF 较大, 可以实现快速的分离; 另外, 由于背景电解质溶液是有机成分, 可以实现在线质谱检测。而离子液体由于比传统有机溶剂的电导率高, 挥发性小等优点成为很好的非水毛细管电泳背景电解质的添加剂<sup>[50,51]</sup>。2001 年, Vaheer 等<sup>[50]</sup>最早报道了将离子液体[bmim][ $\text{CF}_3\text{COO}$ ]添加到非水(乙腈)毛细管电泳中, 证明了用传统毛细管电泳不能分开的水溶性不好的染料(烟鲁绿、亮甲酚蓝、苏丹黑、百里酚酞和酚酞), 当添加了离子液体后得到了较好的分离。发现离子液体的阴离子部分改变了整个电泳淌度, 通过在分离介质中添加离子液体将待分析物分解从而完成了分析物的分离。此后, 他们又尝试了其他离子液体([bmim][X], X= $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ )作为非水毛细管电泳中的添加剂<sup>[51]</sup>, 对多种路易氏酸和多酚类化合物进行了分离, 此外还对比了离子液体的种类、浓度以及流动相不同比例对分离的影响。实验证明, 当在背景电解质中添加了离子液体后, 与传统的分离缓冲液相比, 待测物的分离度都得到了提高, 电色谱中的峰形变好且分离时间缩短, 迁移时间的重现性也得到了提高。

### 5 离子液体在电分析中的应用

由于离子液体高的电导率, 低的挥发度, 宽的电化学窗口等优点, 其在电化学中得到迅速的发展应用。如: Endres 等<sup>[52]</sup>概述了其在电沉积中的研究, Wei 等<sup>[53]</sup>介绍了离子液体在电化学传感器中的应用, 此外, MacFarlane 等<sup>[54]</sup>概括了他们组从 1996 年开始在与离子液体相关的电化学装置方面的工作(如: 燃料电池, 太阳能电池等)。

离子液体已经在传感器的构造方面得到了广泛的应用。此外, 由于电化学传感器具有较好的选择性和灵敏度, 离子液体在电化学传感器方面引起了研究者较大的兴趣<sup>[55,56]</sup>。Buzzeo 等<sup>[55]</sup>报道了室温离子液体在电化学气体传感器方面的应用。功能化离子液体用作气体传感器中非挥发性电解质后, 可以不再需要使用隔膜, 而且这样做成的传感器可以在非常极端的高温燃烧工业中使用。[EMIM][NTf<sub>2</sub>]用来发展一种基于对苯二酚电化学氧化反应的氨气传感器<sup>[56]</sup>。使用离子液体后几乎不吸水, 因而传感器的性能很少被水分和潮气影响。然而, 离子液体较大的黏度引起了许多问题, 如反应时间较慢和不可逆的氧化还原反应等。

## 6 离子液体在光谱分析中的应用

设计和更好的使用离子液体首先要详细了解它们的性质,因而研究者使用许多光谱技术来研究离子液体的性质。此外,由于离子液体可以溶解很多化合物,它们可以作为光谱研究的良好溶剂。

### 6.1 红外和拉曼光谱

用手性离子液体的一个手性单体做溶剂的近红外方法,用来检测药品和氨基酸类的对映组成<sup>[57]</sup>。这种手性离子液体起了两种角色:既是溶剂又是手性选择体。这种方法可以将对映体的过量值最低检测到0.6%。另外一种使用同一种手性离子液体的荧光方法也用来检测对映体的过量值<sup>[58]</sup>。

拉曼光谱可以用来研究离子液体和聚合物之间的作用力。Aleksa等<sup>[59]</sup>用拉曼光谱研究了乙腈溶解在离子液体中的震动和转动弛豫。发现乙腈在离子液体溶液中的震动弛豫较快,但是离子液体对它的转动弛豫影响较小。另外Fujii等<sup>[60]</sup>用拉曼光谱研究了1-乙基-3-甲基咪唑,二(三氟甲基磺酸)亚胺离子液体的阴离子构成。

### 6.2 荧光光谱

由于荧光光谱较高的灵敏性及需要样品量较少,它已经广泛用来研究离子液体的性质。与传统的溶剂相比,在离子液体中的溶剂化自由能没有明显的改变。用2-(对-氨基苯)-3,3-二甲基-5-乙氧羰基-3H-吡啶作为荧光试剂来研究了离子液体和环糊精之间的作用力<sup>[61]</sup>,结果证明离子液体和环糊精形成了1:1的混合物,是一个熵减少和焓驱动的过程。

### 6.3 核磁共振谱

高效核磁共振也应用于离子液体或离子液体与其他溶质的混样。单离子液体的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C的核磁谱图与在传统重氢溶剂中得到的类似。Takamuku等<sup>[62]</sup>用氢谱研究了两种咪唑基离子液体在传统溶剂(包括水,甲醇,乙腈,苯)中的聚合。Blasco等<sup>[63]</sup>最近发展了一种原位核磁共振方法来定量的分析离子液体中的酸性杂质,并且加入水作为核磁共振的指示剂。这种较灵敏的方法可以用来研究大部分离子液体,但对阴离子和阳离子中有酸和碱的离子液体不适用。

## 7 结论与展望

离子液体是一种低挥发性的绿色溶剂,凭借其可以灵活设计的物理化学性质,引起众多化学研究者的广泛关注。本文从离子液体的类型和应用机理等角度综述其在萃取分析领域中的应用研究,研究结果表明其在色谱、毛细管电泳等领域呈现出巨大的发展潜力。然而,目前研究主

要是用于提高某些化合物的富集分离效果,缺乏系统的萃取和分离机理研究,许多新型离子液体的物理化学参数需要进一步研究。此外,大部分研究集中于几种类型的离子液体,离子液体的应用受到局限。因此,设计研发新型离子液体和深入探讨其萃取分离机理,将有力推动其在萃取分离领域中的研究发展,离子液体在复杂样品分析和痕量检测方面也将具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Sugden S, Wilkins HJ. Parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts [J]. *J Chem Soc*, 1929, 1291-1298.
- [2] Wilkes JS, Zawrotko MJ. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society [J]. Chem Comm*, 1992, 13: 965-967.
- [3] Sadeghzadeh SM, Ionic liquid immobilized onto fibrous nano-silica: A highly active and reusable catalyst for the synthesis of quinazoline-2,4(1H,3H)-diones [J]. *Catal Commun*, 2015, 72: 91-96.
- [4] Ren YL, Wang B, Tian XZ, Aerobic oxidative bromination of arenes using an ionic liquid as both the catalyst and the solvent [J]. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56(46): 6452-6455.
- [5] Chinnappan A, Jadhav AH, Kim H, *et al.* Ionic liquid with metal complexes: An efficient catalyst for selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chem Eng J*, 2014, 237: 95-100.
- [6] Hirayama N, Okamura H, Kidani K, *et al.* Ionic liquid synergistic cation-exchange system for the selective extraction of lanthanum(III) using 2-thenyltrifluoroacetone and 18-crown-6 [J]. *Anal Sci*, 2008, 24(6): 697-699.
- [7] Wei G, Yang Z, Lee C, *et al.* Aqueous-organic phase transfer of gold nanoparticles and gold nanorods using an ionic liquid [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(16): 5036-5037.
- [8] Guerra-Abreu L, Pino V, Anderson JL, *et al.* Coupling the extraction efficiency of imidazolium-based ionic liquid aggregates with solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. Application to polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified reference sediment [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1214(1-2): 23-29.
- [9] Visser AE, Swatoski RP, Rogers RD. pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2000, 2(1): 1-4.
- [10] Bosmann A, Datshevich L, Jess A, *et al.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids [J]. *Chem Commun*, 2001, (23): 2494-2495.
- [11] Pei Y, Wang J, Wu K, *et al.* Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins [J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 64(3): 288-295.
- [12] Wang J, Cheng D, Chen X, *et al.* Direct extraction of double-stranded DNA into ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and its quantification [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(2): 620-625.
- [13] Liu J, Jiang G, Chi Y, *et al.* Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(21): 5870-5876.
- [14] Aguilera-Herrador E, Lucena R, Cardenas S, *et al.* Direct coupling of ionic liquid based single-drop microextraction and GC/MS [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(3): 793-800.

- [15] Pena MT, Casais MC, Mejuto MC, *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.
- [16] Liu J, Li N, Jiang G, *et al.* Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1066(1–2): 27–32.
- [17] Pino V, Baltazar QQ, Anderson JL. Examination of analyte partitioning to monocationic and dicationic imidazolium-based ionic liquid aggregates using solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1148(1): 92–99.
- [18] Zhao F, Meng Y, Anderson JL. Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1208(1–2): 1–9.
- [19] Wanigasekara E, Perera S, Crank JA, *et al.* Bonded ionic liquid polymeric material for solid-phase microextraction GC analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396(1): 511–524.
- [20] Poole CF, Kersten BR, Ho SSJ. Organic salts, liquid at room temperature, as mobile phases in liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1986, 352: 407–425.
- [21] Waichigo MM, Riechel TL, Danielson ND. Ethylammonium acetate as a mobile phase modifier for reversed phase liquid chromatography [J]. *Chromatographia*, 2005, 61(1): 17–23.
- [22] Waichigo MM, Danielson ND. Ethylammonium formate as an organic solvent replacement for ion-pair reversed-phase liquid chromatography [J]. *J Chromatogr Sci*, 2006, 44: 607–614.
- [23] He L, Zhang W, Zhao L, *et al.* Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1007: 39–45.
- [24] Zhang W, He L, Gu Y, *et al.* Effect of ionic liquids as mobile phase additives on retention of catecholamines in reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Lett*, 2003, 36: 827–838.
- [25] Zhang W, He L, Liu X, *et al.* Ionic liquids as mobile phase additives for separation of nucleotides in high-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chem*, 2004, 22(6): 549–552.
- [26] Liu SJ, Zhou F, Xiao XH, *et al.* Surface confined ionic liquid - A new stationary phase for the separation of ephedrine in high-performance liquid chromatography [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(9): 1060–1062.
- [27] Wang Q, Baker GA, Baker SN. Surface confined ionic liquid as a stationary phase for HPLC. *Analyst*, 2006, 131(11): 1000–1005.
- [28] Armstrong DW, He LF, Liu YS. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography [J]. *Anal Chem*, 1999, 71(17): 3873–3876.
- [29] Breitbach ZS, Armstrong DW. Characterization of phosphonium ionic liquids through a linear solvation energy relationship and their use as GLC stationary phases [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390: 1605–1617.
- [30] Qi M, Armstrong DW. Dicationic ionic liquid stationary phase for GC-MS analysis of volatile compounds in herbal plants [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388: 889–899.
- [31] Li KH, Chen ZY, Zhang SW, *et al.* Studies on stationary phase containing ionic liquid in gas chromatography [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007, 35: 511–514.
- [32] Baltazar QQ, Leininger SK, Anderson JL. Binary ionic liquid mixtures as gas chromatography stationary phases for improving the separation selectivity of alcohols and aromatic compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1182: 119–127.
- [33] Sun XJ, Wang P, Zhu YL, *et al.* High temperature and highly selective stationary phases of ionic liquid bonded polysiloxanes for gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 833–841.
- [34] Berthod A, He L, Armstrong DW. Ionic liquids as stationary phase solvents for methylated cyclodextrins in gas chromatography [J]. *Chromatographia*, 2001, 53: 63–68.
- [35] Huang K, Zhang X, Armstrong DW. Ionic cyclodextrins in ionic liquid matrices as chiral stationary phases for gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 5261–5273.
- [36] Ding J, Welton T, Armstrong DW. Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 6819–6822.
- [37] Ren CX, Ai P, Li L, *et al.* Mixed chiral stationary phase containing chiral ionic liquid and cellulose tri(3, 5-dimethylphenyl carbamate) in gas chromatography [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2006, 36(11): 1637–1640.
- [38] Sun XJ, Xu JK, Zhao XJ, *et al.* Study of chiral ionic liquid as stationary phases for GC [J]. *Chromatographia*, 2013, 76: 1013–1019.
- [39] Reid VR, Crank JA, Armstrong DW, *et al.* Characterization and utilization of a novel triflate ionic liquid stationary phase for use in comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2008, 31: 3429–3436.
- [40] Seeley JV, Seeley SK, Libby EK, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography using a high-temperature phosphonium ionic liquid column [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390: 323–332.
- [41] Ragonese C, Tranchida PQ, Sciarrone D, *et al.* Conventional and fast gas chromatography analysis of biodiesel blends using an ionic liquid stationary phase [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 8992–8997.
- [42] Yanes EG, Gratz SR, Stalcup AM. Tetrachlyammonium tetrafluoroborate: A novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts [J]. *Analyst*, 2000, 125: 1919–1923.
- [43] Laamanen PL, Busi S, Lahtinen M, *et al.* A new ionic liquid dimethyldinonylammonium bromide as a flow modifier for the simultaneous determination of eight carboxylates by capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1095(1–2): 164–171.
- [44] Jiang T, Gu Y, Liang B, *et al.* Dynamically coating the capillary with 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids for separation of basic proteins by capillary electrophoresis [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 479(2): 249–254.
- [45] Wu X, Wei W, Su Q, *et al.* Simultaneous separation of basic and acidic proteins using 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid as dynamic coating and background electrolyte in capillary electrophoresis [J]. *Electrophoresis*, 2008, 29(11): 2356–2362.
- [46] Qin W, Li SFY. An ionic liquid coating for determination of sildenafil and UK-103,320 in human serum by capillary zone electrophoresis-ion trap mass spectrometry [J]. *Electrophoresis*, 2002, 23(24): 4110–4116.
- [47] Borissova M, Vaheer M, Koel M, *et al.* Capillary zone electrophoresis on chemically bonded imidazolium based salts [J]. *J Chromatogr A*, 2007,

- 1160(1-2): 320-325.
- [48] Krizek T, Breitbach ZS, Armstrong DW, *et al.* Separation of inorganic and small organic anions by CE using phosphonium-based mono- and dicationic reagents [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(22): 3955-3963.
- [49] Lin X, Gerardi AR, Breitbach ZS, *et al.* CE-ESI-MS analysis of singly charged inorganic and organic anions using a dicationic reagent as a complexing agent [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(22): 3918-3925.
- [50] Vaheer M, Koel M, Kaljurand M. Non-aqueous capillary electrophoresis acetonitrile using ionic-liquid buffer electrolytes [J]. *Chromatographia*, 2001, 53: 302-306.
- [51] Vaheer M, Koel M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 990(1-2): 225-230.
- [52] Endres F, MacFarlane D, Abbott A. *Electrodeposition from ionic liquids* [M]. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2008.
- [53] Wei D, Ivaska A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 607(2): 126-135.
- [54] MacFarlane DR, Forsyth M, Howlett PC, *et al.* Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(11): 1165-1173.
- [55] Buzzeo MC, Hardacre C, Compton RG. Use of room temperature ionic liquids in gas sensor design [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(15): 4583-4588.
- [56] Giovanelli D, Buzzeo MC, Lawrence NS, *et al.* Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. *Talanta*, 2004, 62(5): 904-911.
- [57] Tran CD, Oliveira D, Yu S. Chiral ionic liquid that functions as both solvent and chiral selector for the determination of enantiomeric compositions of pharmaceutical products [J]. *Anal Chem*, 2006, 78(4): 1349-1356.
- [58] Tran CD, Oliveira D. Fluorescence determination of enantiomeric composition of pharmaceuticals via use of ionic liquid that serves as both solvent and chiral selector [J]. *Anal Biochem*, 2006, 356(1): 51-58.
- [59] Aleksa V, Barkauskas V, Pogorelov V, *et al.* Raman spectroscopy of vibrational and rotational relaxation of acetonitrile molecules dissolved in ionic liquids [J]. *Lith J Phys*, 2007, 47(4): 435-441.
- [60] Fujii K, Seki S, Fukuda S, *et al.* Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(44): 12829-12833.
- [61] He Y, Shen X. Interaction between  $\beta$ -cyclodextrin and ionic liquids in aqueous solutions investigated by a competitive method using a substituted 3H-indole probe [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, 197(2-3): 253-259.
- [62] Takamuku T, Honda Y, Fujii K, *et al.* Aggregation of imidazolium ionic liquids in molecular liquids studied by small-angle neutron scattering and NMR [J]. *Anal. Sci.*, 2008, 24(10): 1285-1290.
- [63] Blasco T, Corma A, Iborra S, *et al.* In situ multinuclear solid-state NMR spectroscopy study of beckmann rearrangement of cyclododecanone oxime in ionic liquids: The nature of catalytic sites [J]. *J Catal*, 2010, 275(1): 78-83.

(责任编辑: 金延秋)

#### 作者简介



孙晓杰, 博士, 助理研究员, 研究方向为水产品安全与检测。  
E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn



李兆新, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品安全与质量控制。  
E-mail: lizx@ysfri.ac.cn