

苄基功能化离子液体对有机磷和苯环化合物的 分散液-液微萃取性能研究

王亚丽 游利琴 梅玉雯 刘建平 何丽君*

(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

摘 要 以苄基功能化的离子液体 1-苄基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺(1-Benzyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl] sulfonyl imide, [BeMIM] [Tf₂N]) 作为分散液-液微萃取的萃取剂,与高效液相色谱联用,用于环境水样中 5 种有机磷农药(辛硫磷、杀螟松、毒死蜱、甲拌磷和对硫磷)以及 2 种苯环化合物(氯化萘和蒽)的萃取与富集。并与其他离子液体([OMIM] [Tf₂N])以及普通有机溶剂(CCl₄和 C₂Cl₄)的萃取效能进行了对比。萃取优化条件为:40 μ L [BeMIM] [Tf₂N] 作为萃取剂,1 mL 甲醇作为分散剂,离心时间 5 min,样品溶液中不添加盐。在优化的条件下,本方法的线性关系良好($R^2=0.9994\sim0.9998$);对 10, 40 和 100 μ g/L 不同添加浓度重复测定 5 次的日内和日间 RSD 分别为 1.1%~4.3%和 0.8%~4.8%,LOD 为 0.01~1.0 μ g/L ($S/N=3$)。将本方法用于 3 种实际水样中目标分析物的测定,加标回收率和 RSD 分别为 82.7%~118.3%和 0.7%~5.6%。由于在咪唑环上引入了苄基基团,[BeMIM] [Tf₂N] 与目标分析物之间除存在疏水作用外,还存在 π - π 作用,故对目标物的萃取效率明显提高,富集倍数和回收率分别高达 339 和 81.4%。测定了分析物在 [BeMIM] [Tf₂N]-DLLME 体系中的分配系数,对萃取机制进行初步探讨。

关键词 苄基功能化离子液体; 分散液-液微萃取; 有机磷农药; 苯环化合物

1 引 言

样品前处理是整个分析过程的瓶颈,已经成为制约分析效率的关键因素。发展简单快速、灵敏高效的样品前处理技术一直是分析化学学科重要的研究领域。离子液体-分散液-液微萃取(Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction, IL-DLLME)是一种集采样、萃取和富集于一体的新型、环境友好的样品前处理技术^[1~3],该技术结合了 IL 非挥发性、结构可调控性等独特性质,以及 DLLME 萃取时间短、操作简单、富集倍数高、所用萃取溶剂少等优点,已广泛应用于环境、食品、生物等样品基质中有机污染物、重金属离子以及生物活性物质等的萃取富集^[4~9]。

IL 的种类是影响 IL-DLLME 萃取效率的最重要因素,目前报道的萃取剂主要是 1-烷基-3-甲基咪唑基 IL,已被广泛应用于目标物的萃取富集^[1,10~12]。本实验室也发展了多种 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐-DLLME 体系,用于有机磷农药、多环芳烃、NO₂⁻的萃取富集^[13~15];并首次将对称性 1,3-二烷基咪唑离子液体用于 DLLME,与色谱技术联用,成功用于农药残留的萃取与测定^[16]。相对于其它有机溶剂,IL 最大的特点是结构的可设计性,通过改变 IL 种类提高萃取效率一般有两种途径,一是增强 IL 的疏水性,如增加咪唑基团上取代烷基的链长,烷基链越长,萃取效率越高;也可增加 IL 中阴离子的疏水性,例如 [Tf₂N]⁻比 [PF₆]⁻和 [BF₄]⁻疏水性更强,有利于萃取的进行;另一种途径是增加目标分析物与 IL 的作用力种类以提高萃取效率,如引入特殊的基团,即对 IL 进行功能化,使目标物与 IL 之间除了疏水作用外,还存在氢键作用、 π - π 作用等,使萃取效率提高。文献^[9,17,18]将羟基功能化 IL 用作 DLLME 萃取剂,分别用于极性 DNA、酚类物质、苯氧羧酸类除草剂的萃取富集^[9,17,18]。根据具体的需求,对 IL 进行分子设计,开发出物化性能可调的功能化 IL 一直是 IL 研究领域的热点及发展趋势。参照文献合成并表征了苄基功能化 IL (1-Benzyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl] sulfonyl) imide, [BeMIM] [Tf₂N]),并将其作为 DLLME 的萃取剂,研究了其对环境水样中有机磷农药和苯环化合物的

2015-12-24 收稿;2016-03-07 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 21577031, 20905020),河南省科技创新杰出青年基金项目(No. 124100510005)和河南工业大学自然科学基金重点培育计划项目(No. 2014JCYJ06)资助

* E-mail: lijunhe@haut.edu.cn

萃取和富集效率。由于在咪唑环上引入苄基官能团,目标物与萃取剂之间存在 $\pi-\pi$ 作用,期望 [BeMIM] [Tf₂N] 对目标分析物将有更高的萃取效率,另外, [Tf₂N]⁻ 由于有较均匀的电荷分布和较低的对称性,具有比 [PF₆]⁻ 和 [BF₄]⁻ 更强的疏水性,也有利于萃取效率的提高。对影响 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 效能的各种萃取参数进行了优化,在优化条件下,研究了 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 与 HPLC 联用技术对实际环境水样的适用性。另外,测定了各分析物在 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 体系中的分配系数(K),对其萃取机制进行了初步探讨。

2 实验部分

2.1 仪器及色谱条件

高效液相色谱仪(日本岛津公司),配 SPD-40A VP Plus 紫外-可见检测器、LC-40AT VP 泵、CBM-40A VPplus 工作站;7725i 六通进样阀(美国 Rheodyne 公司)。80-1 型低速离心机(上海华燕医疗器械公司)。

色谱条件:岛津 ODS 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m);TMC₁₈ 保护柱(5 μ m);流动相:甲醇-水(80:20, V/V);流速:1.0 mL/min;检测波长:254 nm。

2.2 试剂和样品

辛硫磷、杀螟松、毒死蜱、甲拌磷和对硫磷(北京农业环境保护中心)。氯化苄和苄(上海晶纯试剂有限公司)。双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐(LiTf₂N, 郑州大中原有限公司)。1-辛基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺(1-Octyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl] sulfonyl] imide, [OMIM] [Tf₂N]) 离子液体由本实验室合成^[4]。自来水和雨水采于河南工业大学校园,黄河水采于郑州段黄河水域。甲醇、丙酮、乙腈、乙醇、四氯化碳(CCl₄)、四氯乙烯(C₂Cl₄)均为市售色谱纯试剂。

分别准确称取各分析物标准品适量,溶于甲醇,得到对应的标准储备溶液(苄为 0.10 g/L,其余均为 1.0 g/L)。每日实验前用重蒸水稀释标准储备液至所需浓度,待用。

2.3 [BeMIM] [Tf₂N] 的合成与表征

[BeMIM] [Tf₂N] 的合成参考文献 [9],略作修改:将 0.2 mol 1-甲基咪唑溶解在 100 mL 乙腈中,加入过量苄基溴。氮气保护下室温搅拌 72 h,蒸发除去乙腈,得到的透明粘稠液体,用 50 mL 乙酸乙酯洗涤 4 次,真空 50℃ 干燥 24 h。将得到的 1-苄基-3-甲基咪唑溴盐(1-Benzyl-3-methylimidazolium bromide, [BeMIM] Br) 与等摩尔的 LiTf₂N 在 200 mL 水中混合,室温下搅拌 24 h,弃去上层水相,用水洗涤产物,直至用 Ag⁺ 检测不出 Br⁻ 为止。将得到的 [BeMIM] [Tf₂N] 在真空 50℃ 下干燥 48 h。

以 CDCl₃ 为溶剂,对合成的 [BeMIM] [Tf₂N] 进行 ¹H-NMR 分析,其质子化学位移 δ 为: 3.91 (s, 3H), 5.30 (s, 2H), 7.20 (m, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.38 (m, 5H), 8.78 (s, 1H)。

2.4 DLLME 过程

取 5 mL 样品溶液放入 10 mL 尖底离心管中,快速加入 1 mL 甲醇和 40 μ L [BeMIM] [Tf₂N] 的混合溶液;轻轻振摇离心管,形成甲醇/[BeMIM] [Tf₂N]/水的乳浊液,同时,分析物被萃取到 [BeMIM] [Tf₂N] 的微小液滴中;乳浊液以 4000 r/min 离心 5 min, [BeMIM] [Tf₂N] 微滴被沉积到离心管底部;用微量进样器准确量取沉积相体积,并取 5 μ L 注入 HPLC 进行定量分析。

实验中,用富集倍数(Enrichment factor, EF) 和萃取回收率(Enrichment recovery, ER) 评价萃取效能, EF 为萃取后与萃取前目标物浓度之比, ER 为沉积相与样品溶液中目标物含量之比,两者之间的关系如式(1):

$$ER = \frac{n_{\text{sed}}}{n_0} = \frac{C_{\text{sed}} V_{\text{sed}}}{C_0 V_0} = EF \times \frac{V_{\text{sed}}}{V_0} \quad (1)$$

其中, n_{sed} , C_{sed} 和 V_{sed} 分别代表沉积相中目标物含量、沉积相中目标物的浓度及沉积相体积; n_0 , C_0 和 V_0 分别代表初始样品溶液中目标物含量、初始样品溶液中目标物的浓度及初始样品溶液体积。

3 结果与讨论

3.1 [BeMIM][Tf₂N]-DLLME 的优化

3.1.1 [BeMIM][Tf₂N] 与其它萃取剂的对比 萃取剂的种类对萃取效率有着关键作用,选择的萃取剂应对分析物有好的萃取效率。实验选用 2 种具有相同阴离子而阳离子不同的 IL ([BeMIM][Tf₂N] 和 [OMIM][Tf₂N]) 以及两种有机溶剂(CCl₄ 和 C₂Cl₄) 作为萃取剂进行了对比,结果如表 1 所示。CCl₄ 和 C₂Cl₄ 均对分析物有不同程度的干扰;在 4 种考察的萃取剂中,[BeMIM][Tf₂N] 对分析物有最高的萃取效率。[OMIM] 基 IL 是 DLLME 中一种常用的萃取剂,对有机磷及苯环化合物显示了较好的萃取效能^[13,20]。在得到相同体积沉积相(11 μL)时,所需 [OMIM][Tf₂N] 和 [BeMIM][Tf₂N] 体积分别为 25 和 40 μL,显然,[BeMIM][Tf₂N] 的水溶性大于 [OMIM][Tf₂N],疏水性较弱。尽管 [BeMIM][Tf₂N] 的疏水性更弱,但对目标物的萃取效率更高,这表明在萃取过程中,[BeMIM][Tf₂N] 与目标分析物间除了存在疏水作用之外,苄基基团与分析物间存在的 π - π 作用对萃取也有贡献,故 [BeMIM][Tf₂N] 对分析物有更高的萃取效果。这也表明可通过对 IL 结构进行功能化,改变其物性参数,增加 IL 与分析物间的作用力种类,从而达到提高萃取效能的目的。

表 1 [BeMIM][Tf₂N] 与其它萃取剂萃取效率的对比

Table 1 Comparison of extraction efficiency using [BeMIM][Tf₂N] and other solvents as extraction solvents

分析物 Analyte	[BeMIM][Tf ₂ N]		[OMIM][Tf ₂ N]		C ₂ Cl ₄		CCl ₄	
	EF	ER(%)	EF	ER(%)	EF	ER(%)	EF	ER(%)
杀螟松 Fenitrothion	324	77.6	250	60.9	—	—	155	47.9
对硫磷 Parathion	339	81.4	276	67.4	164	39.4	136	42.1
辛硫磷 Phoxim	337	80.9	294	71.8	212	50.9	134	41.4
甲拌磷 Phorate	317	76.1	—	—	—	—	—	—
氯化萘 Chloronaphthalene	296	71.1	246	59.9	—	—	169	53.0
蒽 Anthracene	332	79.8	260	63.4	—	—	—	—
毒死蜱 Chlorpyrifos	288	69.0	231	56.5	106	25.8	93	29.0

EF: 富集倍数(Enrichment factor); ER: 萃取回收率(Enrichment recovery); —: 萃取剂干扰分析物(Analyte was interfered with extraction solvent)。[BeMIM][Tf₂N]: 1-Benzyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl] sulfonyl imide.

3.1.2 [BeMIM][Tf₂N] 体积的选择 萃取剂体积直接影响 EF 的高低。实验以 1 mL 甲醇含不同体积的 [BeMIM][Tf₂N] (35,40,45,50 和 55 μL) 对 7 种分析物进行了萃取,EF 和 ER 的变化趋势如图 1 所示。结果表明,随着萃取剂量的增加,沉积相的体积一直增大,分析物在萃取剂中的浓度减小,EF 减小;ER 的大小除了与分析物在萃取剂中的浓度有关外,还与沉积相的体积有关,在考察的萃取剂体积范围内,ER 随着萃取剂量的增加而增大。当 [BeMIM][Tf₂N] 体积为 40.0 μL 时,能得到满意的 EF 和 ER。因此,选择 [BeMIM][Tf₂N] 的体积为 40.0 μL。

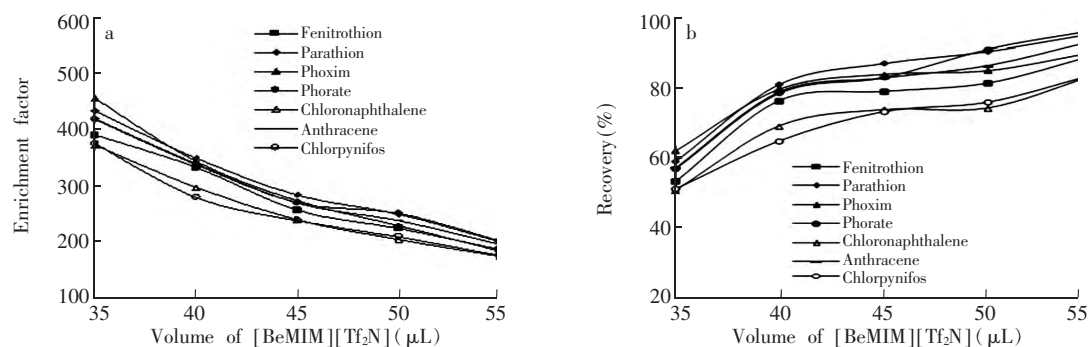


图 1 [BeMIM][Tf₂N] 的体积对 EF (a) 和 ER (b) 的影响

Fig. 1 Effect of [BeMIM][Tf₂N] volume on EF (a) and ER (b) of analytes

萃取条件: 甲醇体积: 1 mL,离心时间: 5 min。

Extraction conditions: 1 mL of methanol; centrifugal time, 5 min.

3.1.3 分散剂种类及体积的选择 在 DLLME 中, 互不相溶的萃取剂与样品溶液在分散剂作用下, 形成三相萃取体系, 选用的分散剂必须对萃取剂和样品溶液都有适当的溶解性, 这样才能更好地形成乳浊液。实验选择甲醇、乙醇、乙腈和丙酮 4 种溶剂进行了考察。当用甲醇作为分散剂时, 除了氯化萘的 EF 略低于乙醇作分散剂时对应的 EF 外, 对其它分析物的 EF 和 ER 都较另外 3 种分散剂高, 说明用甲醇作为分散剂时, [BeMIM] [Tf₂N] 能够更好地分散到样品溶液中, 因此, 选择甲醇作为本实验的分散剂。

分散剂的体积影响萃取剂在样品溶液中的溶解性以及沉积相的体积。实验固定萃取剂的量为 40 μL , 对不同体积甲醇的量 (0.6 ~ 1.4 mL) 进行了优化。结果表明, 随着甲醇体积的增加, 沉积相体积从 16 μL 减少到 5 μL , EF 逐渐增大, 而 ER 则减小 (图 2)。这是由于甲醇体积较小时, 萃取剂没有被完全分散, 即分析物与萃取剂间的接触面积较小, 因此萃取效率较低, EF 低。当甲醇体积较大时, [BeMIM] [Tf₂N] 在水中的溶解度增大, 分析物在 [BeMIM] [Tf₂N] 内的量也随之减小, 进而萃取回收率 (ER) 下降。为得到满意的 EF 和 ER, 选择甲醇体积为 1 mL。

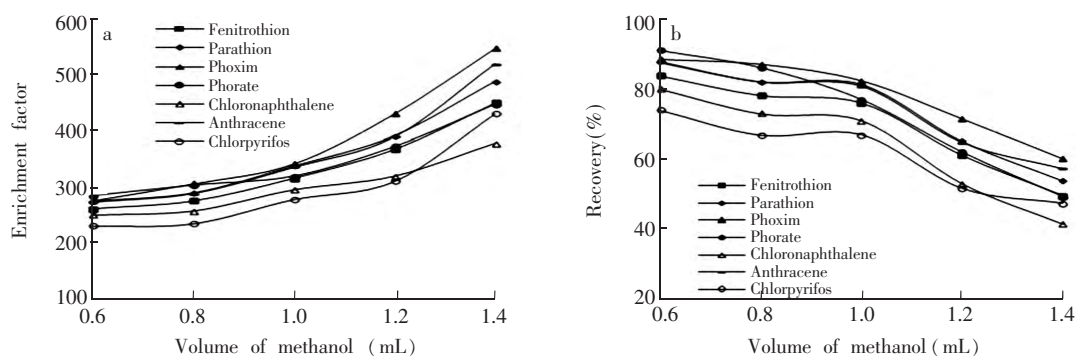


图 2 分散剂甲醇体积对 EF (a) 和 ER (b) 的影响

Fig. 2 Effect of dispersive solvent volume on the EF (a) and ER (b) of analytes

萃取条件 [BeMIM] [Tf₂N] 的体积: 40 μL ; 离心时间: 5 min

Extraction conditions: 40 μL of [BeMIM] [Tf₂N]; centrifugal time, 5 min.

3.1.4 萃取时间和离心时间的影响 DLLME 中的萃取时间是指加入萃取剂和分散剂的混合溶液后至离心开始之前的时间。在 0 ~ 15 min 的范围内考察了萃取时间对萃取效率的影响。结果表明, 萃取时间对 EF 和 ER 几乎没有影响。这是由于在形成三相乳浊液后, 萃取剂微滴与水相之间的接触面积无限大, 分析物能很地从水相转移到萃取相中。因此, IL-DLLME 能够快速达到萃取平衡, 萃取时间很短。实验选择加入萃取剂与分散剂的混合溶液后立即离心。实验考察了离心时间 2, 5, 8, 11 和 14 min 对 EF 和 ER 的影响。在离心时间为 2 min 时, 沉积相的体积为 9 μL , 沉积相沉积不完全, 此时 EF 较大, ER 较小。当离心时间为 5 ~ 14 min 时, 沉积相体积不再变化, 约为 12 μL , EF 和 ER 变化不明显。因此, 选择 5 min 作为本实验的离心时间。

3.1.5 盐的影响 当用传统的有机溶作为萃取剂时, 由于盐析作用, 可以提高萃取效率。然而, 以 IL 作为萃取剂时, 盐的添加却有不同的影响。实验中, 通过向样品溶液中添加不同浓度的 NaCl (0 ~ 30%, w/V), 考察了盐的添加对萃取效率的影响, 结果如图 3 所示。实验中 V_0 和 C_0 保持不变, 由公式 (1) 可知, EF 与 C_{sed} 的变化一致, 而 ER 是 EF 和 V_{sed} 综合变化后的结果。当盐的浓度较小时 (0 ~ 3%), [BeMIM] [Tf₂N] 在水中的溶解度增加, 沉积相体积从 12 μL 降低到 7 μL , 由于 V_{sed} 变小, 则 C_{sed} 变大, 故 EF 增大; 虽然 EF 变大, 但同时 V_{sed} 变小, 最终 EF 与 V_{sed} 的乘积变小, 所以 ER 减小。当进一步添加盐时 (3% ~ 30%), 沉积相体积从 7 μL 增大到 22.5 μL , 则 C_{sed} 一直变小, EF 逐渐下降; 而 EF 与 V_{sed} 的乘积先增加后变小, 故 ER 先增加后减小。综合考虑, 本实验选择不添加盐。

3.2 方法性能评价

在优化的萃取条件下, 对所建立的方法的性能进行了评价 (表 2)。本方法对 7 种分析物有良好的线性关系, 相关系数在 0.9994 ~ 0.9998 范围内。将 3 个浓度水平 (10, 40 和 100 $\mu\text{g/L}$) 的样品在同日

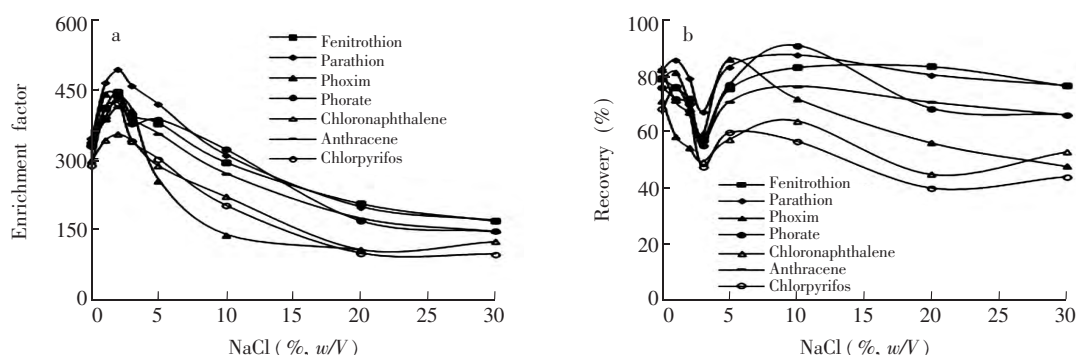


图 3 NaCl 的添加量对 EF (a) 和 ER (b) 的影响

Fig. 3 Effect of NaCl amount on EF (a) and ER (b) of analytes

萃取条件 [BeMIM] [Tf₂N] 体积: 40 μ L; 离心时间: 5 min; 分散剂: 1 mL 甲醇。

Extraction conditions: 40 μ L of [BeMIM] [Tf₂N]; 1 mL methanol; centrifugal time, 5 min.

内平行测定 5 次和连续 3 天测定, 对方法的重复性进行了评价, 其日内 RSD ($n=5$) 为 1.1% ~ 4.3%, 日间 RSD ($n=3$) 为 0.8% ~ 4.8%。方法的 LOD ($S/N=3$) 为 0.01 ~ 1.0 μ g/L。

表 2 方法性能评价

Table 2 Performance of the developed method

分析物 Analyte	LOD (μ g/L)	线性范围 Linear range (μ g/L)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	添加水平 Spiked level					
				10 μ g/L		40 μ g/L		1000 μ g/L	
				RSD ^a (%)	RSD ^b (%)	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)
杀螟松 Fenitrothion	0.04	1.0 ~ 1000	0.9996	2.7	1.4	2.9	3.2	2.0	0.8
对硫磷 Parathion	0.04	1.0 ~ 1020	0.9994	1.4	2.4	1.4	4.8	1.5	1.5
辛硫磷 Phoxim	0.04	1.0 ~ 990	0.9997	3.5	1.5	1.5	4.4	1.5	1.5
甲拌磷 Phorate	0.5	5.0 ~ 1000	0.9994	2.2	1.2	2.7	3.0	1.1	1.7
氯萘 Chloronaphthalene	0.04	2.5 ~ 253	0.9998	3.8	3.2	1.5	4.3	2.2	3.3
蒽 Anthracene	0.01	1.3 ~ 200	0.9995	2.7	2.8	1.6	3.9	3.3	1.6
毒死蜱 Chlorpyrifos	1.0	2.0 ~ 1000	0.9998	2.6	3.6	3.3	4.2	4.3	3.0

a: 日内相对标准偏差 ($n=5$); b: 日间相对标准偏差 ($n=3$)。

a: Intra-day RSD ($n=5$); b: Inter-day RSD ($n=3$)。

3.3 实际样品分析

为了评价方法的实用性, 用建立的方法对自来水、雨水和黄河水进行加标分析。选用 3 种浓度 (10, 40 和 100 μ g/L) 的底液进行萃取, 测定结果如表 3 所示。3 种实际水样均未检测出目标分析物, 实际样品的相对回收率和 RSD 分别为 82.7% ~ 118.3% 和 0.7% ~ 5.6%, 结果表明, 实际水样中存在的基质对 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 富集水样中目标化合物干扰小。黄河水水样萃取前和加标 100 μ g/L 萃取后的色谱图如图 4 所示。

3.4 分析物在 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 中分配系数的测定

在 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 中, 形成了 [BeMIM] [Tf₂N] / 甲醇 / 水三相体系, 萃取效率受萃取剂、分散剂及分析物本身结构等多种因素的影响。为了研究 [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME 对目标物的萃取机制, 实验测定了分析物在 [BeMIM] [Tf₂N] / 甲醇 / 水三相体系中的浓度, 根据式 (2) 和 (3) 计算分配系

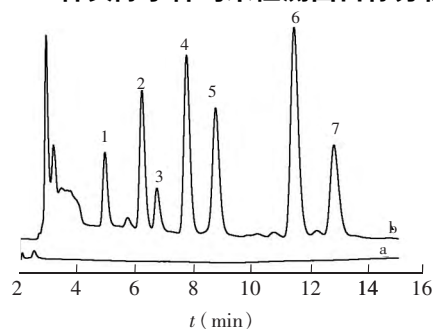


图 4 加标黄河水萃取前 (a) 和后 (b) 的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of spiked Yellow River water before (a) and after (b) using the [BeMIM] [Tf₂N] -DLLME procedure

峰号序号见表 3 (The peak number is the same as in Table 3)。

数 K 。

$$K = \frac{C_{\text{sed}}}{C_{\text{water}}} \tag{2}$$

$$C_{\text{water}} = \frac{C_0 V_0 - C_{\text{sed}} V_{\text{sed}}}{V_{\text{d}} + V_0} \tag{3}$$

式中, C_{sed} 和 C_{water} 分别为萃取达到平衡后分析物在萃取相 [BeMIM] [F₂N] 和在水相中的浓度, C_0 为分析物在样品溶液中的初始浓度, V_0 为样品溶液体积, V_{sed} 为沉积相体积, V_{d} 为分散剂体积。

表 3 实际水样的测定结果

Table 3 Determination results of real water samples using [BeMIM] [F₂N] -DLLME-HPLC

序号 No.	分析物 Analyte	加标浓度 Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	自来水 Tap water		雨水 Rain water		黄河水 Yellow River water	
			Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)	Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)	Recovery (%)	RSD (%, $n=3$)
1	杀螟松 Fenitrothion	10	103.5	1.9	118.3	1.2	113.0	1.6
		40	106.9	1.4	117.4	1.6	106.0	0.7
		100	97.5	3.1	112.5	3.8	110.0	2.7
2	对硫磷 Parathion	10	82.7	2.0	102.4	2.9	97.6	3.5
		40	94.5	2.7	102.4	2.4	96.2	2.9
		100	84.7	3.3	99.4	1.4	95.4	4.8
3	辛硫磷 Phoxim	10	100.3	1.4	115.5	0.7	97.5	4.0
		40	107.6	1.2	105.6	2.1	93.2	2.7
		100	105.7	3.6	113.8	3.4	104.7	2.3
4	甲拌磷 Phorate	10	89.1	0.8	100.3	1.0	105.8	2.9
		40	93.9	3.8	85.6	2.4	106.2	3.2
		100	91.5	1.0	103.6	2.5	105.3	0.8
5	氯化萘 Chloronaphthalene	10	104.4	1.2	106.2	3.1	101.0	0.7
		40	101.1	4.5	111.2	4.2	102.0	1.0
		100	104.3	3.3	105.1	1.4	99.1	2.6
6	蒽 Anthracene	10	97.4	1.1	98.9	1.8	93.2	1.5
		40	101.1	2.4	105.5	3.2	91.9	1.9
		100	100.9	3.3	100.8	1.5	97.1	2.3
7	毒死蜱 Chlorpyrifos	10	93.5	0.8	103.0	3.6	101.4	3.4
		40	102.2	3.6	100.7	3.5	105.9	2.8
		100	99.1	5.6	108.4	2.8	102.1	2.0

如表 4 所示,分析物在 [BeMIM] [F₂N] /水/甲醇体系中的 K 的大小顺序与各分析物在辛醇/水体系统中的 $K_{\text{o/w}}$ 顺序(即疏水性顺序)不一致,这也表明 [BeMIM] [F₂N] 对目标物的萃取除了与疏水作用有关外,还与其它作用(如 π - π 作用)有关。另外,各分析物的 K 值比其对应的 $K_{\text{o/w}}$ 都小,这是因为在 [BeMIM] [F₂N] -DLLME 中,极性的甲醇使分析物在水中溶解度增加,甲醇作为分散剂也参与了分配过程。

表 4 分析物在两种体系中的分配系数

Table 4 Partition coefficients of analytes in [BeMIM] [F₂N] -methanol-water and octanol-water system

	杀螟松 Fenitrothion	对硫磷 Parathion	辛硫磷 Phoxim	甲拌磷 Phorate	氯化萘 Chloronaphthalene	蒽 Anthracene	毒死蜱 Chlorpyrifos
$\lg K$	3.27	3.27	3.35	3.19	3.03	3.35	3.00
$\lg K_{\text{o/w}}$ [2]	3.30	3.83	4.39	3.56	4.00	4.45	4.66

4 结 论

以合成的 [BeMIM] [F₂N] 苄基功能化 IL 作为 DLLME 中的萃取剂,结合 HPLC-UV,对水样中的有机磷农药和苯环化合物进行了萃取富集和检测。对影响萃取效率的一些萃取参数进行了优化,并在优

化条件下对建立的方法的性能参数进行了评价,方法能成功用于实际环境水样中痕量目标物的分析测定。 $[\text{BeMIM}][\text{F}_2\text{N}]$ 与DLLME技术的结合,能够在极短时间内实现对目标分析物的萃取富集,且有较高的EF和满意的ER。分析物在 $[\text{BeMIM}][\text{F}_2\text{N}]$ -DLLME体系中的分配系数 K 受多种因素影响,其中, $[\text{BeMIM}][\text{F}_2\text{N}]$ 与分析物之间存在的 π - π 作用对萃取效能也有贡献,对IL进行功能化能提高其对分析物的萃取效果。

References

- 1 Trujillo-Rodríguez M J, Rocío-Bautista P, Pino V, Afonso A M. *Trends Anal. Chem.*, **2013**, 51: 87–106
- 2 Tuzen M, Pekiner O Z. *Food Chem.*, **2015**, 188: 619–624
- 3 Ravelo-Pérez L M, Hernández-Borges J, Asensio-Ramos M, Rodríguez-Delgado M Á. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 7336–7345
- 4 Fan Y C, Hu Z L, Chen M L, Tu C S, Zhu Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2008**, 19(8): 985–987
- 5 ZHANG Yao-Hai, ZHANG Xue-Lian, ZHAO Qi-Yang, CHEN Wei-Jun, WANG Cheng-Qiu, CHEN Ai-Hua, JIAO Bi-Ning. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(10): 1434–1440
张耀海, 张雪莲, 赵其阳, 陈卫军, 王成秋, 陈爱华, 焦必宁. *分析化学*, **2014**, 42(10): 1434–1440
- 6 Stanisz E, Werner J, Matusiewicz H. *Microchem. J.*, **2013**, 110: 28–35
- 7 Shrivastava K, Tapadia K. *J. Chromatogr. B*, **2015**, 1001: 124–130
- 8 Padró J M, Marsón M E, Mastrantonio G E, Altchek J, García-Bournissen F, Reta M. *Talanta*, **2013**, 107: 95–102
- 9 Li T H, Joshi M D, Ronning D R, Anderson J L. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1272: 8–14
- 10 Suárez R, Clavijo S, Avivar J, Cerdà V. *Talanta*, **2016**, 148: 589–595
- 11 Zhou Q X, Bai H H, Xie G H, Xiao J P. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1177: 43–49
- 12 Zhang J H, Li M, Yang M Y, Peng B, Li Y B, Zhou W F, Gao H X, Lu R H. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1254: 23–29
- 13 He L J, Luo X L, Xie H X, Wang C J, Jiang X M, Lu K. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 655: 52–59
- 14 He L J, Zhang K G, Wang C J, Luo X L, Zhang S S. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218: 3595–3600
- 15 Liu L H, He L J, Jiang X M, Zhao W J, Xiang G Q, Anderson J L. *J. Sep. Sci.*, **2014**, 37: 1004–1011
- 16 He L J, Luo X L, Jiang X M, Qu L B. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 5013–5020
- 17 Yu H L, Clark K D, Anderson J L. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1406: 10–18
- 18 YANG Su-Ping, GUO Zhen-Fu, LIU Min, WANG Su-Li. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(6): 904–908
杨素萍, 郭振福, 刘敏, 王素利. *分析化学*, **2015**, 43(6): 904–908
- 19 Tamada M, Hayashi T, Ohno H. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48: 1553–1557
- 20 Pena M T, Casais M C, Mejuto M C, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 6356–6364
- 21 Hansch C, Leo A, Hoekman D. *Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic and Steric Constants*. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., **1995**

Benzyl Functionalized Ionic Liquid as New Extraction Solvent of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Enrichment of Organophosphorus Pesticides and Aromatic Compounds

WANG Ya-Li, YOU Li-Qin, MEI Yu-Wen, LIU Jian-Ping, HE Li-Jun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract A benzyl functionalized ionic liquid, 1-benzyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl) sulfonyl] imide ($[\text{BeMIM}][\text{F}_2\text{N}]$), was synthesized and characterized as an extraction solvent of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) for enrichment and determination of 5 organophosphorus pesticides (phoxim, fenitrothion, chlorpyrifos, phorate and parathion) and 2 aromatic compounds (chloronaphthalene and anthracene) from environmental water samples by high-performance liquid chromatography (HPLC).

[BeMIM] [F₂N] had higher extraction efficiency than 1-octyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl] sulfonyl] imide and common organic solvents such as CCl₄ and C₂Cl₄. The extraction was performed using 40 μ L of [BeMIM] [F₂N] and 1 mL of methanol as extraction solvent and dispersive solvent respectively with centrifugal time of 5 min. Under the optimal conditions, the method proposed here provided a good linearity for all analytes with correlation coefficients between 0.9994 and 0.9998. The repeatability values, described as intra-day and inter-day relative standard deviations (RSDs) of five replicate experiments at three different concentrations of 10, 40 and 100 μ g/L, were 1.1%–4.3% and 0.8%–4.8%, respectively. The limits of detection (LOD) were 0.01 μ g/L–1.0 μ g/L at a signal-to-noise ratio (S/N) of 3. This developed method was convenient and speedy, and could be employed to detect the analytes in three real environmental water samples with satisfactory relative recovery of 82.7%–118.3% and RSD of 0.7%–5.6%. Introduction of benzyl group into the imidazolium could obviously enhance the extraction efficiency for analytes due to the π - π interaction between [BeMIM] [F₂N] and analytes. [BeMIM] [F₂N] was a satisfactory extraction solvent with a high enrichment factor of 339 and extraction efficiency of 81.4%. Partition coefficients of all analytes in [BeMIM] [F₂N]-DLLME system were determined and the extraction mechanism was discussed.

Keywords Benzyl functionalized ionic liquid; Dispersive liquid-liquid microextraction; Organophosphorus pesticides; Aromatic compounds

(Received 24 December 2015; accepted 7 March 2016)

This work was sponsored by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21577031, 20905020), the Plan for Scientific Innovation Talent of Henan Province (No. 124100510005) and the Plan of Nature Science Fundamental Research in Henan University of Technology (No. 2014JCYJ06).

2016 年《分析化学》被 EI 收录

《分析化学》自 2016 年初被 EI 列为索引期刊来源,成为国内少有的 SCI、EI 双收录期刊之一。《分析化学》荣获第 1、2 届全国期刊奖、第 3 届全国期刊奖-百种重点期刊;国家自然科学基金委重点学术期刊专项基金资助(2000~2010);连续 8 年获得百种中国杰出学术期刊(2007~2014);2012~2017 连续入选中国精品科技期刊顶尖学术论文(科技部领跑者 5000)。本刊自 2015 年获得“中国科协精品科技期刊工程项目 TOP50”,充分发挥学会办刊的学术和专业优势,积极打造本专业领域内有较强影响力和专业辐射力的中文精品科技期刊,更好地发挥在引领自主创新、服务科技发展中的作用,推动中国科技期刊成为科技知识生产传播的重要渠道、促进学术交流的重要平台和促进学术生态建设和科技人才成长的苗圃花坛,更好地服务创新驱动发展战略实施。