

中药材成分有机溶剂与离子液体分散液相微萃取方法的比较及其机理探讨

田 杰 陈 璇 白小红*

(山西医科大学药学院, 太原 030001)

摘 要 研究了离子液体分散液相微萃取(ILDLPME) 机理; 比较了 ILDLPME 和有机溶剂分散液相微萃取(OSDLPME) 在测定蒽醌类化合物中的异同; 建立了分散液相微萃取-高效液相色谱法测定药材中 6 种游离蒽醌类化合物(芦荟大黄素、大黄酸、丹蒽醌、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚) 含量的方法。在优化的实验条件下, OSDLPME 和 ILDLPME 对 6 种分析物的富集倍数分别为 101 ~ 230 和 76 ~ 181; 6 种分析物的检出限分别在 20 ~ 200 ng/L 和 40 ~ 400 ng/L 之间; 精密性(RSD) 分别在 3.1% ~ 10.0% 和 1.3% ~ 7.0% 之间; 4 种中药材中分析物的回收率在 81.7% ~ 110.7% 和 81.9% ~ 110.8% 之间。离子液体在水中分散的同时进行有序排列, 形成分子有序组合物, 对分析物进行萃取。ILDLPME 达平衡时间更快, 精密性更高, 方法更简便; OSDLPME 浓缩倍数更高, 检出限更低; 两种方法对中药样品中游离蒽醌类化合物含量测定结果无显著性差异。

关键词 分散液相微萃取; 离子液体; 游离蒽醌类化合物; 分子有序组合物

1 引 言

常见的大黄素型蒽醌类化合物包括芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚等成分。蒽醌类化合物分布广泛, 具有抗菌消炎、保肝利胆、泻下通便、活血化瘀等功能。中药材中测定蒽醌类化学成分的前处理方法有回流提取^[1]、超声提取^[2]、微波辅助提取^[3]、液相微萃取^[4]和超临界流体萃取^[5]等。这些方法有的手工操作繁冗, 劳动强度大, 时间周期长, 甚至需要使用大量有机溶剂, 不但对操作人员的健康有一定的影响, 而且还会造成资源浪费及环境污染; 有的需要特殊仪器, 价格较贵, 操作复杂。有机溶剂分散液相微萃取(Organic solvent based dispersive liquid phase microextraction, OSDLPME) 是基于有机溶剂、分散剂和水的三元混合溶剂体系的样品前处理方法。该法已经成功应用于水样中双酚丙烷^[6]、三氯生和美曲勃龙^[7]、蜂蜜中氯霉素和甲砒霉素^[8]、中药中微量呋喃香豆素化合物^[9]的含量测定。离子液体分散液相微萃取(Ionic liquid based dispersive liquid phase microextraction, ILDLPME) 法是基于离子液体(Ionic liquid, IL)、分散剂和水的三元混合溶剂体系的样品前处理方法。IL 作为萃取剂已成功应用于水样中微量镉^[10]、尿液中吩噻嗪类化合物^[11]的含量测定。但有关 ILDLPME 萃取机理研究, ILDLPME 和 OSDLPME 方法作为中药样品前处理方法比较及其在蒽醌类有效成分测定中的应用尚未见报道。本研究比较了 OSDLPME 和 ILDLPME 对 6 种蒽醌类化合物的萃取行为; 探讨了 ILDLPME 萃取机理; 推导了萃取溶剂体积与分析物浓缩倍数之间的关系; 结合 HPLC 法快速测定了中药材虎杖、决明子、何首乌、香薷中蒽醌类化合物含量。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

1200 Series 高效液相色谱仪(Agilent 公司)。

1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [Bmim] [PF₆], 纯度 97%), 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [Hmim] [PF₆], 纯度 97%), 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophos-

2010-04-14 收稿; 2010-06-10 接受

本文系山西省自然科学基金(No. 2007011086) 资助项目

* E-mail: bxh246@163.com

phate。[Hmim][PF₆] (纯度 97%) 由上海成捷化学有限公司提供; 氯仿、四氢呋喃(分析纯,天津市光复精细化工研究所),乙腈(色谱纯,天津市四友精细化学品有限公司),其它试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

芦荟大黄素(批号: 110795-200806), 大黄酸(批号: 110757-200206), 大黄素(批号: 110756-200110), 大黄酚(批号: 110796-200716), 大黄素甲醚(批号: 110758-200611) 和丹蒾醌(批号: 0829-9702) 对照品均由中国生物制品检定所提供。虎杖、决明子、制首乌和香薷为市售。

2.2 色谱条件

Eclipse XDB-C₁₈ 柱(150 mm×4.6 mm×5 μm, Agilent 公司), 检测波长 434 nm, 柱温 37℃, 进样量 20 μL, 流动相为 0.6% H₃PO₄(A)–甲醇(B), 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。梯度洗脱: 0→6→12→13 min: 30% A(0.8 mL/min)→22% A(0.8 mL/min)→15% A(1.0 mL/min)。

2.3 溶液配制

2.3.1 对照品溶液 准确称取芦荟大黄素、大黄酸、丹蒾醌、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚对照品 5.2, 3.0, 6.0, 7.0, 5.0 和 4.0 mg 于 100 mL 容量瓶, 用甲醇溶解并定容, 配制成浓度分别为 52, 30, 60, 70, 50 和 40 mg/L 的对照品混合溶液, 于 4℃ 冰箱保存。

2.3.2 供试品溶液 按照文献[2]方法对生药首乌、决明子、虎杖和香薷进行处理, 制备成供试品溶液。4℃ 冰箱保存。

2.4 实验方法

在 5 mL 具塞尖底离心管中, 加入 500 μL 对照品溶液或供试品溶液, 300 mL 100 mmol/L HCl 溶液, 用二次蒸馏水稀释至 5 mL, 即为分析溶液。加入 70 mg [Hmim][PF₆] 萃取剂和 300 μL 乙腈分散剂(或 50 μL 氯仿萃取剂和 200 μL 四氢呋喃), 充分振荡后形成了水/分散剂/萃取剂形成的白色云雾状的混浊体系。以 3500 r/min 离心 3min, 在离心管底部形成萃取剂液滴聚集相。用微量进样器抽取聚集相液滴 20 μL, 置于 5 mL 烧杯中(或在 50℃ 鼓风干燥箱中干燥 2 min, 挥干氯仿), 用适量甲醇溶解, 取 20 μL 进行高效液相色谱分析。

3 结果与讨论

3.1 OSDLPME 和 ILDLPME 条件优化

本实验对 OSDLPME 和 ILDLPME 的萃取剂与分散剂的种类和体积、萃取时间、离心时间和转速、样品溶液的酸度等影响因素进行了优化, 结果见表 1。结果表明, OSDLPME 和 ILDLPME 的分散剂种类和体积、萃取时间、离心时间、离心转速、样品溶液的酸度有一定的差异, 但对实验结果影响不大。萃取剂体积的改变对 OSDLPME 和 ILDLPME 的浓缩倍数影响较大(图 1)。

表 1 OSDLPME 和 ILDLPME 测定蒽醌类化合物的条件优化结果
Table 1 Parameters optimization results of the organic solvent based dispersive liquid phase microextraction (OSDLPME) and ionic liquid based dispersive liquid phase microextraction (ILDLPME) methods for determination of free anthraquinones

方法 Method	萃取剂/体积 Extraction solvent/ Volume (μL)	分散剂/体积 Dispersive solvent/ Volume (μL)	萃取时间 Extraction time (min)	离心转速/时间 Centrifuging rate/ time (r/min)/(min)	HCl 浓度 Concentration of HCl (mmol/L)
OSDLPME	氯仿 Chloroform /50	四氢呋喃 Tetrahydrofuran /200	2	3500/3	6
ILDLPME	1-辛基-3-甲基咪唑 六氟磷酸盐 [Hmim][PF ₆]/54	乙腈 Acetonitrile/300	0	2000/3	6

[Hmim][PF₆], 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

3.2 OSDLPME-HPLC 和 ILDLPME-HPLC 方法学实验

3.2.1 工作曲线制备 将对照品溶液稀释, 配制成 6 种待测物的系列标准溶液: 6.66×10⁻⁵~5.20 mg/L 芦荟大黄素; 3.84×10⁻⁵~3.0 mg/L 大黄酸; 7.68×10⁻⁵~6.00 mg/L 丹蒾醌; 8.96×10⁻⁵~7.00 mg/L 大黄素; 6.40×10⁻⁵~5.00 mg/L 大黄酚; 5.12×10⁻⁵~4.00 mg/L 大黄素甲醚。按

2.4 节操作。色谱峰面积 y 对分析物浓度 c ($\mu\text{g/L}$) 的回归方程,OSDLPME 和 ILDPME 对 6 种分析物的富集倍数见表 2。

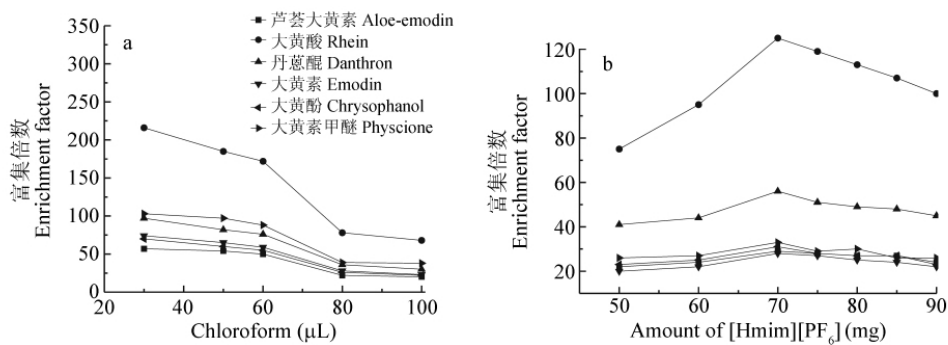


图 1 萃取剂体积对 6 种分析物富集倍数的影响
Fig.1 Effect of extraction solvent volume on enrichment factors of six analytes
a: OSDLPME; b: ILDPME.

表 2 OSDLPME-HPLC 和 ILDPME-HPLC 的工作曲线参数
Table 2 Parameters of working curve for OSDLPME method and ILDPME method

方法 Method	分析物 Analyte	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	检出限 Detection limit (ng/L)	富集倍数 Enrichment factor
OSDLPME	芦荟大黄素 Aloe-emodin	$y = 3115.4c + 8.543$	0.9998	0.07 ~ 5200	30	202
	大黄酸 Rhein	$y = 2892.9c - 4.8333$	0.9995	0.04 ~ 3000	20	224
	丹蒾醌 Danthron	$y = 3380.1c + 6.8484$	0.9997	0.08 ~ 6000	20	230
	大黄素 Emodin	$y = 3166.5c + 4.534$	0.9997	0.09 ~ 7000	30	218
	大黄酚 Chrysophano	$y = 2326.5c + 26.035$	0.9998	1.6 ~ 5000	200	101
	大黄素甲醚 Physcione	$y = 2904.1c - 7.7851$	0.9993	0.05 ~ 2000	40	132
ILDPME	芦荟大黄素 Aloe-emodin	$y = 2575.9c - 21.71$	0.9998	0.33 ~ 5200	70	115
	大黄酸 Rhein	$y = 2506.2c - 10.353$	0.9995	0.19 ~ 3000	40	117
	丹蒾醌 Danthron	$y = 3678.3c - 46.141$	0.9991	0.38 ~ 6000	80	181
	大黄素 Emodin	$y = 3301.5c - 0.6986$	0.9992	0.45 ~ 7000	90	158
	大黄酚 Chrysophano	$y = 2645.6c + 43.872$	0.9989	1.6 ~ 5000	400	76
	大黄素甲醚 Physcione	$y = 1851.8c + 12.12$	0.9955	0.26 ~ 4000	100	103

3.2.2 精密度与回收率 取适量储备液,配制高、中、低 3 种浓度的 6 种待测物标准溶液,按 2.4 节萃取后,经 HPLC 检测,测得 OSDLPME 和 ILDPME 的日内与日间精密度均小于 11.3%。OSDLPME-HPLC 测得何首乌、决明子、虎杖和香薷中分析物回收率在 81.7% ~ 110.7% 之间; ILDPME-HPLC 测得分析物回收率在 81.9% ~ 110.8% 之间。

3.2.3 中药材中 6 种蒽醌类化合物的含量测定 按照 3.2.2 和 2.4 项下实验步骤,测得何首乌、决明子、虎杖和香薷中微量蒽醌类化合物的分析结果见表 3, 色谱图见图 2。

3.3 ILDPME 微萃取机理

在 ILDPME 实验中,以 $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 为 IL 萃取剂,在分散剂乙腈的作用下, $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 在水中扩散、分布的同时进行有序的排列。具有亲水性的咪唑基阳离子指向外部水体系,具有疏水性的烷基链聚集成疏水内芯,形成了类似于阳离子表面活性剂胶束的分子有序组合体。不同极性的分析物分子分布于有序组合体烷基链的不同部位或进入到疏水内芯,被分子有序组合体包接而被 IL 萃取(图 3)。咪唑基团的烷基链越长,分子有序组合体内芯的极性越小,对弱极性化合物萃取越有利。分子有序组合体的形成为分析物提供了能量低且稳定的微环境。因此,提高了分析物萃取的选择性和测定的精密度和灵敏度。本实验发现, $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 对蒽醌类化合物的萃取效率和浓缩倍数明显优于 $[\text{Bmin}][\text{PF}_6]$,说明 $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 形成的分子有序组合体微环境与本研究的 6 种蒽醌类化合物有更相似或更匹配的性质。比较相同条件下水溶液中蒽醌类化合物的紫外光谱和 IL 萃取后的紫外光谱发

现,不同体系中同一蒽醌类化合物的吸收波长未发生变化,而 IL 中蒽醌类化合物的吸收度明显高于水溶液中吸收度,与 IL DLPME 对蒽醌类化合物萃取可得到较大的浓缩倍数(表 2)的结果一致。因此,可以认为 IL 对分析物萃取是通过 IL 进行有序排列,形成分子有序组合体包接分析物而被萃取,在萃取过程中 IL 与分析物没有发生化学反应形成新的化合物,这与文献 [3] 的结论一致。

表 3 OSDLPME 和 IL DLPME 测定药材中蒽醌类化合物含量及其结果比较
Table 3 Determination and comparison of free anthraquinones in traditional Chinese medicines by OSDLPME method and IL DLPME method

中药 Traditional Chinese medicine	分析物 Analyte	OSDLPME		ILDLPMEF		<i>F</i> 检验 <i>F</i> test <i>F</i> _{0.05,2,2} = 19.00	<i>t</i> 检验 <i>t</i> test <i>t</i> _{0.05,4} = 2.776
		平均含量 Average content (μg/g)	RSD (%)	平均含量 Average content (μg/g)	RSD (%)		
何首乌 Radix polygoni multiflori	大黄酸 Rhein	16.2	8.6	14.1	8.2	1.48	2.01
	大黄素 Emodin	563	4.5	557.0	1.4	10.2	0.375
	大黄酚 Chrysophano	2.84	6.3	3.8	7.9	2.77	4.75
	大黄素甲醚 Phycione	85.6	2.5	86.7	5.5	4.8	0.365
	芦荟大黄素 Aloe-emodin	26.6	3.2	25.3	7.7	5.12	1.06
决明子 Semen cassiae	大黄酸 Rhein	32.3	9.1	36.4	5.5	2.21	2.00
	大黄素 Emodin	30.5	6.9	25.4	4.3	3.66	3.72
	大黄酚 Chrysophano	953	2.9	961.5	3.6	1.49	0.325
	大黄素甲醚 Phycione	80.1	4.3	79.6	8.9	4.32	0.110
	芦荟大黄素 Aloe-emodin	20.7	8.2	21.2	6.6	1.54	0.398
虎杖 Rhizoma polygoni cuspidati	大黄酸 Rhein	8.01	7.4	7.9	6.2	1.49	0.249
	丹蒽醌 Danthron	3.85	6.4	4.04	7.4	1.44	0.854
	大黄素 Emodin	6263	4.2	6122	1.4	10.16	0.874
	大黄酚 Chrysophano	8.7	4.8	7.8	4.6	1.33	2.81
	大黄素甲醚 Phycione	606	3.7	617.0	4.1	1.26	0.583
香薷 Haichow elsholtzia herb	大黄素 Emodin	3.43	8.4	3.02	4.8	4.92	2.25
	大黄素甲醚 Phycione	2.82	4.6	2.69	2.2	4.56	1.56

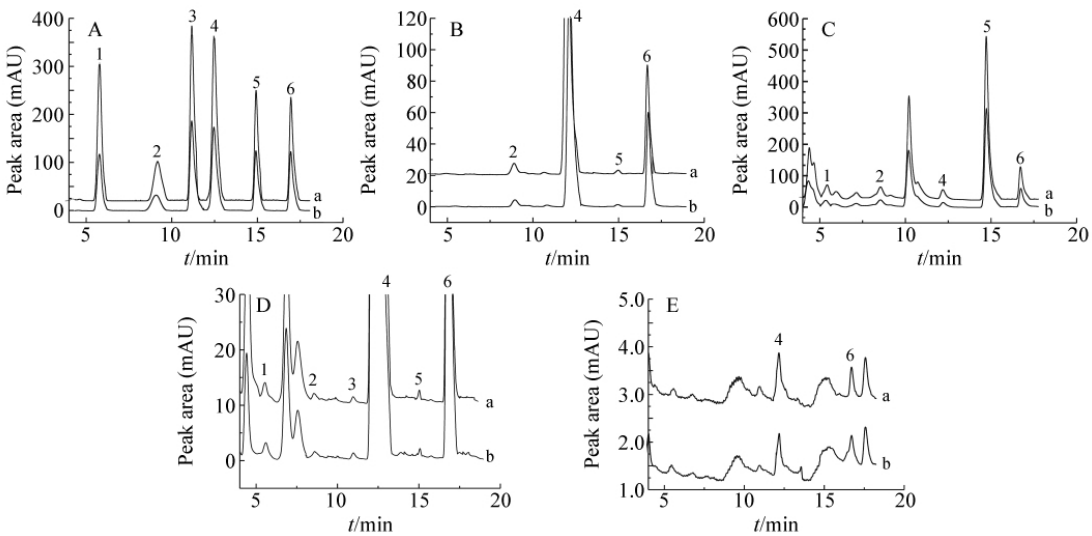


图 2 对照品色谱图 (A) 及何首乌 (B)、决明子 (C)、虎杖 (D)、香薷 (E) 中分析物色谱图

Fig.2 Chromatograms of stander analytes (A) and analytes in Radix Polygoni Multiflori (B); Semen Cassiae (C); Rhizoma Polygoni Cuspidati (D) and Haichow Elsholtzia Herb (E)

1. 芦荟大黄素(Aloe-emodin); 2. 大黄酸(Rhein); 3. 丹蒽醌(Danthron); 4. 大黄素(Emodin); 5. 大黄酚(Chrysophanol); 6. 大黄素甲醚(Phycione)。a. OSDLPME b. IL DLPME。

3.4 萃取剂体积对浓缩倍数的影响

由图 1A 可知,在 OSDLPME 中,随着氯仿体积的增加,分析物浓缩倍数降低。此结论可通过以下公式推导证明:

分析物的萃取回收率:

$$R = \frac{100 \times n_{\text{sed}}}{n_0} = \frac{100 \times V_{\text{sed}} C_{\text{sed}}}{V_s C_0} = \frac{100 \times V_{\text{sed}} C_{\text{sed}}}{V_s C_s + V_{\text{sed}} C_{\text{sed}}} \quad (1)$$

分析物的浓缩倍数(EF):

$$\text{EF} = C_{\text{sed}}/C_0 \quad (2)$$

分析物在聚沉相和样品相中的分配系数:

$$K_{\text{sed/s}} = C_{\text{sed}}/C_s \quad (3)$$

聚积沉淀相体积与有机溶剂体积之间有:

$$V_{\text{sed}} = K_0 V_0 \quad (4)$$

式中, n_0 和 C_0 分别为样品相中分析物的初始量和浓度,

n_{sed} , C_{sed} 和 C_s 分别为萃取达到平衡时聚积沉淀相中分

析物的量、浓度和样品相中分析物的浓度, V_0 , V_{sed} 和 V_s 分别为有机溶剂、聚积沉淀相和样品相的体积。

将式(2)、(3)和(4)代入式(1)得:

$$\text{EF} = \frac{K_{\text{sed/s}}/V_s}{K_{\text{sed/s}}V_{\text{sed}} + V_s} \quad (5)$$

由式(5)求倒数:

$$\frac{1}{\text{EF}} = \frac{K_0 V_0}{V_s} + K_{\text{sed/s}} \quad (6)$$

由式(6)可见,在一定的条件下, K_0 和 $K_{\text{sed/s}}$ 均为常数,相比 $\beta = \frac{V_0}{V_s}$ 越小,被测组分的 EF 越大。此结论与

图 1A 一致。说明在 OSDLPME 中可以通过增加 $\frac{V_s}{V_0}$ 相比,提高组分的灵敏度。

但是,在 ILDPME 中(图 1B),随着 $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 用量增加,浓缩倍数是先升高后降低。当 $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 用量达到 70 mg(体积约为 54 μL ,IL 体积较小时不易吸取,故用重量表示)时,浓缩倍数最高,这时 IL 体积与 OSDLPME 中 CHCl_3 体积相当,而且 ILDPME 和 OSDLPME 供相体积均为 5 mL,所以两种方法相比 β 值基本相同。由此可见,导致两种方法富集倍数不同的主要因素是待测物在两种方法的聚沉相和样品相中的分配系数不同。

3.5 OSDLPME 和 ILDPME 在中药蒽醌类化合物分析应用的方法比较

从表 1 可见,ILDPME 法用于样品前处理速度更快,对 6 种分析物萃取可在瞬间达到平衡,而 OSDLPME 法在振摇后需静置一定时间达到平衡。ILDPME 较 OSDLPME 操作步骤简单,精密度高,ILDPME 得到的聚集相用甲醇直接稀释后可进行 HPLC 分析;而 OSDLPME 需在一定温度下将 CHCl_3 聚集相挥干,再用甲醇稀释后进行 HPLC 分析。OSDLPME 对 6 种分析物的浓缩倍数明显大于 ILDPME 的浓缩倍数,检出限和定量限明显低于 ILDPME 方法。由表 3 可见,在 95% 置信水平上,ILDPME-HPLC 和 OSDLPME-HPLC 测定样品的精密度相当,绝大部分的测定结果(82%)之间不存在显著性差异,说明两种方法对一样品的测定结果无显著性差异,可推荐作为蒽醌类化合物含量测定的中药样品前处理方法。

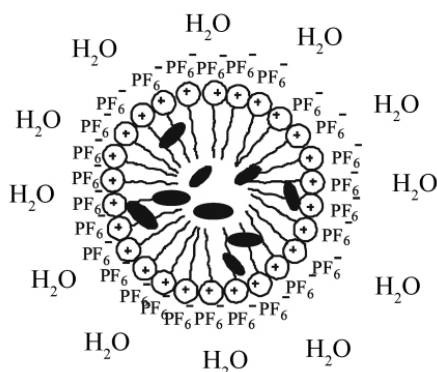


图 3 ILDPME 对分析物的萃取机理

Fig. 3 Extraction mechanism of analytes by ILDPME method

●: 蒽醌类化合物(Anthraquinones);

○: $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ 。

References

- 1 GUO Qing(郭青), LU Jing(鲁静). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 2000, 20(5): 326 ~ 328

- 2 ZHANG Hai-Hui(张海晖), QIU Ai-Yong(裘爱泳), LIU Jun-Hai(刘军海), GU Feng(顾 峰). *Chinese Traditional Paten Medical*. (中成药), 2005, 27(9): 1075 ~ 1078
- 3 JIN Dan-Hong (靳丹虹), LIANG Fang-Hui(梁芳慧), LI Jing-Jun(李敬筠), ZHANG Han-Qi (张寒琦). *Journal of Molecular Science*(分子科学学报), 2007, 23(6): 429 ~ 433
- 4 ZHU Ying(朱 颖), CHEN Xuan(陈 璇), BAI Xiao-Hong(白小红), GUO Jing-Chao(郭静超). *Chinese Pharmaceutical Journal*(中国药理学杂志), 2009, 44(17): 1334 ~ 1338
- 5 JI Song-Gang(纪松岗), CHAI Yi-Feng(柴逸峰), WU Yu-Tian(吴玉田), LI Ling(李 玲), YIN Xue-Ping(殷学平), ZHU Bin(朱 斌), LIANG Dong-Sheng(梁东升), XU Zi-Ming(许自明). *Chines J. Anal. Chem.* (分析化学), 1998, 26(11): 1388 ~ 1390
- 6 Rezaee M, Yaminia Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipure M. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216(9): 1511 ~ 1514
- 7 R. Montes, I. Rodríguez, E. Rubí, R. Cela. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216(2): 205 ~ 210
- 8 Chen H, Chen H, Ying J, Huang J, Liao L. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 632(1): 80 ~ 85
- 9 ZHANG Yan-Jie(张彦杰), BAI Xiao-Hong(白小红), LI Li-Hua(李利华), WANG Quan-De(王泉德). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2009, 37(1): 100 ~ 104
- 10 Li S Q, Cai S, Hu W, Chen H, Liu H L. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(7): 666 ~ 671
- 11 Cruz-Vera M, Lucena R, Cárdenas S, Valcárcel M. *J. Chromatogr. B*, 2009, 877(1-2): 37 ~ 42
- 12 Editorial Committee of Pharmacopoeia of People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会). *The Pharmacopoeia of People's Republic of China*(中华人民共和国药典). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005
- 13 Li C X, Han J, Wang Y, Yan Y S, Xu X H, Pan J M. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 653(2): 178 ~ 183

Mechanism and Comparison of Dispersive Liquid Phase Microextraction Based on Organic Solvent and Ionic Liquid for Determination of Compounds in Traditional Chinese Medicine

TIAN Jie, CHEN Xuan, BAI Xiao-Hong*

(College of Pharm. , Shanxi Medical University, Taiyuan 030001)

Abstract Mechanism of ionic liquid based dispersive liquid phase microextraction (ILDLPME) has been investigated. The ILDLPME and organic solvent based dispersive liquid phase microextraction (OSDLPME) have been critically compared for the determination of free anthraquinones in traditional Chinese medicines. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with HPLC has been developed for the determination of six free anthraquinones (aloe-emodin, rhein, danthron, emodin, chrysophanol and physcione). Under the optimal conditions, the enrichment factors (EFs) were in the range of 101 – 230 and 76 – 181 for OSDLPME and ILDLPME respectively. The limits of detection were 20 – 200 ng/L and 40 – 400 ng/L; the relative standard deviations (RSDs, $n = 3$) were 3.1% – 10.0% and 1.3% – 7.0%; the recoveries of the analytes in four kinds of traditional Chinese medicines were 81.7% – 110.7% and 81.9% – 110.8% for OSDLPME and ILDLPME combined with HPLC, respectively. Ionic liquid was orderly arranged and molecular-ordered organized assembly formed, when ionic liquid dispersed in sample solution, then the analytes were extracted. Compared with OSDLPME, the ILDLPME was more effective and more convenient, the repeatability of ILDLPME was better than that of OSDLPME. However, higher enrichment factors and lower limits of detection could be obtained by OSDLPME. There were no significant deviations between two methods for the determination of free anthraquinones.

Keywords Dispersive liquid phase microextraction; Ionic liquid; Free anthraquinones; Molecular-ordered organized assembly

(Received 14 April 2010; accepted 10 June 2010)