

离子液体在中药提取、分离与分析中的应用

张丹丹, 谭婷, 刘鄂湖*, 李萍**

(中国药科大学天然药物活性组分与药效国家重点实验室, 南京 210009)

摘要 离子液体作为一种绿色有机溶剂已成为中药研究领域的热点。本文重点论述了离子液体在中药不同化学类型有效成分的提取、分离与分析中的应用, 并对所应用离子液体结构类型及与有效成分之间的相互作用特点进行了归纳总结。

关键词 离子液体; 中药; 提取分离; 色谱分析

中图分类号 R917 **文献标志码** A **文章编号** 1000-5048(2013)04-0380-05

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20130418

Applications of ionic liquids on extraction, separation and analysis of traditional Chinese medicines

ZHANG Dandan, TAN Ting, LIU Ehu*, LI Ping**

State Key Laboratory of Natural Medicines, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

Abstract As the green organic solvents, ionic liquids (ILs) have become hot topics in the research of traditional Chinese medicines (TCMs). This review summarizes the applications of ILs in the extraction, separation and analysis of different chemical types of active components of TCMs. The structural types of ILs and the interaction mechanism between ILs and active components were also discussed.

Key words ionic liquids; traditional Chinese medicines (TCMs); extraction and separation; chromatographic analysis

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81202898)

离子液体是一种当外界温度低于 100 ℃ 而呈现液体状态的有机低温熔融盐, 其完全由结构不对称阴阳离子所组成^[1-2]。与传统有机溶剂相比, 离子液体具有蒸汽压低、黏度范围宽、导电性好、溶解能力强及热稳定性高等优点, 已成为人们越来越推崇的绿色环保溶剂。同时, 离子液体还具有良好的可设计性, 即可通过阴阳离子组合或基团修饰来调节其极性、溶解度、疏水性或亲水性等物理化学性质^[3]。因此, 关于离子液体的研究和应用日益广泛。

近年来, 离子液体被越来越多的学者应用于中药提取与分析领域, 离子液体与中药化学成分间相互作用力主要包括氢键作用、疏水作用、静电作用和偶极相互作用等, 其应用主要包括:(1)作为中药有效成分提取溶剂, 增加提取物与离子液体间相互作用从而提高提取效率;(2)在高效液相色谱、高速逆流色谱及毛细管电泳分析中作为色谱流

动相添加剂以改善色谱峰峰形, 提高色谱峰分离度;(3)作为液相色谱和气相色谱固定相修饰剂及通过共价键键合到毛细管内壁作为共价涂层剂, 改善色谱峰分离效果, 提高分离选择性。本文主要针对近年来离子液体在中药有效成分提取、分离与分析中的广泛应用进行归纳总结。

1 常见离子液体分类与结构特点

依据阳离子组成结构的不同, 一般离子液体可分为季铵盐类、季𬭸盐类、烷基咪唑类、烷基吡啶类、吡咯烷类、胍盐类等。依据阴离子组成结构的不同, 一般离子液体可分为组成可调节氯铝酸型和具有良好水和空气稳定性的其他型离子液体两大类。其中, 后者包括六氟磷酸([PF₆]⁻)、四氟硼酸([BF₄]⁻)、烷基磺酸盐([C_nOSO₃]⁻)、二(三氟甲酰基)酰胺([Tf₂N]⁻)、三氟甲

* 收稿日期 2013-03-05 通信作者 * Tel: 025-83271382

** Tel: 025-83271379 E-mail: liuehu2011@163.com

E-mail: liping2004@126.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(No. 81202898)

磺酸酯($[\text{TfO}]^-$)及 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等^[3-4]。常见离子液体阴阳离子种类见表1。

表1 离子液体阴阳离子结构及缩写

阳离子/阴离子系统名称	缩 写	参考文献
1-烷基-3-甲基咪唑	$[\text{C}_n\text{MIM}]^+$	[5]
1-烷基-2,3-二甲基咪唑	$[\text{C}_n\text{MMIM}]^+$	[5]
1-烷基吡啶	$[\text{C}_n\text{Py}]^+$	[4]
1,1-二烷基吡咯烷	$[\text{C}_m\text{C}_n\text{Pyr}]^+$	[4]
四烷基铵	$[\text{N}_4]^+$	[4]
四烷基𬭸	$[\text{P}_4]^+$	[4]
六氟磷酸	$[\text{PF}_6]^-$	[5]
二(三氟甲酰基)酰胺	$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	[5]
四氟硼酸	$[\text{BF}_4]^-$	[5]
硫氰酸	SCN^-	[5]
硝酸盐	NO_3^-	[5]
卤素	Cl^- 、 Br^- 、 I^-	[5]
对甲苯磺酸	$[\text{OTos}]^-$	[4]
烷基磺酸盐	$[\text{C}_n\text{OSO}_3]^-$	[4]
三氟甲磺酸酯	$[\text{TfO}]^-$	[4]
磷酸二氢盐	H_2PO_4^-	[6]
醋酸盐	Ac^-	[6]
高氯酸盐	ClO_4^-	[6]

虽然离子液体结构种类繁多,但其理化性质仍具有一定规律性。如离子液体热稳定性与其结构有关,有学者研究发现咪唑型离子液体具有良好热稳定性,其先后顺序为 $[\text{Br}]^-$ 、 $[\text{I}]^-$ 、 $[\text{Cl}]^-$ < $[\text{BF}_4]^-$ < $[\text{TfO}]^-$ < $[\text{NTf}_2]^-$ < $[\text{PF}_6]^-$ ^[7]。就其水溶性而言,当阴离子为 $[\text{NTf}_2]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 时离子液体具有疏水性^[8],而阴离子为 $[\text{BF}_4]^-$ 时其水溶性取决于阳离子环上烷基链长度,当阳离子环上烷基链逐渐增长时其水溶性逐渐变差。当阴离子相同时,其密度和表面张力则随阳离子环上烷基链增长而降低,而黏度则随阳离子环上烷基链增长而增大^[9]。烷基咪唑类阳离子与有机或无机阴离子组成的离子液体由于对水和空气具有较好稳定性,因而已成为研究最为广泛、最深入的一类离子液体。

2 离子液体在中药不同类型成分提取与分析中的应用

2.1 黄酮类成分

对于中药黄酮类成分的提取、分离与分析,离子液体主要作为提取溶剂、毛细管电泳缓冲溶液添加剂及高速逆流色谱(HSCCC)两相系统添加剂。其中, $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Br}$ 、 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Br}$ 、 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Cl}$ 主要作为提取溶剂, $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 多作为毛细管电泳缓冲溶液添加剂, $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{PF}_6]$ 则可作为逆流色谱中两相系统添加剂。但是,其作为提取溶剂时所应用化合物种类不多,作为色谱固定相修饰剂时应用也较少。

Zeng等^[10]采用 $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Br}$ 为提取溶剂微波辅助提取三白草、槐花中芦丁。通过优化离子液体浓度、提取时间、

温度,芦丁提取含量分别可达4.879和171.82 mg/g。Du等^[11]采用酸化 $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Br}$ 离子液体微波辅助提取杨梅中杨梅黄酮和槲皮素。与 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{HSO}_4]$ 相比,酸化 $[\text{C}_4\text{MIM}] \text{Br}$ 不仅可作为提取溶剂而且可促进黄酮苷水解。Wu等^[12]则采用 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Cl}$ 加压液相提取地耳草、桑叶中芦丁和槲皮素。由于咪唑型离子液体具有较强紫外吸收易产生基质干扰,因而该研究采用化学发光检测法进行检测。Sun等^[13]成功运用 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Br}$ 为提取溶剂超声辅助提取鸢尾中大豆异黄酮鸢尾苷、鸢尾甲苷、鸢尾甲苷A,进一步采用高速逆流色谱(HSCCC)进行了分离纯化,3种成分纯度均大于95%。

Yue等^[14]采用 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 作为毛细管电泳缓冲液添加剂分离沙棘中槲皮素、山奈酚和异鼠李素。由于 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 具有熔点低,阴阳离子间亲和力小特点,因而其易与黄酮类化合物间形成氢键,作为缓冲液添加剂时效果很好。Zhang等^[15]同样采用 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 作为胶束电动毛细管电泳中缓冲液添加剂分离黄芩中黄芩素、黄芩苷和汉黄芩素,并且进一步探讨了其分离机制。文章指出胶束与咪唑阳离子间通过静电作用和疏水作用而带电荷,待分离化合物则由于与咪唑阳离子、胶束间相互作用力如静电作用力、氢键、疏水作用力不同而分离。Qi等^[16]则采用 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 作为毛细管电泳背景电解质,同时用 β -环糊精为背景电解质中添加剂用于分离伊利绢蒿中异泽兰黄素、高车前素等黄酮类成分。与硼酸盐作为背景电解质相比,该方法具有分离效果好、分析时间短、灵敏度高等优点。Xu等^[17]采用 $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{PF}_6]$ 为高速逆流色谱中乙酸乙酯-水所形成两相系统中添加剂分离纯化知母中芒果素和新芒果素, $[\text{C}_4\text{MIM}] [\text{PF}_6]$ 可增大乙酸乙酯极性从而增加化合物溶解性易于分离纯化。

2.2 莨菪类成分

针对莨菪类成分的提取与分析,离子液体主要作为提取溶剂,可选用离子液种类也较多如 $[\text{C}_6\text{MIM}] [\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_6\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Cl}$ 等。离子液体作为色谱固定相修饰剂和电泳缓冲液添加剂应用相对较少。

Zhang等^[18]采用 $[\text{C}_6\text{MIM}] [\text{PF}_6]$ 为提取溶剂,利用分散型液液微萃取结合高效液相色谱法分析大黄中莨菪类成分大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素甲醚和芦荟泄素。经过优化,甲醇0.4 mL为分散剂,提取温度为60 °C,离心时间为10 min时提取效果最好,此时检测限可达0.50~2.02 mg/L。Xiao等^[19]采用 $[\text{C}_6\text{MIM}] [\text{BF}_4]$ 为提取溶剂超声辅助提取紫草中紫草素和 β 、 β' -二甲基丙烯酰紫草素,通过对实验条件优化取得了良好提取效果。Bi等^[20]采用离子液体同时超声提取和富集丹参中隐丹参酮、丹参酮ⅡA和丹参酮Ⅰ。在提取过程中,采用 $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Cl}$ 为提取溶剂,当向提取液中加入阴离子转换剂 HPF_6 时则产生了如下反应: $[\text{C}_8\text{MIM}] \text{Cl} + \text{HPF}_6 \longleftrightarrow [\text{C}_8\text{MIM}] [\text{PF}_6] + \text{HCl}$,三者同

时进入 $[C_8MIM][PF_6]$ 层从而实现了富集。

Tian 等^[21]采用 $[C_4MIM][BF_4]$ 作为毛细管区带电泳背景电解质分离大黄中5种蒽醌类成分大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素甲醚和芦荟泄素。在分离过程中,蒽醌阴离子与咪唑阳离子间主要作用力为疏水作用力和静电作用力。Tian 等^[22]采用分子印迹技术合成离子液体修饰的多孔聚合物作为固相微萃取吸附剂分离丹参中隐丹参酮、丹参酮ⅡA 和丹参酮Ⅰ。制备的空白聚合物与模板9,10-菲醌、不同离子液体反应形成不同结构多孔聚合物。该研究最终确定1-咪唑乙酸修饰形成的多孔聚合物作为最佳吸附剂,通过对上样和洗脱条件的优化取得了很好分离效果。

2.3 兔苷类成分

离子液体在中药皂苷类成分的提取与分析应用相对较少,可作为提取溶剂也可作为固定相吸附剂。Lin 等^[23]采用 $[C_3MIM]Br$ 为提取溶剂超声辅助提取人参中人参皂苷 Rg_1 、 Re 、 Rf 、 Rb_1 、 Re 、 Rb 、 Rb_3 和 Rd 。通过对离子液体浓度、种类、固液比等因素进行优化,结果显示与传统方法相比,提取效率提高3.16倍,提取时间缩短33%。Tian 等^[24]将2-乙基-4-甲基咪唑离子液体固定于氯丙基硅胶表面形成SPE吸附材料用于分离甘草中甘草酸和甘草素,与传统 C_{18} 材料相比,固定化离子液体材料具有更好选择性。

2.4 生物碱类成分

咪唑型离子液体在生物碱类成分提取与分析方面应用广泛。其中 $[C_4MIM][BF_4]$ 不仅可作为提取溶剂而且可作为液相色谱中流动相添加剂及电泳缓冲液中添加剂。作为流动相添加剂时, $[C_4MIM][BF_4]$ 可作为质子受体抑制游离硅醇基效应,尤其对于碱性化合物的分析可减少峰拖尾和峰展宽。此外,咪唑型离子液体还可作为修饰剂键合于硅胶和聚合物表面形成高选择性吸附剂。

Lu 等^[25]采用 $[C_4MIM][BF_4]$ 、 $[C_6MIM][BF_4]$ 为提取溶剂微波辅助提取莲中酚醛生物碱莲心碱、异莲心碱、甲基莲心碱。通过对离子液体种类等因素进行优化,结果显示与传统方法相比,提取时间从2 h 缩短至90 s,提取效率提高20%~50%。Zhang 等^[26]同样选用 $[C_4MIM][BF_4]$ 为提取溶剂超声辅助提取防己中防己诺林碱和粉防己碱并取得良好提取效果。Ma 等^[27]采用 $[C_8MIM]Br$ 为提取溶剂提取喜树中喜树碱和10-羟基喜树碱,文章通过响应曲面法对实验进行优化,结果显示与传统溶剂提取法相比,喜树碱、羟基喜树碱提取效率分别提高13.96%和24%。

2006年,Qi 等^[28]采用 $[C_4MIM][BF_4]$ 作为电泳缓冲液添加剂,在5 min内成功分离了乌头碱、甲基乌头碱和次乌头碱。其分离机制在于不同结构生物碱与咪唑类阳离子间疏水作用力、氢键作用力及偶极作用力的不同。Gao 等^[29]同样采用 $[C_4MIM][BF_4]$ 作为电泳缓冲液添加剂成功分离贝母中甾体生物碱贝母碱和贝母酮。由于两者结构中不含发色基团因而本实验采用 $CE/Ru(bpy)_3^{2+}$ 电化

学发光系统大大简化了实验步骤,提高了检测灵敏度。Bi-an 等^[30]采用离子液体作为高效液相色谱中流动相添加剂分析苦参碱型生物碱如槐定碱、槐胶、槐根碱、苦参碱、氧化苦参碱。结果显示与常用硅醇基抑制剂三乙胺相比, $[C_4MIM][BF_4]$ 不仅可降低色谱峰拖尾效应而且未导致分离度下降。

Bi 等^[31]将氯丙基硅胶分别与咪唑、1-甲基咪唑、1-乙基甲基咪唑、1-丁基咪唑反应形成 $SilprImCl$ 、 $SilprMImCl$ 、 $SilprEImCl$ 、 $SilprBImCl$ 、 $SilprImCl$ 作为固定相吸附剂选择性提取分离苦参中氧化苦参碱。结果显示 $SilprImCl$ 对氧化苦参碱具有很好吸附能力,氧化苦参碱与干扰物成功分离且回收率高达93.4%。

2.5 挥发油类成分

对于挥发油成分,离子液体多作为提取溶剂,其应用种类也较多,除了咪唑型离子液体 $[C_4MIM]Cl$ 、 $[C_4MIM][PF_6]$ 外,还包括质子性离子液体 N,N -二甲基- N -(2-羟乙腈)丙酸铵、 N,N -二甲基(氰乙基)丙酸铵。Chi 等^[32]采用质子性离子液体 N,N -二甲基- N -(2-羟乙腈)丙酸铵和 N,N -二甲基(氰乙基)丙酸铵为提取溶剂微波辅助提取川芎中洋川芎内酯H、洋川芎内酯I和Z-藁本内酯,取得了很好提取效果。Fan 等^[33]采用 $[C_4MIM]Cl$ 为提取溶剂微波辅助提取广藿香中广藿香醇,其提取产率可达1.94%,与乙醇微波辅助提取相比产率提高166%。翟玉娟等^[34~35]采用 $[C_4MIM][PF_6]$ 为提取溶剂微波辅助提取肉桂、连翘、孜然芹和八角茴香中挥发油。与传统水蒸气蒸馏法相比,不仅提取效率高,而且提取时间短,处理过程简便、环保。

2.6 木脂素类成分

对于木脂素类成分,离子液体主要作为提取溶剂。由于木脂素类成分极性较小,因而一般选用极性较小离子液体如 $[C_{12}MIM]Br$ 或 $[C_4MIM][PF_6]$ 。Zhang 等^[36]采用 $[C_4MIM][PF_6]$ 为提取溶剂超声辅助提取厚朴中厚朴酚与和厚朴酚。实验过程中采用低极性无水乙醇作为 $[C_4MIM][PF_6]$ 稀释剂。通过优化,与传统乙醇回流提取相比提取效率提高2.9%。Yuan 等^[37]采用 $[C_4MIM][BF_4]$ 为提取溶剂微波辅助提取八角莲中鬼臼毒素并取得了良好提取效果。Ma 等^[38]则采用 $[C_{12}MIM]Br$ 为提取溶剂超声辅助提取五味子果实中4种联苯环烯型化合物。通过响应曲面法优化,结果显示与传统提取方法相比,提取效率提高3.5倍,提取时间缩短至30 min。

2.7 有机酸类成分

离子液体在有机酸类成分分析中应用并不多,主要作为提取溶剂和吸附材料修饰剂,所采用离子液体多为咪唑溴盐。Zu 等^[39]采用 $[C_8MIM]Br$ 为提取溶剂超声辅助提取迷迭香中鼠尾草酸和迷迭香酸。通过响应曲面法优化后提取效率有了很大提高。Bi 等^[40]采用分子印迹技术合成离子液体修饰的阴离子交换聚合物作为固相微萃取吸附

剂分离海蓬子中原儿茶酸、阿魏酸和咖啡酸。结果显示,当选用1-烯丙基-3-乙基咪唑溴盐为离子液体单体,阿魏酸为模板,0.2 mL/mmol正丁醇为致孔剂时,原儿茶酸、阿魏酸、咖啡酸的回收率可分别达到90.1%、95.5%、96.6%。

2.8 多类成分同时提取或分析

咪唑溴盐离子液体作为提取溶剂时既可同时提取不同结构类型化合物也可同时提取极性差别较大化合物。Liu等^[41]采用[C₈MIM]Br为提取溶剂微波辅助提取迷迭香中鼠尾草酸、迷迭香酸及挥发油,该方法主要优点在于不仅可以同时提取挥发性成分和非挥发性成分而且提取效率高。Ma等^[42]则采用[C₁₂MIM]Br为提取溶剂同时超声辅助提取五味子果实中4种联苯环烯型化合物和挥发油。在微波辅助提取过程中由于质量转移和热量转移均是从被提取物向溶剂中进行转移,因而提取效率相对较高。Du等^[43]采用[C₄MIM]Br为提取溶剂分别微波辅助提取番石榴中没食子酸、鞣花酸、槲皮素及菝葜中槲皮素、顺式-白藜芦醇。为进一步说明提取机制,文章采用傅里叶转换红外光谱和扫描电镜对样品处理前后其显微结构进行鉴定。结果显示,与加热提取相比,离子液体微波辅助提取以有效成分渗出为主,化合物结构在样品处理前后未遭到破坏。

3 总结与展望

目前,离子液体已成功用于提取、分离与分析中药中不同类型化合物,尤其对于黄酮类、蒽醌类、生物碱类化合物应用最为广泛。然而,离子液体对于中药成分提取、分离与分析主要集中于植物药方面,针对动物药尚未见报道。离子液体/无机盐所形成双水相系统在环境、生物样品分析方面应用很多,但在中药分析方面则应用很少。因此,为了进一步扩大离子液体在中药提取、分离与分析方面的应用,需要在总结离子液体对不同类型化合物作用规律的基础上,深入理解离子液体结构特点及与化合物作用机制,才能更加合理有效地对实验过程进行优化。而且,由于离子液体具有良好可设计性,研究者也可在经验或理论指导下开发出针对特定中药活性成分分析的任务型介质,这可能也是未来离子液体的发展趋势。相信随着研究的不断深入,离子液体在中药提取、分离与分析中应用会越来越广泛。

参考文献

- [1] Goharshadi EK, Moosavi M. Thermodynamic properties of some ionic liquids using a simple equation of state [J]. *J Mol Liq*, 2008, **142**(1/2/3):41–44.
- [2] Rogers RD, Seddon KR. Chemistry. Ionic liquids — solvents of the future [J]. *Science*, 2003, **302**(5 646):792–793.
- [3] Ochędzan-Siódtek W, Dziubek K, Siódłak D. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids [J]. *J Mol Liq*, 2013, **177**:85–93.
- [4] Liu R, Liu JF, Yin YG, et al. Ionic liquids in sample preparation [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, **393**(3):871–883.
- [5] Kobrak MN. The relationship between solvent polarity and molar volume in room temperature ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2008, **10**:80–86.
- [6] Attri P, Venkatesu P, Hofman T. Temperature dependence measurements and structural characterization of trimethyl ammonium ionic liquids with a highly polar solvent [J]. *J Phys Chem B*, 2011, **115**(33):10 086–10 097.
- [7] Ngo HL, Compte KL, L Hargens, et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, **357**–358:97–102.
- [8] Poole CF. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids [J]. *J Chromatogr A*, 2004, **1 037**(1/2):49–82.
- [9] Dzyuba SV, Bartsch RA. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids [J]. *Chemphyschem*, 2002, **3**(2):161–166.
- [10] Zeng H, Wang YZ, Kong JH, et al. Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of rutin from Chinese medicinal plants [J]. *Talanta*, 2010, **83**(2):582–590.
- [11] Du FY, Xiao XH, Li GK. Ionic liquid aqueous solvent-based microwave-assisted hydrolysis for the extraction and HPLC determination of myricetin and quercetin from *Myrica rubra* leaves [J]. *Biomed Chromatogr*, 2011, **25**(4):472–478.
- [12] Wu HW, Chen ML, Fan YC, et al. Determination of rutin and quercetin in Chinese herbal medicine by ionic liquid-based pressurized liquid extraction-liquid chromatography-chemiluminescence detection [J]. *Talanta*, 2012, **88**(15):222–229.
- [13] Sun YS, Li W, Wang JH. Ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of isoflavones from *Iris tectorum* Maxim and subsequently separation and purification by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2011, **879** (13/14):975–980.
- [14] Yue ME, Shi YP. Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids in separation of bioactive flavonoids by capillary zone electrophoresis [J]. *J Sep Sci*, 2006, **29** (2):272–276.
- [15] Zhang HG, Tian K, Tang JH, et al. Analysis of baicalein, baicalin and wogonin in *Scutellariae radix* and its preparation by microemulsion electrokinetic chromatography with 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid as additive [J]. *J Chromatogr A*, 2006, **29**(2):304–307.
- [16] Qi SD, Li YQ, Deng YR, et al. Simultaneous determination of bioactive flavone derivatives in Chinese herb extraction by capillary electrophoresis used different electrolyte systems-borate and ionic liquids [J]. *J Chromatogr A*, 2006, **1 219**(2):300–306.
- [17] Xu LL, Li AF, Sun AL, et al. Preparative isolation of neomanzigerin and mangiferin from *Rhizoma anemarrhenae* by high-

- speed countercurrent chromatography using ionic liquids as a two-phase solvent system modifier [J]. *J Sep Sci*, 2010, **33**(1): 31–36.
- [18] Zhang HF, Shi YP. Temperature-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography for the determination of anthraquinones in *Radix et Rhizoma Rhei* samples [J]. *Talanta*, 2010, **82**(3): 1 010–1 016.
- [19] Xiao Y, Wang Y, Gao SQ, et al. Determination of the active constituents in *Arnebia euchroma* (Royle) Johnst. by ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2011, **879**(20): 1 833–1 838.
- [20] Bi WT, Tian ML, Row KH. Ultrasonication-assisted extraction and preconcentration of medicinal products from herb by ionic liquids [J]. *Talanta*, 2011, **85**(1): 701–706.
- [21] Tian K, Wang YS, Chen YL, et al. Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as background electrolyte in capillary zone electrophoresis for the simultaneous determination of five anthraquinones in *Rhubarb* [J]. *Talanta*, 2007, **72**(2): 587–593.
- [22] Tian ML, Bi WT, Row KH. Molecular imprinting in ionic liquid-modified porous polymer for recognition separation of three tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, **399**(7): 2 495–2 502.
- [23] Lin HM, Zhang YG, Han M, et al. Aqueous ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of eight ginsenosides from ginseng root [J]. *Ultrasound Sonochem*, 2013, **20**(2): 680–705.
- [24] Tian MG, Bi WT, Row KH. Solid-phase extraction of liquiritin and glycyrrhetic acid from licorice using ionic liquid-based silica sorbent [J]. *J Sep Sci*, 2009, **32**(23/24): 4 033–4 039.
- [25] Lu YB, Ma WY, Hu RL, et al. Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of phenolic alkaloids from the medicinal plant *Nelumbo nucifera* Gaertn [J]. *J Chromatogr A*, 2008, **1 208**(1/2): 42–46.
- [26] Zhang LJ, Geng YL, Duan WJ, et al. Ionic liquid-based ultrasound-assisted extraction of fangchinoline and tetrandrine from *Stephaniae tetrandrae* [J]. *J Sep Sci*, 2009, **32**(20): 3 550–3 554.
- [27] Ma CH, Wang SY, Yang L, et al. Ionic liquid-aqueous solution ultrasonic-assisted extraction of camptothecin and 10-hydroxy-camptothecin from *Camptotheca acuminata* samara [J]. *Chem Eng Process*, 2012, **57–58**: 59–64.
- [28] Qi SD, Cui SY, Cheng YQ, et al. Rapid separation and determination of aconitine alkaloids in traditional Chinese herbs by capillary electrophoresis using 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid as running electrolyte [J]. *Biomed Chromatogr*, 2006, **20**(3): 294–300.
- [29] Gao Y, Xu YH, Han BY, et al. Sensitive determination of verticine and verticinone in *Bulbus fritillariae* by ionic liquid assisted capillary electrophoresis-electrochemiluminescence system [J]. *Talanta*, 2009, **80**(2): 448–453.
- [30] Bian M, Zhang ZJ, Yin H. Effects and mechanism characterization of ionic liquids as mobile phase additives for the separation of matrine-type alkaloids by liquid chromatography [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, **58**: 163–167.
- [31] Bi WT, Tian ML, Row KH. Selective extraction and separation of oxymatrine from *Sophora flavescens* Ait. extract by silica-confined ionic liquid [J]. *J Chromatogr B*, 2012, **880**(1): 108–113.
- [32] Chi YS, Zhang ZD, Li CP, et al. Microwave-assisted extraction of lactones from *Ligusticum chuanxiong* Hort. using protic ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2011, **13**: 666–670.
- [33] Fan L, Jin RH, Liu YH, et al. Enhanced extraction of patchouli alcohol from *Pogostemon cablin* by microwave radiation-accelerated ionic liquid pretreatment [J]. *J Chromatogr B*, 2011, **879**(30): 3 653–3 657.
- [34] Zhai YJ, Sun S, Song DQ, et al. Rapid extraction of essential oil from dried *Cinnamomum cassia* Presl and *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl by ionic liquid microwave extraction [J]. *Chin J Chem* (中国化学 英文版), 2010, **28**(12): 2 513–2 519.
- [35] Zhai YJ, Sun S, Wang ZM, et al. Microwave extraction of essential oils from dried fruits of *Illicium verum* Hook. f. and *Cuminum cyminum* L. using ionic liquid as the microwave absorption medium [J]. *J Sep Sci*, 2009, **32**(20): 3 544–3 549.
- [36] Zhang LJ, Wang X. Hydrophobic ionic liquid-based ultrasound-assisted extraction of magnolol and honokiol from *cortex Magnoliae officinalis* [J]. *J Sep Sci*, 2010, **33**(13): 2 035–2 038.
- [37] Yuan Y, Wang YZ, Xu R, et al. Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of podophyllotoxin from Chinese herbal medicine [J]. *Analyst*, 2011, **136**(11): 2 294–2 305.
- [38] Ma CH, Liu TT, Yang L, et al. Study on ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction of biphenyl cyclooctene lignans from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, **689**(1): 110–116.
- [39] Zu G, Zhang RR, Yang L, et al. Ultrasound-assisted extraction of carnosic acid and rosmarinic acid using ionic liquid solution from *Rosmarinus officinalis* [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, **13**(9): 11 027–11 043.
- [40] Bi WT, Tian ML, Row KH. Separation of phenolic acids from natural plant extracts using molecularly imprinted anion-exchange polymer confined ionic liquids [J]. *J Chromatogr A*, 2012, **1 232**: 37–42.
- [41] Liu T, Sui X, Zhang R, et al. Application of ionic liquids based microwave-assisted simultaneous extraction of carnosic acid, rosmarinic acid and essential oil from *Rosmarinus officinalis* [J]. *J Chromatogr A*, 2011, **1 218**(47): 8 480–8 489.
- [42] Ma CH, Liu TT, Yang L, et al. Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of essential oil and biphenyl cyclooctene lignans from *Schisandra chinensis* Baill fruits [J]. *J Chromatogr A*, 2011, **1 218**(48): 8 573–8 580.
- [43] Du FY, Xiao XH, Luo XJ, et al. Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants [J]. *Talanta*, 2009, **78**(3): 1 177–1 184.