

· 综述 ·

离子液体萃取技术及其在中药领域中的应用

邵江娟¹, 吴昊², 赵雅秋¹, 段金廛^{1*}

1. 南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

2. 南京工业大学 生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816

摘要: 室温离子液体具有结构可调控、不易挥发以及对目标物具有一定选择性等特点, 被认为是可替代传统溶剂的新型绿色溶剂, 近年来在中药及天然药物资源性化学成分研究中受到广泛关注。将较为系统地介绍离子液体的结构、性质与分离机制, 并从微波辅助萃取、超声强化萃取、双水相萃取、液-液萃取 4 个方面综述了离子液体在萃取分离中药及天然产物化学成分中的应用进展, 探讨了存在的关键问题, 提出了解决思路与措施, 以期为该技术在相关领域中的应用提供借鉴和参考。

关键词: 离子液体; 微波辅助萃取; 超声强化萃取; 双水相萃取; 中药

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)24-3561-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.24.025

Ionic liquid extraction technology and its application in field of Chinese materia medica

SHAO Jiang-juan¹, WU Hao², ZHAO Ya-qi¹, DUAN Jin-ao¹

1. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing 211816, China

Key words: ionic liquid; microwave-assisted extraction; ultrasound-assisted extraction; aqueous two-phase extraction; Chinese materia medica

中药资源性化学成分的组成复杂多样, 在资源的开发利用及其产业化过程中的提取分离环节普遍存在着提取效率低、能耗高、污染大、制备周期长、资源浪费严重的情况, 且产品的出成率低、杂质多、品质差等诸多缺点, 严重制约着中药资源产业的健康和可持续发展。因此, 改进和优化中药资源性化学成分的提取分离技术是传统中药产业转型与现代化的关键问题之一。近年来, 离子液体萃取技术在中药研究领域的引入越来越受到关注。本文在介绍离子液体的基本概念与萃取分离机制的基础上, 对离子液体萃取技术在中药有效成分分离纯化中的应用进行分析与论述, 并指出其在应用过程中存在的关键问题及解决措施, 以期为该技术在中药研究领域的适用范围提供借鉴与参考。

1 离子液体的结构与性质

离子化合物呈液态时可称为离子液体 (ionic

liquid), 绝大部分离子化合物在高温熔融状态下才能显示液态, 但在这种状态下化合物结构与性质极不稳定, 限制了其在分离领域中的应用。但有一类完全由离子组成的有机化合物在室温或相近温度下能稳定地以液态形式存在, 被称为室温离子液体 (room temperature ionic liquid), 具有挥发性极低、不易燃、对热稳定的特点。因此, 室温离子液体具有替代传统有机溶剂作为新型分离介质的巨大潜力, 成为 21 世纪本领域研究的热点^[1], 本文所称的离子液体即指室温离子液体。

室温离子液体一般由有机阳离子和无机或有机阴离子组成而不含电中性分子的化合物, 有机阳离子主要有: 咪唑类、吡啶类、季铵盐类、季磷盐类 4 类; 无机阴离子主要为卤化物, 如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 I^- 、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 等; 有机阴离子主要为含氟阴离子, 如 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、

收稿日期: 2013-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21106067); 江苏高校中药资源产业化过程协同创新中心 (2013) 资助

作者简介: 邵江娟, 南京中医药大学药学院讲师。E-mail: jishao1976@163.com

*通信作者 段金廛, 教授, 博士生导师。Tel/Fax: (025)85811116 E-mail: dja@njutcm.edu.cn

$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 等^[2]。

熔点是评价离子液体的重要指标。对于咪唑类和吡啶类的离子液体,随着烷基侧链分子数的增加,有机阳离子的体积增大,电荷分散导致离子键削弱,离子液体的熔点则会下降。但烷基侧链分子数增加到一定数量也会导致不同烷基链间的分子间作用力增强,反而会抵消离子键的削弱,导致熔点升高。另外,部分离子液体的熔点随着阴离子半径的增大而减小。总之,离子液体的结构松散且结构对称性差,是导致其熔点低的主要原因。离子液体的密度、黏度、疏水性同样受到阴、阳离子的显著影响。离子液体的密度会随着阴离子体积的增加而增大,而阳离子对密度的影响正相反。离子液体的黏度主要受范德华引力、氢键和静电作用影响,故有机阳离子的烷基链较长、支链较多、具有氟化烷基链或阴离子体积较大的离子液体具有较高的黏度。阴、阳离子也影响着离子液体的疏水性,如含有 PF_6^- 、 TF_2N^- 的离子液体大部分疏水,含有 BF_4^- 和 TF_2O^- 的离子液体则主要依靠阳离子和取代基调节疏水性,通常随着烷基链增长而增强。

与目前广泛应用的有机溶剂相比,离子液体具有以下优点:(1)蒸气压极低,不易挥发,安全易回收;(2)对有机物、无机物具有良好的溶解性,使许多化学反应可在均相中完成;(3)具有结构可调控性,离子液体的溶解性能、黏度、疏水性、极性等物理化学性质,取决于阴、阳离子及其取代基的构成和配对,可根据需要,定向设计离子液体体系;(4)离子液体作为电解质具有较大的电化学窗口、良好的导电性、热稳定性和极好的抗氧化性。

2 离子液体的萃取机制

离子液体萃取有机物的机制主要有2个方面:(1)离子液体与某些有机物的基团发生包括色散作用、氢键作用、静电作用等分子间的作用力而实现萃取;(2)离子液体的疏水性对某些有机物具有良好的溶解能力;离子液体的疏水性由其构成的阴、阳离子决定,亲油性有机物的分配系数随着离子液体疏水性的增强而增大。离子液体对有机物的萃取与反萃机制见图1。

3 离子液体萃取技术在中药资源性化学成分研究中的应用进展

3.1 离子液体微波辅助萃取分离

离子液体具有极性较大、熔点高等特点,适合微波辅助萃取。张之达等^[3]以离子液体1-丁基-3-甲

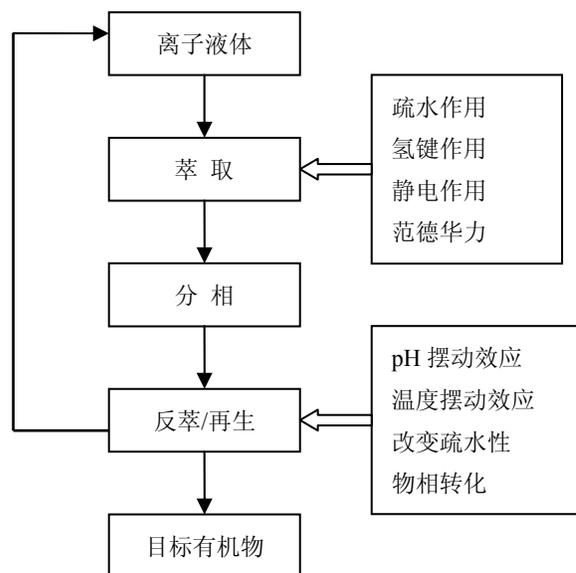


图1 离子液体对有机物的萃取与反萃机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of extraction and reverse extraction of ionic liquid for organic compounds

基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺鎓盐 $[\text{Bmim}]\text{NTf}_2$ 为萃取剂,微波辅助萃取川芎中的洋川芎内酯I、H及藁本内酯,萃取1次即可达到4次溶剂回流萃取的萃取率。杜甫佑等^[4]考察了1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 和1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ 4种离子液体应用于微波辅助提取石蒜生物碱的效率,指出离子液体与石蒜生物碱形成多种分子间作用力可促使溶质的溶出。张越非等^[5]采用 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 离子液体微波辅助提取土茯苓中黄酮类化合物,最佳固液比要大于传统乙醇微波提取的固液比,可减少溶剂的使用量。Zhai等^[6-7]对离子液体微波辅助提取植物挥发油和人参有效成分进行了研究。Liu等^[8]合成一系列1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体用于微波辅助提取分离鼠尾草酸、迷迭香酸及其挥发油,结果表明 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 具有较好的萃取性能。研究发现,采用微波辅助萃取木豆叶活性成分明显优于直接用离子液体加热回流提取的效率,而不同的阴离子和阳离子的烷基链长度对烷基-3-甲基咪唑离子液体的分离性能有显著影响,萃取分离的有效成分属于阴离子型化合物^[9],而提取芦丁的研究中也发现了类似规律^[10-11]。Chi等^[12]将质子化的离子液体(DMHEEAP和DMCEAP)应用于微波辅助提取,并以正己烷对萃取相进行反萃取,结果表明,川芎内酯I、H的浓度几乎未变,而Z-藁本内酯下降39.7%,

其萃取机制与有机溶剂萃取类似。此外,还有学者比较了离子液体在浸渍提取、热提取、超声提取和微波萃取中的效率,结果表明微波辅助提取的效率最高,原料表面的微观结构被明显破坏,离子液体[Bmim]Br对槲皮素具有良好的溶解能力,提取量可达182.78 mg/g^[13]。

3.2 离子液体超声强化萃取分离

由于超声波的空化作用,超声提取具有相间传质速率快、提取温度低的优点,而离子液体具有挥发性极低以及结构可设计的特性,因而基于离子液体的超声辅助萃取有利于强化对某些热不稳定的中药资源性化学成分的快速高效提取。Yang等^[14]合成了一系列C₂~C₁₂咪唑溴铵类离子液体用于从甘草中超声波辅助提取异甘草素、甘草苷及甘草酸,其中以[Bmim]Br作为溶剂对有效成分的提取率可达90%以上。该方法尚应用于红景天^[15]、白蜡树皮^[16]等药用植物中资源性成分的提取分离。Lin等^[17]比较了一系列不同阴离子与阳离子组合的1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体超声辅助提取人参皂苷的效率,结果表明,阴离子对提取的影响并不显著,而有机阳离子的烷基链长度是主要影响因素,以C-3为最佳,在优化的提取条件下,[C₃mim]Br对人参总皂苷的提取量达到17.81 mg/g,比超声法提取效率提高了3.16倍,时间缩短33%。3种具有不同阴离子和烷基链的离子液体溶液被用于提取何首乌中的4种苯乙酮类化合物,结果表明,离子液体可显著提高苯乙酮类化合物的提取效率,可替代传统的超声辅助热回流提取^[18]。

3.3 离子液体双水相萃取分离

离子液体具有较高的内聚能,离子之间具有很强的自聚集倾向,易与水或者有机溶剂组成低互溶度的液-液两相体系。邓凡政等^[19]建立了亲水性离子液体[Bmim]BF₄和NaH₂PO₄组成的双水相萃取体系,对芦丁的萃取率达90%以上。范杰平等^[20]比较了[Bmim]BF₄/(NH₄)₂SO₄和[Bmim]BF₄/NaH₂PO₄2种室温离子液体/盐的双水相萃取葛根素的性能,发现向离子液体中加入醇可显著提高葛根素的分配系数。Cláudio等^[21]则研究了多种咪唑基离子液体与多种无机盐构建的双水相体系萃取没食子酸的规律。Ge等^[22]在[Bmim]Cl/K₂HPO₄双水相萃取的基础上考察结合氮气浮选富集桑黄总黄酮的可行性,结果表明,K₂HPO₄质量分数为50%,pH值为9.5的溶液中添加3 mL [Bmim]Cl,氮气体积流量为30

mL/min,浮选50 min,其浮选率达85.31%,富集系数达8.59,效果远优于普通的双水相萃取。Lin等^[23]将[Bmim]BF₄应用于微波辅助提取罗布麻中金丝桃苷和异槲皮苷,并将[Bmim]BF₄与NaH₂PO₄组成双水相相对以上成分进行富集。

3.4 离子液体液-液萃取分离

液-液萃取是中药及天然药物生产中常用的提取分离手段,但传统化学溶剂多易挥发或具有毒性,而离子液体的蒸气压极低,不易挥发,低毒或无毒,是一种绿色的溶剂。Yu等^[24]比较了2种疏水性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₄mim]PF₆和1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₆mim]PF₆萃取阿魏酸和咖啡酸的性能,发现离子液体咪唑环上与C-2相邻的烷基链产生的空间位阻效应会阻碍有机酸与离子液体中氟原子的相互作用,并指出有机酚酸为分子态有利于萃取,通过pH摆动效应(稀氢氧化钠溶液)可反萃取并再生离子液体。Absalan等^[25]研究发现当pH < pKa,3-吡啶丁酸的羟基基团易与咪唑基离子液体发生氢键作用,同时NH基团将质子化,易与离子液体的阴离子(PF₆⁻、BF₄⁻)发生静电作用。Wu等^[26]以烷基-3-甲基咪唑氯化物([C(n)mim]Cl)替代传统的有机溶剂进行加压萃取,与传统的超声辅助提取和热回流提取法相比,可在最短的时间内以最少的溶剂消耗达到最高的芦丁和槲皮素的提取率。

4 离子液体萃取技术在中药及天然产物分离过程中存在的问题

虽然离子液体具有诸多优点,可替代传统挥发性有机溶剂应用于中药及天然产物的分离纯化过程,但仍然存在以下问题亟待解决。

4.1 提高离子液体萃取过程中的传质性能和分离效率

离子液体虽然具有性质稳定、不易挥发的优点,但其黏度远高于水及常规有机溶剂,因此传质阻力较大。而在支撑液膜体系中,疏水性离子液体的分离速率更低。因此,必需降低溶剂黏度,强化传质。离子液体的黏度主要由离子间范德华力、氢键、静电作用等因素决定:①阳离子取代基的碳链长度增加,离子液体的黏度增加;②取代基的烷基支链化使离子液体的黏度增加;③阴离子体积小,则范德华力减小,静电作用增大,而黏度变小;④阴离子碱性大,则黏度小。因此,设计适宜的离子液体可降低黏度,但绝大部分离子液体均为极性较强的有

有机物,可通过分子设计改变离子液体的结构和性质,改善离子液体对非极性或弱极性天然产物的分离选择性。向离子液体中添加分子溶剂作为稀释剂,通过离子-分子相互作用及溶剂化效应可有效削弱离子间的相互作用及其微观聚集结构,显著降低体系的黏度,促进传递过程的进行^[27]。Yang 等^[28]以离子液体-稀释剂混合物作为复合萃取溶剂,能够显著提高生育酚同系物分离效率。综上所述,提高离子液体萃取过程中的传质性能和分离效率是实现离子液体替代传统溶剂高效分离的关键技术。

4.2 减少分离过程中离子液体的流失

疏水性的离子液体可直接萃取中药及天然产物化学成分,但与水的直接接触,会导致少部分离子液体溶解于水中,造成损失。支撑液膜(SLM)将含载体的膜溶剂吸附在支撑体微孔内,利用液膜两侧的界面配位化学反应和液膜内发生的促进传输作用从料液相提取待分离物质,溶剂和料液相不发生直接混合。因此,将室温离子液体构建成离子液体支撑液膜(SILM)有利于减少离子液体的损失。目前 SILM 的应用已有文献报道,Matsumoto 等^[29]将咪唑类离子液体用于支撑液膜浓缩青霉素溶液。Nosrati^[30]以 [Bmin]HSO₄ 作膜溶剂与聚四氟乙烯(PTFE)构建的 SILM 可萃取 85%的苯酚。Marták^[31]则采用三己基(十四烷基)膦双环(2,4,4-三甲基戊基)膦构建 SILM 分离乳酸,连续操作 5 d 可保持分离性能稳定。但研究发现以聚偏氟乙烯膜(PVDF)为支撑体,[Bmim]PF₆ 为膜溶剂萃取分离酚类时,离子液体仍存在流失,在液膜未及时补充的情况下,不能保持长期分离的稳定性^[32]。

此外,减少离子液体流失的方式可通过吸附或共价键将离子液体负载在某种固体载体上,被称为固定化离子液体(SILs),该法还具有便于提取物分离、容易重复利用的优点。张娟娟等^[33]合成了 *N*-甲基咪唑键合硅胶固定化离子液体(SilprMim),考察了其吸附分离典型黄酮类化合物的性能,结果表明 SilprMim 对染料木素、木犀草素及槲皮素的饱和吸附量均超过 47 mg/g,吸附效率达 90%以上;采用甲醇作为洗脱剂,可实现染料木素、木犀草素、槲皮素的顺序洗脱,染料木素、木犀草素及槲皮素的解吸率均超过 83%。Du 等^[34]分别以咪唑和喹啉为阳离子与 BF₄⁻、PF₆⁻和 Cl⁻分别制备了 6 种硅胶固定化离子液体,其中 SiO₂QuCl 对阿魏酸、咖啡酸和水杨酸的吸附效果最佳,饱和吸附量均在 45

mg/g 以上。而采用 70%乙醇可实现相关酚酸的顺序洗脱,解吸率达 90%以上,固定化离子液体可循环使用多次,其富集分离能力无明显变化。可见,将萃取过程与多种分离介质结合有助于解决分离中的离子液体流失问题。

5 结语

离子液体具有挥发性弱、结构可调、无毒、无污染、可重复使用等优势,是一类环境友好的绿色溶剂。因此,离子液体取代传统的树脂吸附与有机溶剂萃取等初级纯化手段应用于中药资源开发利用及其产业化过程化学成分分离纯化具有重要的现实意义和经济价值。但其黏度过高及分离中的溶剂流失等科学问题制约着该技术的应用与推广。因此,针对分离物质的结构特征,通过设计并合成新型的功能化离子液体或进行溶剂复配,以及将某些过程强化手段(如支撑液膜技术、萃取剂固定化技术、双水相萃取等)与离子液体萃取结合,为解决以上问题提供了可行性。

参考文献

- [1] 吕廷婷,季金苟,夏之宁,等. 离子液体萃取有机物的研究进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(5): 801-806.
- [2] 杜平,胡维,李胜清,等. 离子液体在萃取分离中的应用研究进展 [J]. 分析科学学报, 2009, 25(5): 598-604.
- [3] 张之达,陈吉平,李长平,等. 离子液体微波辅助萃取川芎中内酯类化合物 [J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 498-502.
- [4] 杜甫佑,肖小华,李攻科. 离子液体微波辅助萃取石蒜中生物碱的研究 [J]. 分析化学, 2007, 35(11): 1570-1574.
- [5] 张越非,甘琳,池汝安,等. 离子液体微波辅助提取土茯苓中黄酮的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8): 1975-1977.
- [6] Zhai Y J, Sun S, Wang Z M, 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): 3544-3549.
- [7] 孙硕,翟玉娟,孙晔,等. 离子液体在非极性溶剂高压微波提取人参活性成分中的应用 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 468-472.
- [8] Liu T, Sui X Y, Zhang R 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, 1218: 8480-8489.
- [9] Wei Z F, Zu Y G, Fu Y J, et al. Ionic liquids-based

- microwave-assisted extraction of active components from pigeon pea leaves for quantitative analysis [J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 102: 75-81.
- [10] Du F Y, Xiao X H, Luo X J, *et al.* Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of rutin from Chinese medicinal plants [J]. *Talanta*, 2009, 78: 1177-1184.
- [11] Zeng H, Wang Y Z, Kong J H, *et al.* Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of rutin from Chinese medicinal plants [J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 582-590.
- [12] Chi Y S, Zhang Z D, Li C P, *et al.* Microwave-assisted extraction of lactones from *Ligusticum chuanxiong* Hort. using protic ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2011, 13(3): 666-670.
- [13] Liu X J, Wang Y Z, Kong J H, *et al.* Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of quercetin from Chinese herbal medicine [J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(4): 1012-1018.
- [14] Yang L, Li L L, Liu T T, *et al.* Development of sample preparation method for isoliquiritigenin, liquiritin, and glycyrrhizic acid analysis in licorice by ionic liquids-ultrasound based extraction and high-performance liquid chromatography detection [J]. *Food Chem*, 2013, 138(1): 173-179.
- [15] Zhu S, Ma C Y, Fu Q Y, *et al.* Application of ionic liquids in an online ultrasonic assisted extraction and solid-phase trapping of rhodiosin and rhodionin from *Rhodiola rosea* for UPLC [J]. *Chromatographia*, 2013, 76(3/4): 195-200.
- [16] Yang L, Liu Y, Zu Y G, *et al.* Optimize the process of ionic liquid-based ultrasonic-Assisted extraction of aesculin and aesculetin from *Cortex fraxini* by response surface methodology [J]. *Chem Eng J*, 2011, 175: 539-547.
- [17] Lin H M, Zhang Y G, Han M, *et al.* Aqueous ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of eight ginsenosides from ginseng root [J]. *Ultrason Sonochem*, 2013, 20(2): 680-684.
- [18] Sun Y S, Liu Z B, Wang J H, *et al.* Aqueous ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of four acetophenones from the Chinese medicinal plant *Cynanchum bungei* Decne [J]. *Ultrason Sonochem*, 2013, 20(1): 180-186.
- [19] 邓凡政, 郭东方. 芦丁在离子液体双水相中分配性能 [J]. *应用化学*, 2007, 24(7): 838-840.
- [20] 范杰平, 曹 靖, 孔 涛, 等. 两种离子液体双水相体系萃取葛根素的比较 [J]. *时珍国医国药*, 2010, 21(7): 1589-1590.
- [21] Cláudio A F M, Ferreira A M, Freire C S R, *et al.* Optimization of the gallic acid extraction using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems [J]. *Sep Purif Technol*, 2012, 97: 142-149.
- [22] Ge Y R, Pan R, Fu H Z, *et al.* Separation/enrichment total flavonoids in *Phellinus igniarius* by ionic liquid/salt aqueous two-phase flotation [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(2): 317-320.
- [23] Lin X, Wang, Y Z, Liu X J, *et al.* ILs-based microwave-assisted extraction coupled with aqueous two-phase for the extraction of useful compounds from Chinese medicine [J]. *Analyst*, 2012, 137(17): 4076-4085.
- [24] Yu Y Y, Cao Z W, Shu W. Extraction of ferulic acid and caffeic acid with ionic liquids [J]. *Chin J Anal Chem*, 2007, 35(12): 1726-1730.
- [25] Absalan G, Akhond M, Sheikhan L. Extraction and high performance liquid chromatographic determination of 3-indole butyric acid in pea plants by using imidazolium-based ionic liquids as extractant [J]. *Talanta*, 2008, 77: 407-411.
- [26] Wu H W, Chen M L, Fan Y C, *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: 222-229.
- [27] Proba A P, Wasserscheid P, Gerhard D, *et al.* Revealing the influence of strength of coulomb on the viscosity and interfacial tension of ionic liquid cosolvent mixtures [J]. *J Physic Chem B*, 2007, 111(44): 12817-12822.
- [28] Yang Q W, Xing H B, Cao Y F, *et al.* Selective separation of tocopherol homologues by liquid-liquid extraction using ionic liquids [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 6417-6422.
- [29] Matsumoto M, Ohitani T, Kondo K. Comparison of solvent extraction and supported liquid membrane permeation using an ionic liquid for concentration penicillin G [J]. *J Membr Sci*, 2007, 289: 92-96.
- [30] Nosrati S, Jayakumar N S, Hashim M A. Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 1283-1290.
- [31] Marták J, Schlosser Š, Vlčková S. Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid [J]. *J Membr Sci*, 2008, 318: 298-310.
- [32] 王 爽. 三种酚在支撑离子液体膜中的传输分离研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2010.
- [33] 张娟娟, 曹树稳, 余燕影. 固定化离子液体吸附黄酮类化合物性能研究 [J]. *分析化学*, 2009, 37(12): 1810-1814.
- [34] Du N, Cao S W, Yu Y Y. Research on the adsorption property of supported ionic liquids for ferulic acid, caffeic acid and salicylic acid [J]. *J Chromatogr B*, 2011, 879: 1697-1703.