

超声辅助均相离子液体微萃取-高效液相色谱法 测定丹参中的丹参酮

王志兵, 张洪玉, 薛瑾, 张凤清

(长春工业大学化学与生命科学学院, 吉林长春 130012)

摘要: 建立超声辅助均相离子液体微萃取-高效液相色谱法(UA-HILME-HPLC)同时测定丹参中的二氢丹参酮、丹参酮 I、隐丹参酮和丹参酮 II A。本研究以水溶性离子液体为萃取剂, 以水为传递介质, 采用超声波辅助提取目标物, 通过向提取液中加入离子对试剂形成水不溶性离子液体, 离心后发生相分离, 取离子液体部分进行高效液相色谱分析。实验结果表明, 超声辅助均相离子液体微萃取法的最佳提取条件为: 以 140 μL $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 为萃取剂, 以 1 mL 0.6 mol/L NH_4PF_6 溶液为离子对试剂, 样品溶液 pH 5.0, 初始提取温度 50 $^\circ\text{C}$, 超声提取时间 5 min, 超声功率 200 W。各目标化合物在线性范围内呈现良好的线性关系 ($r > 0.9996$), 检出限和定量限分别为 0.02~0.04 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.07~0.13 $\mu\text{g/mL}$, 日内和日间精密度(RSD)分别低于 3.23% 和 4.57%, 样品加标回收率在 83.50~96.23% 之间。本法集提取、浓缩、分离和纯化为一体, 不使用挥发性有机溶剂, 具有提取时间短, 样品用量少等优点, 可广泛应用于药用植物中活性成分的提取分析。

关键词: 离子液体; 均相液液微萃取; 超声辅助提取; 丹参酮; 高效液相色谱

文章编号: 1673-9078(2015)4-294-300

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.048

Ultrasound-assisted Homogeneous Ionic Liquid Microextraction Coupled with HPLC for the Detection and Extraction of Tanshinone from *Radix* *Salvia miltiorrhiza*

WANG Zhi-bing, ZHANG Hong-yu, XUE Jin, ZHANG Feng-qing

(College of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: An ultrasound-assisted homogeneous ionic liquid microextraction tandem high performance liquid chromatography (UA-HILME-HPLC) method was developed and applied to the determination of four tanshinones (dihydrotanshinone, tanshinone I, cryptotanshinone, and tanshinone IIA) expressed in *Radix Salvia miltiorrhiza*. A water-soluble ionic liquid and water were used as the extraction solvent and extraction media, respectively. The target analytes were extracted using the ultrasound technique. The ion-pairing agent was added to this extraction solution, resulting in the formation of a water-insoluble ionic liquid, which was separated by centrifugation. The separated ionic liquid section was subjected to HPLC analysis. The results of this analysis identified the optimal experimental conditions for UA-HILME to be: 140 μL of the $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ extraction solvent, 1 mL of 0.6 mol/L NH_4PF_6 ion-pairing agent, pH of the sample solution at 5.0, an initial extraction temperature of 50 $^\circ\text{C}$, 5 min ultrasound extraction time, and 200 W ultrasonic power. All target compounds showed a good linear relationship ($r > 0.9996$) in the linear range. The observed limits of detection and quantification were 0.02~0.04 $\mu\text{g/mL}$ and 0.07~0.13 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The intra-day and inter-day precision (RSD) was lower than 3.23% and 4.57%, respectively. The spiked sample recovery rate ranged from 83.50% to 96.23%. This method combined the processes of extraction, concentration, purification, and separation, does not require any volatile organic solvents, and shows good results despite a short extraction time and small sample size. Therefore, this method could be widely applied to the extraction and analysis of active components in medicinal plants.

Key words: ionic liquid; homogeneous liquid-liquid microextraction; ultrasound-assisted extraction; tanshinone; high performance liquid chromatography

收稿日期: 2014-08-16

基金项目: 吉林省医药产业发展专项资金[201130-2]

作者简介: 王志兵 (1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品分析

丹参为唇形科植物丹参 (*Salvia miltiorrhiza* Bge.) 的干燥根和根茎^[1-2], 是一种著名的传统中药材, 具有抗动脉硬化、抗菌、消炎、抗氧化、抗肿瘤等药理作

用^[3-7]。丹参的主要药理活性成分是脂溶性二萜醌类和水溶性酚酸类^[6-9]。根据中国药典(2010年版)记载,在这些有效成分中,丹参酮IIA是丹参质量控制中最为重要的标志性成分^[1,6]。

目前,高效液相色谱(HPLC)^[6,9],超高效液相色谱(HPLC)^[8],毛细管电泳(CE)^[10]和高速逆流色谱(HSCCC)^[11]等方法已广泛用于丹参酮的分析检测。但由于样品基质复杂,在色谱分析前需要进行前处理。常用的样品前处理方法有超声波辅助提取法^[7-8],微波辅助提取法^[6],热回流提取法^[6],热点萃取^[9]和固相萃取^[4]等。与传统提取方法相比,超声波提取法能破碎植物组织,加速溶剂渗透,并能有效地从固相基质中提取有机化合物,这在近几年的相关报道中已经得到证实^[12]。

然而,上述提取方法通常需要大量有毒有害的挥发性有机溶剂,且样品处理耗时、复杂。因此,现在趋向于建立溶剂用量少、提取速度快、简单高效的微型化提取方法。离子液体(ILs)是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的在室温下呈液体的有离子体系^[13-14]。由于离子液体具有不挥发、性质稳定、溶解性好等诸多优点,现已在电化学、有机合成、催化、分离等领域被广泛应用^[14],离子液体被认为是代替传统有机溶剂更环保的溶剂^[15]。

为了简化提取步骤、缩短提取时间、减少有机溶剂的消耗和环境的污染,本研究结合了离子液体和超声波提取法的优势,建立一种简单、高效、环保的超声辅助均相离子液体微萃取法用于提取丹参中的活性成分,并对一些实验条件进行了优化。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

五种丹参样品分别产于河南,山东,陕西,湖北和安徽。样品粉碎后过110目筛,于60℃下烘至干燥,备用。标准品二氢丹参酮,丹参酮I,隐丹参酮和丹参酮IIA,购于Sigma公司。色谱级甲醇和乙腈购于美国Fisher公司。1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄MIM]BF₄),1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₆MIM]BF₄)和1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₈MIM]BF₄)购于上海成捷化学有限公司。其余试剂均为分析纯,购于北京化工厂。

1.2 仪器与设备

1100型液相色谱仪(美国安捷伦),DAD二极管阵列紫外检测器(美国安捷伦),Zorbax SB-C18色

柱(5 μm, 4.6 mm×150 mm I.D., 美国安捷伦),C18预保护柱(7.5 mm×2.1 mm I.D., 5 μm),Allegra 64R高速离心机(美国贝克曼),KQ-100DE超声波清洗器(江苏昆山)。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称取一定质量的二氢丹参酮,丹参酮I,隐丹参酮和丹参酮IIA标准品于容量瓶中,先用少量氯仿溶解目标物,再用甲醇定容至10 mL,配制成浓度为500 μg/mL的标准储备液,于4℃冰箱中避光保存,备用。混合标准品溶液是由各标准储备液经甲醇稀释得到的。

1.4 超声辅助均相离子液体微萃取

准确称取0.01 g样品于10 mL离心管中,同时加入5 mL蒸馏水(pH 5.0)和140 μL离子液体,混合均匀后,于50℃下超声提取5 min,然后将1.0 mL 0.6 mol/L NH₄PF₆快速注入到样品溶液中,随后形成乳浊液,原水溶性离子液体中的BF₄⁻被PF₆⁻取代,随即转变为水不溶性离子液体。将此乳浊液以10000 rpm的转速离心5 min,离子液相则沉积在离心管底部。吸出上清液,离子液体部分用甲醇-水(V/V, 80/20)溶液稀释至500 μL,所得溶液即为分析溶液,过0.22 μm滤膜,进行色谱分析。

1.5 色谱条件

流动相由甲醇-水(V/V, 80/20)组成,等度洗脱,流动相流速0.5 mL/min,进样量20 μL,柱温35℃,检测波长为243 nm(二氢丹参酮和丹参酮I)和265 nm(隐丹参酮和丹参酮IIA)。

1.6 数据分析

$$\text{提取率}(\mu\text{g}/\text{g}) = \frac{\text{样品中分析物的质量}(\mu\text{g})}{\text{样品质量}(\text{g})} \\ = \frac{C(\mu\text{g}/\text{mL}) \times V(\text{mL})}{\text{样品质量}(\text{g})}$$

式中,C是样品待测液中分析物的浓度,V是样品分析溶液的总体积。

$$\text{回收率} = \frac{\text{检出量}(\mu\text{g}/\text{g}) - \text{初始量}(\mu\text{g}/\text{g})}{\text{加入量}(\mu\text{g}/\text{g})} \times 100\%$$

所有数据采用Origin 8.0软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 离子液体的种类和体积

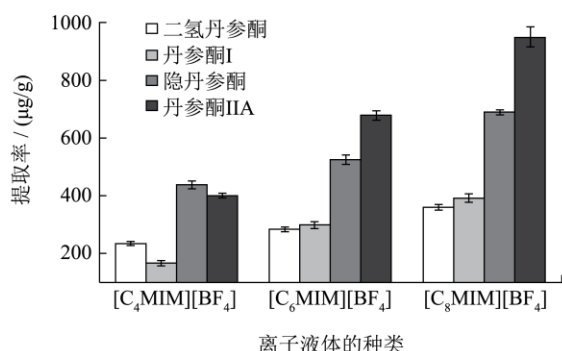


图1 离子液体种类对提取率的影响

Fig.1 The effect of the type of ionic liquid on extraction yield

本研究考察了以 NH_4PF_6 作为离子对试剂时, $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 三种离子液体对目标物提取率的影响。从图 1 中可以看出, $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 所获得的提取率显著高于 $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ 。一方面, 离子液体的提取能力可能与它的烷基链长度有一定的关系。离子液体的烷基链越长, 与丹参酮所形成的氢键、 π - π 和 π - n 越强, 对目标物的提取能力就越强^[16]。另一方面, $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 在水中的溶解度比 $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ 低^[17], 这对目标物从水相到离子液体相的转移是十分有利的。因此, 本实验以 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 作为萃取剂。

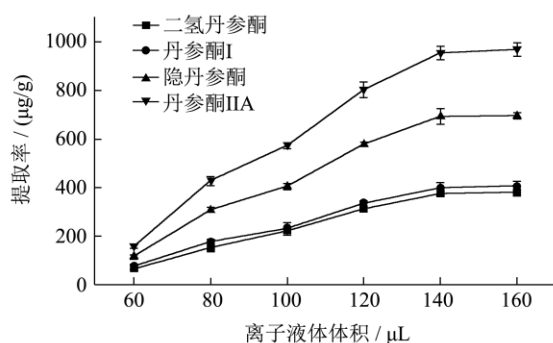


图2 离子液体体积对提取率的影响

Fig.2 The effect of the volume of ionic liquid on extraction yield

离子液体体积 (60~160 μL) 对丹参酮提取率的影响如图 2 所示, 当 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 体积为 140 μL 时, 目标化合物的提取率达到最大值。当 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 的体积从 140 μL 增加到 160 μL 时, 提取率没有显著的变化。因此, 选择 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{BF}_4$ 的体积为 140 μL 。

2.1.2 样品溶液的 pH 值

溶液的 pH 值影响丹参酮的种类和存在形式。因此, 本论文研究了样品溶液 pH 值对提取率的影响。由图 3 可知, 当 pH 值从 2.0 增加到 5.0 时, 目标分析物的提取率逐渐增加; 当 pH 值从 5.0 增加到 7.0 时, 提取率明显下降。一方面, 丹参酮含有羰基, 咪唑环

和苯环, 属于脂溶性菲醌类化合物^[6-9], 在低 pH 值, 氧原子的醌型结构和咪唑环被质子化, 导致系统的共轭性降低和分析物的紫外吸收强度减弱^[18], 这意味着在低 pH 值时蒽醌类化合物的提取率较低, 尤其在强酸性介质中; 另一方面, pH 值的变化对离子液体的形成也有很大的影响, 当溶液 pH 值在 2.0~5.0 范围内变化时, 所产生的离子液体的体积从 70 μL 逐渐增加到 120 μL , 当 pH 值过高时, 则不能发生乳化现象, 导致离子液体的体积大幅减少, 目标化合物的提取率较低。因此, 本实验选择样品溶液 pH 值为 5.0。

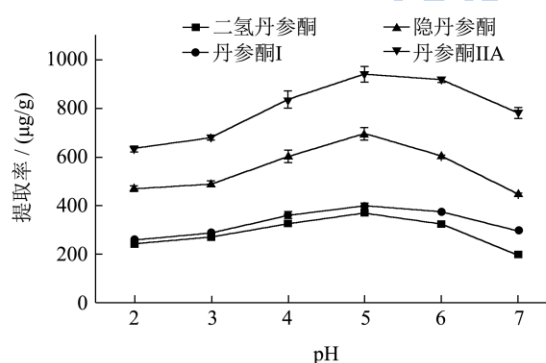


图3 样品溶液的 pH 值对提取率的影响

Fig.3 The effect of pH on the extraction yield

2.1.3 提取温度

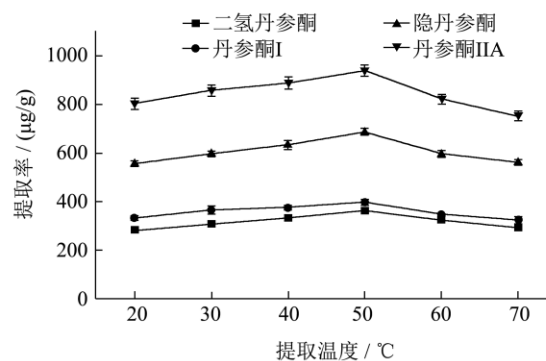


图4 提取温度对提取率的影响

Fig.4 The effect of the extraction temperature on the extraction yield

不同温度对化合物提取率的影响如图 4 所示。当提取温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐升高到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 目标化合物的提取率随之增加, 此后, 随着提取温度的升高, 提取率显著降低。这可能是由于提取温度的增加有利于萃取溶剂溶解胞内物质; 而且, 提取温度的增加也加速了目标化合物的传质转移。然而, 当提取温度过高时, 离子液体的水溶性会大大增加, 这对目标化合物的相分离是不利的。因此, 本研究选择提取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.4 提取时间

本文考察了当超声功率为 200 W 时, 超声提取时间对目标化合物提取率的影响。从图 5 可以看出, 超

声提取时间从 2 min 增加到 5 min 时, 目标分析物的提取率明显增加, 这可能是由于超声提取时间的增加有利于目标化合物的传质, 从而提高目标化合物的提取率。然而, 当提取时间进一步增加时, 目标化合物的提取率并没有显著变化, 这意味着当超声提取时间为 5 min 时, 离子液体对丹参酮的提取较完全, 以到达饱和状态。因此, 本实验选择超声提取时间为 5 min。

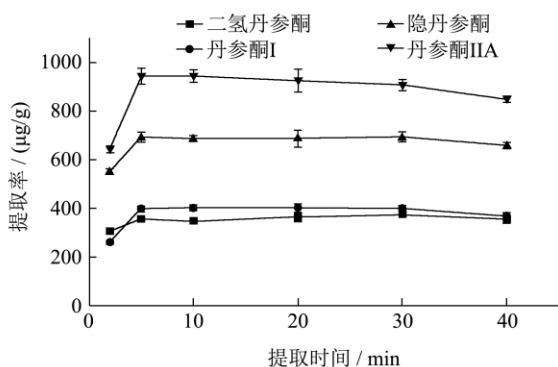


图 5 提取时间对提取率的影响

Fig.5 Effect of the extraction time on the extraction yield

2.1.5 超声功率

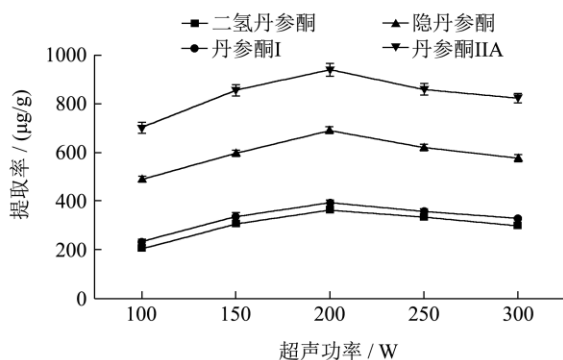


图 6 超声功率对提取率的影响

Fig.6 Effect of the ultrasound powder on the extraction yield

从图 6 可以看出, 随着超声功率的增加, 目标分

表 1 分析性能

Table 1 Performance analysis

分析物	回归方程	相关系数	线性范围 / (µg/mL)	检出限 / (µg/mL)	定量限 / (µg/mL)	日内精密度 / (RSD, %, n=6)	日间精密度 / (RSD, %, n=6)
二氢丹参酮	A=22.48C+2.52	0.9997	0.15~20.01	0.03	0.11	1.88	2.12
丹参酮 I	A=49.48C+6.51	0.9999	0.13~27.46	0.02	0.07	2.89	4.57
隐丹参酮	A=32.30C+11.19	0.9997	0.25~57.26	0.04	0.13	3.23	2.60
丹参酮 IIA	A=50.25C+22.60	0.9996	0.17~81.97	0.03	0.10	1.61	3.74

配制含有 4 种目标化合物的一系列浓度的混合标准溶液, 在最佳色谱条件下测定峰面积, 以分析物浓度 (C) 为横坐标, 以峰面积 (A) 为纵坐标, 绘制标准曲线。各化合物在线性范围内线性关系良好, 相关系数 $r > 0.9996$, 实验结果见表 1。检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 是信噪比 (S/N) 分别为 3 和 10 时实

析物的提取率先增加后降低, 当功率达到 200 W 时提取效果最好。这可能是由于随着超声功率的提高, 超声波对植物细胞的破碎作用逐渐增大, 加速有效成分的溶解, 但超声功率增大到一定程度后, 对细胞的破碎作用过大, 溶解杂质也增加, 提取率没有明显增加反而下降^[9]。

2.1.6 NH₄PF₆ 的浓度

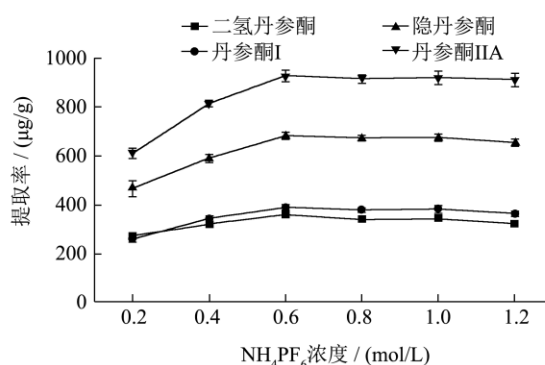


图 7 NH₄PF₆ 浓度对提取率的影响

Fig.7 Effect of NH₄PF₆ concentration on the extraction yield

为了考察离子对试剂对目标化合物提取率的影响, 1 mL 不同摩尔浓度的 NH₄PF₆ 溶液 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.2 mol/L) 被分别添加到样品溶液中。实验结果如图 7 所示, 当 NH₄PF₆ 浓度从 0.2 增加至 0.6 mol/L 时, 目标化合物的提取率随之增加; 当 NH₄PF₆ 浓度在 0.6~1.2 mol/L 范围内变化时, 提取率几乎不变。PF₆⁻ 的增加有利于 [C₈MIM]PF₆ 的形成, 并使离子液体量有所增加; 同时, 盐的添加也有利于相分离。所以, NH₄PF₆ 的浓度为 0.6 mol/L。

2.2 方法评价

2.2.1 分析性能

验方法所能检出和定量的目标化合物的最低浓度, 结果表明, 各化合物的检出限和定量限分别为 0.02~0.04 µg/mL 和 0.07~0.13 µg/mL。精密度用相对标准偏差 (RSD) 来表示。日内精密度是通过 1 d 之内连续分析 6 次样品所得到提取率的相对标准偏差 (RSD)。日间精密度是通过每天分析 1 次样品, 连续分析 6 d 所

得到提取率的相对标准偏差。结果表明, 各化合物的日内精密度 (RSD) 和日间精密度 (RSD) 分别为 1.61~3.23% 和 2.12~4.57% 之间。因此, 本方法的重现

性是可以接受的。

2.2.2 回收率

表 2 化合物的回收率

Table 2 Recovery rates of compounds

分析物	初始量/($\mu\text{g/g}$)	加标量/($\mu\text{g/g}$)	检出量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%	RSD (% , n=5)
二氢丹参酮	354.09	177.50	524.90	96.23	2.17
		355.00	685.59	93.38	3.98
丹参酮 I	385.84	196.16	565.35	91.51	3.11
		393.73	735.04	88.69	3.71
隐丹参酮	676.29	338.05	966.10	85.73	2.43
		679.60	1243.76	83.50	5.31
丹参酮 II A	928.43	463.09	1332.15	87.18	4.87
		932.91	1716.18	84.44	2.11

为了评价方法的准确度, 本文分析了加标样品的回收率。加标样品是向样品中添加已知浓度的混合标准溶液, 并加入适量甲醇使之完全浸没, 混合均匀后, 自然干燥 24 h, 然后进行提取分析, 并按照 1.6 节所示公式计算各化合物的回收率。结果表明, 目标化合物回收率为 83.50~96.23%, 其相对标准偏差均低于 5.31%。

2.2.3 样品分析

表 3 不同批次样品中 4 种成分含量 ($\mu\text{g/g}$, n=3)

Table 3 Contents of the four components in different batches of the samples ($\mu\text{g/g}$, n=3)

分析物	二氢丹参酮	丹参酮 I	隐丹参酮	丹参酮 II A
样品 1	354.09 \pm 6.28	385.84 \pm 1.36	676.29 \pm 21.89	928.43 \pm 18.46
样品 2	131.28 \pm 6.47	46.22 \pm 2.14	277.56 \pm 6.98	486.76 \pm 10.54
样品 3	587.64 \pm 15.22	449.35 \pm 15.37	906.44 \pm 22.55	1117.46 \pm 23.46
样品 4	212.05 \pm 8.19	187.59 \pm 7.36	274.43 \pm 9.45	446.46 \pm 12.33
样品 5	271.62 \pm 7.34	204.32 \pm 7.36	425.37 \pm 12.45	685.67 \pm 19.43

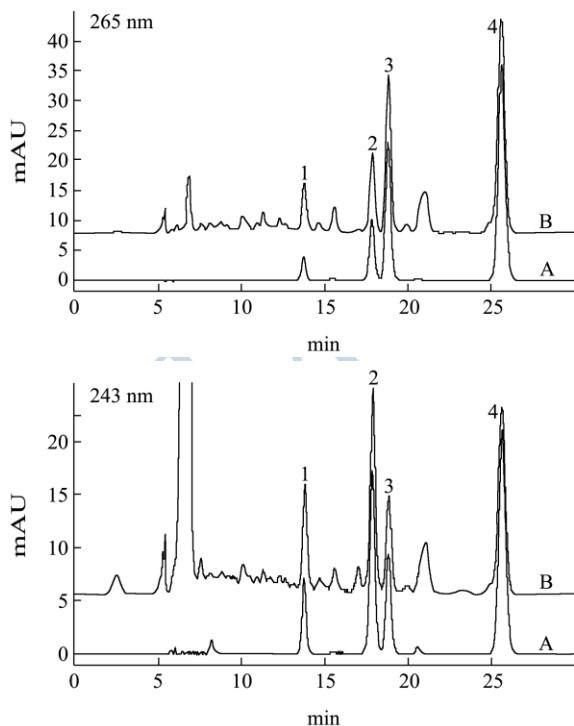


图 8 标准溶液 (A) 和样品提取液 (B) 色谱图

Fig.8 Chromatograms of the (A) standard solution and (B) sample extractions

注: 1: 二氢丹参酮, 2: 丹参酮 I, 3: 隐丹参酮, 4: 丹参酮 II A。

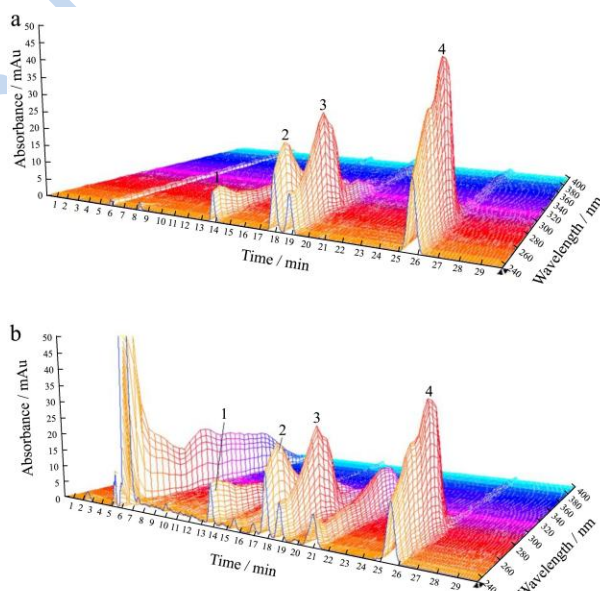


图 9 标准溶液 (A) 和样品提取液 (B) 吸收光谱图

Fig.9 Absorption spectra of the (A) standard solution and (B) sample extractions

注: 1: 二氢丹参酮, 2: 丹参酮 I, 3: 隐丹参酮, 4: 丹参酮 II A。

为了评价本法的适用性, 本研究对不同产地的丹参样品进行了分析。结果如表 3 所示, 丹参中的二氢

丹参酮, 丹参酮 I, 隐丹参酮和丹参酮 II A 的含量分别为 131.28~587.64, 46.22~449.35, 274.43~906.44 和 446.46~1117.46 $\mu\text{g/g}$ 。Fang^[6]等测定了丹参中二氢丹参酮, 丹参酮 I, 隐丹参酮和丹参酮 II A 的含量分别 0.295, 0.926, 0.543 和 1.738 mg/g 。可以看出, 丹参酮 II A 是丹参的主要成分, 这与《中国药典》(2010 版)^[1]和 Fang 等人^[6]的研究一致。另外, 不同产地丹参中 4 种成分的含量也不尽相同, 这可能是由于种植区域, 采摘期, 气候和地理条件等差异, 对丹参的质量有显著影响。丹参提取物的色谱图及吸收光谱图如图 8 和 9 所示。通过比较标准溶液和样品提取液保留时间与吸收光谱的变化来鉴别丹参酮。

3 结论

本研究结合了离子液体和超声波提取法的优势, 建立一种简单、高效、环保的超声辅助均相离子液体微萃取法用于提取丹参中的活性成分, 并采用高效液相色谱法对其进行定量检测。本法集提取、浓缩、分离和纯化为一体, 不使用挥发性有机溶剂, 具有提取时间短, 样品用量少等优点, 可广泛应用于药用植物中脂溶性成分的提取分析。

参考文献

- [1] 中国药典委员会.中国药典[M].北京:化学工业出版社, 2010 Pharmacopoeia Committee of China (Ed.). Chinese Pharmacopoeia [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2010
- [2] 李倩,刘伟,罗祖良,等.一测多评法测定丹参中丹参酮 II_A、隐丹参酮、丹参酮 I、二氢丹参酮 I 的含量[J].中国中药杂志,2012,37(6):824-828
LI Qian, LIU Wei, LUO Zu-liang, et al. Simultaneous determination of four tanshinones in *Salvia miltiorrhiza* by QAMS [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(6): 824-828
- [3] 张鉴,王兰,袁成凌,等.反相高效液相色谱检测丹参药材中4种丹参酮的含量[J].分析化学,2005,33(3):355-358
ZHANG Jian, WANG Lan, YUAN Cheng-ling, et al. Simultaneous determination of four kinds of tanshinone in *Salvia Miltiorrhizae Radix* by reversed phase high-performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(3): 355-358
- [4] HUANG Mei-xia, PANG Wen-sheng, ZHANG Jing, et al. A target analogue imprinted polymer for the recognition of antiplatelet active ingredients in *Radix Salviae Miltiorrhizae* by LCMS/MS [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012, 58: 12-18
- [5] CHEN Xiao-ping, DENG Ya-chen, XUE Ying, et al. Screening of bioactive compounds in *Radix Salviae Miltiorrhizae* with liposomes and cell membranes using HPLC [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012, 70: 194-201
- [6] FANG Xin-sheng, WANG Jian-hua, ZHANG Shan, et al. Simultaneous extraction of hydrosoluble phenolic acids and liposoluble tanshinones from *Salviae miltiorrhizae radix* by an optimized microwave-assisted extraction method [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 149-156
- [7] LIU Yang, LIU Shu, LIU Zhi-qiang. Screening and determination of potential xanthine oxidase inhibitors from *Radix Salviae Miltiorrhizae* using ultrafiltration liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2013, 923-924: 48-53
- [8] LIU Mei, LI Yong-guo, CHOU Gui-xin, et al. Extraction and ultra-performance liquid chromatography of hydrophilic and lipophilic bioactive components in a Chinese herb *Radix Salviae Miltiorrhizae* [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157(1-2): 51-55
- [9] BI Wen-tao, TIAN Ming-lei, ROW Kyung-ho. Extraction and concentration of tanshinones in *Salvia miltiorrhiza* Bunge by task-specific non-ionic surfactant assistance [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1985-1990
- [10] CHEN An-jia, LI Cun-hong, GAO Wen-hua, et al. Application of non-aqueous micellar electrokinetic chromatography to the analysis of active components in *radix Salviae miltiorrhizae* and its medicinal preparations [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005, 37(4): 811-816
- [11] GU Ming, ZHANG Shu-feng, SU Zhi-guo, et al. Fingerprinting of *Salvia miltiorrhiza* Bunge by non-aqueous capillary electrophoresis compared with high-speed counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1057(1-2): 133-140
- [12] Núñez L, Tadeo J L, García-Valcárcel A I, et al. Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1214(1-2): 178-182
- [13] XIAO Yao, ZHANG Han-qi. Homogeneous ionic liquid microextraction of the active constituents from fruits of *Schisandra chinensis* and *Schisandra sphenanthera* [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 712: 78-84
- [14] 孙伟,高瑞芳,焦奎等.离子液体在分析化学中应用研究进展[J].分析化学,2007,35(12):1813-1819

- SUN Wei, GAO Rui-fang, JIAO Kui, et al. Research and application of ionic liquids in analytical chemistry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(12): 1813-1819
- [15] XIAO Yao, WANG Ying, GAO Shi-qian, et al. Determination of the active constituents in *Arnebia euchroma* (Royle) Johnston by ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879(20): 1833-1838
- [16] WU Kang-kang, ZHANG Qian-li, LIU Qian, et al. Ionic liquid surfactant-mediated ultrasonic-assisted extraction coupled to HPLC: Application to analysis of tanshinones in *Sabia miltiorrhiza bunge* [J]. Journal of Separation Science, 2009, 32: 4220-4226
- [17] GAO Shi-qian, YANG Xiao, YU Wei, et al. Ultrasound-assisted ionic liquid/ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of sulfonamides in infant formula milk powder using high-performance liquid chromatography [J]. Talanta, 2012, 99: 875-882
- [18] 徐文祥,李俊芬,董川.丹参酮 I 的光谱特性及 pH 对其分子结构的影响[J].光谱实验室, 2003,20(3):319-323
- XU Wen-xiang, LI Jun-fen, DONG Chuan. Spectral properties of tanshinone I and pH effect on its molecular structure [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2003, 20(3): 319-323
- [19] 何之源,李艳清,付大友,等.超声波法提取川木香药材中活性成分的工艺研究[J].安徽农业科学,2010,38(35):20040-20042
- HE Zhi-yuan, LI Yan-qing, FU Da-you, et al. Study on ultrasonic power extraction of costunolide and dehydrocostuslactone from *radix valdimiriae* [J]. Journal of Anhui Agri. Sci., 2010, 38(35): 20040-20042