

聚合离子液体的吸附分离应用研究进展

孙爽, 李未康, 张娟*, 赵地顺

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 综述了聚合离子液体近年来在 CO₂、胺类物质、芳香烃、有机磷农药、有机硫化物、蛋白质等吸附分离领域的应用进展, 并提出今后的发展方向。

关键词: 聚合离子液体; 萃取; 吸附; 分离

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0038-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.009

Research progress on application of polymeric ionic liquids in adsorption separation

SUN Shuang, LI Wei-kang, ZHANG Juan*, ZHAO Di-shun

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: This paper provides a review on the application research progress of polymeric ionic liquids (PILs) in adsorption separation of CO₂, amine substances, aromatic hydrocarbons, organo-phosphoric pesticides and insecticides, organic sulfides, protein in recent years. The development prospects for future are proposed.

Key words: polymeric ionic liquids; extraction; adsorption; separate

经过 20 多年的发展, 离子液体(ILs)作为一种绿色溶剂, 研究内容几乎涉及化学、化工和材料学科各个领域, 但 ILs 在化工相关领域的大规模应用屈指可数。主要原因还是离子液体在发展过程中暴露出的一些缺点: ①黏度大, 降低了 ILs 体系中的传热传质甚至反应效率; ②即使 ILs 固载于载体上, 操作弹性小, 容易发生流失; ③ILs 的轻微毒性及其流失对水环境造成的污染不可避免; ④液体离子液体回收困难^[1]。这些原因限制了 ILs 的工业化, 从而使离子液体发展走到瓶颈。因此聚合离子液体(PILs)应运而生, 聚合离子液体就是选用带双键的离子液体单体, 聚合成高分子聚合物, 而保持了离子液体的性质, 聚合离子液体将液体离子液体和聚合物的优点相结合, 在一定程度上克服了这些局限且拓展了应用空间, 成为近几年研究的热点。聚合离子液体在材料科学^[2-3]、电化学^[4]、催化剂^[5]和吸附分离^[6]等领域得到了广泛的应用。关于聚合离子液体的合成和应用的研究进展已有较少报道。本文中仅就离子液体在吸附分离方面的应用进行详细综述, 并对其应用进行展望。

1 在 CO₂ 吸附中的应用

因为离子液体作为绿色溶剂在吸附 CO₂ 方面

的研究较多, 因此, 相应地聚合离子液体的研究也显然在 CO₂ 吸附方面开展较多。

Tang 等^[7-10]在咪唑、季铵盐或者季磷盐的 N (或者 P) 原子上连接苯乙烯或者甲基丙烯酸甲酯, 制备成不同的带双键的阳离子, 阴离子同为 BF₄⁻, 通过自由基引发聚合, 合成了几种聚合离子液体, 用于吸附 CO₂, 结果发现, 和液体离子液体(如 [bmin] BF₄) 相比, 对 CO₂ 的吸附容量大了 5.0~6.6 倍, 而且, 还具有可逆的快速吸附和解吸。但是, 通过 XRD 和 DSC 表征结果表明, 这些聚合物均是非晶体, 室温下容易裂解成细末, 这一点限制了它的大规模使用, 因为粉末装填在反应器中, 压降太大, 不利于操作。

Liliana 等^[11]制备聚合二烯丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺(P[pyr₁₁][NTf₂])离子液体, 再添加不同比例的自由离子液体([pyr₁₄][NTf₂]), 合成一系列复合膜, 用于烟道气分离和天然气净化。结果发现, 加入游离的离子液体后, 可以增强复合膜的渗透选择性。对 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 渗透选择性比纯聚合离子液体提高了 2 个数量级。同样 Rupes 等^[12]以二烯丙基二甲胺为阳离子单体, 通过改变羧酸根、磺酸根和无机阴离子的类型, 来考察对 CO₂ 的吸附渗透性。相对于其他 2 个类别, 带有羧酸根

(特别是乙酸根)的阴离子聚合离子液体显示出有强吸引力的 CO₂ 吸附能力以及超过 H₂ 和 N₂ 的吸附选择性。带有乙酸根的聚合离子液体(P[DADMA][Ac])对 CO₂ 有着相当可观的吸附能力和高选择性(S_{CO₂}/S_{N₂} = 114.3)。同样的结果在聚合乙烯基苄基三甲胺氯化物(P[VBTMA][Cl])离子液体上也得到证实。而无机阴离子的聚合离子液体对 CO₂ 的吸附能力随着摩尔质量的增加而增加。一系列聚合离子液体对 CO₂ 的吸附能力随着阴离子的碱性增加而增加,而随着聚合离子液体的密度增加而减小,但是均比普通的聚合高分子材料和液体离子液体高得多。另外他们课题组^[13]还考察不同氰根阴离子的吸附 CO₂ 效果,得到同样结论。

Ulhas 课题组^[14-15]合成了聚苯并咪唑离子液体,并考察了阳离子的取代基官能团多环芳烃对 CO₂ 的吸附渗透性的影响,结果发现,多环芳烃取代基为萘时,对 CO₂ 的吸附渗透性比聚合苯并咪唑离子液体高出 10 倍。同时他们又考察了聚合苯并咪唑中阴离子的影响,选用了 3 种阴离子 Tf₂N⁻、BF₄⁻、Ac⁻,结果发现阴离子为 BF₄⁻ 时,可以提高 CO₂ 的吸附渗透性,而且对于 CO₂ 的吸附渗透选择性远高于 CH₄ 和 N₂。

Maisara 等^[16]合成一系列有特定功能基团氨基的聚合离子液体时,对于捕获 CO₂ 的效率进行了研究。结果表明,对阳离子液体来说,随烷基链长度越长,对 CO₂ 的吸附性越好。在最佳条件下,CO₂ 的

吸附量为 0.55 mol/mol 离子液体。而对于阴离子液体带有氨基,也可以增强对 CO₂ 的吸附性,原因是氨基和 CO₂ 发生了化学吸附。而 Hu 等^[17]同样合成 5 种带氨基的聚合离子液体,考察了离子液体中氨基的数量对 CO₂ 的吸附性的影响,结果表明,离子液体中氨基越多,CO₂ 的吸收能力越大。同时还考察了水含量和气体流速的影响,发现水含量是最大的影响因素,水含量从 0 增加到 40%,CO₂ 的吸附量从 0.96 mol/mol 增加到 2.04 mol/mol。温度在 283~333 K,吸附量是增加的,但是超过 333 K,就下降了。通过结构表征发现,CO₂ 和离子液体中胺进行反应生成氨基碳酸酯,同时 CO₂ 能和水进行电离反应放出 H⁺,从而提高了对 CO₂ 的吸收。

因为 CO₂ 的温室效应造成的全球变暖现象,对于 CO₂ 的回收利用显得尤为重要,因此关于 CO₂ 的吸附的研究较多,但是大致就是 2 类:物理吸附和化学吸附,物理吸附的优点是易脱附,但是不如化学吸附的吸附容量大,而化学吸附再生较困难。从上述文献中可以看出,聚合离子液体的阴阳离子液对于 CO₂ 的吸附均有影响,必须阴阳离子相互配合,才能达到最佳效果,离子液体的种类有千万种,而聚合离子液体才刚刚起步,所以,还有大量的工作需要研究者去探索。

2 在胺类物质吸附中的应用

Cecilia 等^[18]采用直接浸渍法,在固相微萃取

(上接第 37 页)

- [16] Muppalla R, Jewrajka S K, Reddy A V R. Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micropollutants from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 143: 125-134.
- [17] Liu F, Hashim N A, Liu Y, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1/2): 1-27.
- [18] Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325(1): 427-437.
- [19] Yan L, Hong S, Li M L, *et al.* Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(2): 347-352.
- [20] 李焱, 沈舒苏, 聂士超, 等. 1 种三嵌段聚合物作界面改性剂的中空纤维膜研究 [J]. *水处理技术*, 2016, (2): 41-46.
- [21] Chen W, Su Y, Zheng L, *et al.* The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337(1/2): 98-105.

- [22] Chen W, Peng J, Su Y, *et al.* Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(3): 591-597.
- [23] Zhu X, Tu W, Wee K, *et al.* Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 36-44.
- [24] Bai R, Zhu X. A highly hydrophilic and highly oleophobic membrane for oil-water separation; WO, 148359[P]. 2012-11-01.
- [25] Zirehpour A, Jahanshahi M, Rahimpour A. Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96: 124-131.
- [26] Zhang S, Wang P, Fu X, *et al.* Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) [J]. *Water Research*, 2014, 52: 112-121.
- [27] Motta A, Borges C, Esquerre K, *et al.* Oil produced water treatment for oil removal by an integration of coalescer bed and microfiltration membrane processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 371-378. ■

(SPME)固体表面涂覆聚合离子液体,用于煮沸咖啡和咖啡粉的丙烯酰胺的痕量分析。和市场上的普通固相微萃取涂层相比,交联聚合离子液体吸附剂涂层表现出了对丙烯酰胺的很强的灵敏度。聚合离子液体涂层纤维可以检测到丙烯酰胺的最低含量可以达到 $10 \mu\text{g/L}$,对于食品级天冬氨酸和葡萄糖的检测提供了一种更为安全准确的方法。随后他们^[19]又合成了双乙烯基苯基苯并咪唑双三氟磺酰亚胺和双 1-乙烯-3-羟基咪唑双三氟磺酰亚胺共聚,丙烯酰胺的检测极限低至 $0.5 \mu\text{g/L}$ 。

3 在芳香烃吸附中的应用

Cheng 等^[20]通过自由基聚合而形成聚合的离子液体凝胶化的多壁碳纳米管,用于固相微萃取吸附剂涂层,聚合离子液体和多壁碳纳米管的结合增加了吸附剂涂层和芳烃之间的 π - π 络合作用,且对多环芳香烃表现出较高的提取效率。该吸附剂有效涂层在 $1.0 \sim 2.5 \text{ ng/L}$ 。对河流和自来水中的多环芳香烃的吸附做了研究,结果表明此方法同样适用。该种固相微萃取由于聚合离子吸附剂均匀分散在多壁碳纳米管表面,少量的多壁碳纳米管没有影响到聚合离子液体的凝胶固相微萃取吸附剂对多环芳香烃的吸附性能。掺入多壁碳纳米管负载 PIL 可以作为多环芳香烃的提取材料,实现可再生的固相微萃取吸附剂涂层。Jaime 等^[21]通过自由基聚合反应合成聚羟基环己烷基丙烯基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺和聚羟基环己烷基苯乙烯基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺,用于固相微萃取涂层纤维。该种材料薄膜稳定性强、热稳定性高、使用寿命长。用于萃取啤酒中不同的易挥发化合物,萃取效果明显高于市售的 PDNS-DCB 和 CAR-PDNS,而且萃取效果和选择性可以通过调整聚合离子液体的阳离子结构来实现。

Feng 等^[22-23]合成了一种新颖的 PIL 吸附剂,由 1-乙烯基-3-辛基咪唑溴阳离子和乙烯基苯磺酸钠的阴离子共聚合制备,用于固相微萃取。在水溶液中,可成功萃取苯胺、苯酚和邻苯二甲酸酯,此聚合离子液体吸附剂应用在亲水性非挥发化合物的直接浸渍固相微萃取,是一种非常有前景的吸附剂涂层。而且他们同时发现^[24],聚合 1-乙烯基-3-辛基咪唑溴离子液体涂层仅对极性和亲水醇有效萃取,而经过 NTF_2^- 阴离子交换后,对疏水性的正烷烃萃取性提高,而经 NapSO_3^- 阴离子交换后,对芳香烃的选择萃取性提高,从而用来检测工业园区地下水中的氯代芳香烃。Manishkumar 等^[25]同样合成了乙烯基苯

基咪唑十二烷基三氟甲基磺酰亚胺和双乙烯基苯基咪唑十二烷基三氟甲基磺酰亚胺共聚制得的固相微萃取吸附剂涂料,用来萃取海水和牛奶中的多氯联苯,该涂层纤维灵敏度高,虽然膜厚度低,但是对多氯联苯的选择性很强。而且在高沸点化合物条件下仍能表现出吸附作用。

Chen 等^[26]用 1-烯丙基-3-乙基咪唑氯 (AV) 和二乙烯基苯 (DVB) 在 1-丙醇和 1,4-丁二醇作为制孔剂的溶剂中合成新的聚合离子液体。新的聚合离子液体作为吸附剂对水杨酸和肉桂酸等有机酸防腐剂有良好的萃取性能。可用于橙汁和茶饮料样品中痕量防腐剂的确定,并且拥有灵敏度、重复性好、高的成本效益和环境友好的特点。

4 在有机磷农药和杀虫剂吸附中的应用

许新新等^[27]利用 1-乙烯基-3-己基咪唑溴盐与氧化石墨烯之间的静电吸引力,将其附着于氧化石墨烯表面,然后经聚合、还原,制备了聚合离子液体-石墨烯复合材料,用 SEM、FT-IR、UV-Vis 等对复合材料进行了表征。将聚合离子液体-石墨烯复合材料用于固相萃取的吸附剂,结合高效液相色谱,研究了此吸附剂对环境水样中 4 种有机磷农药的萃取性能。对影响 SPE 效率的参数(吸附剂量、上样体积、上样流速、洗脱剂和洗脱剂体积)进行了优化。在优化条件下,杀螟松、对硫磷、倍硫磷和辛硫磷在 $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 有良好的线性关系,相关系数 (R^2) 为 $0.9908 \sim 0.9995$ 。将本方法用于环境水样中有机磷农药的测定。

Zheng 等^[28]用 1-乙烯基-3-己基咪唑和乙烯改性的磁性颗粒共聚合合成的磁性纳米颗粒固载的聚合离子液体,被用在磁性固相萃取。用 4 种有机磷农药评价,结果发现,分析浓度范围在 $1 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 内都能保持良好的线性关系。检测下限达 $0.01 \mu\text{g/L}$,高富集因子 $84 \sim 161$,能够用于茶饮料中提取对硫磷、倍硫磷、辛硫磷和双硫磷。成功地从 3 种茶饮料样品中分析有机磷农药,重复使用 20 次,效果没有明显下降。

Wu 等^[29]通过电镀的方法合成聚离子液体聚合物功能化的多壁碳纳米管复合材料固相微萃取 (SPME) 涂层。在全氟磺酸溶液中浸渍后,得到全氟磺酸改性的涂料。该种涂层具有较高的耐久性和稳定性,对氨基甲酸酯类杀虫剂有高的提取效率,由于其良好的疏水性可用于从水果和蔬菜清洗氨基甲酸酯类杀虫剂。

5 吸附脱除有机硫化物

章静^[30]以1-乙烯基咪唑和1,4-对二氯苯为原料合成了一种交联状多孔聚合离子液体(PIL-1),研究了其对于模型油中噻吩(T)、苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)的吸附性能。结果表明,PIL-1比表面积为99.6 m²/g,平均孔径为16.06 nm,对DBT、BT、T的饱和吸附量分别为7.02、5.15、4.08 mg/g,吸附效果不是很理想,随后又以1-乙烯基咪唑与二乙烯基苯共聚,制备了具有多孔结构的交联聚乙烯基咪唑,结果表明,1-乙烯基咪唑与二乙烯基苯的摩尔比为2:1时,合成的聚乙烯基咪唑(P2)比表面积高达675 m²/g,但是吸附效果没有明显提高。同课题组的常群玲^[31]合成苯乙炔树脂接枝的聚合离子液体,其中PCE-3对DBT的吸附量可达4.08 mg/g。从上述结果来看,虽然聚合离子液体相比传统的离子液体吸附脱硫性能有所提高,而且不存在溶解和夹带损失等问题,但是吸附效果不是很高,可以根据离子液体的可设计性对其进行设计合成,来提高对有机硫化物的吸附性能。聚和离子液体与离子液体相比机械强度高、低毒、是固体,不存在黏度过高等问题,而且易于分离,对于有机硫化物是个不错的吸附剂,但是研究工作需深入,吸附效果有待提高。

6 在蛋白质吸附方面的应用

Tien等^[32]在固相微萃取(SPME)中,以镍钛导线为载体,表面涂层聚合离子液体,提高机械强度和耐久性,使得镍钛导线具有强弹性,在恶劣的环境条件下也能保持良好的特性,如极端的pH、高温,循环萃取和脱附使用70次之多。苏日娜等^[33]通过一步合成法制备了2种可聚合季铵盐离子液体功能单体,并通过沉淀聚合合法合成了相应的聚离子液体聚合物聚4-乙烯基苄氯季铵盐离子液体和聚烯丙基溴季铵盐离子液体。分别用它们对牛血清白蛋白、卵清蛋白、牛血红蛋白、溶菌酶、胰蛋白酶5种蛋白质做了吸附性能实验。结果表明,它们对蛋白质都拥有一定的吸附作用,4-乙烯基苄氯季铵盐离子液体对胰蛋白酶拥有高的吸附作用,拥有很高的研究必要性。

7 结语

作为离子液体的新的发展方向,聚合离子液体以其高机械稳定性、离子导电性、可回收性、易加工

性、耐久性、化学相容性和可控性等优点走进人们视野当中。但是,因为聚合离子液体的研究才刚刚起步阶段,仅限于实验室研究,目前还没有工业化应用的报道。究其原因,聚合离子液体的吸附效果还有待提高。比如对于CO₂的吸附研究较多,但是对于CO₂的通透性还不能达到实用性的要求。而对于其他一些有机物的吸附仅仅限于固相萃取或者固相微萃取在色谱检测中的应用,还不能应用于有机物的吸附回收,原因是应用于固相萃取的聚合离子液体的合成成本较高。因此,聚合离子液体在吸附分离方面的应用具有以下发展方向。

(1)以物理吸附为主,根据离子液体的可设计性,尽量选用功能化基团以络合的方式物理吸附有机物或者无机气体,方便于后期的脱附。

(2)选用成本较低的离子液体为主,因为要实现工业化,成本是必须要考虑的因素,成本的高低决定其工业化带来的效益。

(3)选用惰性载体接枝共聚离子液体,一方面可以降低离子液体的成本,一方面可以增加聚合离子液体的机械强度。机械强度决定着聚合离子液体的使用寿命。因此聚合离子液体高分子材料的制备和应用的研究之路还很长,希望正在对聚合离子液体吸附研究的广大学者们能够尽快做出重大突破,早日实现工业化,使之更好地造福人们的生活。

参考文献

- [1] 李春喜,熊佳丽,孟洪,等.从ILs到PILs:聚合离子液体介孔材料的制备性质及结构调控方法[J].化工进展,2014,33(8):1941-1950.
- [2] Rebeca Marcilla, Cristina Pozo-Gonzalo, Javier Rodríguez, et al. Use of polymeric ionic liquids as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions[J]. Synthetic Metals, 2006, 156(16/17): 1133-1138.
- [3] Harinder Pal Singh Missan, Boor Singh Lalia, Kunal Karan, et al. Polymer-ionic liquid nano-composites electrolytes: Electrical, thermal and morphological properties[J]. Materials Science & Engineering B, 2010, 175(2): 143-149.
- [4] Rachid Meziane, Jean-Pierre Bonnet, Matthieu Courty, et al. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 57: 14-19.
- [5] Xie Y, Zhang Z F, Jiang T, et al. CO₂ Cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 7255-7258.
- [6] Tang J B, Tang H D, Sun W L, et al. Poly(ionic liquid)s: A new material with enhanced and fast CO₂ absorption[J]. Chem Commun, 2005, 26(26): 3325-3327.
- [7] Andre B, Tang J B, Hu X D, et al. Carbon dioxide solubility in poly-

- merized ionic liquids containing ammonium and imidazolium cations from magnetic suspension balance: P [VBMA] [BF₄] and P [VBMI] [BF₄] [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (17) : 5542–5547.
- [8] Tang H D, Tang J B, Ding S J, *et al.* Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids [J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 2005, 43 (7) : 1432–1443.
- [9] Tang J B, Tang H D, Sun W L, *et al.* Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-base poly (ionic liquid) s [J]. *Polymer*, 2005, 46 : 12460–12467.
- [10] Tang J B, Shen Y Q, Maciej R, *et al.* Isothermal carbon dioxide sorption in poly (ionic liquid) s. *Chem Res*, 2009, 48 (20) : 9113–9118.
- [11] Liliana C Tome, David Mecerreyes. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO₂ separation membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428 : 260–266.
- [12] Rupes S Bhavsar, Santosh C Kumbharkar, Ulhas K Kharul. Polymeric ionic liquids (PILs): Effect of anion variation on their CO₂ sorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389 : 305–315.
- [13] Liliana C Tome, Mehmet Isik, Carmen S R Freire. Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 483 : 155–165.
- [14] Anita S Rewar, Sayali V Shaligram, Ulhas K Kharul. Polybenzimidazole based polymeric ionic liquids possessing partial ionic character: Effects of anion exchange on their gas permeation properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 497 : 282–288.
- [15] Ulhas K Kharul, Sayali V Shaligram, Anita S Rewar, *et al.* Incorporation of rigid polyaromatic groups in polybenzimidazole-based polymeric ionic liquids: Assertive effects on gas permeation properties [J]. *Polymer*, 2016, 93 : 30–36.
- [16] Maisara Shahrom Raja Shahrom, Cecilia Devi Wilfred, AboBakr Khidir Ziyada Taha. CO₂ capture by task specific ionic liquids (TSILs) and polymerized ionic liquids (PILs and AAPILs) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219 : 306–312.
- [17] Hu Hui, Li Fang, Xia Qi, *et al.* Research on influencing factors and mechanism of CO₂ absorption by poly-amino-based ionic liquids [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 31 : 33–40.
- [18] Cecilia Cagliero, Tien D Ho, Cheng Zhang, *et al.* Determination of acrylamide in brewed coffee and coffee powder using polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1449 : 2–7.
- [19] Cecilia Cagliero, He Nan, Carlo Bicchi, *et al.* Matrix-compatible sorbent coatings based on structurally-tuned polymeric ionic liquids for the determination of acrylamide in brewed coffee and coffee powder using solid-Phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1449 : 2–7.
- [20] Cheng Zhang, Jared L Anderson. Polymeric ionic liquid bucky gels as sorbent coatings for solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1344 : 15–22.
- [21] Jaime González-Álvarez, Domingo Blanco-Gomis, Pilar Arias-Abrodo. Analysis of beer volatiles by polymeric imidazolium-solid phase Microextraction coatings: Synthesis and characterization of polymeric Imidazolium [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1305 : 35–40.
- [22] Feng Juanjuan, Sun Min, Xu Lili, *et al.* Novel double-confined polymeric ionic liquids as sorbents for solid-phase microextraction with enhanced stability and durability in high-ionic-strength solution [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268 : 16–21.
- [23] Feng Juanjuan, Sun Min, Li Leilei, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes-doped polymeric ionic liquids coating for multiple headspace solid-phase microextraction [J]. *Talanta*, 2014, 123 : 18–24.
- [24] Feng Juanjuan, Sun Min, Bu Yanan, *et al.* Facile modification of multi-walled carbon nanotubes-polymeric ionic liquids-coated solid-phase microextraction fibers by on-fiber Anion exchange [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1393 : 8–17.
- [25] Manishkumar D Joshi, Tien D Ho, William T S Cole, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls in ocean water and bovine milk using crosslinked polymeric ionic liquid sorbent coatings by solid-phase microextraction [J]. *Talanta*, 2014, 118 : 172–179.
- [26] Chen Lei, Huang Xiaojia. Preparation of a polymeric ionic liquid-based adsorbent for stir cake sorptive extraction of preservatives in orange juices and tea drinks [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 916 : 33–41.
- [27] 许新新, 何丽君, 蔡天培, 等. 聚合离子液体固载石墨烯复合物的制备及固相萃取有机磷农药的研究 [J]. *中国分析化学*, 2015, 43 (6) : 829–835.
- [28] Zheng Xiaoyan, He Lijun, Duan Yajing, *et al.* Poly (ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1358 : 39–45.
- [29] Wu Mian, Wang Liying, Zeng Baizhao, *et al.* Ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes-doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) for highly-efficient solid-phase Microextraction of carbamate pesticides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1444 : 42–49.
- [30] 章静. 聚合离子液体的制备及其用于燃油巧度脱巧的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [31] 常群羚. 用于深度脱硫巧合离子液体介孔材料的制备与性能 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [32] Tien D Ho, Bruna R Toledo, Leandro W Hantao, *et al.* Chemical immobilization of crosslinked polymeric ionic liquids on nitinol wires produces highly robust sorbent coatings for solid-phase microextraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 843 : 18–26.
- [33] 苏日娜, 谢明雪, 李海杰, 等. 聚季铵盐离子液体材料制备及其对蛋白质吸附性能评价 [J]. *中国色谱*, 2016, 34 (6) : 545–549. ■