

文章编号: 0254-5357(2015)03-0353-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.016

超声辅助-原位生成离子液体分散液液微萃取结合高效液相色谱法测定水样中的莠去津

潘闽君^{1,2}, 曹 茜^{1,2}, 景 明^{1,2}, 李晋阳¹, 陈家玮^{1,2*}

(1. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 本文引入绿色溶剂离子液体作为萃取剂,建立了超声辅助-原位生成离子液体分散液液微萃取水样中莠去津的方法。即处理 5 mL 水溶液样品,以 80 μL 的 $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ 为萃取剂,加入 400 μL 配对离子交换剂双三氟甲磺酰亚胺锂盐 (LiNTf_2),通过原位生成的疏水性离子液体 $[\text{HMIM}]\text{NTf}_2$,对水中莠去津进行液液微萃取,经辅助超声 10 min 后 4000 r/min 离心 8 min,结合高效液相色谱测定莠去津。莠去津的检出限为 0.01 mg/L,方法线性范围为 0.01 ~ 0.5 mg/L,加标回收率 (100.4% ~ 106.7%) 显著优于直接离子液体分散液液萃取法 (<67%)。这种原位生成离子液体微萃取技术有望应用于更广泛的有机污染物分析检测中。

关键词: 莠去津; 原位生成离子液体; 分散液液微萃取; 高效液相色谱法

中图分类号: S482.32; O658.2; O657.63 **文献标识码:** A

莠去津 (atrazine), 又名阿特拉津,是一种常见的适用于旱地的广谱除草剂,目前我国玉米、甘蔗产区大量使用^[1-2]。由于莠去津性质稳定、持久性长、水溶性较大,农田大量使用会对土壤、水体、农作物带来潜在生态环境风险^[3]。目前对水中莠去津的检测方法主要有气相色谱法^[3]、液相色谱-质谱法^[4-6]、免疫学方法^[7],生活饮用水国家标准推荐采用高效液相色谱法 (HPLC)。水中莠去津的测定前处理技术多采用液液提取^[8-9]和固相萃取法^[6,10],如赵丽红等^[8]采用三氯甲烷液液提取测定了水中莠去津,回收率达 84.9% ~ 88.9%。但是,这些传统的前处理技术无论是萃取还是洗脱过程中,都需要使用一定量的有机溶剂,大多数具有毒性且易挥发,环境友好性差。为了满足绿色环保的需求,一种新型绿色溶剂——离子液体^[11-13]目前备受关注。离子液体是一种盐类物质,一般由有机阳离子和无机阴离子构成,具体有咪唑类、吡啶类、季铵类等类型,在室温或接近室温下呈液态,具有低挥发性、可设计性、选择性溶解能力、绿色环保等特点。已有学

者将离子液体引入有机物分析测试领域,取代以往大量使用的有机溶剂萃取剂,达到高效绿色萃取的目的。如 2006 年 Rezaee 等^[13]在液液萃取的基础上,提出采用离子液体作为萃取剂,借助一定体积的分散剂,建立了分散液液微萃取技术将待测溶液中的目标物质成功富集分离。

目前常用的离子液体直接萃取方法,即利用制备好的疏水性离子液体,如阴离子为六氟磷酸盐的离子液体,利用其疏水性代替有机溶剂(如二氯甲烷、三氯甲烷等)进行萃取^[14-16],但是对于莠去津这种较易溶于水的除草剂,难以适用。为此,我们设想首先通过可溶性离子液体(如 1-己基-3-甲基咪唑氯盐, $[\text{HMIM}]\text{Cl}$)与水中莠去津进行充分混溶后,再通过加入配对离子交换剂(如双三氟甲磺酰亚胺锂盐, LiNTf_2),使其在水相中原位生成疏水性离子液体 ($[\text{HMIM}]\text{NTf}_2$),再经超声和离心处理,使莠去津富集在新生成的离子液体中,从而达到将莠去津高效分离的目的,示意图如图 1 所示。本文结合超声辅助手段,在以往直接采用成品离子液体萃

收稿日期: 2014-08-07; 修回日期: 2015-05-12; 接受日期: 2015-05-20
基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41272061, 41472232); 生物地质与环境地质国家重点实验室开放基金 (GBL21404); 中央高校基本科研业务费优秀教师项目; 国家大学生创新实验计划项目
作者简介: 潘闽君,地质学专业。E-mail: panminjun1107@hotmail.com。
通讯作者: 陈家玮,教授,博士生导师,从事环境地球化学研究。E-mail: chenjiawei@cugb.edu.cn。

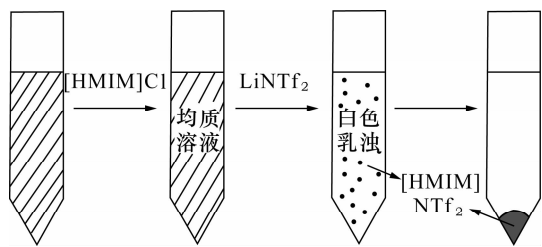


图1 水中原位生成离子液体分散液微萃取示意图

Fig. 1 Sketch map of in situ ionic liquid formation microextraction in water

取方法基础上,探索开展水相中原位生成离子液体,建立并优化液液微萃取前处理方法,结合高效液相色谱测定水中的莠去津,以满足绿色、快捷、可靠的分析技术需要。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

高效液相色谱仪(岛津公司 LC-20A,配紫外波长检测器、自动进样器);C18 反相色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm);KQ5200DB 型数控超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司);SC-04 离心机(安徽中佳科学仪器有限公司)。

莠去津(纯度>98%,中国计量科学研究院);甲醇(HPLC级,Honeywell公司);实验用水均为超纯水(电阻率>18 MΩ·cm)。

离子液体及其盐类[HMIM]PF₆、[OMIM]PF₆、[BMIM]BF₄、[HMIM]BF₄、[HMIM]Cl、LiNTf₂等均由中国科学院兰州化学物理研究所提供,纯度>99%。

1.2 液相色谱条件

由于体系引入了离子液体作为萃取剂,本文通过实验进一步优化了莠去津高效液相色谱检测条件,即选择甲醇-水比例为60:40作为流动相,检测波长254 nm、流速1.0 mL/min、柱温40℃,在此色谱条件下莠去津的保留时间为13.6 min。实验测定了莠去津水溶液标准系列(0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L),获取了定量标准曲线,线性拟合方程为 $y = 4686.8x - 288.6$,相关系数 $R^2 = 0.9996$ 。

1.3 萃取实验方法

本文采用萃取回收率(ER)来评价不同条件下的萃取效果。ER为沉淀相中目标物质的质量与原样品中目标物质的质量之比。每次均做3次平行实验,取其平均值并计算标准偏差。

$$ER = C_{\text{sed}} \times V_{\text{sed}} / C_0 \times V_{\text{aq}} \times 100\%$$

式中: C_{sed} 为稀释后沉淀物中目标物浓度,根据色谱峰面积计算得出; V_{sed} 为稀释后沉淀物体积; C_0 为原样品中目标物浓度; V_{aq} 为原样品体积。

1.3.1 离子液体分散液液微萃取

准确量取含有目标物质莠去津(0.05 mg/L)的水溶液5 mL,放入10 mL尖底玻璃离心管中,加入事先混合均匀的一定体积离子液体[OMIM]PF₆和甲醇分散剂,可以看到白色乳浊现象。经超声处理后呈乳状溶液,以4000 r/min转速离心,可见离心管底部沉淀相。移出上层水相,将沉淀相用50 μL甲醇稀释,混合均匀后移至带有350 μL内插管的色谱进样瓶中,进行HPLC分析。

1.3.2 原位生成离子液体分散液液微萃取

在盛有5 mL莠去津水样(0.05 mg/L)的尖底玻璃离心管中,加入一定体积的[HMIM]Cl离子液体,混匀后加入1 mol/L的LiNTf₂水溶液,可以看到玻璃管内迅速呈牛奶状乳浊均质体,经超声处理后,4000 r/min离心,原位新生成的离子液体沉淀在离心管底部。移去上层水相,向沉淀相中加入50 μL甲醇稀释并测量体积,然后移至带内插管的进样瓶中,进行HPLC分析。

2 结果与讨论

2.1 离子液体分散液液微萃取的提取效果

分散液液微萃取是目前利用离子液体的主要前处理手段,直接利用疏水性离子液体[HMIM]PF₆或[OMIM]PF₆进行萃取,对于水溶性小的物质能够获得理想的萃取效果。如齐孝蕊^[17]利用[C₆MIM]PF₆萃取动物尿液中的溴敌隆,加标回收率达95.6%;马维伟^[18]利用[OMIM]PF₆萃取水样中邻苯二甲酸酯,加标回收率达91.8%。因此,本文首先考虑利用离子液体分散液液微萃取的方法对水样中的莠去津进行前处理,实验条件及分析数据列于表1,本文采用离子液体[HMIM]PF₆和[OMIM]PF₆直接萃取莠去津的提取效果不佳,萃取回收率低于67%。

2.2 超声辅助-原位生成离子液体分散液液微萃取的条件

针对莠去津这种水溶性较大的物质,本文改变直接萃取方法,采用间接手段实现分散液液微萃取,即首先利用水溶性离子液体混合待测物质,然后原位生成疏水性离子液体,再进行分离富集,以期达到高效回收的目的。这种原位生成离子液体微萃取技术^[19-22]不需要借助分散剂,特别适合水溶性物质的萃取分离。

表 1 采用离子液体分散液微萃取技术提取莠去津的回收率

Table 1 Extraction recovery of atrazine by ILs dispersive liquid-liquid microextraction

萃取剂种类	萃取剂体积(μL)	分散剂种类	分散剂体积(μL)	萃取次数	萃取回收率(%)
[HMIM]PF ₆	50	甲醇	200	1	31.3
			200	1	38.6
			300	1	39.1
			400	1	35.8
			500	1	33.1
			600	1	27.6
			700	1	25.2
	50	甲醇	300	1	16.8
			400	1	20.9
			500	1	15.5
[OMIM]PF ₆	50	乙腈	600	1	17.1
			700	1	13.9
	60	甲醇	300	1	44.7
			400	1	45.9
			500	1	51.9
			600	1	53.6
	50	甲醇	200	2	47.0
				3	66.1

2.2.1 萃取剂种类的选择

萃取剂的种类对待测物质的萃取效率有重要影响,本文开展了水溶性离子液体 [BMIM]BF₄、[HMIM]BF₄、[HMIM]Cl 萃取莠去津回收率实验,结果见图 2a,可见 [HMIM]Cl 的萃取回收率最高。

2.2.2 萃取剂体积的优化

萃取剂的体积对于目标物的萃取效率有很大影响,萃取剂体积的选择应兼顾萃取效率和经济成本。本文在保证 [HMIM]Cl 和 LiNTf₂ 物质的量比值相同的情况下,研究了 30 ~ 100 μL 不同体积条件下 [HMIM]Cl 对水中莠去津的萃取效率,图 2b 结果表明,随着离子液体用量的增加,萃取回收率有显著的提高;当 [HMIM]Cl 体积大于 80 μL 时,萃取回收率变化不明显,所以后续实验选择 80 μL 体积 [HMIM]Cl 进行条件优化。

2.2.3 离子交换剂 LiNTf₂ 体积及盐浓度的影响

离子交换剂 LiNTf₂ 在原位生成离子液体萃取过程中起到重要的作用, LiNTf₂ 过少会导致置换反应发生不完全,萃取效率低; LiNTf₂ 过多会改变溶液中的盐浓度,对萃取效率造成影响。本文选择了 300 ~ 550 μL 不同体积 LiNTf₂ 来考察其对于萃取效率的影响。实验表明, LiNTf₂ 体积从 300 μL 到 400 μL 变化过程中,萃取回收率呈上升趋势,体积为 400

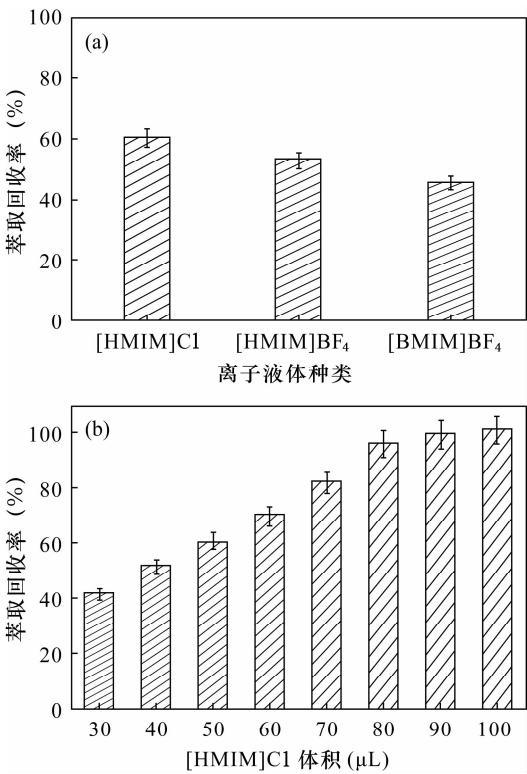


图 2 离子液体种类(a)、[HMIM]Cl 体积(b)对莠去津萃取回收率的影响

Fig. 2 Effect of different ionic liquid (a) and [HMIM]Cl volume (b) on extraction recovery of atrazine

μL 时回收率最高 (> 90%), 此时 [HMIM]Cl 与 LiNTf₂ 物质的量之比为 1 : 1。当 LiNTf₂ 添加体积逐渐增大时,萃取回收率明显下降。因此后续实验选择加入离子交换剂体积为 400 μL。另一方面,实验中离子交换剂 LiNTf₂ 与 [HMIM]Cl 发生置换反应,产物中已有一定量的盐。本文实验证实当 LiNTf₂ 过多时,萃取效率反而降低,所以本实验不在处理过程中再加入其他无机盐。

2.2.4 超声时间和离心时间的选择

在分散液液萃取过程中,辅助超声有利于新生成的离子液体在样品溶液中的分散,进而加快萃取并增强提取效果,而离心时间过短会导致样品离心不完全,离心时间过长又会导致沉淀相再次分散到溶液中。本文进行了不同超声时间(2 ~ 10 min)的条件优化(图 3a),以及在 4000 r/min 转速下离心不同时间(4 ~ 12 min)的对比研究(图 3b),最终选择超声 10 min,离心 8 min 作为最佳时间。

2.3 方法评价与实际水样应用

传统的液液提取法对水中莠去津最低检出量为 0.46 mg/L,平均加标回收率为 88.5%,相对标准偏

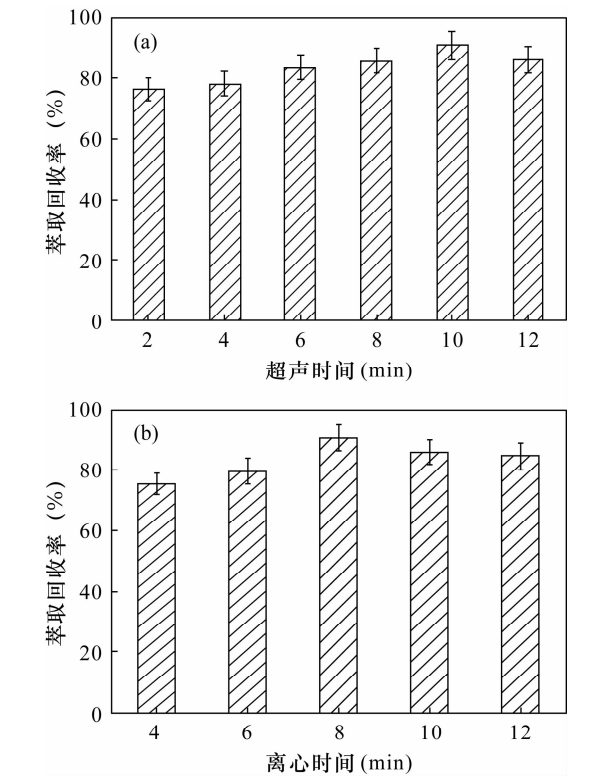


图3 超声时间(a)和离心时间(b)对莠去津萃取回收率的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic time (a) and centrifuge time (b) on extraction recovery of atrazine

差为9.7%^[8]。胡冠九等^[9]对我国多家实验室的莠去津测定数据进行对比,加标浓度<0.02 mg/L时回收率为73%~106%。本文建立了超声辅助原位生成离子液体分散液液微萃取水中莠去津的方法,在最优实验条件下对实际水样进行了加标检测,每组实验均做3个平行处理。结果表明,水中莠去津在0.01~0.50 mg/L范围内色谱峰面积具有良好的线性关系,拟合方程 $y = 73028x - 1769.9$,相关系数为0.986,方法检出限($S/N = 3$)为0.01 mg/L。

将该方法的可行性进行验证,对某地区自来水、矿泉水和地下水实际样品(均未检出莠去津)进行加标回收实验,加标回收率为100.4%~106.7%,证明了该方法在实际应用中的有效性(表2)。比较表1和表2的回收率可知,原位生成离子液体分散液液微萃取技术的提取效果显著优于直接离子液体分散液液萃取法。

3 结论

本文引入环境友好型绿色溶剂——离子液体建立了液液分散微萃取方法,用1-己基-3-甲基咪

表2 实际水样中莠去津加标回收率测定

Table 2 Determination of atrazine in different water

实际样品	加标浓度 (mg/L)	检出浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	标准偏差 (%)
自来水	0.0500	0.0502	100.4	6.9
矿泉水	0.0500	0.0525	105.0	5.6
地下水	0.0500	0.0534	106.7	7.6

唑氯盐[HMIM]Cl和配对离子交换剂双三氟甲磺酰亚胺锂盐LiNTf₂,在水相中原位生成疏水性离子液体[HMIM]NTf₂,结合高效液相色谱法有效分析了水中的莠去津。通过对比研究发现,基于现有成品离子液体直接液液微萃取方法无法适用于莠去津的高效富集分离,本文尝试间接方式,借助原位合成离子液体条件,利用绿色溶剂提取莠去津,实验证实了此方法的可行性并可推广使用。另外,实验研究发现原位生成离子液体微萃取技术应用于提取水溶性较大的有机物能获得良好的效果,这种方法为其他类似物质的前处理技术研究提供了思路,其萃取机制仍有待进一步研究。

目前应用离子液体萃取的方法主要有分散液液微萃取法、单滴微萃取法等,而原位生成离子液体微萃取法的相关研究还不多见,希望本研究能更好地促进此类方法应用于更广泛的有机物分析检测中,相关研究中离子液体种类的优选、新型离子液体的开发也将是未来发展的重要方向。

4 参考文献

[1] 何为,孙世群,郑海军. 地表水中阿特拉津检测方法的研究[J]. 环境科学与管理,2012,37(4):149-151.
He W, Sun S Q, Zheng H J. Research on Atrazine Detection Method in Surface Water[J]. Environmental Science and Management,2012,37(4):149-151.

[2] 罗璇,杨菁,李秀平. 5% 硝磺草酮-50% 莠去津悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 现代农业科技,2013,23:141-145.
Luo X, Yang J, Li X P. HPLC Analysis of 5% Mesotrione-50% Atrazine SC[J]. Modern Agricultural Science and Technology,2013,23:141-145.

[3] 郑磊,张依章,张远,等. 太子河流域莠去津的空间分布及风险评价[J]. 环境科学,2014,35(4):1263-1270.
Zheng L,Zhang Y Z,Zhang Y, et al. Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China [J]. Environmental Science,2014,35(4):1263-1270.

- [4] 张蓓蓓,赵永刚,章勇,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体中莠去津和吡啶丹的含量[J].理化检验(化学分册),2011,47(1):33-35.
Zhang B B, Zhao Y G, Zhang Y, et al. UPLC-MS/MS Determination of Atrazine and Carbofuran in Water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(1): 33-35.
- [5] 杨立新,张剑波,路阳,等.超高效液相色谱-串联质谱法直接进样测定水样中8种有机污染物[J].岩矿测试,2014,33(2):275-281.
Yang L X, Zhang J B, Lu Y, et al. Determination of 8 Organic Pollutants in Drinking Waters by Ultra-high Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry with Direct Injection[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 275-281.
- [6] 左海英,张琳,刘菲.固相萃取-液相色谱/质谱法测定地下水中三嗪类和酰胺类除草剂残留[J].岩矿测试,2014,33(1):96-101.
Zuo H Y, Zhang L, Liu F. Determination of Herbicide Residues in Groundwaters Using Liquid/Liquid Extraction and Off-line Purification with Liquid Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 96-101.
- [7] Lima D L D, Schneider R J, Esteves V I. Development of an Enzyme-linked Immunosorbent Assay for Atrazine Monitoring in Water Samples[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(5): 3157-3164.
- [8] 赵丽红,梅向阳,徐文婷.水中莠去津的检测方法与处理技术研究[J].工业安全与环保,2008,34(5):31-32.
Zhao L H, Mei X Y, Xu W T. Research on the Testing and Treatment Technology of Atrazine in Water [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2008, 34(5): 31-32.
- [9] 胡冠九,李娟,夏新,等.液液萃取-高效液相色谱法测定水中阿特拉津质量控制指标体系研究[J].环境科学与管理,2012,37(4):135-138.
Hu G J, Li J, Xia X, et al. Research on Quality Control Index for Atrazine in Water Determined by GC/MS Followed by Liquid-Liquid Extraction[J]. Environmental Science and Management, 2012, 37(4): 135-138.
- [10] 王超,高海鹏,李婷,等.固相萃取/超高压液相色谱测定水中痕量吡啶丹、甲萘威及阿特拉津[J].分析测试学报,2012,31(12):1567-1571.
Wang C, Gao H P, Li T, et al. Determination of Trace Carbofuran, Carbaryl and Atrazine in Environmental Water by Ultrahigh-pressure Liquid Chromatography with Solid Phase Extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(12): 1567-1571.
- [11] Mirenda M, Rodrigues D, Arenillas P, et al. Ionic Liquids as Solvents for Liquid Scintillation Technology ? erenkov Counting with 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 98: 98-102.
- [12] Ma B, Qin A, Li X, et al. High Tenacity Regenerated Chitosan Fibers Prepared by Using the Binary Ionic Liquid Solvent (Gly HCl)-[Bmim]Cl[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 300-305.
- [13] Rezaee M, Assadi Y, Milani Hosseini M R, et al. Determination of Organic Compounds in Water Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116(1-2): 1-9.
- [14] 宋旭东,李肖华,姬登祥,等.咪唑类疏水性离子液体用于萃取苯酚的研究[J].浙江工业大学学报,2009,37(3):252-254.
Song X D, Li X H, Ji D X, et al. Research on Extraction of Phenol with Imidazole-based Hydrophobic Ionic Liquids[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2009, 37(3): 252-254.
- [15] 赵文岩,韩萌,戴树桂.离子液体1-甲基-3-己基咪唑六氟磷酸用于水中多环芳烃萃取的研究[J].环境化学,2005,24(4):467-470.
Zhao W Y, Han M, Dai S G. The Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Using Ionic Liquid 1-Methyl-3-Hexylimidazolium Hexafluorophosphate [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(4): 467-470.
- [16] Mohsen Z, Mohammad R G, Parviz N, et al. Separation and Preconcentration System Based on Microextraction with Ionic Liquid for Determination of Copper in Water and Food Samples by Stopped-flow Injection Spectrofluorimetry[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49: 1086-1091.
- [17] 齐孝蕊.离子液体分散液相微萃取-高效液相色谱法测定生物检材中的溴敌隆[D].洛阳:河南科技大学,2012.
Qi X R. Determination of Bromadiolone in Biomaterials by Ionic Liquid-dispersive Liquid-Liquid Microextraction and High-performance Liquid Chromatography [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2012.
- [18] 马维炜.离子液体分散液-液微萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的有机污染物[D].兰州:西北师范大学,2013.
Ma W W. Determination of Organic Pollutants in Environmental Water by Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-High Performance Liquid Chromatography [D]. Lanzhou: Northwest Normal

- University, 2013.
- [19] Yao C, Anderson J L. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Using an in situ Metathesis Reaction to Form an Ionic Liquid Extraction Phase for the Preconcentration of Aromatic Compounds from Water [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395: 1491 – 1502.
- [20] Mahpishanian S, Shemirani F. Preconcentration Procedure Using in situ Solvent Formation Microextraction in the Presence of Ionic Liquid for Cadmium Determination in Saline Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Talanta, 2010, 82: 471 – 476.
- [21] Germán-Hernández M, Pino V, Anderson J L, et al. A Novel in situ Preconcentration Method with Ionic Liquid-based Surfactants Resulting in Enhanced Sensitivity for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Toasted Cereals [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1227(3): 29 – 37.
- [22] Majidi B, Shemirani F. In situ Solvent Formation Microextraction in the Presence of Ionic Liquid for Preconcentration and Speciation of Arsenic in Saline Samples and Total Arsenic in Biological Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry [J]. Biological Trace Element Research, 2011, 142(1): 579 – 590.

HPLC Determination of Atrazine in Water Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Ultrasonic-assisted in situ Ionic Liquid Formation

PAN Min-jun^{1,2}, CAO Xi^{1,2}, JING Ming^{1,2}, LI Jin-yang¹, CHEN Jia-wei^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Beijing 100083, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A kind of green solvent, ionic liquid, was introduced as an extracting agent, and a new method of dispersive liquid-liquid microextraction based on ultrasonic-assisted in situ ionic liquid formation (DLLM-UAISLF) was established for the High Performance Liquid Chromatography (HPLC) determination of atrazine in water. Five mL of water was treated using 80 μL of [HMim]Cl as the extracting agent, 400 μL of LiNTf₂ as the ion-exchange material, ultrasound time of 10 minutes and centrifuge time of 8 minutes at 4000 r/min. During this process, the droplets of ionic liquid [HMim] NTf₂ were formed in water and the precipitates were then separated for determination of atrazine by HPLC. The detection limit of atrazine is 0.01 mg/L and the detection values range from 0.01 to 0.5 mg/L. The proposed method yielded recoveries of 100.4% – 106.7%, which are obviously better than those (<67%) of direct liquid-liquid microextraction. This method has potential in the determination of organic pollutants.

Key words: atrazine; in situ ionic liquid formation; dispersive liquid-liquid microextraction; High Performance Liquid Chromatography