

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.038

离子液体分析方法研究进展*

肖乾芬¹ 黄 宏² 刘海玲¹ 刘树深^{1**}

(1. 长江水环境教育部重点实验室, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092;
2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海, 201306)

摘 要 离子液体(ILs)由于挥发性小和化学稳定性高常称为绿色溶剂而得以广泛生产与应用. 同时由于水溶性高和难降解可能给水生生物带来潜在危害, 已逐渐引起广大环境化学工作者的关注. 如何有效地分离分析 ILs 是研究其迁移、转化等环境行为及生物毒性的首要问题. 为此, 本文系统论述了反相液相色谱法、离子对-反相液相色谱法、极性-反相液相色谱法、离子色谱法、毛细管电泳及等速电泳等方法分析 ILs 的研究进展, 分析了各个方法的优缺点和适用对象, 展望了 ILs 分离分析发展的未来趋势.

关键词 离子液体, 分离与分析, 液相色谱, 离子色谱, 电泳.

离子液体(Ionic liquids, 简称 ILs), 又被称为室温离子液体或室温熔融盐, 是当前化学研究的热点之一. ILs 一般是由特定的体积相对较大的、结构不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机阴离子构成的在室温或近室温下呈液态的物质. 通常, 有机阳离子为季铵离子、季磷盐、吡啶及咪唑离子(结构示意图见图 1), 阴离子为卤素离子、 AlCl_4^- 以及含 F、P 和 S 等的离子^[1]. ILs 有一些独特的优点: 液体状态温度范围广, 最高可达 300 °C, 具有高的热稳定性和化学稳定性; 蒸汽压小, 不易挥发、不可燃, 在使用、储藏中不易蒸发散失, 可以循环使用; 室温下离子液体的粘度大, 热容大, 性质稳定, 对许多无机盐和有机物有良好的溶解性; 导电性能好, 具有较宽的电化学窗口, 可作为许多物质电化学研究的电解液; 合成比较简单, 可以通过改变其组成调节其物理化学性质. 这些为常规溶剂所无法比拟的优点使得离子液体在有机合成、催化、电化学、新材料及分析化学等方面都有极广泛的应用^[1-3]. 且由于挥发性小, 不会像有机溶剂那样造成大气环境污染, 常称为“绿色”溶剂, 倍受化学工作者的关注.

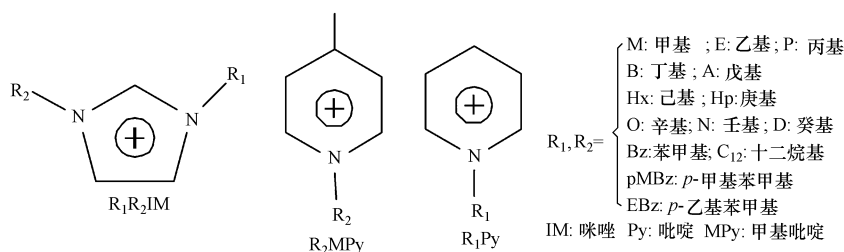


图 1 吡啶及咪唑类 ILs 阳离子化学结构

Fig. 1 Chemical structure of pyridinium- and imidazolium-type ILs

随着离子液体应用的推广、工业化的发展及新 ILs 的不断合成和使用, 排放到环境中的 ILs 在数量和浓度上都在不断增加. 特别是 ILs 的高水溶性和难降解性, 可能长期地滞留在水环境中给水生生物带来潜在危害. 因此, 为监测和控制 ILs 在工业废水排入环境之前及其在实际环境中的存在情况, 需要发展检测 ILs 的分离分析方法. 2003 年 Stepnowski 等^[4]首次用反相-液相色谱法分析了 11 个 ILs 阳离子, 此后关于 ILs 阳离子及阴离子的分离分析报道逐渐增多, 但大多数的研究还仅限于实验室内分析方法的探讨, 对环境样品中 ILs 浓度残留的分析报道很少.

实验室分析离子液体主要体现在两个方面, 一是在不同的基质中, 定性定量分析 ILs, 另一方面是

2013 年 3 月 10 日收稿.

* 国家自然科学基金(21177097); 高等学校博士学科点专项科研基金(博导类)(20120072110052)资助.

** 通讯联系人, Tel:021-65982767; E-mail:ssliuhl@263.net

提纯时检测阴离子杂质从而确定 ILs 的纯度. 测定环境样品中 ILs 的成分需要的是简单且重现性好的分析方法. 在文献所报道的 ILs 分析方法中, 高效液相色谱法是一种高效且通用的分析方法, 主要用于 ILs 阳离子的分析, 包括反相液相色谱法、离子对-反相液相色谱法、疏水相互作用液相色谱法. 离子色谱因其具有通用性、高选择性等优点, 是分析环境样品中无机阴阳离子较为实用的方法, 也是分析 ILs 的常用方法. 一般分别使用不同的分离系统来分析阴离子和阳离子. 近年来, 随着仪器设备的发展, 使得在同一系统中, 将阴离子柱与阳离子柱串/并联可实现同时分析样品中的阴、阳离子. 电泳技术, 因为具有分析速度快、耗样量少、检出限低等优点, 也适合分别分析 ILs 阴离子和阳离子.

本文将阐述 ILs 分离分析方法的研究进展, 比较各分析方法的应用条件, 典型实例列于表 1, 为 ILs 的检测分析提供参考.

1 液相色谱(HPLC)法

1.1 反相液相色谱(RPLC)

反相液相色谱(RPLC)是指流动相极性大于固定相极性的液相色谱方法^[5]. 2003 年, Stepnowski 等^[4]首次采用反相液相色谱法分析了 11 个 1-烷基和 1-芳香基-3-甲基咪唑 ILs 中的阳离子. 采用醋酸缓冲液为流动相, 反相 C_{18} 和 C_8 柱为固定相, 电喷雾(ESI)-质谱(MS)为检测器, 考察了流动相中有机调节剂改变对分析时间和分离效果的影响. 结果表明, 使用 10% 甲醇或乙腈作为流动相进行等度洗脱可以分离芳香基和烷基咪唑阳离子. 但是, 最长的烷基链阳离子要在 65 min 后才被洗脱. 提高有机调节剂到 40% 时, 分析时间显著缩短, 但分离效果明显变差. 他们还对比了相同阳离子、不同阴离子组成的 ILs 中阳离子的色谱保留情况, 发现 ILs 中不同阴离子对阳离子的色谱行为不产生影响. Ruiz-Angel 等^[6]在最佳分离色谱条件(C_8 柱, MetaSil Basic 250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m; 0.8 mL $\cdot$ min⁻¹ 流速, 1 μ L 进样量, 30 $^{\circ}$ C 柱温; 流动相为乙腈 + 缓冲液(1% 乙酸/20 mmol $\cdot$ L⁻¹ 醋酸氨)梯度淋洗)下有效分离了所研究的 ILs 阳离子, 也发现阴离子不影响阳离子的色谱行为. 2005 年 Stepnowski 等^[7]再次研究了烷基咪唑阳离子在反相液相色谱系统中的行为. 使用磷酸盐代替醋酸作为缓冲液, 改用紫外可见光(UV-VIS)检测器, 仔细地考察了缓冲盐浓度、pH 变化及不同有机相对分离效果的影响. 结果表明, 缓冲盐浓度大于 30 mmol $\cdot$ L⁻¹ 将对 ILs 的保留和选择产生负面影响; pH 值大于 4.5 可获得合理的保留; 当流动相中甲醇浓度升高时, 所有组分的保留时间均下降, 但流动相的 pH 和缓冲盐的浓度却均不会影响 ILs 阳离子的保留. 使用乙腈替代甲醇作为有机调节剂后, 得到的峰形更尖锐并缩短了分析时间. 使用三氟醋酸(TFA)溶液离子对试剂替代乙腈-水流动相后, 将 TFA 浓度从 10 mmol $\cdot$ L⁻¹ 调整到 30 mmol $\cdot$ L⁻¹, 溶质和固定相间相互作用线性增强, 保留系数随 TFA 浓度增加而增加, 作者认为离子对色谱可用于强疏水性溶质的选择性分离. Ruiz-Angel 等^[6]采用 Kromasil C_{18} 柱为固定相, 水 + 乙腈(水分 > 70% V/V)为流动相, 在不加盐的情况下, 既可以分析 ILs 中的阳离子, 也可分析阴离子. 当在流动相中加入醋酸盐、磷酸盐或其它盐, 如氯化钠或者四氟硼酸钠时, 虽不能分离阴离子, 但阳离子检出限降低. 同时, 他们还发现阳离子与固定相间的亲和力具有烷基链效应, 即烷基链越长, 亲和力越强.

除了研究流动相对 ILs 分离效果的影响外, 固定相对分离的影响以及作用机理也备受关注. Buszewski 等^[8]用反相液相色谱法分别考察了具有不同结构特征固定相, 如 Gemini C_{18} 、RP-18e Purospher 和 Chromolith、SG- C_8 、SG- C_4 、SG-AP、SG-CHOL、SG-MIX、SG-Ph 以及 SG-Ar 等对 ILs 阳离子分离效果的影响. 结果表明, 在给定的分析条件下, 具有较低的非均质性配体化学键合硅胶固定相(SG-MIX 和 SG-CHOL)分离效果较好; SG- C_4 型固定相分离效果最好; 键合了十八烷基的硅胶整体柱(RP-18e Purospher 和 Chromolith)分离效果也非常好, 但需要梯度洗脱. Kowalska 等^[9]也考察了不同固定相对分离 ILs 阳离子的影响, 发现保留时间随其疏水性的增强而增强, 这与 Ruiz-Angel^[6]的研究结论一致. 作者推断当固定相含有芳基时, ILs 在固定相上的保留机理主要是色散力和 π - π 相互作用. Molikova 等^[10]研究了 13 个 ILs 阳离子在 4 根不同色谱柱(ACE 5 C_{18} (ACT)、Symmetry C_{18} (Waters)、 C_8 (Waters)与 Supelcosil LC-8-DB(Sigma-Aldrich))上的保留行为. 研究发现, C_{18} 固定相更适合 ILs 阳离子的分离, 但对亲水性短链烷基 ILs 阳离子的分离不太理想. 作者认为, C_8 和 C_{18} 固定相与 ILs 阳离子烷基链间的疏水作用是影响保留的主要因素, 阳离子与固定相间的极性及电荷转移相互作用影响较小.

表1 分离分析离子液体的方法

Table 1 Methods used for separating and analyzing ionic liquids

方法	测试对象	仪器	固定相	流动相	检测器	文献
反相液 相色谱	EEIM ⁺ , PMIM ⁺ , PEIM ⁺ , BMIM ⁺ , BzMIM ⁺ , AMIM ⁺ , EBzMIM ⁺ , pMBzMIM ⁺ , HMIM ⁺ , HEIM ⁺ , HpMIM ⁺	Hewlett-Packard 1100 系 列液相色谱仪	RP-C ₁₈ , C ₈ (LiChrospher Select, Merck) 和 C ₈ (MetaSil Basic, Varian)	乙腈, 1% 乙酸/20 mmol·L ⁻¹ 醋酸盐水 溶液, 梯度淋洗; 流速 0.8 mL·min ⁻¹ , 进样量 1 μL, 柱温 30 °C	ESI-MS	[4]
	EEIM ⁺ , BMIM ⁺ , BzMIM ⁺ , AMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺ , MBPy ⁺	岛津 LC 10AT vp 液相色 谱仪	MetaSil SCX; Kromasil 100-5 RP 8	K ₂ HPO ₄ /H ₃ PO ₄ , pH = 6.6, 流速 1.0 mL·min ⁻¹ , 进样量 1 μL	UV-VIS	[7]
	EEIM ⁺ , BMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺	岛津 LC 6A 液相色谱仪	Kromasil C ₁₈ (Eka Azko Nobel)	乙腈:水, 流速 1.0 mL·min ⁻¹	UV-VIS (230 nm)	[6]
	PMIM ⁺ , BMIM ⁺ , AMIM ⁺ , HMIM ⁺ , EEIM ⁺ , BEIM ⁺ , pMBzMIM ⁺ , MBPy ⁺	岛津 LC 10Avp 液相色谱	Gemini C ₁₈ , RP-18e Purospher and Chromolith, SG-C ₈ , SG-C ₄ , SG-AP, SG- CHOL, SG-MIX, SG-Ph, SG-Ar	甲醇, 40 mmol·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ 水溶液, pH = 4, 流速 1.0 mL·min ⁻¹ , 进样量 20 μL	DAD	[8]
	EMIM ⁺ , EEIM ⁺ , PMIM ⁺ , BMIM ⁺ , BzMIM ⁺ , AMIM ⁺ , EBzMIM ⁺ , pMBzMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺ , NMIM ⁺ , MBPy ⁺ , DMIM ⁺	Waters 高效液相色谱仪	ACE 5 C ₁₈ (ACT); Symmetry C ₁₈ , C ₈ (Waters); Supelcosil LC-8-DB (Sigma- Aldrich)	乙腈, 40 mmol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ /H ₃ PO ₄ , pH = 3.55, 流速 1.0 mL·min ⁻¹ , 进样 量 10 μL, 柱温 40 °C	UV-VIS, 218 nm	[10]
离子对 反相液 相色谱	EMIM ⁺ , PMIM ⁺ , BMIM ⁺ , AMIM ⁺ , HMIM ⁺ , BMPy ⁺ , Epy ⁺ , Bpy ⁺ , Hpy ⁺	Agilent 1200 系列高效液 相色谱	Zorbax Eclipse XDB- C ₁₈ (Agilent)	离子对试剂: 1.0 mmol·L ⁻¹ 庚烷磺酸 钠水溶液/柠檬酸, pH = 4.0, 乙腈, 梯 度洗脱, 流速 1.0 mL·min ⁻¹ , 进样量 20 μL, 柱温 30 °C	DAD, 220 nm	[14]
极性- 反相液 相色谱	EMIM ⁺ , EEIM ⁺ , PMIM ⁺ , BMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺ , NMIM ⁺ , BzMIM ⁺ , EBzMIM ⁺ , MBPy ⁺	Perkin Elmer 200 系列液 相色谱仪	Synergi Polar-RP (Phenomenex), Gemini C ₆ polar-RP (Phenomenex)	甲醇或乙腈, 5 mmol·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ /H ₃ PO ₄ 缓冲液, pH = 3; 或 0.1% 三氟乙酸水溶液, 流速 0.75 mL·min ⁻¹ , 进样量 10 μL	UV-VIS, 218 nm	[15]
离子 色谱	Cl ⁻ , Br ⁻ , Tf ₂ N ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , TsO ⁻ , N(CN) ₂ ⁻	岛津 LC 10Avp 液相色谱	阴离子交换柱, Sphere Clone SAX-Phenomenex	乙腈, 碳酸钠和碳酸氢钠缓冲盐; 进样 量 100 μL	CD	[18]
	Cl ⁻ , Br ⁻ , Tf ₂ N ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , DMIM ⁺ , NMIM ⁺ , OMIM ⁺ , HMIM ⁺ , BMIM ⁺	岛津的 LC 10ATvp 液相 色谱	串联阴离子交换柱, Phenosphere SAX, 阳 离子交换柱 Luna SCX Phenomenex	5 mmol·L ⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾/15 mmol·L ⁻¹ 邻苯二甲酸, 45% 乙腈, pH = 3.05, 流速 1.0 mL·min ⁻¹ , 进样量 100 μL	CD	[19]
	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , EMIM ⁺ , BMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , (F ₃ CSO ₂) ₂ N ⁻ , B(CN) ₄ ⁻ , C(CN) ₃ ⁻ , H(C ₂ F ₄) SO ₃ ⁻ , (C ₂ F ₅) ₃ PF ₃ ⁻ , N(CN) ₂ ⁻	Metrohm 881 Compact 离 子色谱系统, 带抑制器	阳离子: 硅胶基质的 Metrosep C ₄ 离子交 换柱及保护柱, 0.9 mL·min ⁻¹ ; 阴离子: Metrosep A 离子交换柱及保护柱, 0.7 mL·min ⁻¹ ,	不同浓度的硝酸 (1—4 mmol·L ⁻¹) 及 不同比例的乙腈; 3.2 mmol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ /1.0 mmol·L ⁻¹ NaHCO ₃ + 乙腈	CD (30 ± 1 °C)	[20]
	MMIM ⁺ , EMIM ⁺ , EEIM ⁺ , PMIM ⁺ , BMIM ⁺ , HMIM ⁺ , OMIM ⁺ , NMIM ⁺ , DMIM ⁺ , BzMIM ⁺ , pMBzMIM ⁺	waters 定量 4000E CE 毛 细管电泳系统	空心熔融石英毛细管, i. d = 50 μm, TL = 45 cm	200 mmol·L ⁻¹ 柠檬酸盐, pH = 4; 温度 20 °C, 电压 12 kV, 进样 50 s	UV-VIS	[22]
等速 电泳 (ITP)	[PMIM][BF ₄], [BMIM][BF ₄], [BMIM] [Cl], [AMIM][BF ₄], [HMIM][BF ₄], [OMIM][BF ₄]	Merck, ITA Chrom EA 101 等速电泳仪	聚全氟乙丙烯 (FEP) 柱	先行电解质为: 10 mmol·L ⁻¹ 醋酸铵/ 0.1% 羟乙基纤维素, pH = 5.2; 终止电 解质: 5 mmol·L ⁻¹ 四丁基高氯酸铵	双 CD	[23]

注: ESI/MS: 电喷雾电离/质谱法; UV/VIS: 紫外/可见光谱法; DAD: 二级阵列管检测器; CD: 电导检测器。

同时考察流动相与固定相对 ILs 阳离子分离效果的影响也有报道. 比如, Ruiz-Angel 等^[11]在乙腈/水流动相中加入多种无机盐(NaCl 、 NaH_2PO_4 、 NaBF_4 、 NaClO_4 和 NaPF_6), 使用了 3 种不同固定相, 即 Kromasil C_8 、Zorbax Extend C_{18} 和 Zorbax Sb-Aq, 考察了对 4 种烷基咪唑阳离子与 BF_4^- 和 PF_6^- 结合的 ILs 保留的影响. 当流动相为乙腈/水(50/50 或 30/70)混合 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaH_2PO_4 、 NaBF_4 、 NaClO_4 和 NaPF_6 时, 都出现了前拖尾峰或后拖尾峰的情况. 当减少进样量时, 又发现有畸峰或双峰现象. 对于固定相 Kromasil C_8 和 Zorbax Sb-Aq, 当流动相中离子强度增强时, 峰形显著改善, 出峰位置变化很小. 然而, 对于 Zorbax extend C_{18} , 当离子强度增加时, 出峰位置相应延后而峰形几乎没有变化. 这是无机阴离子与非极性固定相亲和力不同所致.

1.2 离子对反相液相色谱(IP-RPLC)

离子对色谱法是将一种(或多种)与溶质分子电荷相反的离子(称为对离子或反离子)加到流动相或固定相中, 使其与溶质离子结合形成疏水型离子对化合物, 从而控制溶质离子的保留行为^[5]. 烷基磺酸盐可以作为离子对溶剂, 根据其疏水性能选择性地分离咪唑阳离子. Le 等^[12]应用离子对色谱方法, 使用 Metasil Basic C_8 为固定相以及乙腈/水、癸烷磺酸钠为流动相进行等度洗脱, 发现极性组分如 EMIM 和 BMIM 等的保留与传统 RPLC 相比有所提高, ILs 阳离子随疏水性的增加而顺序洗脱. 同时, 色谱保留随流动相中有机相浓度的降低和离子对试剂浓度的增加而增加. 在流动相含 40% (V/V) 乙腈/水及 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 癸烷磺酸钠的情况下, 能很好地分离目标阳离子并得到良好的对称峰. 但是, 最强的亲脂性阳离子要在 70 min 后才被洗脱, 这是因为在离子对模式中, 保留因子与 ILs 的疏水性呈线性相关, 这也进一步证明了 Stepnowski^[4]和 Ruiz-Angel^[6]的结论. 2008 年, Tang 等^[13]用离子对反相色谱分析方法, 定量分析了 20 种氨基酸离子液体(AAILs). 根据氨基酸两性离子特征, 可用该方法同时测定 AAILs 的阴阳离子. 将七氟丁酸(HFBA)作为可挥发的离子对试剂添加到流动相中, 使用 ODS 柱为固定相, 优化后的方法能使所有 AAILs 的咪唑阳离子和氨基酸阴离子在 15 min 内完成梯度洗脱. 研究表明, 氨基酸阴离子影响着 ILs 中阴阳离子间的相互作用. 2012 年, 黄旭等^[14]建立了用反相离子对色谱同时分离测定 4 种吡啶阳离子和 5 种咪唑阳离子的方法. 实验采用 Zorbax Eclipse XDB- C_{18} 反相色谱柱, 以 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的庚烷磺酸钠和戊烷磺酸钠离子对试剂水溶液(柠檬酸调节 pH) + 乙腈为流动相, 考察了离子对试剂种类和浓度、乙腈浓度及柱温对保留的影响, 优化后采用梯度洗脱程序在 15 min 内分离了 9 种 ILs 阳离子, 且方法检出限低, 重现性好.

1.3 极性-反相液相色谱(P-RPLC)

极性-反相液相色谱是指在色谱填料上使用了一些极性基团的一种反相液相色谱法. 2006 年, Stepnowski 等^[15]在反相液相色谱条件下, 选择不同烷基链长度的咪唑 ILs 阳离子, 比较了固定相 Synergi 150 mm $\times$ 4.6 mm (Phenomenex) 和 Gemini C_6 150 mm $\times$ 4.6 mm 两根极性反相柱对咪唑和吡啶阳离子的分离情况. 结果表明, 后者对阳离子有更好的分离效果, 尤其是对短链的 ILs 阳离子, 其主要机理是芳香环与 ILs 阳离子间的 π - π 相互作用. 同时对比了甲醇和乙腈(浓度范围 1%—52% V/V)与 pH = 3 的 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$)在等度和梯度洗脱两种模式下分别对 ILs 混合物进行分离的情况. 研究发现, 有机调节剂与容量因子的关系符合经典的色谱 Snyder-Soczewinski 模型, 无论使用哪种有机调节剂, 只要在流动相中保持合理的体积分数(φ), 所有化合物总能得到容量因子的对数与 φ 之间的线性关系, 只是斜率不一样, 对甲醇而言, 其斜率仅受疏水性相互作用的影响, 而对乙腈, 其斜率同时受疏水性和 π - π 相互作用影响. Nischthäuser 等^[16]也研究了极性-反相液相色谱法优化分离 ILs 阳离子的方法. 在分析离子液体时, 相对于 IP-RPLC 和经典 RPLC, 对于短链的离子液体咪唑阳离子, P-RPLC 具有更好的保留和选择性^[17].

2 离子色谱(IC)法

离子色谱法(IC)是在离子交换色谱法的基础上发展起来的一种液相色谱法, 是分析水溶液中阴离子的最佳方法. IC 以离子交换树脂为固定相, 电解质溶液为流动相^[5]. ILs 是盐类, 适合用离子色谱法进行分析. IC 已成功用于分析 ILs 的阴阳离子. 2005 年, Stepowski 等^[7]采用离子交换色谱法分析了 8 种离子液体阳离子的色谱行为. 首先考察了有机相的组成、缓冲盐浓度以及 pH 对分离效果的影响,

进而确定了用乙腈和磷酸盐缓冲液作为流动相. 研究发现使用 SCX 离子型固定相, 可能会与流动相发生阳离子交换作用、非特定疏水作用、吸附色谱行为等. 乙腈浓度 20% 时, 所有组分按反相顺序洗脱, 增加有机调节剂明显缩短了保留时间, 但洗脱顺序也发生了变化. 50%—60% 乙腈时, 保留值之间的差异很小. 文献还研究了缓冲盐浓度对保留因子的影响, 提高缓冲盐浓度降低了所有 ILs 的保留时间. 与此同时, 他们又采用 RPLC 分离相同的阳离子, 并将两种方法进行比较. 他们认为离子交换色谱法更适合分离侧链碳原子数低于 4 的阳离子, 而且认为可以在反相色谱中加入离子对试剂来提高侧链含有 4 个以下碳原子的 ILs 阳离子的分离选择性.

Stepnowski 等^[18]研究了基于抑制和非抑制的 IC 方法, 在低浓度条件下定性定量分析常用 ILs 阴离子. 使用非抑制离子色谱加电导检测 (CD) 来同步分析了阳离子为丁基甲基咪唑 (BMIM), 5 种不同离子液体的阴离子 (Cl^- 、 Br^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 BF_4^- 和 PF_6^-), 流动相采用邻苯二甲酸、三(羟甲基)氨基甲烷缓冲盐及乙腈梯度洗脱. 在缓冲液对阴离子保留时间的影响研究中发现, 对于所测试的阴离子, 分离效果最好的是 $8\text{--}10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸洗脱液. 考察了乙腈浓度以及不同 pH 对 ILs 阴离子的保留和分离选择性的影响, 并确定最佳流动相为 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸 + 20% 乙腈 (V/V) pH = 4. 使用抑制离子色谱测定了 6 种 BMIM 离子液体阴离子, 在该模式下, 研究了含与不含乙腈、组分不同的碳酸盐/碳酸氢盐缓冲溶液对分离效果的影响. 发现 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3/1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3 + 25\%$ 乙腈 pH = 11.14 是较优的流动相, 并使用固定相为 Metrohm Metrosep A Supp 5 的色谱柱有效地分离了 6 种阴离子.

Markowska 等^[19]首次应用配有电导检测器的阳离子交换系统成功地分析了烷基咪唑阳离子. 为了使所有的离子都能够得到较好地分离, 文献对离子强度、pH 及流动相的有机调节剂组分等进行了优化. 测试了磷酸盐缓冲液 ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$)、pH、乙腈等流动相组成的变化对分离效果的影响, 发现该流动相体系能够有效地分离阳离子, 但无论怎样改变流动相的组分, 都不能分离阴离子. 优化后分离烷基咪唑阳离子的流动相为 $18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾/ $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸 (pH = 4.46) + 60% 乙腈 (V/V). 文中同时研究了分析阴离子的情况, 使用磺基水杨酸和苯甲酸的两个体系 (均用氨丁三醇缓冲液和氢氧化钠调节 pH 值) 进行测试, 结果表明, 在这两个体系下的选择性均很差, 只能分离 3 种阴离子. 文献进一步研究了运行一次色谱即可分离 ILs 中阴阳离子的可能. 在串联硅胶基质的强阴离子交换柱和强阳离子交换填充柱及流动相为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾/ $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸 + 45% 有机调节剂 (V/V) 条件下, 能在一次色谱运行中分离所有的阳离子 (DMIM、NMIM、OMIM、HMIM 和 BMIM) 以及阴离子 (Cl^- 、 Br^- 、 TF_2N^- 、 BF_4^- 和 PF_6^-). Stolte 等^[20]应用离子色谱研究了 ILs 中的阴阳离子的分离情况, 并将优化方法应用于活性污泥及生物降解样品的分析. 分析阳离子时, 采用硅胶基质的 Metrosep C₄ 离子交换柱及流动相 HNO_3 + 乙腈, 考察了 HNO_3 浓度及乙腈浓度对保留的影响, 保留因子随 HNO_3 或乙腈浓度的降低而增加. 优化后的方法较好地分离了 9 个 ILs 阳离子. 分析阴离子时, 使用的是 Metrosep A 离子交换柱, 流动相为 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3/1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ + 乙腈, 也考察了乙腈浓度对保留的影响, 得出保留随乙腈浓度的增加而降低. 这与 RPLC 等方法得出的结论是一致的.

3 电泳法

3.1 毛细管电泳 (CE)

毛细管电泳 (CE) 法与 HPLC 相比, 具有分析速度快、耗样量少、检出限低且重现性好的优点. 可作为分析 ILs 的备选方法. CE 可在单一柱子上分析多种阳离子、阴离子及化合物, 是 HPLC 方法的一个好的补充. Qin 等^[21]使用 α -环糊精改性后的毛细管电泳法研究了 7 种甲基咪唑及其异构体的分离方法. 使用 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三乙胺和 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ α -环糊精, 乙酸调节 pH 值至 4.5, 选择 UV 检测器与外层涂聚酰亚胺的空心熔融石英毛细管 (内径 $50\text{ }\mu\text{m}$, 外径 $360\text{ }\mu\text{m}$), 分离对象在 8 min 内达到基线分离, 方法具有很好的线性关系和重现性. Markuszewski 等^[22]用 CE 方法有效地分离了 10 种咪唑类 ILs 阳离子组分. 分离条件是: 空心熔融石英毛细管 (内径 $50\text{ }\mu\text{m}$, 长 45 cm)、UV 检测器 (214 nm)、 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸盐 (pH = 4). 方法简单且重现性好. 研究还发现混合物标样的分离与取代侧链的分子量呈线性相关.

3.2 等速电泳 (ITP)

等速电泳 (ITP) 是非线性的电泳方法, 用于分离不同基质中的多种离子化合物. ITP 是基于分析物在电场中的迁移速度不同而建立起来的电泳方法. ITP 具有单独的分离子模式或者阴离子模式. 可用优化后的毛细管等速电泳 (CITP) 来测定 ILs. 比如 Kosobucki 等^[23]用配电导检测器的 CITP 来分离咪唑类 ILs 阴离子和阳离子. 研究使用的是等速电泳分析仪 (EA 102), 用两根聚全氟乙丙稀 (FEP) 柱, 在两种模式下 (阴离子和阳离子下) 分析柱中的检测电流均为 50 μA . 分离过程中使用的电解质在开始时和结束时的组分分别为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵/0.1% 羟乙基纤维素 ($\text{pH}=5.20$) 及 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵. 结果表明在阳离子模式下的等速电泳能分析部分 ILs 的阳离子, 在阴离子模式下的等速电泳能分析部分 ILs 阴离子. Markowska 等^[24]使用 ITA Chrom EA 101 等速电泳仪, 两根由氟化乙烯-丙烯聚合物做成的柱子 (第一根为毛细柱, 第二根为分析柱), 检测电流分别为 250 μA 和 50 μA , 仪器配备两个电导检测器. 在阴离子模式下, 电解质开始组分为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 L-组氨酸 + 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 组氨酸盐酸盐, 结束组分为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 谷氨酸 + 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 L-组氨酸, 分离了混有 7 种阴离子 (NO_3^- 、 ClO_3^- 、 PF_6^- 、 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 $[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}]^-$) 的混合液. 等速电泳方法可用于分析含有 ILs 的土壤和水样.

4 总结与展望

本文总结了 ILs 阴阳离子的多种分析方法. 液相色谱、离子色谱、电泳技术均能用于分析离子液体阳离子, 以液相色谱法应用最为广泛. 用液相色谱分析阳离子时, 不同阴离子对阳离子的色谱保留行为不产生影响. 流动相中有机调节剂浓度升高, 保留降低, 离子对浓度增加, 则保留增加. pH 及缓冲液影响相对较弱, 但优化 pH 和缓冲液浓度, 可以优化峰形, 降低检测限等. 阳离子与固定相间的亲和力具有烷基链效应, 即侧链烷基越长, 亲和力越强, 保留越强. 普通反相液相色谱法对短链 ILs 的分析效果较差. 对于侧链碳原子小于 4 的 ILs 阳离子, 离子交换色谱、离子对-反相液相色谱和极性-反相液相色谱方法更具有优势. 在选择分离柱时, 考虑到 ILs 是盐, 若能清楚溶质与固定相间的相互作用, 如离子交换、疏水作用等, 将有助于评估其在不同柱上的保留特性, 从而选择合适的分离柱. 离子色谱可分别分析阴离子、阳离子或串/并联阴、阳离子交换色谱柱同时分析阴、阳离子, 在 ILs 的分析中具有较大的优势, 尤其是在离子液体的提纯时, 用来检测或监控阴离子杂质. 电泳技术因为具有分析速度快、耗样量少、检出限低、重现性好等特点, 特别适用于浓度相对较低的天然环境样品或生物样品中 ILs 的分析, 是 ILs 分析的重要发展方向之一.

参 考 文 献

- [1] 邱洪灯, 胡云雁, 刘霞, 等. 离子液体在色谱中的应用[J]. 色谱, 2007, 25(3):293-297
- [2] 高微, 于泓, 周爽. 色谱分析中离子液体的应用的及其测定[J]. 色谱, 2010, 28(1):14-22
- [3] 常安刚, 周凯, 江静, 等. 温度驱动离子液体分散液-液微萃取法同时检测环境水体中磺胺类药物[J]. 环境化学, 2013, 32(2):295-301
- [4] Stepnowski P, Muller A, Behrend P, et al. Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 993(1/2):173-178
- [5] 朱明华, 胡坪. 仪器分析[J]. 北京:高等教育出版, 2008:70-82
- [6] Ruiz-Angel M, Berthod A. Reversed phase liquid chromatography of alkyl-imidazolium ionic liquids[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1113(1/2):101-108
- [7] Stepnowski P, Mroziak W. Analysis of selected ionic liquid cations by ion exchange chromatography and reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2005, 28(2):149-154
- [8] Buszewski B, Kowalska S, Stepnowski P, et al. Influence of stationary phase properties on the separation of ionic liquid cations by RP-HPLC[J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(8):1116-1125
- [9] Kowalska S, Buszewski B. Effect of stationary phase polarity on the retention of ionic liquid cations in reversed phase liquid chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(17):2625-2634
- [10] Molikova M, Markuszewski M, Kaliszan R, et al. Chromatographic behaviour of ionic liquid cations in view of quantitative structure-retention relationship[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(8):1305-1312
- [11] Ruiz-Angel M, Berthod A. Reversed-phase liquid chromatography analysis of alkyl-imidazolium ionic liquids: II. Effects of different added

- salts and stationary phase influence[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1189(1/2):476-482
- [12] Le Rouzo G, Lamouroux Ch, Bresson C, et al. Hydrophilic interaction liquid chromatography for separation and quantification of selected room-temperature ionic liquids[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1164(1/2):139-144
- [13] Tang F, Wu K, Nie Z, et al. Quantification of amino acid ionic liquids using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1208(1/2):175-181
- [14] 黄旭, 孟令敏, 于泓. 离子对色谱法同时分离测定吡啶及咪唑离子液体阳离子[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(2):158-163
- [15] Stepnowski P, Nichthauser W, Buszewski B, et al. Usefulness of $\pi \cdots \pi$ aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(8):1483-1491
- [16] Nichthauser J, Paszkiewicz M, Skladnowski A, et al. Simplex-optimized chromatographic resolution of selected ionic liquid cations utilizing a polar reversed-phase system[J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24(10):1355-1358
- [17] Paszkiewicz M, Stepnowski P. How should ionic liquids be analyzed? [J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15(12):1873-1887
- [18] Stepnowski P, Markowska A. How to analyze ionic liquid anions? Investigation into the application of suppressed and non-suppressed ion chromatography[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2008, 61(6):409-413
- [19] Markowska A, Stepnowski P. Simultaneous determination of ionic liquid cations and anions using ion chromatography with tandem ion exchange columns: A preliminary assessment[J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24(10):1359-1361
- [20] Stolte S, Steudte S, Markowska A, et al. Ion chromatographic determination of structurally varied ionic liquid cations and anions-A reliable analytical methodology applicable to technical and natural matrices[J]. *Analytical Methods*, 2011, 3(4):919-926
- [21] Qin W, Wei H, Li S, et al. Separation of ionic liquid cations and related imidazole derivatives by α -cyclodextrin modified capillary zone electrophoresis[J]. *Analyst*, 2002, 127(4):490-493
- [22] Markuszewski M, Stepnowski P, Marszall M, et al. Capillary electrophoretic of cationic constituents of imidazolium ionic liquids[J]. *Electrophoresis*, 2004, 25(20):3450-3454
- [23] Kosobucki P, Buszewski B. Isotachophoretic separation of selected imidazolium ionic liquids[J]. *Talanta*, 2008, 74(5):1670-1674
- [24] Markowska A, Stepnowski P. Capillary isotachopheresis for the analysis of ionic liquid entities[J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(13):1991-1996

Advance in studies on the analytical methods of ionic liquids

XIAO Qianfen¹ HUANG Hong² LIU Hailing¹ LIU Shushen^{1*}

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai, 200092, China;
2 College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are widely produced and utilized, which are claimed as “Green solvent” due to their low volatility and high chemical stability. On the other hand, potential hazards to aquatic organism induced by their good solubility in water and low biodegradability have drawn the attentions of environmental scientists in recent years. How to effectively separate and analyze the ILs is the most important topic in study on the environmental behavior such as transformation and transportation of ILs. This paper reviewed the analytical methods of ILs, including reversed-phase liquid chromatography, ion-pair reversed phase liquid chromatography, polar reversed phase liquid chromatography, ion chromatography, capillary electrophoresis, and isotachopheresis. The advantages and disadvantages of the methods are also discussed. The prospect of separation and analysis of ILs are analyzed.

Keywords: ionic liquids, separate and analyze, HPLC, IC, CE.