

1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷离子液体 液相微萃取剂的制备与应用

申书昌* 李 飞 郑建华

(齐齐哈尔大学分析测试中心 齐齐哈尔 161006)

摘 要 合成了1-乙基苯并咪唑(eBim)、1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴(C_4 eBimBr)中间体和1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷(C_4 eBimPF₆)离子液体。通过红外光谱和核磁共振波谱表征了各步反应产物的结构。基于离子液体分散液相微萃取-高效液相色谱法分析了水中邻苯二甲酸辛酯(DOP)和邻苯二甲酸壬酯(DNP)。考察了萃取温度、萃取时间和离子液体用量对DOP和DNP萃取效果的影响。在1.0~10 μ g/L范围内,DOP和DNP的色谱峰高与质量浓度分别呈线性关系,相关系数(r^2)分别为0.984 7和0.987 2。DOP和DNP的最低检出限分别为0.018和0.052 μ g/L,加标回收率分别为94.3%~102%和93.5%~103%。

关键词 苯并咪唑离子液体,分散液相微萃取,高效液相色谱法,邻苯二甲酸酯

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)10-1202-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00658

离子液体是由有机阳离子和无机阴离子组成的在低于100 $^{\circ}$ C时呈液态的有机盐^[1-2]。当前广泛研究的四类有机阳离子是*N,N*-二烷基咪唑离子、*N*-烷基吡啶离子、烷基季铵离子和烷基季磷盐^[3];阴离子是AlCl₄⁻、卤素离子和含氟、磷、硫的多种离子。改变盐离子和阴离子的不同组合,可以设计合成出粘度、密度、热稳定性、熔点、溶解性、酸性和配位能力不同的离子液体^[4]。相对于传统的易挥发有机溶剂,离子液体具有液态范围宽,热稳定性和化学稳定性好,蒸汽压低,不易燃烧,粘度范围宽且可调,能够溶解多种化合物,被认为是可以改善环境绿色可设计的新颖溶剂^[5-6]。最近几年,离子液体在催化合成、色谱、质谱、光谱、电化学、化学传感器和分离分析等方面的研究取得了较大的进展^[4,7-11]。关于离子液体在样品预处理方面的研究及应用工作才刚起步,研究成果的报道很少^[12-15]。

液相微萃取(LPME)技术研究工作取得了较大的进展^[16]。悬滴LPME使用挥发性的有机溶剂,由于液滴维持的时间短、悬挂液滴体积较小、测定灵敏度较低等,其应用受到了一定的限制。中空纤维膜液相微萃取模式,克服了悬滴微萃取中液滴容易脱落的缺点,同时具有样品净化功能。但是,该技术也存在适用样品范围窄、重现性差和孔隙堵塞影响传质的局限性^[17]。分散液相微萃取是一种新型样品前处理技术,与悬滴液相微萃取和中空纤维液相微萃取相比,萃取时间可大为缩短^[18]。

以离子液体为萃取剂的分散液相微萃取技术与液相色谱联用,可分析分子量较大的亲脂性物质。根据待测物的性质设计合成任务专一的离子液体,以提高对分析物的萃取效率。离子液体作为分散液相微萃取的萃取剂,不仅拓宽了分散液相微萃取的应用范围并将成为其发展的一个新方向。

邻苯二甲酸酯(Phthalates,PAEs)一般用来作为塑料制品厂的增塑剂,它是一类环境激素物质,可干扰人体激素的分泌,在体内长期积累可导致畸形、癌变和致突变^[19]。本文合成了含有苯基的1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷离子液体^[20],作为液相微萃取的萃取溶剂,以水中的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二壬酯(DNP)为目标分析物^[21-23]进行应用实验。通过升高温度使离子液体溶解于水中,降低温度时离子液体析出并将被分析物从水中萃取出来,采用高效液相色谱法测定其含量。合成离子液体的方法合理可行;采用不使用分散剂的分散液相微萃取形式,萃取剂对于被分析物萃取效率高,与液相色谱联用效果好,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

P230 型高效液相色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司),DF-II型集热式磁力加热搅拌器,80-2 型离心沉淀机。苯并咪唑(国药集团化学试剂有限公司),溴乙烷(北京化工厂),溴丁烷(中国远航试剂厂),四丁基溴化铵(国药集团化学试剂有限公司),60% 六氟磷酸(ADAMAS,上海试剂有限公司),邻苯二甲酸二辛酯(天津市福晨化工试剂厂),邻苯二甲酸二壬酯(上海化学试剂总厂)均为分析纯试剂,甲醇(天津市凯通化学试剂有限公司)为色谱纯,二次去离子水。

标准溶液的配制:称取 0.01 g 邻苯二甲酸二辛酯和 0.01 g 邻苯二甲酸二壬酯于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度。取此溶液 1 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用二次去离子水定容至刻度,得到 100 $\mu\text{g/L}$ DOP 和 100 $\mu\text{g/L}$ DNP 储备液。将储备液用水稀释,配制成质量浓度分别为 1、2、4、6、8 和 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

1.2 液相色谱条件

流动相: $V(\text{水}):V(\text{甲醇})=1:9$;流速为 1 mL/min;检测波长为 224 nm; C_{18} 色谱柱(大连依利特,4.6 mm $\times$ 200 mm,5 μm)。

1.3 离子液体的制备

1.3.1 1-乙基苯并咪唑(eBim)的制备 向 250 mL 三颈圆底烧瓶内加入 100 mL 30% 的氢氧化钠水溶液、25.0 g 苯并咪唑及 0.4 g 四丁基溴化铵,安装好冷凝回流装置,将烧瓶置于恒温水浴中,当温度恒定在 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,在磁力搅拌下用滴液漏斗慢慢加入 16.0 mL 溴乙烷,回流反应 12 h。然后将上述反应液体移入分液漏斗中,用 100 mL 氯仿分 2 次萃取反应物,合并两次萃取液(下层)于旋转蒸发烧瓶中,用旋转蒸发器旋蒸(0.1 MPa,40 $^{\circ}\text{C}$)30 min,取下烧瓶,向其中加入 100 mL 去离子水,在分液漏斗中用 25 mL 乙酸乙酯分别萃取 2 次,合并两次萃取液(上层)于旋转蒸发烧瓶中,旋蒸(0.1 MPa,40 $^{\circ}\text{C}$)1 h,然后将蒸馏瓶中剩下的暗红色液体减压蒸馏,收集 125~130 $^{\circ}\text{C}/2$ 133.2 Pa 的馏分,得到的无色液体为 1-乙基苯并咪唑,用核磁共振波谱及红外光谱表征结构。

1.3.2 1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴(C_4eBimBr)的制备 向配有回流冷凝装置的 100 mL 三颈烧瓶中加入 20.8 g 1-乙基苯并咪唑和 50 mL 甲苯,将烧瓶置于恒温水浴中,当温度恒定在 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,在磁力搅拌下用滴液漏斗缓慢滴加新蒸馏的溴丁烷 19.5 mL,反应 24 h。弃去反应瓶中上层溶液,用 25 mL 甲苯分别洗涤 2 次下层产物,得到黄色粘稠状液体,再用 25 mL 的丙酮分别洗涤 3 次此稠状液体,剩余的白色固体置于真空干燥箱中,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重,得到 1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴,用核磁共振波谱及红外光谱表征结构。

1.3.3 1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷($\text{C}_4\text{eBimPF}_6$)的制备 取 21.7 g 1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴和 100 mL 去离子水于 200 mL 小塑料烧杯中,将此杯置于冰浴中,在磁力搅拌下使固体溶解。向杯中缓慢滴入 25.0 g 六氟磷酸,反应 12 h,产生白色沉淀,反应完毕。将产物抽滤,用去离子水洗涤至滤液呈中性,加入硝酸银水溶液无沉淀,将得到的白色固体置于真空干燥箱中,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定,得到 1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷离子液体,测定熔点,用核磁共振波谱及红外光谱表征结构。

1.4 标准曲线的制作

将 25 mg $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 离子液体溶于 5 mL 甲醇中制成萃取液(5 g/L)。分别量取含有 DOP 与 DNP 的标准系列溶液 20 mL 于 6 个玻璃离心管中,将玻璃离心管置于 85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 5 min。然后向各管中加入萃取液 8 μL (40 μg $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$),将自制电动玻璃搅拌桨插入离心管中部,在 300 r/min 搅拌速度下萃取 6 min。将离心管取出冷却至室温,以 4 000 r/min 离心 2 min,移去上层水相,余下物质用 0.50 mL 甲醇溶解,取 20 μL 注入高效液相色谱仪,记录色谱图。以 DOP 与 DNP 的质量浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标,峰高(mV)为纵坐标绘制标准曲线。

1.5 样品分析

取 1 L 水样品,用 0.45 μm 的滤膜过滤,然后将过滤后的样品置于玻璃离心管中,加水至 20 mL,再加入 40 μg $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$,以下操作步骤同 1.4 节。测出 DOP 与 DNP 的色谱峰高,利用标准曲线分别求出水样

品中 DOP 与 DNP 的含量。

2 结果与讨论

2.1 合成产物结构表征

通过红外光谱法和核磁共振波谱法(^1H NMR)对所合成的最终产物及中间体进行了分析测试,表征了1-乙基苯并咪唑、1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴和1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷的基团和分子结构。使用显微熔点测定仪测定1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷离子液体的熔点为 $82 \sim 84\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 离子液体的红外光谱图见图1。从图1可以看出, 557.7 和 763.2 cm^{-1} 归属于苯环上 C—H 面外弯曲振动; 841.4 cm^{-1} 归属于 P—F 的伸缩振动; 1210.2 cm^{-1} 归属于咪唑环上 C—N 键的伸缩振动; 1349.6 和 1384.9 cm^{-1} 归属于甲基上的 C—H 弯曲振动; 1432.3 和 1469.4 cm^{-1} 归属于亚甲基上的 C—H 弯曲振动; 1572.2 和 1618.3 cm^{-1} 归属于苯环的对称伸缩振动; 2880.0 cm^{-1} 归属于甲基上的 C—H 的对称伸缩振动; 2964.9 cm^{-1} 归属于甲基上的 C—H 的反称伸缩振动; 3115.2 cm^{-1} 归属于苯环上 C—H 的对称伸缩振动; 3167.6 cm^{-1} 归属于咪唑环上的 C—H 的对称伸缩振动。

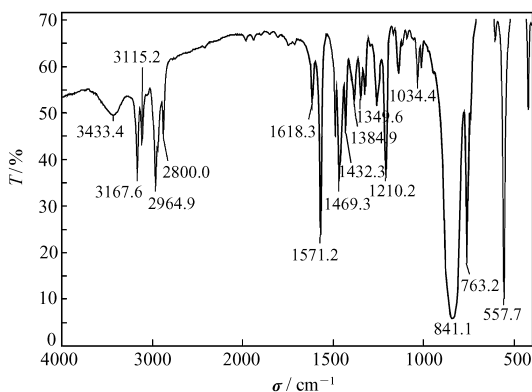


图1 $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 离子液体的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$

$\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 上氢原子的位置见图2, ^1H NMR 光谱见图3。质子化学位移值(δ)及其归属如下: 0.979 归属于图中标记为1的 CH_3 上的氢原子; 1.442 归属于图中标记为2的 CH_2 上的氢原子; 1.690 归属于图中标记为3的 CH_3 上的氢原子; 2.027 归属于图中标记为4的 CH_2 上的氢原子; 4.488 归属于图中标记为5的 CH_2 上的氢原子; 4.557 归属于图中标记为6的 CH_2 上的氢原子; 7.260 归属于氘代氯仿溶剂中未被完全氘化的氢原子; 7.671 归属于图中标记为7的氢原子; 7.761 归属于图中标记为8的氢原子; 9.180 归属于图中标记为9的氢原子; 苯并咪唑上 H(9) 的化学位移为 9.180 , 比成盐前化学位移 (8.160) 向低场方向移动了 1.020 , 这是由于阴离子与阳离子相互作用的结果, 证明了盐的形成。

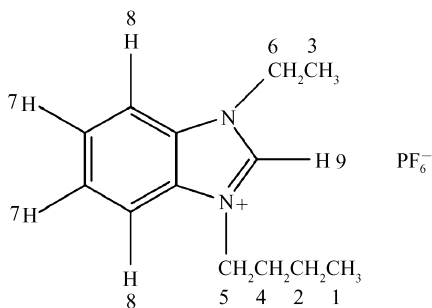


图2 1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷的结构式

Fig. 2 Structure formula of $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ cations

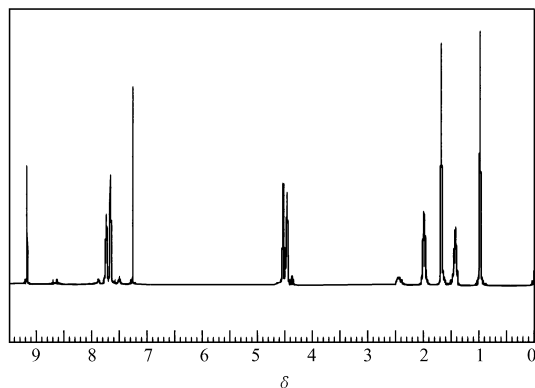


图3 $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 的 ^1H NMR 光谱

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$

2.2 萃取温度对萃取效果的影响

分别考察了 65 、 70 、 75 、 80 、 85 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴温度时 $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 对 DOP 与 DNP 的萃取效果, 结果见表1。由表1可看出, 当水浴温度为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时, DOP 与 DNP 的色谱峰最高, 表明此温度时, $\text{C}_4\text{eBimPF}_6$ 的萃取效果最好。温度较低时, 离子液体没有完全溶解, 分散于水中, 萃取效率不高。而温度达到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在高搅拌速度下, 溶液蒸发强烈而不利于萃取。故本实验以 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 作为最佳萃取温度。

表 1 萃取温度对萃取效果的影响

Table 1 Effect of the extraction temperature on the extraction efficiency

Temperature/℃	DOP/mV	DNP/mV	Temperature/℃	DOP/mV	DNP/mV
65	0.127 5	0.094 3	80	0.227 4	0.171 2
70	0.150 2	0.116 8	85	0.248 9	0.217 6
75	0.174 6	0.147 9	90	0.240 1	0.209 7

2.3 萃取时间的确定

萃取时间是指在水相中注入了萃取剂后到混合液开始离心之前这段时间。以 4 μg/L DOP 与 DNP 标准溶液为目标物,按照 1.4 节步骤分别萃取 2、4、6、8 和 10 min 进样分析。结果表明,萃取 6 min 时,DOP 与 DNP 的色谱峰高已达最大值,增加萃取时间,色谱峰高不再增加,故本实验萃取时间选择 6 min。

2.4 离子液体用量的选择

在相同的萃取温度、萃取时间下,从 20 μg 起,随离子液体用量增加,DOP 与 DNP 的色谱峰高有所增加,并且测量数值的稳定度也提高。当 C₄eBimPF₆增加至 40 μg 以后,2 种物质的色谱峰高不再增加,而且测量数值的稳定度好。故选择 C₄eBimPF₆的用量为 40 μg。

2.5 与传统萃取剂和萃取方法比较

实验中以 4 μg/L DOP 与 DNP 标准溶液为目标物,将萃取分析测得的色谱峰高与使用传统萃取剂和萃取方法(氯苯、四氯化碳作为萃取剂,丙酮为分散剂)测得的色谱峰高进行了比较。结果表明,C₄eBimPF₆萃取剂比氯苯萃取剂的 DOP 和 DNP 色谱峰高分别增加了 0.26 倍和 0.19 倍;比四氯化碳为萃取剂的 DOP 和 DNP 峰高分别增加了 0.47 倍和 0.36 倍。

2.6 标准曲线

在 1~10 μg/L 范围内,分别绘制 DOP 和 DNP 的色谱峰高与浓度的关系曲线,DOP 的线性回归方程为: $y = 0.0514x - 0.0085$,相关系数 $r^2 = 0.9847$;DNP 的线性回归方程为: $y = 0.0404x - 0.0163$,相关系数 $r^2 = 0.986$ 。DOP 和 DNP 标准溶液的色谱分离图见图 4(DOP 和 DNP 的浓度为 6 μg/L)。

2.7 实际样品的测定结果

取齐齐哈尔地区的公园湖水、化工厂废水和自来水 3 种样品,按样品分析方法分别测定 5 次,由实际水样品的色谱分离谱图可知,实际水样品中所含有的其它邻苯二甲酸酯类化合物、烃类化合物及芳香族化合物等对 DOP 和 DNP 的分离无干扰,根据 DOP 和 DNP 标准曲线,得到 3 种水样品中 DOP 和 DNP 的含量,结果见表 2。由分析结果可知,样品中 DOP 与 DNP 的含量均未超标(地表水环境质量标准 GB3838.2002)。

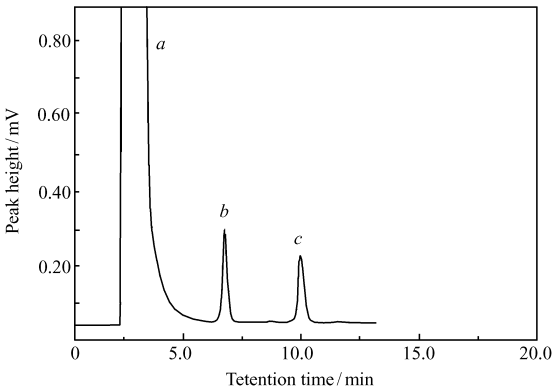


图 4 标准品的离子液体分散液相微萃取色谱图

Fig. 4 Chromatogram of ionic liquid dispersive microextraction of standard samples

a. C₄eBimPF₆; b. dioctyl phthalate; c. dinonyl phthalate

表 2 实际样品分析结果

Table 2 Analytical results of DOP and DNP in real samples

Compound	Park lake water	Chemical plant waste water	Tap water
DOP/(μg·L ⁻¹)	1.31	7.62	0.06
DNP/(μg·L ⁻¹)	0.08	1.63	not found

2.8 方法的精密度、回收率和检出限

分别取 10 mL 公园湖水于 5 个离心管中,再分别加入含有 10 g/L DOP 和 DNP 的标准溶液 2、4、6、8 和 10 mL,用水补加至 20 mL,其余步骤同 1.4 节,重复测定 6 次,根据测定数值计算回收率。

根据 $S = 3N$ 测定检出限。基线噪声值 $N = 0.02\text{ mV}$, 3 倍噪声值 $3N = 0.06\text{ mV}$, 由外标曲线公式 $y = kx + b$ 计算出最低检出限的理论值。配制 *DOP* 和 *DNP* 在基体中的含量约等于理论值, 测定色谱峰高, 峰高与 3 倍噪声值比等于基体中的含量与检出限比。测定结果见表 3。

表 3 方法的精密度、回收率和检出限

Table 3 Relative standard deviations (RSDs), recoveries and detection limits (LODS) ($n = 6$)			
Compound	RSD/%	Recovery/%	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
DOP	4.09	94.3 ~ 102	0.018
DNP	5.44	93.5 ~ 103	0.052

3 结 论

将苯并咪唑上 1 位氮上的氢用乙基取代, 再与溴丁烷反应制得 1-乙基-3-丁基苯并咪唑溴离子液体中间体, 然后经六氟磷酸根与溴离子进行阴离子交换得到 1-乙基-3-丁基苯并咪唑六氟化磷离子液体。离子液体分散液相微萃取方式对水中的邻苯二甲酸酯具有良好的萃取效果, 与高效液相色谱联用测定灵敏度高, 重现性好、操作简便, 该方法适用于环境水样品中的邻苯二甲酸酯类的分析。

参 考 文 献

[1] Seddon K R. Ionic Liquid for Clean Technology[J]. *Chem Biotechnol*,1997,**68**:351-356.

[2] ZHANG Haibo,ZHOU Xiaohai,DONG Jinfeng,*et al.* A New Green Ionic Liquids with Surface Active[J]. *Sci China Ser B*, 2006,**36**(5):965-967(in Chinese).

张海波,周晓海,董金凤,等. 具有表面活性的新型绿色离子液体[J]. 中国科学 B 辑:化学,2006,**36**(5):965-967.

[3] Welton T. Room-temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. *Chem Rev*,1999,**99**:2071-2083.

[4] XIAO Xiaohua,LIU Shujuan,LIU Xia,*et al.* Application of Ionic Liquid in Analytical Chemistry[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2005,**33**(4):569-574(in CHinese).

肖小华,刘淑娟,刘霞,等. 离子液体及其在分离分析中的应用进展[J]. 分析化学,2005,**33**(4):569-574.

[5] Earle M J,Seddon K R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future[J]. *Pure Appl Chem*,2000,**72**(7):1391-1398.

[6] Wilkes J S. A Short History of Ionic Liquids-from Molten Salts to Neoteric Solvents[J]. *Green Chem*,2002,**4**:73-80.

[7] Zhao D B,Wu M,Kou Y,*et al.* Ionic Liquids:Applications in Catalysis[J]. *Catal Today*,2002,**74**:157-189.

[8] Galiński M,Lewandowski A,Stepniak I. Ionic Liquids as Electrolytes[J]. *Electrochim Acta*,2006,**51**:5567-5580.

[9] Baker G A,Bake S N,Pandey S. An Analytical View of Ionic Liquids[J]. *Analyst*,2005,**130**:800-808.

[10] HE Lijun,LV Fang,WU Yan,*et al.* Application of Room Temperature Ionic Liquids in Separation and Analysis[J]. *J Instrum Anal*,2007,**26**(1):139-144(in Chinese).

何丽君,吕芳,伍艳,等. 室温离子液体在分离分析中的应用[J]. 分析测试学报,2007,**26**(1):139-144.

[11] Villagr N C,Deetlefs M,Pitner W R,*et al.* Quantification of Halide In Ionic Liquids Using Ion Chromatography[J]. *Anal Chem*,2004,**76**(7):2118-2123.

[12] DU Puyou,XIAO Xiaohua,LI Gongke. Applications of Room Temperature Ionic Liquids in Sample Pretreatment [J]. *Chemistry*,2007,**70**(9):647-654(in Chinese).

杜甫佑,肖小华,李攻科. 离子液体在样品预处理中的应用[J]. 化学通报,2007,**70**(9):647-654.

[13] Andre M,Loidl J,Laus G,*et al.* Ionic Liquids as Advantageous Solvents for Headspace Gas Chromatography of Compounds with Low Vapor Pressure[J]. *Anal Chem*,2005,**77**(2):702-705.

[14] XIE Hongxue,HE Lijun,WU Yan,*et al.* Determination of Organophosphorous Pesticides in Water Samples Using Ionic Liquid-based Liquid Phase Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography [J]. *Chinese J Anal Chem*,2007,**35**(2):187-190(in Chinese).

谢洪学,何丽君,伍艳,等. 基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱法测定水中有机磷农药[J]. 分析化学,2007,**35**(2):187-190.

[15] Zhou Q X,Bai H H,Xie G X,*et al.* Temperature-controlled Ionic Liquid Dispersive Liquid Phase Micro-extraction[J]. *J Chromatogr A*,2008,**1177**:43-49.

[16] ZHAO Rusong,XU Xiaobai,LIU Xiufen. The Advancement and Application of Liquid-Phase Microextraction[J]. *Chinese J*

Anal Chem, 2004, **32**(9):1246-1251 (in Chinese).

赵汝松,徐晓白,刘秀芬. 液相微萃取技术的研究进展[J]. 分析化学, 2004, **32**(9):1246-1251.

- [17] LUO Mingbiao, LIU Wei, LI Boping, *et al.* Advancement of Liquid Phase Microextraction Based on Porous Fiber[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007, **35**(7):1071-1077 (in Chinese).

罗明标,刘维,李伯平,等. 多孔中空纤维液相微萃取技术的研究进展[J]. 分析化学, 2007, **35**(7):1071-1077.

- [18] ZANG Xiaohuan, WU Qihua, ZHANG Meiyue, *et al.* Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2009, **37**(2):161-168 (in Chinese).

臧晓欢,吴秋华,张美月,等. 分散液相微萃取技术研究进展[J]. 分析化学, 2009, **37**(2):161-168.

- [19] CHEN Haiting, WEI Danyi, GUO Zhiyong. Progress in the Analysis of Phthalic Acid Esters[J]. *Plast Addit*, 2008, (1):17-21 (in Chinese).

陈海婷,魏丹毅,郭智勇. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法研究进展[J]. 塑料助剂, 2008, (1):17-21.

- [20] DENG Youquan. Ionic liquids-Properties Preparation and Application[M]. Beijing: 2006. 1 (in Chinese).

邓友全. 离子液体-性质、制备与应用[M]. 北京:中国石化出版社, 2006. 1.

- [21] Law R J, Fileman T W, Manhiessen P. Phthalate Esters and Other Industrial Organic Chemicals in the North and Irish Seas [J]. *Water Sci Technol*, 1991, (24):127-134.

- [22] HAN Suqin, XIAO Chunhua, XING Jun, *et al.* Application of Novel Polysilicone Fullerene Coating to Determination of Phthalate Esters in Water Samples by Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography[J]. *J Anal Sci*, 2002, **18**(3):177-181 (in Chinese).

韩素琴,肖春华,邢钧,等. 利用新型聚硅氧烷富勒烯涂层分析水中酞酸酯[J]. 分析科学学报, 2002, **18**(3):177-181.

- [23] DAI Shugui, ZHANG Dongmei, ZHANG Renjiang, *et al.* Isolation of Phthalate Esters in Aquatic Samples by C_{18} Bonded Phase Extraction Column[J]. *Environ Sci*, 2000, **21**(2):66-69 (in Chinese).

戴树桂,张东梅,张仁江,等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学, 2000, **21**(2):66-69.

Preparation of C_4 eBimPF₆ Ionic Liquid and Its Application as a Liquid-phase Microextraction Extractant

SHEN Shuchang*, LI Fei, ZHENG Jianhua

(Analytical and Testing Center of Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract 1-Ethylbenzimidazolium (eBim), 1-ethyl-3-butyl-benzimidazoliumbromine (C_4 eBimBr) intermediates, and 1-ethyl-3-butyl-benzimidazoliumhexafluorophosphate (C_4 eBimPF₆) ionic liquid were synthesized. The structures of the intermediates and the ionic liquid were analyzed with IR and nuclear magnetic resonance spectroscopies. An analytical method for the determination of dioctyl phthalate (DOP) and dinonyl phthalate (DNP) in water using ionic liquid-based microextraction coupled with high performance liquid chromatography was developed. The influence of the extraction parameters including the extraction temperature, extraction time, and amount of ionic liquid was investigated. In the range from 1.0 ~ 10 μ g/L, the relationship between the peak height and concentration of DOP and DNP was linear, and the correlative coefficients were 0.9847 and 0.9872 respectively. The limits of detection of the DOP and DNP were 0.018 and 0.052 μ g/L, recoveries of DOP and DNP were 94.3% ~ 102% and 93.5% ~ 103%, respectively.

Keywords benzimidazole ionic liquid, dispersive liquid-phase microextraction, high performance liquid chromatography, phthalate