

离子色谱法同时测定离子液体中的 三氟乙酸根、氟硼酸根及卤素离子

李偲文¹, 张小东², 于泓^{1*}

(1. 哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150025 ;

2. 黑龙江省齐齐哈尔矿产勘查开发总院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要 :采用离子色谱-直接电导检测法同时测定了离子液体中的三氟乙酸根(CF_3COO^-)、氟硼酸根(BF_4^-)及卤素离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^-)。实验采用 Shim-pack IC-A3 阴离子交换色谱柱,分别选用邻苯二甲酸氢钾、邻苯二甲酸 + 三(羟甲基)氨基甲烷、对羟基苯甲酸 + 三(羟甲基)氨基甲烷 + 硼酸为淋洗液,考察了淋洗液种类和浓度、乙腈浓度、色谱柱温度对分离测定三氟乙酸根、氟硼酸根及卤素离子的影响。确定的最佳色谱条件为:以 1.2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾为淋洗液,柱温 45 °C,流速 1.0 mL/min。在此条件下,可同时分离上述 5 种阴离子,且色谱峰形对称。所测阴离子的检出限(以信噪比为 3 计)为 0.01 ~ 0.50 mg/L,保留时间和峰面积的相对标准偏差($n = 5$)分别不大于 0.2% 和 1.2%。将方法应用于测定离子液体中的三氟乙酸根、氟硼酸根及卤素离子,加标回收率为 98.0% ~ 103.2%。该方法简单、准确、可靠,具有较好的实用性。

关键词 :离子色谱 ;三氟乙酸根 ;氟硼酸根 ;卤素离子 ;离子液体

中图分类号 :O658

文献标识码 :A

文章编号 :1000-8713(2010)07-0708-04

Simultaneous determination of trifluoroacetate, tetrafluoroborate and halide ions in ionic liquid by ion chromatography

LI Siwen¹, ZHANG Xiaodong², YU Hong^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China ;

2. Qiqihar Mineral Exploration and Development General Institute of Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China)

Abstract : A method was developed for the simultaneous determination of trifluoroacetate, tetrafluoroborate and halide ions (F^- , Cl^- , Br^-) by ion chromatography with direct conductivity detection. The chromatographic separation was performed on a Shim-pack IC-A3 anion-exchange column with potassium biphthalate, phthalic acid + tris(hydroxymethyl)-aminomethane, and *p*-hydroxybenzoic acid + tris(hydroxymethyl)-aminomethane + boric acid as eluent, separately. The effects of the nature of eluent, eluent concentration, acetonitrile concentration and column temperature on the separation and the retention factors of the anions were investigated. The optimized chromatographic conditions for the determination of the anions were as follows : 1.2 mmol/L potassium biphthalate as eluent, a column temperature of 45 °C and a flow rate of 1.0 mL/min. Under the optimal conditions, the anions were baseline separated. Moreover, the symmetries of peaks were better. The limits of detection ($S/N = 3$) for the anions were in the range of 0.01 - 0.50 mg/L. The relative standard deviations (RSDs) of the chromatographic retention time and peak area for the anions were not more than 0.2% and 1.2% ($n = 5$), respectively. The method has been applied to the determination of trifluoroacetate, tetrafluoroborate and halide ions in ionic liquids. The spiked recoveries of the anions were from 98.0% to 103.2%. The method is simple, accurate and reliable, and has better practicability.

Key words : ion chromatography ; trifluoroacetate ; tetrafluoroborate ; halide ions ; ionic liquid

* 通讯联系人 : 于泓, 博士, 教授, 主要从事离子色谱和液相色谱研究. Tel : (0451)88060570, E-mail : yuhong@hrbnu.edu.cn.

基金项目 : 黑龙江省自然科学基金项目(No. B200909)和黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No. 11541088).

收稿日期 : 2010-02-24

离子液体作为一种新型的绿色溶剂,在萃取、有机合成、催化、分析化学等领域得到了广泛的应用^[1-5]。在制备和应用离子液体的过程中,通过测定离子液体中的阴离子、阳离子,可以确定离子液体的种类、纯度及杂质的种类、含量。随着离子液体未来工业化应用的进展,势必需要发展与其相关的分析检测方法以用于其监测和控制。三氟乙酸根(CF_3COO^-)、氟硼酸根(BF_4^-)、卤素离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^-)均为组成离子液体的主要阴离子。目前,分离分析离子液体中阴离子的研究报道包括采用毛细管电泳法^[6]和离子色谱-抑制电导检测法^[7,8]分析离子液体中的卤素杂质离子;采用离子色谱-抑制电导检测法^[9]或直接电导检测法^[10]以及整体柱高效液相色谱法^[11]测定离子液体中的 BF_4^- 及卤素离子;采用离子色谱-抑制电导检测法^[12]或直接电导检测法^[13]测定离子液体中 PF_6^- 及卤素离子。有关分析离子液体中三氟乙酸根的研究尚未见报道。本研究采用直接电导检测的离子色谱同时分离测定三氟乙酸根、氟硼酸根及卤素离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^-),研究了影响离子保留的一些因素,建立了离子色谱-直接电导检测法同时测定三氟乙酸根、氟硼酸根及卤素离子的分析方法,并将方法应用于分析离子液体中三氟乙酸根及其他阴离子。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

LC-20A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司),配有 CDD-10A vp 电导检测器、LC-20AD sp 流动相输液泵、CTO-20AC 柱温箱、SIL-20A 自动进样器和 SCL-10A vp 系统控制器;Simplicity 纯水系统(美国 Millipore 公司);DOA-P504-BN 型无油真空泵(美国 IDEX 公司);PHSF-3F 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);0.22 μm 过滤膜(天津 Automatic Science 公司)。

邻苯二甲酸氢钾、邻苯二甲酸、三(羟甲基)氨基甲烷、对羟基苯甲酸、硼酸、乙腈、氯化钠、氯化钾、溴化钠、硝酸钾、硫酸钠、磷酸三钠、三氟乙酸钠、氟硼酸钠和六氟磷酸钠均为分析纯或更高纯度的试剂。超纯水的电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

淋洗液的配制:依据实验所需,配制一定准确浓度的淋洗液。淋洗液经 0.22 μm 滤膜过滤,真空脱气 15 min 后使用。

标准溶液的配制:先分别配制各被测离子质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液。取各标准储备液适量,配制实验所需浓度的混合标准溶液。

样品:离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐中的阴离子(上海成捷化学有限公司)。

1.2 色谱条件

色谱柱:岛津公司 Shim-pack IC-A3 阴离子交换柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 μm),填料为表面有季铵基的聚丙烯酸酯树脂;淋洗液:1.2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾;流速:1.0 mL/min;柱温:45 $^\circ\text{C}$;进样体积 20 μL ;检测方式:直接电导检测;数据处理:岛津 LC Solution Ver 1.1 色谱工作站。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液种类的选择

分别采用 1.0 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾、2.5 mmol/L 邻苯二甲酸 + 2.4 mmol/L 三(羟甲基)氨基甲烷、6.0 mmol/L 对羟基苯甲酸 + 2.4 mmol/L 三(羟甲基)氨基甲烷 + 37.5 mmol/L 硼酸为淋洗液,考察 3 种淋洗液对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CF_3COO^- 、 BF_4^- 和 PF_6^- 6 种阴离子(离子液体中常见阴离子)的分离。流速设为 1.0 mL/min,柱温为 40 $^\circ\text{C}$ 。结果表明,采用 3 种淋洗液淋洗, PF_6^- 均未出峰, Br^- 与 CF_3COO^- 色谱峰之间均有部分重叠,其他阴离子间达到了基线分离。比较 3 种淋洗液的淋洗效果,以 2.5 mmol/L 邻苯二甲酸 + 2.4 mmol/L 三(羟甲基)氨基甲烷为淋洗液时, Br^- 与 CF_3COO^- 之间的分离度最小;以其他两种淋洗液淋洗, Br^- 与 CF_3COO^- 的分离度接近。在 3 种淋洗液中,1.0 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾淋洗液组成简单,更易准确配制,药品用量又少。综合考虑,选择以邻苯二甲酸氢钾溶液为淋洗液。

2.2 淋洗液浓度对离子保留的影响

将色谱柱温度设定在 40 $^\circ\text{C}$,流速为 1.0 mL/min,以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液,浓度分别为 0.6、0.8、1.0、1.2 和 1.4 mmol/L,考察淋洗液浓度变化对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CF_3COO^- 和 BF_4^- 5 种离子保留因子的影响,结果见图 1。其中,计算保留因子的死时间为第一个系统峰(亦称进样峰)出现的时间。由图 1 可知,随着邻苯二甲酸氢钾浓度的增大,5 种阴离子的保留因子均不同程度地减小。当邻苯二甲酸氢钾浓度为 1.2 mmol/L 时,5 种阴离子的保留因子相对较小,即分离时间较短,此时亦可获得良好的色谱基线和峰形,因而选定邻苯二甲酸氢钾的浓度为 1.2 mmol/L。此条件下, Br^- 与 CF_3COO^- 仍不能完全分离。

2.3 淋洗液中乙腈浓度对离子保留的影响

将流速设定为 1.0 mL/min,柱温控制在 40 $^\circ\text{C}$,

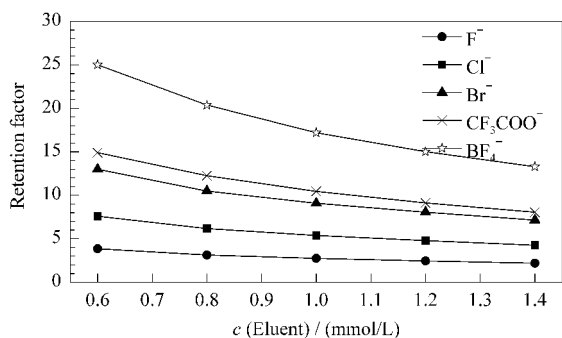


图 1 离子保留因子与淋洗液浓度之间的关系图

Fig. 1 Relationship curves between retention factors of ions and eluent concentrations

分别配制 1.2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾中添加 3% (v/v, 下同) 乙腈、5% 乙腈、7% 乙腈和 9% 乙腈的淋洗液, 考察乙腈含量变化对 5 种离子保留和分离的影响。结果表明, 乙腈的加入对离子的保留因子和分离状况基本没有改变。因此实验中选择不添加乙腈的邻苯二甲酸氢钾溶液作为淋洗液。

2.4 色谱柱温度对离子保留的影响

以 1.2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾为淋洗液, 流速 1.0 mL/min, 将色谱柱温度分别设定为 25、30、35、40、45 和 50 °C, 考察色谱柱温度对离子保留的影响, 尤其是对难分离物质 Br⁻ 与 CF₃COO⁻ 的分离影响。结果表明, 随着色谱柱温度的升高, Br⁻ 和 BF₄⁻ 的保留时间缩短, CF₃COO⁻ 的保留时间增长, F⁻ 和 Cl⁻ 的保留时间基本不变。在不同温度下得到的 3 种阴离子的范特霍夫曲线的线性回归数据见表 1。由表 1 可知: Br⁻、CF₃COO⁻ 和 BF₄⁻ 的范特霍夫曲线具有良好的线性关系; Br⁻ 和 BF₄⁻ 的曲线斜率为正值, CF₃COO⁻ 的斜率为负值, 表明 Br⁻ 和 BF₄⁻ 的保留是一个放热过程(随着温度的升高, 保留减弱)^[14, 15], CF₃COO⁻ 的保留是一个吸热过程(随着温度的升高, 保留增强)。由于随着色谱柱温度的升高, Br⁻ 的保留时间缩短, CF₃COO⁻ 的保留时间增长, 因而通过升高柱温可以改善难分离物质 Br⁻ 与 CF₃COO⁻ 之间的分离状况。在柱温为 25 °C 时, Br⁻ 与 CF₃COO⁻ 的色谱峰完全重叠; 在柱温分别为 30、35、40、45、50 °C 时, Br⁻ 与 CF₃COO⁻ 的分离度分别为 0.28、0.65、0.90、1.11、1.23。由此可见, 随着柱温的升高, Br⁻ 与 CF₃COO⁻ 的分离度逐渐增大, 两者的分离状况得到明显的改善。柱温在 45 °C 时, 5 种离子已达到较好的分离, 可以定量分析, 并且能够使色谱柱在较佳的条件下工作(色谱柱标注的最高使用温度为 50 °C)。因此, 选定色谱柱温度为 45 °C。

表 1 以 1.2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾为淋洗液测定阴离子的 ln k 与 1/T (×10³ K⁻¹) 之间关系曲线的线性回归数据^[14, 15]*Table 1 Linear regression data for the plots of ln k vs. 1/T (×10³ K⁻¹) of anions with 1.2 mmol/L potassium biphthalate as eluent^[14, 15]*

Analyte	Slope (-ΔH/R)	Intercept (ΔS/R + ln φ)	Correlation coefficient (r)
Br ⁻	0.7231	-0.2335	0.9992
CF ₃ COO ⁻	-0.1085	2.5476	0.9880
BF ₄ ⁻	1.1901	-1.0837	0.9990

* The van 't Hoff Equation: $\ln k = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R + \ln \varphi$, where k is the retention factor, T is the temperature (K), ΔH is the enthalpy change for the exchange reaction, ΔS is the corresponding entropy change, R is the universal gas constant and φ is the column phase-ratio.

2.5 色谱分离

在确定的最佳色谱条件下 5 种阴离子标准溶液的色谱图见图 2, 各组分间基本达到基线分离, 并且色谱峰形对称。此条件下, 常见阴离子 PO₄³⁻ 不出峰, 对测定无干扰; SO₄²⁻ 的保留时间为 25.7 min, 对 5 种阴离子的测定亦无干扰; NO₃⁻ 与 CF₃COO⁻ 的保留时间相近, 对此有干扰, 但在离子液体中 NO₃⁻ 通常不存在。

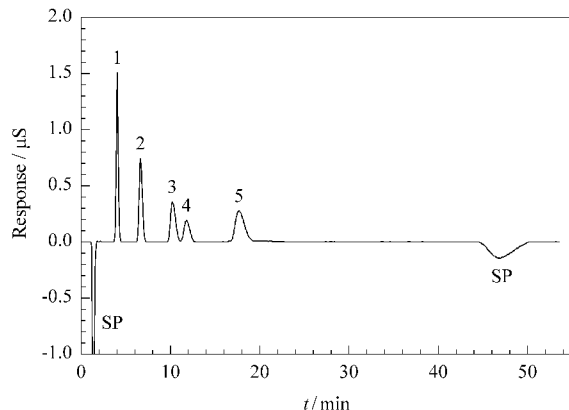


图 2 5 种阴离子混合标准溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a mixed solution of five anion standards

Chromatographic conditions: column, Shim-pack IC-A3 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); eluent, 1.2 mmol/L potassium biphthalate; flow rate, 1.0 mL/min; column temperature, 45 °C; injection volume, 20 μL; detection, direct conductivity detection.

Peaks: 1. F⁻ (5.0 mg/L); 2. Cl⁻ (5.0 mg/L); 3. Br⁻ (10.0 mg/L); 4. CF₃COO⁻ (30.0 mg/L); 5. BF₄⁻ (20.0 mg/L); SP: system peak.

2.6 方法的定量分析参数

在最佳的色谱条件下, 对 5 种阴离子的系列标准溶液进行测定, 以峰面积 (y) 对离子的质量浓度 (x , mg/L) 进行线性回归, 得到线性方程; 以 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 计算检出限。保留时间和峰面积的

相对标准偏差(RSD_t 和 RSD_s)由连续 5 次重复测定 F^- (5.0 mg/L)、 Cl^- (5.0 mg/L)、 Br^- (10.0

mg/L)、 CF_3COO^- (30.0 mg/L) 和 BF_4^- (20.0 mg/L)混合标准溶液得到,结果见表 2。

表 2 5 种阴离子的线性回归方程、检出限($S/N=3$)以及保留时间和峰面积的相对标准偏差($RSD, n=5$)

Table 2 Linear regression equations, limits of detection (LOD, $S/N=3$) and relative standard deviations of retention times (RSD_t) and peak areas (RSD_s) ($n=5$) of 5 anions

Ion	Linear regression equation	r	LOD/(mg/L)	Linear range/(mg/L)	($RSD_t/\%$)/($RSD_s/\%$)
F^-	$y = 3771.4x + 843.98$	0.9999	0.01	0.1 - 50	0.01/0.3
Cl^-	$y = 3132.2x + 2460.2$	0.9996	0.02	0.1 - 50	0.06/0.4
Br^-	$y = 1394.9x - 238.8$	0.9999	0.11	0.5 - 100	0.1/1.2
CF_3COO^-	$y = 272.78x - 16.814$	0.9998	0.50	1.5 - 100	0.1/0.6
BF_4^-	$y = 972.92x - 427.12$	0.9999	0.40	1.0 - 100	0.2/0.7

y : peak area; x : mass concentration, mg/L.

2.7 样品分析及加标回收率

采用建立的方法测定了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐中的阴离子。准确称取 0.180 0 g 离子液体,首先稀释至 100 mL,再取 3.50 mL 稀释至 50 mL,稀释液经 0.22 μ m 滤膜过滤后取样进行分析。离子液体样品的色谱图见图 3。在 1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐中除含有 CF_3COO^- 外,还存在 Cl^- 和 Br^- 。采用标准加入法测定方法的回收率,样品分析结果及回收率见表 3。表 3 中数据为 5 次测定的平均值,其 RSD 均小于 3.0%。结果表明,该方法具有高的准确性和好的精密度,能满足离子液体中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CF_3COO^- 和 BF_4^- 的定量分析要求。

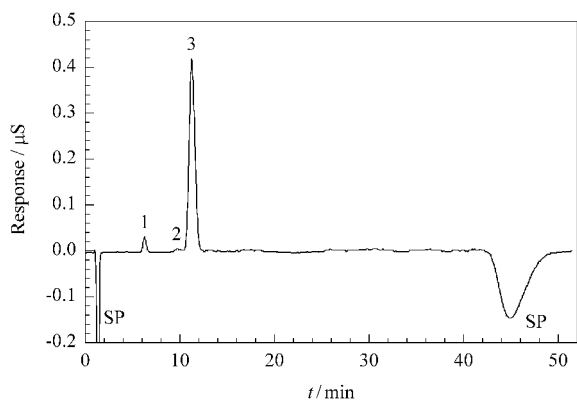


图 3 离子液体样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of an ionic liquid sample

Chromatographic conditions are the same as in Fig. 2.

Peaks: 1. Cl^- ; 2. Br^- ; 3. CF_3COO^- ; SP: system peak.

表 3 离子液体样品中的阴离子含量及其加标回收率($n=5$)

Table 3 Concentrations and spiked recoveries of anions in an ionic liquid sample ($n=5$)

Ion	Original/ (mg/L)	Added/ (mg/L)	Found/ (mg/L)	Recovery/ %	RSD/ %
F^-	-	2.5	2.54	101.4	1.3
Cl^-	0.18	2.5	2.76	103.2	2.1
Br^-	0.16	5.0	5.16	100.1	2.2
CF_3COO^-	62.31	15.0	76.79	99.0	2.7
BF_4^-	-	10.0	9.80	98.0	1.4

- : not detected.

3 结语

建立了离子色谱-直接电导检测法同时分离测定三氟乙酸根、氟硼酸根和卤素离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^-)的分析方法。方法简单快捷,重现性、线性均能满足定量分析要求,应用于分析离子液体中三氟乙酸根、氟硼酸根和卤素离子,其结果准确可靠,具有较好实用价值。

参考文献:

- [1] Greaves T L, Drummond C J. Chem Rev, 2008, 108(1): 206
- [2] Kou Y, He L. Progress in Chemistry (寇元,何玲. 化学进展), 2008, 20(1): 5
- [3] Xia C, Chen Z T, Xia Z N. Chinese Journal of Chromatography (夏陈,陈志涛,夏之宁. 色谱), 2008, 26(6): 677
- [4] Chen X Y, Lu K, Qi M L, et al. Chinese Journal of Chromatography (陈晓燕,卢凯,齐美玲,等. 色谱), 2009, 27(6): 750
- [5] Gao W, Yu H, Zhou S. Chinese Journal of Chromatography (高微,于泓,周爽. 色谱), 2010, 28(1): 14
- [6] Berthier D, Varenne A, Gareil P, et al. Analyst, 2004, 129(12): 1257
- [7] Villagran C, Deetlefs M, Pitner W R, et al. Anal Chem, 2004, 76(7): 2118
- [8] Hao F P, Haddad P R, Ruther T. Chromatographia, 2008, 67(5/6): 495
- [9] Li X H, Duan H L, Pan J T, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (李雪辉,段红丽,潘锦添,等. 分析化学), 2006, 34: S192
- [10] Zhou S, Yu H, Ai H J. Chinese Journal of Analytical Chemistry (周爽,于泓,艾红晶. 分析化学), 2008, 36(11): 1521
- [11] Zhou S, Yu H, Yang L, et al. J Chromatogr A, 2008, 1206(2): 200
- [12] Hu Z Y, Pan G W, Ye M L. Chinese Journal of Chromatography (胡忠阳,潘广文,叶明立. 色谱), 2009, 27(3): 337
- [13] Yang L, Yu H, Li S W. Journal of Instrumental Analysis (杨灵,于泓,李德文. 分析测试学报), 2009, 28(9): 1077
- [14] Yu H, Mou S F. J Chromatogr A, 2006, 1118(1): 118
- [15] Yu H, Li R S. Chromatographia, 2008, 68(7/8): 611