

## 离子色谱法同时测定离子液体中六氟磷酸根及痕量杂阴离子

胡忠阳\*, 潘广文, 叶明立

(戴安中国有限公司应用研究中心上海实验室, 上海 201203)

**摘要** :建立了一种同时测定离子液体中六氟磷酸根( $\text{PF}_6^-$ )和痕量杂阴离子氟、氯、溴( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )的离子色谱方法(IC)。样品经溶解、稀释、过滤后用 Dionex IonPac AS22 分离柱(250 mm × 4 mm)分离,淋洗液为碳酸盐-乙腈体系(体积比为 70:30),流速 1.0 mL/min,采用 Dionex DS6 电导检测器检测,外标法定量。 $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  和  $\text{PF}_6^-$  的线性范围分别为 0.5 ~ 50  $\mu\text{g/L}$ 、10 ~ 200  $\mu\text{g/L}$ 、10 ~ 200  $\mu\text{g/L}$  和 0.9 ~ 45 mg/L,线性相关系数分别为 0.999 9, 0.999 8, 0.999 9 和 0.999 8,加标回收率为 94.5% ~ 100.5%,相对标准偏差为 0.63% ~ 1.03%,检出限(以信噪比为 3 计)分别为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$  和 0.9 mg/L。该方法用于离子液体中六氟磷酸根和痕量杂阴离子的同时测定,结果令人满意。

**关键词** :离子色谱;六氟磷酸根;阴离子;离子液体

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2009)03-0337-04 栏目类别 :研究论文

## Simultaneous determination of hexafluorophosphate and other trace impurity anions in ionic liquids by ion chromatography

HU Zhongyang\*, PAN Guangwen, YE Mingli

(Shanghai Laboratory of Application and Research Center, Dionex China Limited, Shanghai 201203, China)

**Abstract** : A method was developed for the simultaneous determination of hexafluorophosphate and other trace impurity anions in ionic liquids by ion chromatography (IC). The sample was diluted with 70% (v/v) acetonitrile, filtrated by 0.22  $\mu\text{m}$  nylon filter membrane, and then analyzed by IC. The analytical column was Dionex IonPac AS22 (250 mm × 4 mm), carbonate-acetonitrile (70:30, v/v) was used as the eluent at a flow rate of 1.0 mL/min. The detection was performed by a Dionex DS6 conductivity detector. The quantitative analysis of external standard calibration curves was used. The linear ranges of the method for  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{PF}_6^-$  were 0.5 - 50  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9999$ ), 10 - 200  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9998$ ), 10 - 200  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9999$ ) and 0.9 - 45 mg/L ( $r=0.9998$ ), respectively. The average recoveries were 94.5% - 100.5% with the relative standard deviations of 0.63% - 1.03%. The detection limits ( $S/N=3$ ) were 0.5  $\mu\text{g/L}$ , 2.0  $\mu\text{g/L}$ , 5.0  $\mu\text{g/L}$  and 0.9 mg/L for  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{PF}_6^-$ , respectively. The method has been applied to determine hexafluorophosphate and other trace impurity anions in ionic liquids with satisfactory results.

**Key words** : ion chromatography (IC); hexafluorophosphate; anion; ionic liquids (ILs)

离子液体又称室温熔融盐,是完全由有机正离子和无机或有机负离子所组成的,在室温或接近室温下呈液体状态的盐类。与常规的有机溶剂相比,离子液体拥有其独特的、不可比拟的优点:熔点低、蒸汽压小、电化学窗口宽、酸性可调节以及良好的溶解性等,成为近年来新兴的绿色溶剂,在电化学、有机合成、催化、分离等领域得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。

目前,研究的主要离子液体是由含氮的有机杂

环阳离子(咪唑离子或吡啶离子等)和无机阴离子构成(如  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{BF}_4^-$  等)的新型离子液体。从其制备上讲,离子液体中会不可避免地引入一些杂质,例如氯离子、金属离子等,然而这些杂质离子都会直接影响到离子液体本身的物理、化学性质<sup>[3,4]</sup>,因此分析离子液体中的杂质离子对于离子液体的应用而言是不可缺少的检测项目之一。含  $\text{PF}_6^-$  的离子液体是一类十分重要的典型离子液体,

\* 通讯联系人:胡忠阳,硕士,工程师,主要从事离子色谱的应用研究工作。Tel:(021)58957441-607, E-mail:huzy82@126.com.

收稿日期:2008-09-28

尽管对  $\text{PF}_6^-$  的测定已有报道<sup>[5-7]</sup>,但都无法满足同时测定其他杂阴离子的要求。离子色谱法是分析无机阴阳离子的高效分离测试技术,具有简单、快速、灵敏度高等特点<sup>[8-11]</sup>。近年来,采用离子色谱法分析离子液体的应用研究渐有报道,但主要涉及的是含  $\text{BF}_4^-$  离子液体的测定<sup>[12-14]</sup>,同时测定离子液体中六氟磷酸根和痕量氟、氯、溴等离子的研究还未见报道。本文以咪唑阳离子和六氟磷酸根组成的离子液体为研究对象,建立了同时测定六氟磷酸根和痕量杂阴离子(氟、氯、溴等离子)的离子色谱分析方法,取得了令人满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-1500 离子色谱仪(美国戴安公司),配 DS6 电导检测器,Chromeleon 色谱工作站; Dionex IonPac AS22 分离柱(250 mm × 4 mm), IonPac AG22 保护柱(50 mm × 4 mm);AMMS-III 化学自再生抑制器  $\phi$ . 22  $\mu\text{m}$  尼龙滤膜过滤头。

$\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  标准溶液(1000 mg/L,上海市计量测试研究院), $\text{PF}_6^-$  标准品(纯度 > 99.0%)和离子液体样品由浙江工业大学提供,乙腈(色谱纯,Merck 公司),实验用水为大于 18.2 M $\Omega$ ·cm 的二次去离子水。

### 1.2 标准溶液的配制

分别将 1000 mg/L 的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  标准溶液用 70% (体积分数,下同)乙腈水溶液稀释成 10 mg/L 的标准溶液,同时配制 900 mg/L  $\text{PF}_6^-$  标准溶液。分别准确移取 10 mg/L  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  标准溶液各 500.0  $\mu\text{L}$ 、10.0 mL、5.0 mL 和  $\text{PF}_6^-$  标准溶液 5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 70% 乙腈水溶液定容至刻度,得到混合标准储备液( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{PF}_6^-$  的质量浓度分别为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、1.0 mg/L、0.5 mg/L、45.0 mg/L);将标准储备液用 70% 乙腈水溶液逐级稀释,配制不同质量浓度的混合标准工作溶液(见表 1),于 4  $^{\circ}\text{C}$  下保存备用。

表 1 混合标准工作溶液中离子的质量浓度

Table 1 Concentrations of ions in mixed standard solutions

No.	Contents/(mg/L)			
	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{PF}_6^-$
1	$1.0 \times 10^{-2}$	0.2	0.1	9.0
2	$5.0 \times 10^{-3}$	0.1	$5.0 \times 10^{-2}$	4.5
3	$2.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	2.2
4	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	0.9
5	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.4

### 1.3 样品制备

准确称取离子液体样品 0.1000 g,置于 100

mL 容量瓶中,用 70% 乙腈水溶液定容至刻度,充分溶解混匀。移取稀释后的样品溶液 1.0 mL 于 25 mL 容量瓶中,用去离子水定容,经 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙滤膜过滤,滤液供离子色谱测定。

### 1.4 色谱条件

淋洗液:碳酸盐溶液(4.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ )-乙腈(体积比为 70:30);流速为 1.0 mL/min;外接硫酸化学膜抑制方式;进样体积 25  $\mu\text{L}$ ;外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

采用 Dionex IonPac AS22 卤素专用分析柱,直接用碳酸盐溶液(4.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ )作为淋洗液,结果样品中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{PF}_6^-$  的分离度非常好,但是  $\text{PF}_6^-$  在 40 min 以后才出峰,严重影响分析效率。淋洗液中加入有机改进剂,如甲醇、乙腈、对氰酚等,将影响疏水性离子对离子交换剂的亲和能力、弱酸弱碱溶质的离子化程度以及功能基和溶质离子的溶剂化,但不影响离子交换;另外,在淋洗液中加入甲醇或乙腈可以占据树脂的疏水位置,减少疏水性离子在树脂上的吸附,从而缩短这些组分的保留时间并改善峰形的不对称性。因此,为了缩短  $\text{PF}_6^-$  的保留时间,我们尝试在淋洗液中加入适量的有机改进剂乙腈。当淋洗液中加入了较高浓度的有机溶剂时,如果使用电化学自再生抑制器,该抑制器会很快被损坏,因此本文选用化学再生抑制器,外接硫酸作为再生液。分别试验了含 10%、20% 和 30% (体积分数)的乙腈作为淋洗液,结果随着乙腈含量的增加, $\text{PF}_6^-$  的保留时间逐渐缩短。试验结果表明,在淋洗液(4.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ )中加入 30% 的乙腈作为流动相,流速在 1 mL/min 时, $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{PF}_6^-$  的分离度良好,峰形对称,保留时间分别为 3.7 min、5.0 min、6.5 min 和 18.6 min。按照上述选定的色谱条件对混合标准溶液进行分离,色谱图见图 1。由图 1 可以看出,在选定的色谱条件下 4 种待测成分得到了很好的分离。

配制  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等常见阴离子质量浓度均为 1.0 mg/L 的混合溶液,在“1.4”节选定的色谱条件下进行测定,其色谱图见图 2。结果表明,常见阴离子如  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  与所测无机阴离子的保留时间不同,且分离度均大于 1,对目标物的测定没有显著影响。因此选定碳酸盐溶液(4.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ )-乙腈(体积比为 70:30)作为淋洗液。

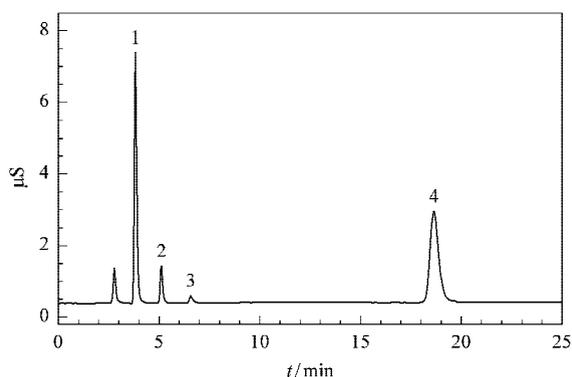


图1 混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the mixed standard solution

1.  $F^-$  (0.05 mg/L); 2.  $Cl^-$  (1.0 mg/L); 3.  $Br^-$  (0.5 mg/L); 4.  $PF_6^-$  (45.0 mg/L).

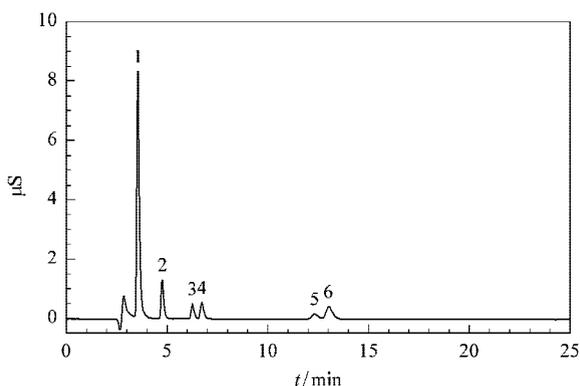


图2 6种常见阴离子混合溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 6 common anions

1.  $F^-$ ; 2.  $Cl^-$ ; 3.  $Br^-$ ; 4.  $NO_3^-$ ; 5.  $PO_4^{3-}$ ; 6.  $SO_4^{2-}$ .

## 2.2 线性关系与方法的检出限

取  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  混合标准工作溶液、储备液及其稀释液,按“1.4”节色谱条件进行测定。以峰面积  $Y$  对质量浓度  $X$  ( $\mu\text{g/L}$ ) 进行线性回归,  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  在其质量浓度分别为 0.5 ~ 50  $\mu\text{g/L}$ 、10 ~ 200  $\mu\text{g/L}$ 、10 ~ 200  $\mu\text{g/L}$ 、0.9 ~ 45 mg/L 时线性关系很好,结果见表2。在测定条件下,  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  的方法检出限(以信噪比为3计)分别为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$  和 0.9 mg/L。

表2 方法的线性关系及检出限(LOD,  $S/N=3$ )Table 2 Detection limits (LOD,  $S/N=3$ ) and regression equations of the determined ions

Ion	Regression equation	Correlation coefficient	Linear range/ ( $\mu\text{g/L}$ )	LOD/ ( $\mu\text{g/L}$ )
$F^-$	$Y=0.0198X-0.0043$	0.9999	0.5-50	0.5
$Cl^-$	$Y=0.0115X-0.0024$	0.9998	10-200	2.0
$Br^-$	$Y=0.0001X-0.0003$	0.9999	10-200	5.0
$PF_6^-$	$Y=0.0270X^*-0.0137$	0.9998	0.9-45*	0.9*

$Y$ : peak area;  $X$ : mass concentration of analyte,  $\mu\text{g/L}$ .

\* mg/L.

## 2.3 重现性

将含有  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  的混合标准储备液( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  的质量浓度分别为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、1.0 mg/L、0.5 mg/L、45.0 mg/L)按“1.4”节色谱条件进行分析,连续进样8次,考察其检测的重现性,结果见表3。从表3中数据可以看出,各主要指标的RSD值均小于3%,重现性较好。

表3 方法的重现性( $n=8$ )Table 3 Repeatabilities of the method ( $n=8$ )

Ion	RSD/%		
	retention time	peak area	peak height
$F^-$	0.39	2.60	0.44
$Cl^-$	0.67	1.18	0.54
$Br^-$	0.73	1.56	0.72
$PF_6^-$	0.32	0.34	0.94

## 2.4 回收率

准确称取离子液体样品0.1000 g,加入一定量的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  和  $PF_6^-$  标准溶液,按“1.3”节对样品进行处理,并按“1.4”节色谱条件进行测定,计算回收率,结果见表4,可见各检测成分的回收率范围为94.5%~100.5%。

表4 回收率测定结果( $n=7$ )Table 4 Recoveries of ions from ionic liquid sample ( $n=7$ )

Ion	Original/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Found/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/ %	RSD/ %
$F^-$	8.6	20.0	28.7	100.5	0.95
$Cl^-$	14.2	15.0	29.0	98.7	0.63
$Br^-$	79.9	90.0	168.8	98.8	0.93
$PF_6^-$	24.8*	20.0*	43.7*	94.5	1.03

\* mg/L.

## 2.5 样品测定

按“1.3”节样品制备的方法,对离子液体样品进行处理,按“1.4”节色谱条件测定,外标法定量,样品中六氟磷酸根的质量分数为58.4%,杂质的质量分数分别为0.00517% ( $F^-$ )、0.0419% ( $Cl^-$ )和0.0530% ( $Br^-$ )。色谱图见图3。

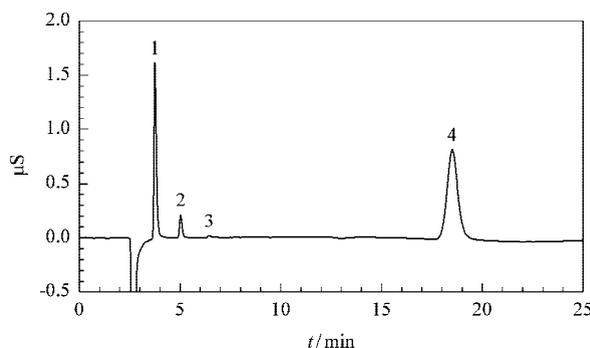


图3 离子液体样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the ionic liquid sample

1.  $F^-$ ; 2.  $Cl^-$ ; 3.  $Br^-$ ; 4.  $PF_6^-$ .

### 3 结论

本文建立的离子色谱法可同时测定离子液体中的主要离子和常见痕量阴离子,无需繁复的样品处理步骤,方法简便、快捷,线性范围内相关性好,准确度高,受其他因素干扰小,用于离子液体中六氟磷酸根和痕量氟、氯、溴离子的快速同时测定,具有较高的实用价值。

#### 参考文献:

[ 1 ] Zhang H C , Wang J J , Xuan X P , et al. Progress in Chemistry ( 张虎成,王键吉,轩小鹏,等. 化学进展 ), 2006 , 18 ( 5 ): 607

[ 2 ] Xiao X H , Liu S J , Liu X , et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry ( 肖小华,刘淑娟,刘霞,等. 分析化学 ), 2005 , 33( 4 ): 569

[ 3 ] Villagran C , Deetlefs M , Pitner W R , et al. Anal Chem , 2004 , 76( 7 ): 2 118

[ 4 ] Billard I , Moutiers G , Labet A , et al. Inorg Chem , 2003 , 42 ( 5 ): 1 726

[ 5 ] Qiu H D , Hu Y Y , Liu X , et al. Chinese Journal of Chromatography ( 邱洪灯,胡云雁,刘霞,等. 色谱 ), 2007 , 25( 3 ) :

293

[ 6 ] Li H F , Gao J K , Zhang S L. Chinese Journal of Applied Chemistry ( 李慧芳,高俊奎,张绍丽. 应用化学 ), 2007 , 24 ( 5 ): 602

[ 7 ] Zhang X , Wang Y B , Yang J Z. Gansu Metallurgy ( 张析,王永斌,杨进忠. 甘肃冶金 ), 2007 , 29( 4 ): 99

[ 8 ] Fu J H , Xie C X , Zhang L J. Chinese Journal of Chromatography ( 符继红,解成喜,张丽静. 色谱 ), 2004 , 22( 1 ): 72

[ 9 ] Shi Y L , Liu J S , Cai Y Q , et al. Chinese Journal of Chromatography ( 史亚利,刘京生,蔡亚岐,等. 色谱 ), 2004 , 22 ( 6 ): 646

[ 10 ] Zhong Z X , Du D A , Zheng G T. Chinese Journal of Health Laboratory Technology ( 钟志雄,杜达安,郑国泰. 中国卫生检验杂志 ), 2000 , 10( 1 ): 23

[ 11 ] Mou S F , Liu K N , Ding X J. Ion chromatographic method and its application. 2nd ed. Beijing : Chemical Industry Press ( 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用. 2 版. 北京:化学工业出版社 ), 2005

[ 12 ] 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( 9 ): S192

[ 13 ] Zhou S , Yu H , Yang L , et al. J Chromatogr A , 2008 , 1 206 : 200

[ 14 ] Hao F P , Haddad P R , Ruther T. Chromatographia , 2008 , 67 : 495

第九届亚太国际微分离分析学术会议( APCE2009 )暨第一届亚太  
 国际芯片实验室学术会议( APLOC2009 )第二轮征稿通知  
 2009.10.28 - 31 上海 浦东

由中国科学院大连化学物理研究所主办的“第九届亚太国际微分离分析学术会议( APCE2009 )暨第一届亚太国际芯片实验室学术会议( APLOC2009 )”将于 2009 年 10 月 28 - 31 日在上海浦东召开。林炳承、秦建华教授任大会主席。本次会议将致力于推动各种微型分离分析技术的发展,同时也将对以微流控芯片或芯片实验室( Lab on a Chip )为代表的新型科学技术及其在生命科学领域的应用予以特别关注。会议将邀请一大批来自国内外的知名学者、专家参会并作邀请报告和大会报告,热忱欢迎大家踊跃投稿并到会交流。大会将设立优秀 Poster 奖。会议投稿、注册等相关事宜请登陆会议网站 <http://www.biochem.dicp.ac.cn/apce2009/index.html>。

本次会议主题涉及微纳生物化学分离分析和微流控芯片实验室的各个方面,主要内容包括微纳流控理论、微纳流体系统、微纳分析与合成系统、微纳材料及表面、微纳加工技术、微流控芯片集成技术、微流控芯片接口技术、微流控芯片控制、检测技术等及其在化学、生命科学中的应用等方面。

凡与上述主题相关且尚未公开发表的关于新理论、新方法、新技术和新应用等研究论文均在应征之列。应征稿件将提交大会学术委员会审定,接收的会议摘要将编入本届学术会议论文集。

应征稿件请于 2009 年 6 月 30 日前发送到 [shiw@dicp.ac.cn](mailto:shiw@dicp.ac.cn)。

欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会参展。

#### 联系方式

通讯地址:大连市中山路 457 号,大连化学物理研究所

联系人:时蔚 电话/传真:0411-84379059

<http://www.biochem.dicp.ac.cn/apce2009/index.html>

邮政编码:116023

E-mail: [shiw@dicp.ac.cn](mailto:shiw@dicp.ac.cn)