

## 两种高热稳定性端羟基单阳离子型咪唑离子液体 毛细管气相色谱固定相的性能评价

卢 凯<sup>1</sup>, 刘 伟<sup>1,2</sup>, 齐美玲<sup>1\*</sup>, 李 言<sup>1</sup>, 傅若农<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学理学院化学系, 北京 100081;

2. 北京市疾病预防控制中心营养与食品卫生所, 北京 100013)

**摘要** 采用静态法将合成的端羟基单阳离子咪唑离子液体 1-(6-羟己基)-3-丁基咪唑二(三氟甲基)磺酰亚胺盐(HHBIM-NTf<sub>2</sub>)和 1-(8-羟辛基)-3-丁基咪唑二(三氟甲基)磺酰亚胺盐(HOBIM-NTf<sub>2</sub>)作为固定相制备离子液体毛细管气相色谱柱。采用 Grob 试剂、混合醇样品和芳香族异构体混合物对固定相色谱选择性进行了考察, Grob 试剂和混合醇组分产生的尖锐、对称的色谱峰形及异构体混合物组分达到基线分离的结果均表明端羟基离子液体固定相具有良好的色谱选择性。HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱经 250 °C 老化 8 h 后对异构体混合物的分离能力没有明显下降, 而 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱经 300 °C 老化后仍有理想的异构体选择性, 表明端羟基离子液体固定相具有理想的热稳定性。本结果为进一步改善单阳离子型咪唑离子液体固定相的色谱性能提供了有效途径。

**关键词** 毛细管气相色谱 端羟基离子液体 固定相

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2010)08-0731-06

## Evaluation of two hydroxyl-terminated monocationic ionic liquid stationary phases with high thermal stability for capillary gas chromatography

LU Kai<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1,2</sup>, QI Meiling<sup>1\*</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, FU Ruonong<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Nutrition & Food Hygiene, Beijing Centers for Diseases

Control & Prevention, Beijing 100013, China)

**Abstract**: Novel hydroxyl-terminated ionic liquids of 1-(6-hydroxyhexyl)-3-butyl imidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) and 1-(8-hydroxyoctyl)-3-butyl imidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide (HOBIM-NTf<sub>2</sub>) were synthesized as stationary phases for capillary gas chromatography (GC). Besides, 1-octyl-3-butyl imidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide (OBIM-NTf<sub>2</sub>) was used as the reference. Selectivities and thermal stabilities of HHBIM-NTf<sub>2</sub>, HOBIM-NTf<sub>2</sub> and OBIM-NTf<sub>2</sub> were evaluated by means of the separation of Grob test mixture and positional isomers after the columns were conditioned up to 160 °C, 250 °C and 300 °C, respectively. As a result, baseline separations of Grob test mixture and alcohol mixture and better peak shapes were observed with HHBIM-NTf<sub>2</sub> and HOBIM-NTf<sub>2</sub>. Importantly, baseline separation of dimethoxybenzene isomers was also achieved with HHBIM-NTf<sub>2</sub> and HOBIM-NTf<sub>2</sub>. Satisfactory selectivity of HHBIM-NTf<sub>2</sub> still remained even after conditioned at 300 °C for 8 h. The results for thermal stability showed that as GC stationary phases, HHBIM-NTf<sub>2</sub> and HOBIM-NTf<sub>2</sub> were stable at least up to 300 °C and 250 °C, respectively. The hydroxyl-terminated monocationic ionic liquids possess excellent selectivity and thermal stability and are alternative candidates for GC stationary phases.

**Key words**: capillary gas chromatography; hydroxyl-terminated ionic liquids; stationary phase

\* 通讯联系人 齐美玲, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为色谱分析、药物分析等. E-mail: mlqi@bit.edu.cn.

基金项目 国家自然科学基金项目 (No. 20675007).

收稿日期 2010-06-01

1999 年 Armstrong 等<sup>[1]</sup>首次将咪唑离子液体作为固定相用于气相色谱(GC)。咪唑离子液体具有低熔点、高黏度和低挥发性等性质<sup>[2]</sup>,在用作色谱固定相时还能表现出特殊的“两性”分离能力<sup>[1,3]</sup>和对有机物的多种分子间作用<sup>[3-5]</sup>,因此这类固定相近年来受到了较大的关注。单阳离子型咪唑离子液体的阳离子结构简单,易于合成和纯化,但其热稳定性较低,由这类离子液体制备的色谱柱最高使用温度一般不到 200 ℃,因此其色谱应用受到了极大的限制。与具有较好热稳定性的聚合咪唑离子液体<sup>[6-8]</sup>、柱内交联咪唑离子液体<sup>[9,10]</sup>和具有复杂多阳离子结构的咪唑离子液体<sup>[10-13]</sup>相比,单阳离子型咪唑离子液体易于合成和纯化等优点使其仍有用于 GC 固定相研究的价值。通过设计和合成新型功能化单阳离子咪唑离子液体是改善其热稳定性和结构特点的重要途径。

功能化离子液体被定义为在阳离子或阴离子上含有一个或多个特殊功能基团而具有某种特殊性质的离子液体<sup>[14]</sup>。通过引入不同的功能基团可有针对性地对调整离子液体的物理和化学性质。羟基具有很强的氢键酸性(给体)作用,因此作为 GC 固定相的功能基团时能增强固定相的氢键酸性作用并明显改变样品组分的保留时间<sup>[5,11,12]</sup>。羟基能与离子液体的阳离子和不同阴离子上的氢键酸性(受体)基团形成强弱不同的氢键桥<sup>[11,15]</sup>,会减弱离子液体与其他化合物间的氢键作用力<sup>[16]</sup>。由于打破氢键需额外的能量,因此羟基离子液体中氢键桥的存在可能有利于改善离子液体稳定性和增加黏度,这已从 Yao 等<sup>[2]</sup>和 Branco 等<sup>[17]</sup>的报道中得到佐证。固定相的高黏度能使其更好地黏附在色谱柱内壁<sup>[2]</sup>,固定相黏度的增加还可能改善色谱柱的寿命。因此将羟基引入单阳离子型咪唑离子液体的阳离子将可能改善离子液体固定相的色谱选择性和热稳定性。

本文合成了新型端羟基单阳离子型咪唑离子液体 1-(6-羟己基)-3-丁基咪唑-二(三氟甲基)磺酰亚胺盐(HHBIM-NTf<sub>2</sub>)和 1-(8-羟辛基)-3-丁基咪唑-二(三氟甲基)磺酰亚胺盐(HOBIM-NTf<sub>2</sub>),将其作为固定相涂渍于色谱柱后考察了其色谱选择性和热稳定性。采用羟基改善离子液体固定相热稳定性的相关研究未见报道。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

*N*-丁基咪唑,1-溴辛烷(99%,美国 Alfa Aesar 中国天津分公司);二(三氟甲基磺酰)亚胺锂

(LiNTf<sub>2</sub>, 99%, 美国 Acros Organics 公司);6-溴-1-己醇,8-溴-1-辛醇(95%,北京安司莫森技术有限公司)。弹性石英毛细管柱(内径 0.25 mm,河北永年锐沅色谱器件有限公司)。Grob 试剂为本实验室配制。其余试剂均为分析纯。

GC4000A 型气相色谱仪(北京东西分析仪器有限公司);HW-2000 型色谱工作站(上海千谱软件有限公司);5890II 型气相色谱仪(美国 Agilent 科技有限公司);76-1A 型数显玻璃恒温水浴(金坛市岸头国瑞实验仪器厂)。

### 1.2 离子液体的合成

HHBIM-NTf<sub>2</sub>(结构见图 1)的合成:先合成溴盐离子液体,将 6-溴-1-己醇和 *N*-丁基咪唑(过量 1.1 倍)加至圆底烧瓶中,在 60 ℃下搅拌反应 12 h。用乙酸乙酯洗涤产物 3~4 次,除去溶剂后得到 1-(6-羟己基)-3-丁基咪唑溴盐(HHBIM-Br)。再将离子液体进行阴离子交换:取一定量 HHBIM-Br 置于圆底烧瓶中,加入一定量二氯甲烷后强力搅拌成悬浊液,再加入溶于去离子水的等量的 LiNTf<sub>2</sub>,室温下搅拌 12 h。用去离子水洗涤产物溶液多次,直至使用 AgNO<sub>3</sub> 检测不到洗出液水相中的 Br<sup>-</sup>为止。旋蒸除去溶剂后将产物在 60 ℃下真空干燥 48 h,最终得到的浅黄色黏稠液体为 HHBIM-NTf<sub>2</sub>。

HOBIM-NTf<sub>2</sub>(结构见图 1)和 1-辛基-3-丁基咪唑-二(三氟甲基)磺酰亚胺盐(OBIM-NTf<sub>2</sub>)(结构见图 1)的合成方法与 HHBIM-NTf<sub>2</sub>类似,由 8-溴-1-辛醇和 1-溴辛烷分别与 *N*-丁基咪唑反应制得溴盐离子液体,再通过阴离子交换得到目标 NTf<sub>2</sub> 盐。3 种离子液体在室温下均为液体,使用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)和红外光谱(IR)对产物进行表征。

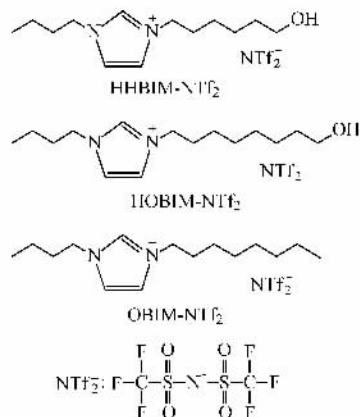


图 1 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相的结构

Fig. 1 Structures of stationary phases of HHBIM-NTf<sub>2</sub>, HOBIM-NTf<sub>2</sub> and OBIM-NTf<sub>2</sub>

### 1.3 毛细管 GC 色谱柱的制备和色谱条件

所有毛细管柱均采用静态法制备,先用氯化钠的甲醇饱和溶液将空白毛细管柱内壁沉积上一层氯化钠晶体,以达到粗糙化毛细管柱内壁的目的。将 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 按 2.5 g/L 的质量浓度分别溶于二氯甲烷后各自通入预处理过的毛细管柱。将毛细管柱一端封口,在 40 ℃ 恒温水浴下从另一端抽真空,待二氯甲烷挥发完全后即完成固定相的涂渍。然后将毛细管柱在氮气保护下进行老化,老化条件 30 ℃ 保持 30 min,然后以 1 ℃/min 的速度升温至 160 ℃ 并保持 8 h。根据经验公式  $d_f = d_c \cdot c / 400$  ( $d_f$  为膜厚,  $d_c$  为毛细管柱内径,  $c$  为固定相的质量分数),离子液体毛细管柱的固定相液膜厚度约为 0.16 μm。

GC 条件 载气为氮气,流速 1 mL/min;汽化室温度 250 ℃;分流比 46:1;检测器为氢火焰离子化检测器(FID),温度 260 ℃。使用萘在 100 ℃ 恒温下测定了色谱柱柱效,HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱为 1 841 塔板/m, HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱为 1 679 塔板/m。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体合成的表征

最终产物 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) 数据分别为  $\delta$  (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) : 8.998 (s, 1H), 7.259 (s, 1H), 7.229 (s, 1H), 4.202 ~ 4.251 (m, 4H), 3.639 (t, 2H), 1.859 ~ 1.938 (m, 4H), 1.555 ~ 1.589 (m, 2H), 1.536 (s, 1H), 1.362 ~ 1.471 (m, 6H), 0.982 (t, 3H);  $\delta$  (HOBIM-NTf<sub>2</sub>) : 9.028 (s, 1H), 7.259 (s, 1H), 7.225 (s, 1H), 4.202 ~ 4.245 (m, 4H), 3.634 (t, 2H), 1.879 (m, 4H), 1.539 ~ 1.572 (m, 2H), 1.513 (s,

1H), 1.243 ~ 1.419 (m, 10H), 0.983 (t, 3H);  $\delta$  (OBIM-NTf<sub>2</sub>) : 9.764 (s, 1H), 7.394 (s, 1H), 7.274 (s, 1H), 4.296 (t, 2H), 4.165 (t, 2H), 1.825 ~ 1.931 (m, 4H), 1.203 ~ 1.401 (m, 10H), 0.987 (t, 3H), 0.968 (t, 3H)。它们的 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 数据分别为  $\nu$  (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) : 3 392, 3 150, 3 109, 2 939, 2 868, 1 566, 1 352, 1 197, 1 139, 1 058;  $\nu$  (HOBIM-NTf<sub>2</sub>) : 3 403, 3 150, 3 115, 2 936, 2 862, 1 565, 1 352, 1 194, 1 139, 1 059;  $\nu$  (OBIM-NTf<sub>2</sub>) : 3 146, 3 062, 2 962, 2 934, 2 875, 1 564, 1 352, 1 197, 1 137, 1 068。

羟基离子液体的 NMR 数据中的化学位移 1.536 (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) 和 1.513 (HOBIM-NTf<sub>2</sub>) 的单峰与 3.639 (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) 和 3.634 (HHBIM-NTf<sub>2</sub>) 附近的三重峰结合起来可以判断化合物中存在羟基,其中化学位移 1.5 附近的是羟基上的氢,而 3.6 附近的则是与羟基上氧原子相连的亚甲基。同时彻底干燥后的 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 的 IR 数据中存在 3 400 cm<sup>-1</sup> 附近的宽而强的吸收峰也进一步表明了羟基的存在。HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 的 IR 数据中均存在一些特征峰,如 1 350 cm<sup>-1</sup> 附近和 1 137 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰,这是 NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> 阴离子上 O=S=O 的特征峰,而 1 197 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰为 C-F 的特征峰。这些特征峰的存在表明阴离子交换成功,最终产物均为目标产物。

### 2.2 离子液体色谱柱的色谱选择性

为综合评价 3 种离子液体固定相制成的色谱柱,首先采用 Grob 试剂考察了色谱柱的色谱选择性,得到的结果如图 2 所示。与普通离子液体色谱柱相比,端羟基离子液体色谱柱对 Grob 试剂分离

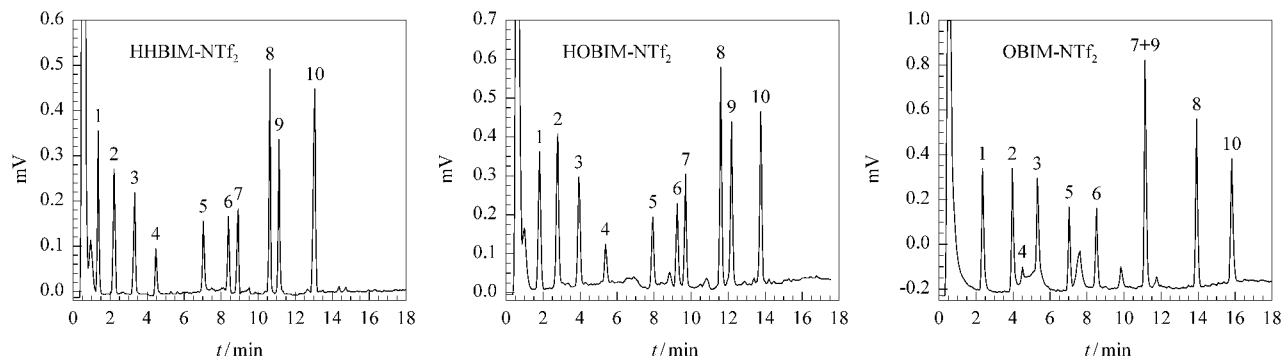


图 2 Grob 试剂的 GC 分离谱图

Fig. 2 GC chromatograms of Grob test mixture

Column: 10 m × 0.25 mm × 0.16 μm. GC temperature program: held at 30 ℃ for 1 min and up to 150 ℃ at 8 ℃/min.

Peaks: 1. *n*-undecane; 2. *n*-dodecane; 3. *n*-tridecane; 4. *n*-octylaldehyde; 5. methyl nonanoate; 6. methyl decanoate; 7. 1-octanol; 8. 2,6-dimethylphenol; 9. 2,6-dimethylaniline; 10. 1,4-butanediol.

效果更好, Grob 试剂的所有组分在 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱上均得到了基线分离并产生了尖锐、对称的色谱峰。辛醇和 1,4-丁二醇尖锐对称的峰形说明 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱不存在酸碱吸附和氢键吸附, 2,6-二甲基苯胺晚于 2,6-二甲基苯酚流出表明这两根端羟基离子液体色谱柱偏酸性。从色谱图上还可以发现, 端羟基离子液体色谱柱对醇、酚等氢键类试剂的保留时间短于 OBIM-NTf<sub>2</sub> 柱。

带有 NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> 阴离子的咪唑离子液体在分离醇类样品时常出现拖尾现象<sup>[11]</sup>, 因此醇类样品可以视为

考察离子液体色谱性能的苛刻样品。本文选择正构醇类混合样品考察了 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱对醇类的色谱分离情况, 结果见图 3。醇类样品在 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱上产生了尖锐、对称的色谱峰, 这些峰形明显优于 OBIM-NTf<sub>2</sub> 柱产生的色谱峰形。该结果表明, HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相没有对醇类样品产生吸附和拖尾现象, 具有理想的色谱分离性能。端羟基咪唑离子液体与普通咪唑离子液体对醇样品色谱表现的差异可能是这两类固定相上功能基团的不同引起的。

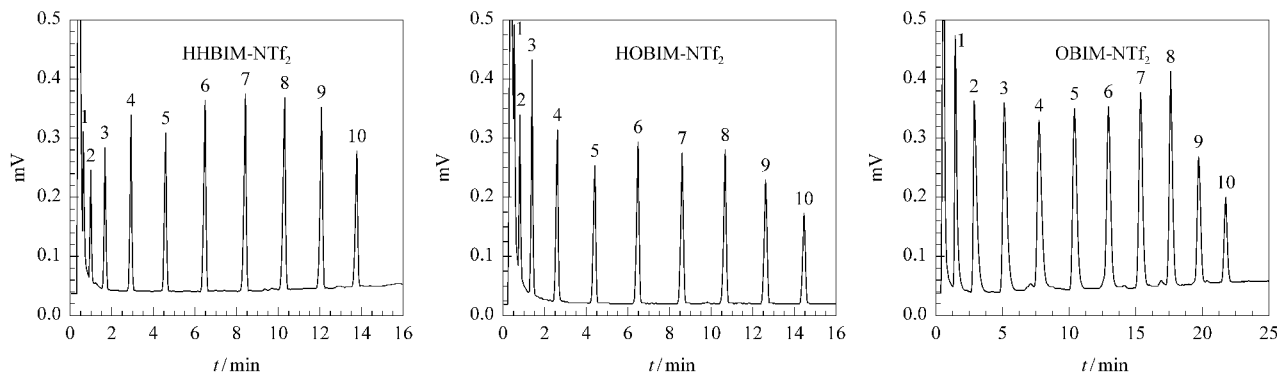


图 3 混合醇样品的 GC 分离谱图

Fig. 3 GC chromatograms of alcohols mixture

Column: 10 m × 0.25 mm × 0.16 μm. GC temperature program: held at 50 °C for 2 min and up to 150 °C at 5 °C/min.

Peaks: 1. 1-propanol; 2. 1-butanol; 3. 1-pentanol; 4. 1-hexanol; 5. 1-heptanol; 6. 1-octanol; 7. 1-nonanol; 8. 1-decanol; 9. 1-undecanol; 10. 1-dodecanol.

使用芳香族结构异构体混合物(邻二甲氧基苯、间二甲氧基苯、对二甲氧基苯)对 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 3 根色谱柱的色谱选择性进行进一步的考察, 结果如图 4 所示。与 OBIM-NTf<sub>2</sub> 柱部分重叠的色谱峰相比, 二甲氧基苯异构体混合物的组分在 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱上得到了基线分离并产生了良好的色谱峰形, 表明

这两种端羟基离子液体固定相的色谱选择性优于 OBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相。

### 2.3 离子液体色谱柱的热稳定性

离子液体固定相的热稳定性决定了其在色谱应用的前景。二甲氧基苯混合物在经 250 °C 老化 8 h 后的离子液体色谱柱上的分离色谱图如图 4 所示, 异构体混合物在不同温度下老化后的分离因子(α)

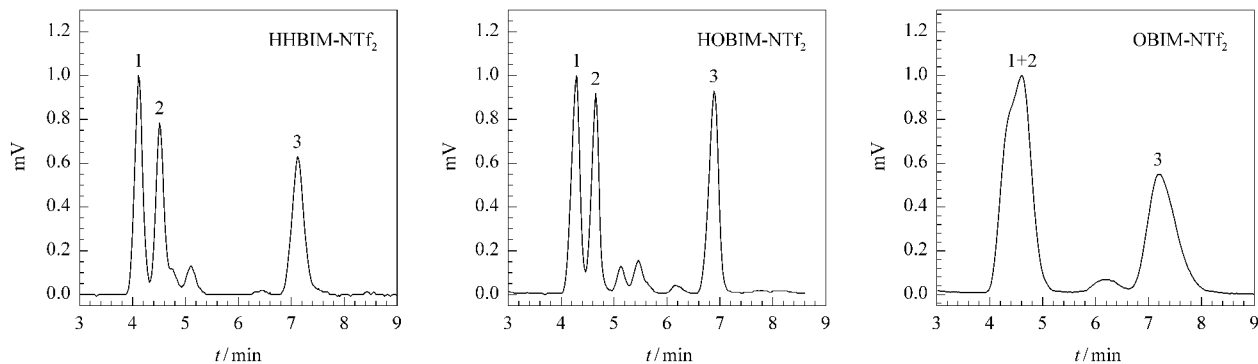


图 4 二甲氧基苯异构体混合物的 GC 分离色谱图

Fig. 4 GC separation chromatograms of a mixture of dimethoxybenzene isomers

Column 10 m × 0.25 mm × 0.16 μm. GC temperature program: held at 80 °C after conditioned up to 250 °C for 8 h.

Peaks: 1. m-dimethoxybenzene; 2. p-dimethoxybenzene; 3. o-dimethoxybenzene.

和分离度( $R_s$ )见表 1。与 OBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱相比,HHBIM-NTf<sub>2</sub>和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱经 250 ℃ 老化 8 h 后对异构体混合物分离产生的色谱峰仍保持尖锐对称的峰形,且  $\alpha$  和  $R_s$  值均未出现明显下降。该结果表明两种端羟基离子液体固定相均具有很好的热稳定性。HHBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱经 300 ℃ 老化

8 h 后仍具有对位置异构体良好的色谱选择性(见图 5),说明 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相具有理想的热稳定性。可能的原因是端羟基离子液体存在的大量分子间氢键作用减少了固定相在高温下的流失;另外,端羟基离子液体的高黏度可能增加了固定相的热稳定性。

表 1 二甲氧基苯异构体混合物分别在 160 ℃ 和 250 ℃ 条件下先后老化 8 h 后的  
3 种离子液体色谱柱上的分离因子( $\alpha$ )和分离度( $R_s$ )的对比

| Stationary phase       | 160 ℃                  |                        |                        |                        | 250 ℃                  |                        |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                        | $\alpha$               |                        | $R_s$                  |                        | $\alpha$               |                        | $R_s$                  |                        |
|                        | <i>p</i> -/ <i>m</i> - | <i>o</i> -/ <i>p</i> - | <i>p</i> -/ <i>m</i> - | <i>o</i> -/ <i>p</i> - | <i>p</i> -/ <i>m</i> - | <i>o</i> -/ <i>p</i> - | <i>p</i> -/ <i>m</i> - | <i>o</i> -/ <i>p</i> - |
| HOBIM-NTf <sub>2</sub> | 1.10                   | 1.44                   | 1.66                   | 7.55                   | 1.09                   | 1.51                   | 1.28                   | 7.17                   |
| HHBIM-NTf <sub>2</sub> | 1.11                   | 1.50                   | 1.13                   | 5.56                   | 1.11                   | 1.60                   | 1.40                   | 7.02                   |
| OBIM-NTf <sub>2</sub>  | 1.00                   | 1.24                   | 0                      | 1.46                   | 1.00                   | 1.61                   | 0                      | 2.55                   |

*p*-: *p*-dimethoxybenzene ; *m*-: *m*-dimethoxybenzene ; *o*-: *o*-dimethoxybenzene. Column temperature : 80 ℃.

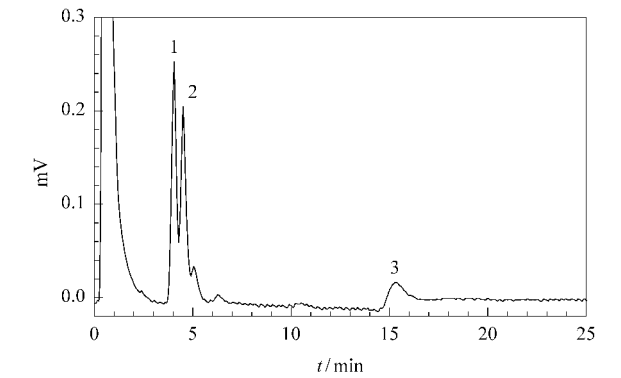


图 5 使用 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱分离二甲氧基苯异构体混合物的 GC 色谱图

Fig. 5 GC chromatogram of a mixture of dimethoxybenzene isomers by an HHBIM-NTf<sub>2</sub> column

GC temperature program : held at 80 ℃ after conditioned up to 300 ℃ for 8 h.

Peaks : 1. *m*-dimethoxybenzene ; 2. *p*-dimethoxybenzene ; 3. *o*-dimethoxybenzene.

实验中还测定了 HHBIM-NTf<sub>2</sub>、HOBIM-NTf<sub>2</sub> 和 OBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱的流失曲线。OBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱在 250 ℃ 时基线漂移已十分明显。而 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 色谱柱的基线一直较为平稳,直到接近 280 ℃ 时基线才出现轻微漂移。流失曲线测得的热稳定性结果与异构体混合物测试的结果高度吻合,表明这两种端羟基离子液体固定相具有很好的热稳定性。

2.4 端羟基离子液体固定相的重复性和色谱柱寿命

分别使用 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 固定相在相同条件下分别制备了两根色谱柱,并用所制备的色谱柱在相同色谱条件下对含有 9 种正构醇的混合物进行分离,然后计算两根使用相同固定

相的色谱柱对样品组分的保留时间的相对偏差(RD),以此反映固定相制柱的重复性,结果见表 2。可以看出,大部分醇类样品保留时间的 RD 均较小,反映了两种固定相均有较好的制柱重复性,而丙醇和丁醇出峰时间较短,因此这两种组分的 RD 较大。

表 2 端羟基离子液体固定相分离醇样品组分  
保留时间的相对偏差(RDs,  $n = 2$ )

| Table 2 Relative deviations (RDs, $n = 2$ ) of the retention times of components of alcohol mixture by hydroxyl-terminated monocationic ionic liquid stationary phases |                        |                        |  | % |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|--|---|
| Component                                                                                                                                                              | HHBIM-NTf <sub>2</sub> | HOBIM-NTf <sub>2</sub> |  |   |
| 1-Propanol                                                                                                                                                             | 7.9                    | 3.8                    |  |   |
| 1-Butanol                                                                                                                                                              | 7.5                    | 3.2                    |  |   |
| 1-Pentanol                                                                                                                                                             | 2.6                    | 2.1                    |  |   |
| 1-Hexanol                                                                                                                                                              | 2.4                    | 1.6                    |  |   |
| 1-Heptanol                                                                                                                                                             | 1.8                    | 1.2                    |  |   |
| 1-Octanol                                                                                                                                                              | 1.4                    | 1.0                    |  |   |
| 1-Nonanol                                                                                                                                                              | 1.0                    | 0.9                    |  |   |
| 1-Decanol                                                                                                                                                              | 0.8                    | 0.8                    |  |   |
| 1-Undecanol                                                                                                                                                            | 0.5                    | 0.8                    |  |   |

与普通咪唑离子液体色谱柱相比,端羟基咪唑离子液体柱在理论上具有更长的柱寿命。这可从两根羟基色谱柱经 250 ℃ 老化后异构体选择性没有明显变化以及 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱经 300 ℃ 的高温老化后仍有异构体选择性而得到推断,目前已报道的普通单阳离子型咪唑离子液体柱热稳定性较差,最高使用温度未超过 250 ℃。因此当在高温色谱条件下使用时,端羟基离子液体柱具有比普通离子液体色谱柱更高的热稳定性,色谱柱上固定相在高温下的流失更小,因而具有更长的寿命。此外,从色谱柱流失曲线图中的 3 根色谱柱的基线信号强度可观察到,在较低温度下 HHBIM-NTf<sub>2</sub> 柱和 HOBIM-NTf<sub>2</sub> 柱

的基线信号强度小于普通离子液体 OBIM-NTf<sub>2</sub> 柱。这表明在相同温度下,带有羟基的离子液体固定相的流失速度更小。因此在长期使用后,端羟基离子液体固定相的液膜受到的破坏也就更小,端羟基离子液体色谱柱将具有更长的柱寿命。

3 结 语

将羟基作为功能基团引入单阳离子咪唑离子液体的阳离子后能显著提高固定相的热稳定性并改善固定相的色谱选择性。端羟基咪唑离子液体易于合成和纯化,具有很好的应用潜力。本文的研究结果可为咪唑离子液体 GC 固定相的进一步应用提供良好的借鉴和参考。

参考文献：

[1] Armstrong D W, He L F, Liu Y S. Anal Chem, 1999, 71 : 3873  
[2] Yao C, Anderson J L. J Chromatogr A, 2009, 1216 :1658  
[3] Anderson J L, Armstrong D W. Anal Chem, 2003, 75 :4851  
[4] Baltazar Q Q, Leininger S K, Anderson J L. J Chromatogr A, 2008, 1182 :119

[5] Zhao Q, Eichhorn J, Pitner W R, et al. Anal Bioanal Chem, 2009, 395 :225  
[6] Hsieh Y N, Ho W Y, Horng R S, et al. Chromatographia, 2007, 66 :607  
[7] Hsieh Y N, Horng R S, Ho W Y, et al. Chromatographia, 2008, 67 :413  
[8] Zhao Q, Anderson J L. J Sep Sci, 2010, 33 :79  
[9] 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  
[10] Anderson J L, Armstrong D W. Anal Chem, 2005, 77 :6453  
[11] Huang K, Han X, Zhang X, et al. Anal Bioanal Chem, 2007, 389 :2265  
[12] Payagala T, Zhang Y, Wanigasekara E, et al. Anal Chem, 2009, 81 :160  
[13] Zou Q L, Chen Z Y, Zheng J J, et al. Chemical Journal of Chinese Universities (邹巧莉, 陈志瑶, 郑京京, 等. 高等学校化学学报), 2007, 28 (7) :1260  
[14] Davis J H Jr. Chem Lett, 2004, 33 :1072  
[15] Wu Y, Sasaki T, Kazushi K, et al. J Phys Chem B, 2008, 112 :7530  
[16] Zhang S, Qi X, Ma X, et al. J Phys Chem B, 2010, 114 : 3912  
[17] Branco L C, Rosa J N, Ramos J J M, et al. Chem Eur J, 2002, 8 :3671