

离子液体分析技术研究进展

卢春霞^{1,2}, 唐宗贵^{1,2}, 郝家勇^{1,2}, 鲁立良^{1,2}, 罗小玲^{*1,2}, 王洪新³

(1. 新疆农垦科学院 分析测试中心,新疆 石河子 832000; 2. 农业部食品质量监督检验测试中心,新疆 石河子 832000; 3. 食品科学与技术国家重点实验室/江南大学食品学院,江苏 无锡 214122)

摘要: 综述了离子液体检测方法研究进展,讨论了包括高效液相色谱、离子色谱、色谱-质谱联用及毛细管电泳等技术在离子液体检测方面的应用,提出了今后可能的发展方向。

关键词: 离子液体;分析;离子色谱;液相色谱;毛细管电泳

中图分类号:O 661;TS 207.3 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2014)03—0225—10

Advances of Analysis Technique for Ionic liquids

LU Chunxia^{1,2}, TANG Zonggui^{1,2}, HAO Jiayong^{1,2}, LU Liliang^{1,2}, LUO Xiaoling^{*1,2}, WANG Hongxin³

(1. Analysis and Testing Center, Xinjiang Academy of Agriculture and Reclamation Science, Shihezi 832000, China; 2. Supervision and Testing Center Food Quality, Ministry of Agriculture, Shihezi 832000, China; 3. State Key Laboratory of Food Science and Technology/School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this review, the methods for separating and analyzing ionic liquids using high performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC), liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) and capillary electrophoresis (CE) are examined.

Keywords: ionic liquids, analysis, IC, HPLC, CE

离子液体(Ionic liquids, ILs)又称室温离子液体或室温熔融盐,是一种在室温或近于室温情况下以离子为主体的熔融盐体系,一般由一个有机阳离子(咪唑、吡啶、季铵盐、季膦盐)和有机或无机阴离子(PF₆⁻、BF₄⁻、Br⁻、Cl⁻、I⁻等)组成。由于具有可设计性强、溶解范围广、蒸气压极低、热稳定性好等独特的理化性能^[1],被作为“绿色”溶剂广泛应用在有机合成、电化学、新材料、分离萃取、生物催化等领域^[2-3],是当前化学领域的一个研究热点。随着其大量合成与使用,将不可避免地造成 ILs 向环境中释放,对环

境和生物产生潜在危害^[4]。因此,建立简单、高效、准确的离子液体分析技术具有一定现实意义。

1 离子液体定量检测方法简介

目前离子液体的定量检测主要包括阳离子和阴离子的测定。阳离子检测方法主要包括离子色谱、离子对色谱、反相液相色谱和毛细管电泳法等;阴离子检测方法主要包括离子色谱、毛细管电泳,所建立的分析方法大都用于离子液体合成过程的质量控制。近期文献报道的分析方法总结如表 1 所示。

收稿日期: 2013-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31260412/C200303);新疆生产建设兵团博士基金项目(2014BB007)。

作者简介: 卢春霞(1978—),女,河南虞城人,工学博士,副研究员,主要从事食品质量安全方面的研究。E-mail:shzlcx2002@163.com

* 通信作者: 罗小玲(1962—),女,新疆石河子人,研究员,主要从事食品质量安全方面的研究。E-mail:xl62-622@126.com

表 1 离子液体中阴阳离子的分析方法

Table 1 Methods of determination of ionic liquid cations and anions

检测项目	检测方法	色谱柱	检测限	文献来源
BF_4^- , F^- , Cl^- , Br^-	IC	METROSEP Anion Dual 1 column	50~80 $\mu\text{g/L}$	[5]
BF_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	IC-CD	Shim-pack IC-A3 阴离子交换色谱柱	0.02~0.58 mg/L	[6]
F^- , Cl^- , Br^-	IC-CD	Shim-pack IC-A3 阴离子交换色谱柱	0.02~0.11 mg/L	[7]
PF_6^- , F^- , Cl^- , Br^-	IC	D ionex IonPac AS22 column	0.5~5.0 $\mu\text{g/L}$	[8]
PF_6^-	IC-CD	Shim-pack IC-A3 阴离子交换色谱柱	9.2 mg/L	[9]
PF_6^-	RP-IPC-CD	Diamonsil C18 Column	0.25 mg/L	[10]
CF_3COO^- , SCN^- , BF_4^- , CF_3SO_3^-	RP-IPC-CD	Diamonsil C18 column	0.07~0.36 mg/L	[11]
甲苯磺酸根	IC-CD	Shim-pack IC-A3 季铵型阴离子交换色谱柱	1.22 mg/L	[12]
CF_3COO^- , BF_4^- , F^- , Cl^- , Br^-	IC-CD	Shim-pack IC-A3 阴离子交换色谱柱	0.010~0.50 mg/L	[13]
BF_4^-	IC-CD	Chromolith Speed ROD RP-18 Column	1.4 mg/L	[14]
F^- , Cl^- , Br^-	IC-CD and UV	Dionex AS9-HC Column	0.02~1.0 mg/kg	[15]
Cl^-	IC-suppressed CD	IC Sep AN2 Column	<8 mg/kg	[16]
Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- , TF_2N^- , TsO^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$	Suppressed IC-CD, Non-Suppressed IC-CD	Sphere Clone SAX, MetrosepA Supp 5	1.0~1.6 mg/L	[17]
EPy^+ , BPY^+	IC-CD	Cation-exchange column	1.93, 4.68 mg/L	[18]
AMIM^+ , BMIM^+ , EMIM^+ , PMIM^+	IC-CD	Carboxyl acid cation exchange column	3.2~24.3 mg/L	[19]
EMIM^+ , PMIM^+ , BMIM^+ , AMIM^+ , HMIM^+	IC-CD	Cation-exchange column	1.1~45.6 mg/L	[20]
EPY^+ , BPY^+ , HPY^+	IC-CD	Shim-pack IC-C1	0.60~10.8 mg/L	[21]
$[\text{MEPi}]^+$, $[\text{MPPi}]^+$, $[\text{MBPi}]^+$	IC-CD	磺酸型阳离子交换色谱柱	0.14~0.56 mg/L	[22]
EEIM^+ , PMIM^+ , BEIM^+ , OMIM^+ , HMIM^+ , MBPY^+ , EBzMIM^+ , HMPY^+	IC	Cation exchange column	—	[23]
EEIM^+ , PMIM^+ , BMIM^+ , BEIM^+ , MBPY^+ , AMIM^+ , BzMIM^+ , EBzMIM^+ , HMPY^+ , HMIM^+ , OMIM^+	IC-CD	CS15 cation-exchange column	—	[24]
DMIM^+ , NMIM^+ , OMIM^+ , HMIM^+ , AMIM^+ , BMIM^+ , TF_2N^- , PF_6^- , BF_4^- , Br^- , Cl^-	IC	Strong cation exchange column (Luna SCX), Strong anion exchange column (Phenosphere SAX)	0.008~0.05 mmol/L	[25]
IM12 , IM14 , IM16 , IM18 , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3)]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	IC	Metrosep C4 ion exchange column, Metrosep A supp ion exchange column	0.33~1.0 $\mu\text{mol/L}$	[26]
EEIM^+ , BMIM^+ , AMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+ , BzMIM^+ , MBPY^+	IC, RP-HPLC-UV/VIS	MetaSil SCX ion exchange columns, Kromasil 100-5 RP 8 column	—	[27]
EMIM^+ , PMIM^+ , BMIM^+ , AMIM^+ , HMIM^+	IPC-UV	ZORBAX Eclipse XDB C18 column	0.05~0.3 mg/L	[28]
EMIM^+ , PMIM^+ , BMIM^+ , AMIM^+	IPC-CD	Chromolith Speed ROD RP-18e column	2.1~55.9 mg/L	[29]
EPY^+ , BPY^+ , BMPY^+ , HPY^+	IPC-UV	ZORBAX Eclipse XDB-C18 column	0.3~0.7 mg/L	[30]

检测项目	检测方法	色谱柱	检测限	文献来源
EPy ⁺ ,BPY ⁺ ,BMPY ⁺ ,HPY ⁺	IPC-UV	ZORBAX Eclipse XDB-C18 column	0.05~0.17 mg/L	[31]
EMIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,EPY ⁺ ,BPY ⁺ ,BMPY ⁺ ,HPY ⁺	IPC-UV	ZORBAX Eclipse XDB-C18 column	0.31~0.54 mg/L	[32]
EMIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,EPY ⁺ ,BPY ⁺ ,BMPY ⁺ ,HPY ⁺	IPC-UV	Chromolith Performance RP-18e column	0.11~0.62 mg/L	[33]
EEIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,PEIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,BzMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,EBzMIM ⁺ ,pMBzMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,HEIM ⁺ ,HpMIM ⁺	RP-HPLC-ESI/MS	RP-C8 column	—	[34]
EMIM ⁺ ,EEIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,OMIM ⁺ ,NMIM ⁺ ,BzMIM ⁺ ,EBzMIM ⁺ ,MBPY ⁺	RP-HPLC-UV/VIS	Synergi Polar-RP Column, Gemini C6 polar-RP Column	1~5 μmol/L	[35]
PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,EEIM ⁺ ,BEIM ⁺ ,pMBzMIM ⁺ ,MBPY ⁺	RP-HPLC-DAD	SG-C18,SG-C8,SG-C4,Fudion,SG-MIX,G-CHOL,SG-AP,SG-Ph,SG-Ar	—	[36]
EMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,OMIM ⁺	RP-HPLC-UV	Kromasil C18 column	—	[37]
EMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,OMIM ⁺	RP-HPLC-UV	Kromasil C8,Zorbax Extend C18,Zorbax Sb-Aq	1.6~5 nmol/L	[38]
PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,AMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,BEIM ⁺ ,MBPY ⁺ ,pMBzMIM ⁺	RP-HPLC-DAD	SG-C18,SG-C8,SG-C4,Fudion,SG-MIX,G-CHOL,SG-AP,SG-Ph,SG-Ar	—	[39]
EMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,BMMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,OMIM ⁺	HILIC-DAD	C8 Metasil Basic,Uptisphere OH,YMC-Pack OH,Nucleosil OH	—	[40]
EMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,BMMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,OMIM ⁺	HILIC-UV	Primesep 100,Primesep 200,TSKGelAmide,Supelcosil LC-CN,(1)-Uptisphere NH2,(2)-YMCPack NH2,1-Uptisphere OH,2-YMCPack OH,ZIC-HILIC,ObeliscR,Obelisc N,Uptisphere MM1,Uptisphere MM3	—	[41]
DMIM ⁺ ,EMIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,MOIM ⁺	RP-UPLC-PDA, IP-UPLC-PDA, HILIC-UPLC-PDA	BEH Phenyl,BEH C18,BEH C8,BEH HILIC	—	[42]
BMIPF ₆ ,MeBu ₃ NNTf ₂ ,BuMePyrNTf ₂	ESI-MS	—	—	[44]
[BMIM][Ala],[BMIM][Arg],[BMIM][Asp],[BMIM][Asn],[BMIM][Cys],[BMIM][Gln],[BMIM][Glu],[BMIM][Gly],[BMIM][His],[BMIM][Ile],[BMIM][Leu],[BMIM][Lys],[BMIM][Met],[BMIM][Phe],[BMIM][Pro],[BMIM][Ser],[BMIM][Thr],[BMIM][Trp],[BMIM][Val]	LC-MS	Ultimate ODS column	1~15 ng/mL	[45]
EMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,iBMIM ⁺ ,Imidazole,1-methylimidazole,2-ethylimidazole,1,2-dimethylimidazole	CE-UVIS	Silica capillaries	0.42~1.36 mg/kg	[46]
MMIM ⁺ ,EMIM ⁺ ,EEIM ⁺ ,PMIM ⁺ ,BMIM ⁺ ,BzMIM ⁺ ,HMIM ⁺ ,pMBzMIM ⁺ ,OMIM ⁺ ,NMIM ⁺ ,DMIM ⁺ ,	CE-UV	Bare fused-silica capillary	0.01 μg/mL, 0.1 μg/mL	[47]
Br ⁻ ,Cl ⁻	CE-DAD	Bare silica capillary	—	[48]

2 阳、阴离子主要检测方法

2.1 离子色谱法

离子色谱法 (Ion Chromatography, IC) 是分析无机阴、阳离子的有效方法, 具有简单、快速、高效等优点。在采用 IC 分析 ILs 阴离子方面, 其中以检测 ILs 合成时 BF_4^- 和 PF_6^- 阴离子及其他杂阴离子为主^[5-17]。如李雪辉^[5]和周爽等^[6-7, 14], 分别采用阴离子交换分离柱, 建立了离子色谱-电导检测法 (IC-CD), 测定离子液体中 BF_4^- 阴离子及 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等杂阴离子含量, 用于在线监控离子液体合成工艺中阴离子杂质含量。胡忠阳等^[8]用 Dionex IonPac AS22 分离柱分离, 碳酸盐-乙腈淋洗液淋洗, 电导检测器同时检测 ILs 中六氟磷酸根 (PF_6^-) 和痕量杂阴离子氟、氯、溴 (F^- 、 Cl^- 、 Br^-), 4 种阴离子在 0.5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内有较好的线性 ($r^2=0.999$), 加标回收率为 94.5%~100.5%, 相对标准偏差为 0.63%~1.03%, 检测限 ($S/N \geq 3$) 为 0.5~5.0 $\mu\text{g/L}$ 。杨灵等^[9]采用 IC-CD 测定 ILs 中的 PF_6^- , 方法检出限为 9.2 mg/L, 加标回收率为 98%~100%。刘玉珍等^[10]建立了反相离子对色谱-电导法, 检测离子液体阴离子, 在优化的色谱条件下, PF_6^- 与其它常见阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 BF_4^-) 在 15 min 内达到基线分离, 方法检测限 ($S/N \geq 3$) 为 0.25 mg/L, 加标回收率为 99%~104%。同年, 她又利用同样的方法测定了 ILs 中三氟乙酸根、硫氰酸根、四氟硼酸根和三氟甲磺酸根阴离子^[11]。除了利用 IC 检测 BF_4^- 和 PF_6^- 阴离子外, 马亚杰等^[12]建立了 ILs 中对甲苯磺酸根阴离子的 IC-CD 分析方法。Stepnowski 等^[17]分别建立了抑制性离子色谱和非抑制性离子色谱电导检测 7 种 ILs 阴离子方法, 并考察了流动相组成及 pH 对分离效果的影响, 两种分析模式的检出限为 1.0~1.6 mg/L, 相对标准偏差均控制在 3.0% 以下。以上方法适用于 ILs 合成过程中的质量控制。

采用离子色谱法分析 ILs 阳离子的研究以咪唑类阳离子的报道较多^[18-20]。Yu 等^[20]采用离子色谱-直接电导法检测 5 种咪唑 ILs 阳离子 (EMIM^+ 、 PMIM^+ 、 BMIM^+ 、 AMIM^+ 、 HMIM^+), 其检测限为 1.1~45.6 mg/L, 相对标准偏差 <3.0%, 加标回收率为 92.5%~101.9%。2011 年陈倩等^[21]采用磺酸型阳离子交换色谱柱, 以乙二胺-柠檬酸-乙腈为淋洗液, 建立了 IC-CD 法分离测定 EPy^+ 、 BPy^+ 、 HPy^+ 等 3 种吡啶 ILs 阳

离子的方法。次年该课题组张仁庆等^[22]采用同样的方法分析咪唑 ILs 阳离子, 用于分析实验室合成的咪唑 ILs 样品, MEPi^+ 、 MPPi^+ 和 MBPi^+ 3 种咪唑阳离子可以在 7 min 内分离, 检出限 ($S/N \geq 3$) 为 0.14~0.56 mg/L, 相对标准偏差 ($n=5$) 在 1.2% 以下, 加标回收率在 97.6%~105.1%。Molikova 等^[23]采用阳离子交换柱、IC-CD 检测咪唑和吡啶类阳离子, 用甲磺酸和乙腈作流动相, 并考察二者浓度以及流动相 pH 对分离的影响, 随着甲磺酸浓度的增加和流动相 pH 的降低, 离子液体阳离子保留时间将减少, 低浓度的乙腈可有效分离 EEIM^+ 和 PMIM^+ , 但是会延长 HMPy^+ 、 HMIM^+ 和 OMIM^+ 的分析时间。2011 年, Studzińska^[24]采用 Dionex IonPac CS15 分析柱, 以甲磺酸-乙腈为淋洗液进行等度洗脱, 应用定量结构色谱保留值关系 (QSRR) 模型, 对 11 种咪唑和吡啶 ILs 阳离子的离子色谱行为进行了研究, 结果发现, ILs 阳离子在 CS15 柱上的保留与其疏水作用和极性有关。

以上分析方法都是单独分析 ILs 阴离子或阳离子, 2008 年 Markowska 等^[25]采用离子色谱-串联离子交换柱同时分离 ILs 中阴、阳离子, 方法简单, 精密度好。2011 年, Stolte 等^[26]扩大阴、阳离子检测范围, 以咪唑类、功能化咪唑类、芳香族吡啶和喹啉类、脂肪环季铵盐、非环季铵及季磷盐等 ILs 的阳离子和不同极性的阴离子为研究对象, 使用阴阳离子交换柱, 建立了活性淤泥样品中多种 ILs 阴、阳离子痕量分析方法, 并考察了流动相对阴、阳离子洗脱的影响。该法对 4 种咪唑 ILs 阳离子 (EMIM^+ 、 BMIM^+ 、 HMIM^+ 、 OMIM^+) 和 6 种阴离子 ($[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 、 $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ 、 $[\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$) 的检出限为 0.33~1.0 $\mu\text{mol/L}$, 相对标准偏差为 0.58%~8.33%, 阳离子加标回收率为 76%~98%, 阴离子加标回收率为 89%~107%。虽然离子色谱法可以测定 ILs 阳离子, 但该方法检测限较高, 并且只适合分离侧链碳原子数低于 4 的阳离子, 对烷基侧链较长的 ILs 阳离子的保留较强, 易产生色谱峰拖尾^[27]。

2.2 离子对色谱法

相对于离子色谱法, 离子对色谱法所使用的反相色谱柱相对廉价, 通过优化离子对试剂等色谱条件即可实现待测阴离子和阳离子的较好分离。因此, 采用离子对色谱法分析 ILs 阴阳离子渐有报道。

哈尔滨师范大学在此方面做了一系列研究,2010年,高微等^[28]采用 ZORBAX Eclipse XDB C18 色谱柱,以庚烷磺酸钠和乙腈为流动相,采用离子对色谱-紫外检测法(IPC-UV)分离测定 5 种咪唑 ILs 阳离子。研究发现,淋洗液组成和离子对试剂浓度变化是影响咪唑 ILs 阳离子保留的重要因素,随着庚烷磺酸钠浓度的增大,阳离子保留时间延长,该方法分离速度快、检出限低。同年他又采用离子对色谱-电导检测模式,检测 4 种咪唑 ILs 阳离子^[29]。2012 年孟令敏采用反相硅胶整体柱梯度淋洗,离子对色谱-紫外检测法,快速分离测定了 4 种吡啶类 ILs 阳离子,研究了影响吡啶阳离子保留的因素,建立了整体柱离子对色谱快速分离测定吡啶 ILs 阳离子的分析方法^[30-31]。同年,该课题组成员黄旭^[32]又建立了一种离子对色谱-紫外检测法,同时分析吡啶和咪唑 ILs 阳离子,实验采用 ZORBAX Eclipse XDB C18 反相色谱柱,以 1.0 mmol/L 庚烷磺酸钠水溶液(pH 4.0)+乙腈为淋洗液进行梯度洗脱,在优化条件下,4 种吡啶阳离子和 5 种咪唑阳离子在 15 min 内达到基线分离。同年他又采用 Chromolith Performance RP-18e 色谱柱,在同样的条件下分析同样的 ILs 阳离子,9 种阳离子在 8 min 内达到基线分离,减少了分析时间,并且阳离子的保留时间符合碳数规律^[33]。

2.3 反相液相色谱法

反相液相色谱法是分析 ILs 阳离子最为常用的方法,2003 年 Stepnowski 等^[34]首先采用反相高效液相色谱法建立了一种梯度洗脱分离 11 种咪唑阳离子的分析方法,该方法还可以应用在环境和生物学研究中分离分析 ILs。2006 年他^[35]发现在反相液相色谱条件下 Gemini C6 polar-RP 柱比 Synergi Polar-RP 柱对咪唑和吡啶阳离子有更好的分离效果,尤其是对短链的 ILs 阳离子,他们认为产生此结果的主要机理是苯基与 ILs 阳离子之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,这与 Kowalska 等^[36]推断的 ILs 的保留机理(主要是色散力和 $\pi-\pi$ 相互作用)一致。与此同时他们研究还发现,在反相色谱中加入离子对试剂可以提高含有 4 个以下碳原子侧链阳离子的分离选择性^[27]。流动相对 ILs 阳离子的分离也有一定影响,Ruiz-Angel 等^[37]采用 Kromasil C18 色谱柱、反相液相色谱模式,对 11 种 1-烷基-3-甲基咪唑 ILs 进行了分析,考察了流动相中添加盐对 ILs 阴、阳离子分

离效果的影响,发现流动相中不添加盐时,ILs 中的阳离子和阴离子均可分离,当流动相中加入盐时,阴离子无法被分离,另外 ILs 的保留因子依赖于添加盐的种类和浓度。2008 年,他们^[38]着重考察了 3 种不同的固定相和流动相中添加不同无机盐(NaCl, NaH₂PO₄, NaBF₄, NaClO₄ 和 NaPF₆)对 4 种咪唑 ILs 阳离子分离的影响,在使用 Kromacil C8 柱和流动相中添加 NaPF₆ 无机盐的情况下,4 种阳离子获得了较低的检出限(1.6~5.0 nmol/L),并阐述分离的机理主要是吸附在固定相上无机阴离子,通过与阳离子之间的电荷相互作用使阳离子分离。2006 年,Buszewski 等^[39]采用反相高效液相色谱法研究了 11 种不同固定相对 ILs 中阳离子分离的影响,结果表明 SG-C4 型固定相分离效果最佳,但仍存在峰形明显拖尾现象,该实验还对 8 种 ILs 阳离子的特性进行了聚类分析。通过研究发现,反相液相色谱法虽然灵敏度较高,但对烷基侧链碳原子数小于 4 的 ILs 阳离子的保留和选择性较弱,针对此缺陷,Rouzo 等^[40]采用亲水相互作用色谱法(HILIC)分离 ILs 中的阳离子,这种方法可以提高反相色谱对低碳链阳离子的选择性,方法具有良好的重现性和灵敏度,但该方法对强极性 ILs 保留较强,分析时间过长(50~70 min),效率较低。2011 年,Lamouroux 等^[41]使用不同的固定相,通过亲水相互作用色谱和反相色谱法分析 5 种咪唑 ILs 阳离子,揭示了离子相互作用和疏水相互作用对 ILs 的选择性分离起着决定性作用。研究结果显示,在 HILIC 模式下,二醇固定相对 ILs 保留和选择性具有最佳效果,可能是由于该二醇官能团与水系流动相有较好的浸润作用;同时研究发现,在复合型固定相的长烷基链中嵌入了带负电荷的官能团也可以取得满意的分离效果,但同样也存在分析时间过长问题。有研究者^[42]为了提高 ILs 阳离子的分析效率,建立了超高效液相色谱分析方法,作者分别采用反相(RP)、离子对(IP)和亲水相互作用色谱(HILIC)分析模式对比分离咪唑类 ILs,并考察了不同固定相和流动相对阳离子的分离效果,3 种分析模式均能在短时间内(2~4 min)对 6 种咪唑类 ILs 阳离子实现基线分离,其中尤以 HILIC-UPLC 分析模式效率最佳。

2.4 液相色谱-质谱联用法

采用液相色谱检测 ILs 的先决条件是其本身必须有紫外吸收,杂环类 ILs 如咪唑和吡啶类 ILs 可

以满足 HPLC-UV/DAD 检测条件, 但脂肪族类 ILs 在紫外区没有吸收或吸收较弱, 难以使用常规的色谱技术进行检测。而质谱技术通过物质电离, 捕捉其产生的离子碎片, 对目标物进行准确性、定量分析, 同时能够提供待测物质的结构信息, 弥补色谱法检测的不足, 2001 年有研究者^[43]采用各种质谱对 ILs 的相对分子质量进行了研究, 但没有对其进行定性定量分析。2003 年, Alfassi 等^[44]首次采用电喷雾串联四极杆质谱对 ILs 进行检测, 目标分析物进入质谱后, 以电喷雾正、负离子模式电离, 多反应监测模式 (MRM) 检测, 内标法定量, 测得 3 种典型 ILs (MeBu₃NNTf₂、BuMePyrNTf₂、BMIPF₆) 在室温下的水溶解度分别为 (0.70±0.08) g/L、(6.0±0.5) g/L 和 (18.6±0.7) g/L。2008 年, Tang 等^[45]利用液相色谱-质谱联用法 (LC-MS) 定量分析 20 种氨基酸 ILs, 实验采用 Ultimate ODS (5 μm, 200 mm×4.6 mm ID) 色谱柱分离, 以添加 0.5 mmol/L 七氟丁酸的乙腈+水 (pH 3) 为流动相进行等度洗脱, 以电喷雾正离子模式 (ESI⁺) 电离, 多反应监测模式 (MRM) 检测, 以 [EMIM][Cl] 为标准物质进行内标法定量。20 种氨基酸 ILs 在 0.1~500 μg/L 范围内呈良好线性 ($r^2 > 0.993$), 日内相对标准偏差氨基酸离子 [AA+H]⁺ 为 0.9%~2.7%, [BMIM]⁺ 为 1.1%~2.4%, 氨基酸离子的检出限为 8~15 ng/mL, BMIM⁺ 的检出限为 1 ng/mL, 20 种氨基酸的加标回收率为 91.3%~109.7%, 方法灵敏快速, 可以同时检测氨基酸 ILs 的阳离子和阴离子。同时研究发现, 在反相液相色谱条件下使用七氟丁酸作为离子对试剂, 可以增加氨基酸 ILs 的保留。

2.5 毛细管电泳法

2002 年, Qin 等^[46]首次报道了毛细管电泳法分离 ILs 阳离子, 实验采用 α-环糊精改性后的毛细管区带电泳法对 1-烷基-3-甲基咪唑及其异构体和咪

唑衍生物进行了检测, 7 种分析物在 8 min 内达到基线分离, 检测限为 0.42~1.36 mg/L, 方法具有良好的线性关系和重现性, 该方法被有效应用于离子液体中杂质的检测。2004 年, Markuszewski 等^[47]采用毛细管电泳法分离检测了咪唑类 ILs 阳离子, 并对电解质类型、离子强度、pH 等条件进行了优化, 在优化条件下, 方法具有良好的线性 ($r^2=0.9966$), 迁移时间的相对标准偏差 (RSD) 为 0.05%~0.1%, 峰面积相对标准偏差 (RSD) 为 1.30%~2.55%, EMIM⁺ 的检测限在不同的进样时间 (500 s 和 5 s) 分别为 0.01 μg/mL 和 0.1 μg/mL, 方法简单且灵敏度高。同年, Berthier 等^[48]研究了毛细管电泳法分离测定 ILs 中卤素离子 (Cl⁻、Br⁻) 杂质, 对卤化物含量的分析达到了毫克每升 (mg/L) 水平。

3 展望

目前 ILs 阳离子的分析方法主要为高效液相色谱法, 仅是固定相和流动相不同而已。而且以上报道大部分是仅限于标准溶液的检测, 很少有涉及到实际样品中 ILs 的检测报道, 仅有 Nischthausen 等^[49]报道采用饱和氯化铵溶液+甲醇 (体积比 1/9, pH 3) 提取土壤中 ILs。作者测定了 BMIM⁺ 和 HMIM⁺ 两种 ILs 阳离子, BMIM⁺ 回收率 (98%) 取得满意的效果, 但 HMIM⁺ 只获得 40% 的回收率, 可能是阳离子侧链烷基越长与土壤中有机的结合力更强的缘故。在固相萃取方面, Stepnowski^[50]首次采用强阳离子交换柱, 以饱和氯化铵溶液+甲醇 (体积比 1/1, pH 3) 为洗脱液分离富集水中 6 种咪唑类 ILs, 获得了较高的回收率 (90.6%~100%)。鉴于 ILs 大量合成和应用, 在环境中稳定, 生物降解性较差^[51-52], 且有一定的毒性^[4], 因此建立高效、准确、高灵敏度的 ILs 样品前处理方法和分离检测技术, 是今后离子液体分析技术的发展趋势。

附录 A 文中中英文缩略语对照表

英文缩写	英文名称	中文名称
ILs	Ionic liquids	离子液体
PEIM ⁺	1-n-propyl-3-ethylimidazolium cation	1-丙基-3-乙基咪唑阳离子
BMIM ⁺	1-butyl-3-methylimidazolium cation	1-丁基-3-甲基咪唑阳离子
iBMIM ⁺	1-isobutyl-3-methylimidazolium cation	1-异丁基-3-甲基咪唑阳离子
BMMIM ⁺	1-Butyl-2-methyl-3-methylimidazolium cation	1-丁基-2,3-二甲基咪唑阳离子
HMIM ⁺	1-hexyl-3-methylimidazolium cation	1-己基-3-甲基咪唑阳离子
EMIM ⁺	1-ethyl-3-methylimidazolium cation	1-乙基-3-甲基咪唑阳离子

续附录 A

英文缩写	英文名称	中文名称
PMIM ⁺	1-propyl-3-methylimidazolium cation	1-丙基-3-甲基咪唑阳离子
AMIM ⁺	1-amyl-3-methylimidazolium cation	1-戊基-3-甲基咪唑阳离子
OMIM ⁺	1-octyl-3-methylimidazolium cation	1-辛基-3-甲基咪唑阳离子
NMIM ⁺	1-nonyl-3-methylimidazolium cation	1-壬基-3-甲基咪唑阳离子
BEIM ⁺	1-Butyl-3-ethylimidazolium cation	1-丁基-3-乙基咪唑阳离子
EEIM ⁺	1-ethyl-3-ethylimidazolium cation	1-乙基-3-乙基咪唑阳离子
DMIM ⁺	1-decyl-3-methylimidazolium cation	1-癸基-3-甲基咪唑阳离子
HEIM ⁺	1-Hexyl-4-ethylimidazolium cation	1-己基-4-乙基咪唑阳离子
HpMIM ⁺	1-heptyl-3-methylimidazolium cation	1-庚基-3-甲基咪唑阳离子
MBPy ⁺	1-Butyl-4-methylpyridinium cation	1-丁基-4-甲基吡啶阳离子
HMPy ⁺	1-Hexyl-4-methylpyridinium cation	1-己基-4-甲基吡啶阳离子
MEPi ⁺	N-methyl-ethylpiperidinium cation	N-甲基-乙基哌啶阳离子
MPPi ⁺	N-methyl-propylpiperidinium cation	N-甲基-丙基哌啶阳离子
MBPi ⁺	N-methyl-butylpiperidinium cation	N-甲基-丁基哌啶阳离子
EPy ⁺	N-ethylpyridinium cation	N-乙基吡啶阳离子
BPy ⁺	N-butylpyridinium cation	N-丁基吡啶阳离子
HPy ⁺	N-hexyl pyridinium cation	N-己基吡啶阳离子
BzMIM ⁺	1-Benzyl-3-methylimidazolium cation	1-苄基-3-甲基咪唑阳离子
EBzMIM ⁺	1-(p-Ethylbenzyl)-3-methylimidazolium cation	1-(对乙基)苄基-3-甲基咪唑阳离子
pMBZMIM ⁺	1-(p-methylbenzyl)-3-methylimidazolium cation	1-(对甲基)苄基-3-甲基咪唑阳离子
BMIPF ₆	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐
MeBu3NNTf ₂	methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	甲基三丁基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺盐
BuMePyrNTf ₂	Butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	1-正丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲基磺酰)亚胺
HPLC	high-performance liquid chromatography	高效液相色谱
HILIC	Hydrophilic interaction liquid chromatography	亲水相互作用色谱法
UPLC	Ultra performance liquid chromatography	超高效液相色谱
LC-MS	Liquid chromatography-mass spectrometry	液相色谱-质谱
IC	Ion Chromatography	离子色谱
IPC	Ion-Pair Chromatography	离子对色谱
CD	Conductance Detector	电导检测器
UV	Ultra Violet	紫外
PDA / DAD	Photo-Diode Array /Diode Array Detector	二极管阵列检测器
CE	Capillary electrophoretic	毛细管电泳

参考文献:

- [1] Han D, Row K H. Recent applications of ionic liquids in separation technology[J]. *Molecules*, 2010, 15: 2405-2426.
- [2] Zhu S, Chen R, Wu Y, et al. A Mini-Review on greenness of ionic liquids[J]. *Chem Biochem Eng Q*, 2009, 23(2): 207-211.
- [3] Lu C X, Wang H X, Lv W P, et al. Ionic liquid-based ultrasonic/microwave-assisted extraction combined with UPLC for the determination of anthraquinones in rhubarb[J]. *Chromatographia*, 2011, 74: 139-144.
- [4] 柯明, 周爱国, 宋昭峥, 等. 离子液体的毒性[J]. *化学进展*, 2007, 19(5): 671-679.
KE Ming, ZHOU Aiguo, SONG Zhaorong, et al. Toxicity of ionic liquids [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19 (5): 671-679. (in Chinese)
- [5] 李雪辉, 段红丽, 潘锦添, 等. 离子交换色谱法检测离子液体中阴离子[J]. *分析化学*, 2006, 34: 192-194.

- LI Xuehui, DUAN Hongli, PAN Jintian, et al. Determination of anions in ionic liquids by ion chromatography [J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2006, 34: 192–194. (in Chinese)
- [6] 周爽, 于泓, 艾红晶. 直接电导检测—离子色谱法分离测定氟硼酸根及常见无机阴离子[J]. **分析化学**, 2008, 36(11): 1521–1525.
- ZHOU Shuang, YU Hong, AI Hongjing. Determination of tetrafluoroborate and common inorganic anions by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2008, 36(11): 1521–1525. (in Chinese)
- [7] 周爽, 高微, 于泓. 离子液体中卤素离子杂质的离子色谱—直接电导检测法分析[J]. **分析测试学报**, 2009, 28(11): 1279–1282.
- ZHOU Shuang, GAO Wei, YU Hong. Determination of halide impurities in ionic liquids by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2009, 28(11): 1279–1282. (in Chinese)
- [8] 胡忠阳, 潘广文, 叶明立. 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[J]. **色谱**, 2009, 27(3): 337–340.
- HU Zhongyang, PAN Guangwen, YE Mingli. Simultaneous determination of hexafluorophosphate and other trace impurity anions in ionic liquids by ion chromatography[J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2009, 27(3): 337–340. (in Chinese)
- [9] 杨灵, 于泓, 李偲文. 六氟磷酸根的离子色谱—直接电导检测法分析[J]. **分析测试学报**, 2009, 28(9): 1077–1080.
- YANG Ling, YU Hong, LI Siwen. Determination of hexafluorophosphate by ion chromatography with direct conductivity detection [J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2009, 28(9): 1077–1080. (in Chinese)
- [10] 刘玉珍, 于泓, 张仁庆. 反相离子对色谱—直接电导检测法分析六氟磷酸根离子液体阴离子[J]. **分析测试学报**, 2012, 31(5): 530–534.
- LIU Yuzhen, YU Hong, ZHANG Renqing. Determination of hexafluorophosphate ionic liquid anion by reversed-phase Ion-pair chromatography coupled with direct conductivity Detection [J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2012 (5): 530–534. (in Chinese)
- [11] 刘玉珍, 于泓, 张仁庆. 离子液体的阴离子三氟乙酸根, 硫氰酸根, 四氟硼酸根和三氟甲磺酸根的离子对色谱—直接电导检测法分析[J]. **色谱**, 2012, 30(4): 384–390.
- LIU Yuzhen, YU Hong, ZHANG Renqing. Determination of ionic liquid anions of trifluoroacetate, thiocyanate, tetrafluoroborate and trifluoromethanesulfonate by ion-pair chromatography with direct conductivity detection [J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2012, 30(4): 384–390. (in Chinese)
- [12] 马亚杰, 张欣, 于泓. 离子色谱—直接电导检测法测定离子液体的阴离子 p-甲苯磺酸根 [J]. **分析测试学报**, 2012, 31(12): 1591–1594.
- MA Yajie, ZHANG Xin, YU Hong. Determination of ionic liquid anion of p-Toluenesulfonate by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2012, 31(12): 1591–1594. (in Chinese)
- [13] 李偲文, 张小东, 于泓. 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[J]. **色谱**, 2010, 28(7): 708–711.
- LI Siwen, ZHANG Xiaodong, YU Hong. Simultaneous determination of trifluoroacetate, tetrafluoroborate and halide ions in ionic liquid by ion chromatography[J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2010, 28(7): 708–711. (in Chinese)
- [14] Zhou S, Yu H, Yang L, et al. Fast determination of tetrafluoroborate by high-performance liquid chromatography using a monolithic column[J]. **J Chromatogr A**, 2008, 1206(2): 200–203.
- [15] Hao F P, Haddad P R, Rutherford T. Determination of halide impurities in ionic liquids[J]. **Chromatographia**, 2008, 67(5–6): 495–498.
- [16] Villágm 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.
- [17] Stepnowski P, Markowska A. How to analyze ionic liquid anions investigation into the application of suppressed and non-suppressed ion chromatography[J]. **Aust J Chem**, 2008, 61: 409–413.
- [18] Chen Q, Yu H, Wang J F. Determination of pyridinium ionic liquid cations by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **J Liq Chromatogr R T**, 2012, 35(9): 1184–1193.
- [19] Gao W, Yu H. Determination of homologue imidazolium ionic liquid cations by ion chromatography using a carboxyl acid cation-exchange column with direct conductivity detection[J]. **Anal Lett**, 2011, 44(5): 922–931.
- [20] Yu H, Zhou S, Gao W, et al. A simple method for determination of homologue imidazolium cations in ionic liquids using IC with

- direct conductivity detection[J]. **Chromatographia**, 2010, 72(3/4): 225–230.
- [21] 陈倩,于泓,孟令敏,等. 吡啶离子液体阳离子的离子色谱法分析[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 38–42.
CHEN Qian, YU Hong, MENG Lingmin, et al. Analysis of pyridinium ionic liquid cations by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2011, 30(1): 38–42. (in Chinese)
- [22] 张仁庆,于泓,刘玉珍. 离子色谱-直接电导检测法分析哌啶离子液体阳离子[J]. 色谱, 2012, 30(7): 728–732.
ZHANG Renqing, YU Hong, LIU Yuzhen. Analysis of piperidinium ionic liquid cations by ion chromatography with direct conductivity detection[J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2012, 30(7): 728–732. (in Chinese)
- [23] Molikova M, Studzinska S, Kosobucki P, et al. Determination of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations by ion chromatography[J]. **J Liq Chromatogr R T**, 2010, 33(2): 225–238.
- [24] Studzińska S, Molíková M, Kosobucki P, et al. Study of the Interactions of Ionic Liquids in IC by QSRR [J]. **Chromatographia**, 2011, 73: 35–44.
- [25] Markowska A, Stepnowski P. Simultaneous determination of ionic liquid cations and anions using ion chromatography with tandem ion exchange columns: a preliminary assessment[J]. **Anal Sci**, 2008, 24(10): 1359–1361.
- [26] 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]. **Anal Methods**, 2011(3): 919–926.
- [27] Stepnowski P, Mroziak W. Analysis of selected ionic liquid cations by ion exchange chromatography and reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. **J Sep Sci**, 2005, 28(2): 149–154.
- [28] 高微,于泓,马亚杰. 梯度淋洗离子对色谱法测定咪唑离子液体中的阳离子[J]. 色谱, 2010, 28(6): 556–560.
GAO Wei, YU Hong, MA Yajie. Determination of imidazolium ionic liquid cations by ion-pair chromatography using gradient elution[J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2010, 28(6): 556–560. (in Chinese)
- [29] Gao W, Yu H, Zhou S. Determination of imidazolium ionic liquid cations by ion-pair chromatography using a monolithic column and direct conductivity detection[J]. **Chromatographia**, 2010, 71: 475–479.
- [30] Meng L M, Yu H, Liu Y Z. Determination of pyridinium ionic liquid cations by reversed phase ion-pair chromatography using gradient elution[J]. **Chromatographia**, 2011, 73(3–4): 367–371.
- [31] 孟令敏,于泓,黄旭,等. 相硅胶整体柱离子对色谱法快速测定吡啶离子液体阳离子[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 409–414.
MENG Lingmin, YU Hong, HUANG Xu, et al. Rapid determination of pyridinium ionic liquid cations by ion-pair chromatography using a reversed phase silica-based monolithic column[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2012, 40(3): 409–414. (in Chinese)
- [32] 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.
HUANG Xu, MENG Lingmin, YU Hong. Simultaneous determination of pyridinium and imidazolium ionic liquid cations by ion-pair chromatography[J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2012, 31(2): 158–163. (in Chinese)
- [33] Huang X, Yu H, Dong Y J. Rapid and simultaneous determination of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations by ion-pair chromatography using a monolithic column[J]. **Chinese Chem Let**, 2012, 23(7): 843–846.
- [34] Stepnowski P, Müller A, Behrend P, et al. Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations[J]. **J Chromatogr A**, 2003, 993: 173–178.
- [35] Stepnowski P, Nichthauser J, Mroziak W, et al. Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations[J]. **Anal Bioanal Chem**, 2006, 385: 1483–1491.
- [36] Kowalska S, Buszewski B. Effect of stationary phase polarity on the retention of ionic liquid cations in reversed phase liquid chromatography[J]. **J Sep Sci**, 2006, 29: 2625–2634.
- [37] Ruiz-Angel M J, Berthod A. Reversed phase liquid chromatography of alkyl-imidazolium ionic liquids [J]. **J Chromatogr A**, 2006, 1113: 101–108.
- [38] Ruiz-Angel M J, Berthod A. Reversed-phase liquid chromatography analysis of alkyl-imidazolium ionic liquids II. Effects of different added salts and stationary phase influence[J]. **J Chromatogr A**, 2008, 1189: 476–482.
- [39] Buszewski B, Kowalska S, Stepnowski P. Influence of stationary phase properties on the separation of ionic liquid cations by RP-HPLC[J]. **J Sep Sci**, 2006, 29(8): 1116–1125.
- [40] Rouzo G L, Lamouroux C, Bresson C, et al. Hydrophilic interaction liquid chromatography for separation and quantification of

- selected room-temperature ionic liquids[J]. **J Chromatogr A**, 2007, 1164: 139-144.
- [41] Lamouroux C, Foglia G, Rouzo L G. How to separate ionic liquids: Use of hydrophilic interaction liquid chromatography and mixed mode phases[J]. **J Chromatogr A**, 2011, 1218: 3022-3028.
- [42] Orentiene A, Olssuskaite V, Vickackaie V, et al. UPLC a powerful tool for the separation of imidazolium ionic liquid cations[J]. **Chromatographia**, 2011, 73: 17-24.
- [43] Armstrong D W, Zhang L, He L, et al. Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. **Anal Chem**, 2001, 73: 3679-3686.
- [44] Alfassi Z B, Huie R E, Milman B L, et al. Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water[J]. **Anal Bioanal Chem**, 2003, 377: 159-164.
- [45] Tang F, Wu K K, Nie Z, et al. Quantification of amino acid ionic liquids using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. **J Chromatogr A**, 2008, 1208: 175-181.
- [46] Qin W D, Wei H P, Li S F Y. Separation of ionic liquid cations and related imidazole derivatives by α -cyclodextrin modified capillary zone electrophoresis[J]. **Analyst**, 2002, 127: 490-493.
- [47] Markuszewski M J, Stepnowski P, Marszall M P. Capillary electrophoretic separation of cationic constituents of imidazolium ionic liquids[J]. **Electrophoresis**, 2004, 25(20): 3450-3454.
- [48] Berthier D, Varenne A, Gareil P, et al. Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids [J]. **Nalyst**, 2004, 129: 1257-1261.
- [49] Nichthausser J, Mrozik W, Markowska A, et al. Analysis of residual ionic liquids in environmental samples: Development of extraction methods[J]. **Chemosphere**, 2009, 74: 515-521.
- [50] Stepnowski P. Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples[J]. **Anal Bioanal Chem**, 2005, 381: 189-193.
- [51] Garcia T M, Gathergood N, Scammells P J. Iodegradable ionic liquids (Part II): Effect of the anion and toxicology [J]. **Green Chem**, 2005(7): 9-14.
- [52] Romero A, Santos A, Tojo J, et al. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids [J]. **J Hazard Mater**, 2008, 151: 268-273.

会 议 信 息

会议名称(中文): 2014 全国食用菌生态化技术研讨会

所属学科: 动植物微生物学, 园艺学

开始日期: 2014-04-13

结束日期: 2014-04-15

所在城市: 浙江省 杭州市

具体地点: 杭州郡富国际大酒店

主办单位: 中国菌物学会、杭州市科学技术协会

协办单位: 浙江省农业科学院园艺研究所 海峡两岸菇业联谊会 杭州市食用菌协会 杭州华丹农产品有限公司

承办单位: 易菇网

全文截稿日期: 2014-03-14

联系人: 赵雄 手机: 13028830058

联系电话: 027-87285945

传真: 027-87285946

E-MAIL: eme@emushroom.net

会议网站: http://www.msconfungi.org.cn/templates/T_Contents/index.aspx?nodeid=8&page=ContentPage&contentid=

604