

# APPLICATION REPORT

201102

## イオン液体とその対イオン、不純物の IC-MS による測定

### 【はじめに】

「イオン液体」は、有機陰イオンまたは有機陽イオンとその(有機または無機の)対イオンから成る比較的溶解度の低い(100 °C以下)<sup>1</sup>有機塩を示します。イオン液体には、蒸気圧が極度に低く、熱安定性に優れ、伝導性があり、極性が高いといった特性があります。水や有機溶媒に対するイオン性液体の混和性は、陽イオン側鎖の長さを変化することや陰イオンの選択により、自由に変えることができます。イオン液体を用いたさまざまなアプリケーションが報告されており、その中には触媒化学、有機化学、電気化学、分離科学などがあります<sup>2-8</sup>。

しかし、イオン液体の品質に関する報告は少なく、それはとくに触媒化学、薬学、電気化学アプリケーションの分野において顕著です<sup>9</sup>。イオン液体中の不純物は、物理的特性や、触媒効率の低減、毒性が増すなどの変化を引き起こします。このため、不純物の判断や除去工程の残渣評価など、品質保証のための分析法の開発が望まれています。

本技術資料では、イオンクロマトグラフィー・質量分析(IC-MS)法により、陰イオン性イオン液体と対イオンとしての陰イオン、そして陰イオン不純物の測定法を説明します。クロマトグラフィー分離は水酸化物系溶離液を用いる陰イオン交換カラムである IonPac AS20 カラムでおこないました。30 分のグラジエント分析で 17 種の陰イオンの分離が可能であり、シングル四重極質量分析計は選択的、高感度検出がおこなえます。

簡単な希釈の後、サンプルは直接 IC-MS 装置に注入され、標準試料に対する応答値で定量されます。このとき、標準試料の検量線の決定係数  $R^2$  は 0.99 以上でした。本分析法の検出下限(MDLs)は測定成分によって異なりますが、ppb レベル(希釈前の試料濃度で ppm)まで検出できました。この手法は市販のイオン液体(塩化リドカイン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トシル酸(89155))。対イオンと無機イオンの塩は Aldrich と Fluka 製を用いました。アセトニトリルは Burdick&Jackson 製(HPLC/UV grade, Honeywell, Muskegon, MI)を用いました。

### 【装置】

#### イオンクロマトグラフィー

装置:	ICS-2000	
カラム:	IonPac AG20/AS20 (2 mm I.D.)	
溶離液流量:	0.25 mL/min	
カラム温度:	35 °C	
溶離液:	KOH (EGC KOH で調製)	
	時間/ min	濃度/ mmol/L
	-5	10
	0	10
	6	30
	14	60
	16	100
	30	100
	30.5	10
試料導入量:	20 $\mu$ L	
検出器:	電気伝導度(サプレッサー使用) MSQ Plus 質量分析計	

#### 質量分析計

装置:	MSQ Plus
インターフェース:	エレクトロスプレーイオン化法(ESI)
プローブ温度:	500 °C
ネブライザガス:	窒素, 600kPa (85 psi)
ニードル電圧:	1.0 kV
スキャンモード:	選択的イオンモニタリング(SIM)

### 【薬品と試薬】

イオン液体は Sigma-Aldrich 製を用いました(リドカイン(塩化物塩、L5647)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸(70956)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トシル酸(89155))。対イオンと無機イオンの塩は Aldrich と Fluka 製を用いました。アセトニトリルは Burdick&Jackson 製(HPLC/UV grade, Honeywell, Muskegon, MI)を用いました。

## 【結果と考察】

### クロマトグラフィー

逆相、陰イオン交換、陽イオン交換の3つのモードのMixed Mode カラムを用いて有機陽イオンと陰イオンの測定について以前報告したときに測定したイオン類は、四フッ化ホウ酸( $\text{BF}_4^-$ )、メタンスルホン酸(MSA,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ )、六フッ化リン酸( $\text{PF}_6^-$ )、塩化物( $\text{Cl}^-$ )、臭化物( $\text{Br}^-$ )、ヨウ化物( $\text{I}^-$ )でした。Mixed Mode のカラムとしては Acclaim Trinity P1 を用いて、陽イオンと陰イオン液体、対イオン、不純物を一斉に、ppm レベル(最終試料濃度)まで測定できることを報告しました(訳注: 英語版のみ)。本資料では、イオン液体中の陰イオン不純物の定量について説明しますが、以前報告した陰イオンに加え、フッ化物( $\text{HF}$ として検出)、酢酸( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )、ブタンスルホン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$ )、トリフルオロ酢酸(TFA,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ )、硝酸( $\text{NO}_3^-$ )、硫酸( $\text{HSO}_4^-$ として検出)、トリフルオロ硫酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、リン酸( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ として検出)、チオシアン酸( $\text{SCN}^-$ )、過塩素酸( $\text{ClO}_4^-$ )も測定しました。すべての成分を分離するためにマルチステップグラジエントを用いました(図1)。

イオンクロマトグラフィーを定量目的に用いたのは、LC-MS に比べて陰イオンの感度が非常に良好であるためです。これは、MS に導入される直前の IC の溶離液の状態がほとんど水であり、測定成分しか存在しないためであると考えられます。一方、LC-MS 法は、高濃度のイオンが移動相に存在する(5mmol/L 酢酸)ため、検出感度が低下するものと考えられます。

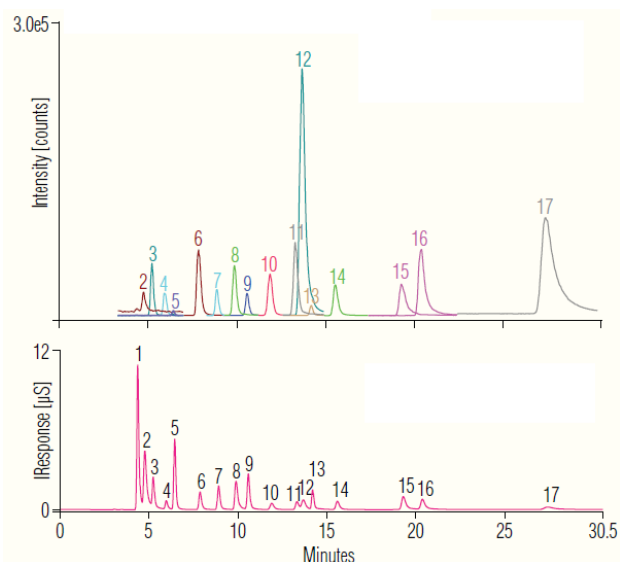


図1 イオン液体と陰イオン標準の電気伝導度(下図、各1 ppm)とMS(上図、各200 ppb)のクロマトグラム

表1 イオン液体、対イオン、不純物

	イオン組成式	保持時間	SIM	スキャンイベント	コーン電圧
1	フッ化物 $[\text{H}+\text{HF}]^-$	4.4	39.0	3.5-7.2	25
2	酢酸 $\text{CH}_3\text{COO}^-$	5.0	59.1	3.5-7.2	50
3	メタンスルホン酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	5.3	95.0	3.5-7.2	60
4	ブタンスルホン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	6.0	137.2	3.5-7.2	60
5	塩化物 $\text{Cl}^-$	6.5	35.0	3.5-7.2	80
6	トリフルオロ酢酸 $\text{CF}_3\text{COO}^-$	7.9	113.1	7.2-9.5	30
7	臭化物 $\text{Br}^-$	9.0	78.9	8.5-9.5	100
8	硝酸 $\text{NO}_3^-$	9.9	62.0	9.5-11.4	75
9	硫酸 $\text{HSO}_4^-$	10.7	97.1	9.5-11.4	50
10	トリル酸 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	12.0	171.0	11.4-12.8	60
11	四フッ化ホウ酸 $\text{BF}_4^-$	13.4	87.0	12.8-15.1	50
12	トリフラート $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	13.8	149.1	12.8-15.1	60
13	リン酸 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	14.3	97.1	12.8-15.1	50
14	ヨウ化物 $\text{I}^-$	15.7	127.0	15.1-17.6	90
15	チオシアン酸 $\text{SCN}^-$	19.4	58.0	17.6-22.6	50
16	過塩素酸 $\text{ClO}_4^-$	20.5	99.0	17.6-22.6	80
17	六フッ化リン酸 $\text{PF}_6^-$	27.7	145.1	22.6-30.5	80

## 定量分析

### 検量線と検量線範囲

検量線用標準は2 ppbから1000 ppbまでの8段階(2, 5, 10, 20, 50, 100, 500, 1000ppb)を準備しました。イオン液体の標準にも不純物として微量の陰イオン(塩化物、臭化物や硫酸など)が含まれるため、検量線用標準は単独標準として個別に調製しました。また、検量線には決定係数( $R^2$ )が最も良好になるよう、それぞれの標準ごとに異なる近似曲線(直線、二次曲線、三次曲線)を適用しました。表2に示したように、それぞれの標準はシグナル・ノイズ比 $>10$ の最低濃度から1000 ppbまでの範囲で、 $R^2 > 0.99$ が得られました。

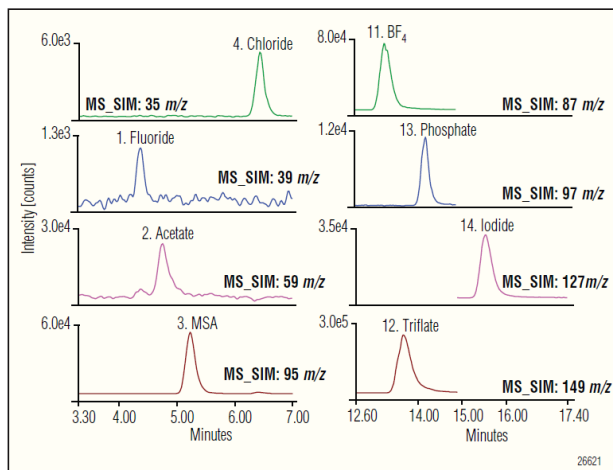


図2 近接に溶出する成分の違いを示したMS SIMクロマトグラム

表2 検量線範囲とMDL

	検量線範囲		近似 <sup>b</sup>	決定係数	RSD <sup>c</sup> (%)	MDL <sup>d</sup>
	100	1000				
フッ化物 <sup>a</sup>	100	1000	L	0.997	9.35	29.39
酢酸 <sup>a</sup>	50	1000	L	0.999	NC <sup>e</sup>	NC <sup>e</sup>
メタンスルホン酸	5	1000	Q	0.99	5.40	3.39
ブタンスルホン酸	5	1000	L	0.999	3.90	2.62
塩化物	2	1000	Q	0.996	5.55	3.49
トリフルオロ酢酸	5	1000	C	1.000	1.72	1.16
臭化物	2	1000	C	0.997	2.95	1.85
硝酸	2	1000	C	0.994	2.86	1.80
硫酸	5	1000	Q	0.998	9.75	6.13
トシル酸	5	1000	Q	0.999	1.55	1.04
四フッ化ホウ酸	5	1000	C	1.000	4.99	3.36
トリフレート	5	1000	C	0.998	2.11	1.42
リン酸	5	1000	Q	1.000	4.99	3.36
ヨウ化物	5	1000	C	1.000	4.42	2.78
チオシアン酸	5	1000	C	1.000	1.69	1.06
過塩素酸	5	1000	C	0.999	4.54	2.85
六フッ化リン酸	5	1000	Q	0.998	4.76	2.99

- データは以前の検討結果によるもの
- 近似曲線の L=直線近似、Q=二次曲線近似、C=三次曲線近似を示す
- RSD は n>5 の結果を元に計算
- MDL は  $MDL = S \times t(99\%, n>5)$  で計算
- NC は計算していないことを示す

## 検出限界(MDL)

MDLは統計計算式  $S \times t(99\%, n>5)$  を用いて計算しました。 $S$ は標準偏差、 $t$ は99%信頼区間( $n>5$ )における学生t値です。結果は表2に示しました。各成分のMDLはppbレベルであり、トシル酸の1.04ppbから硫酸の6.13ppbの範囲にありました。IC-MS法でのMDLはMixed Modeカラムを用いたLC-MS法に比べて明らかに低く、低濃度の定量にIC-MS法が適していると言えます。

## 市販のイオン液体の測定

3種類の市販のイオン液体(超純水に2mg/mLになるように溶解)中の不純物をIC-MS法により測定しました。これらのイオン液体から8種の陰イオンが、ppmレベルで検出されました。酢酸、塩化物、臭化物、硫酸、六フッ化リン酸は試料から検出され、希釈前の試料中には2.5ppm以上含まれていることがわかりました。塩化物(3試料中2つに含有)と臭化物(すべての試料に含有)は主となる不純物です。図3は1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム/ $PF_6^-$ の陰イオン不純物を電気伝導度とMS SIMで測定した結果を示しています。

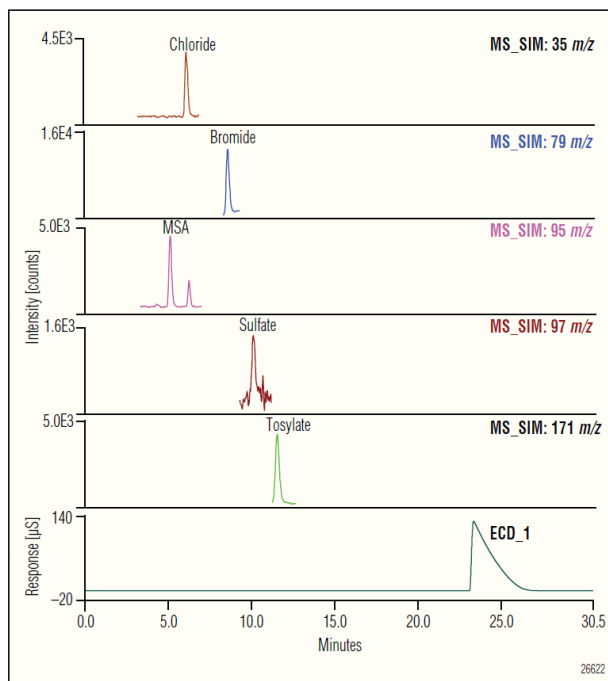


図3 イオン液体中の不純物陰イオンのMSと電気伝導度検出器による測定例

表3 市販イオン液体中の陰イオンの定量

	リドカイン /HCl	1-ブチル-3- メチルイミダ ゾリウム /PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1-エチル-3- メチルイミダ ゾリウム トシ レート
酢酸	25.99	ND	ND
メタンスルホン酸	ND	BRL	ND
塩化物	—	12.55	13.23
臭化物	7.7	7.69	3.41
硝酸	BRL	BRL	BRL
硫酸	BRL	BRL	5.65
トシル酸	BRL	BRL	—
六フッ化リン酸	BRL	—	14.08

ND: 検出せず

BRL: 検出されたが定量下限値以下であった(希釈前の試料中濃度で 2.5ppm 未満)

【まとめ】

陰イオン性イオン液体、対イオン、不純物の測定において、IC-MS 法により ppb レベル(希釈前の試料濃度で ppm レベル)の定量が可能であることがわかりました。検量線の近似曲線の決定係数は 0.99 以上と良好でした。3 種類の市販イオン液体を本法により測定したところ、おもな不純物である塩化物と臭化物の定量が ppm レベルで可能でした。イオン液体の品質保証、汚染分析、除去工程の残渣評価の手法として本法は有効です。

【参考文献】

1. Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, 7–80.
2. Siddiqui, S. A.; Narkhede, U. C.; Palimkar, S. S.; Daniel, T.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V. *Tetrahedron* **2005**, 61, 3539–3546.
3. Shinde, S. S.; Lee, B. S.; Chi, D. Y. *Org. Lett.* **2008**, 10, 733–735.
4. Marisa, C. B.; Russell, G. E.; Richard, G. C. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, 5, 1106–1120.
5. Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. *Chem. Comm.* **1998**, 1765–1766.
6. Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4851–4858.
7. Zhang, W.; He, L.; Gu, Y.; Liu, X.; Jiang, S. *Anal. Lett.* **2003**, 36, 827–838.
8. Qiu, H.; Jiang, S.; Liu, X.; Zhao, L. J. *Chromatogr. A* **2006**, 1116, 46–50.
9. Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A. *Electrodeposition from ionic liquids*; Wiley-VCH, 2008. 334.
10. Latala, A.; Stepnowski, P.; Nedzi, M.; Mrozik, W. *Aquatic Toxicology* **2005**, 73, 91–98.

Passion. Power. Productivity.



日本ダイオネクス株式会社

URL <http://www.dionex.co.jp>

- 本社 大阪市淀川区西中島6-3-14 (〒532-0011) TEL(06)6885-1213 FAX(06)6885-1215
- 東京支社 東京都台東区東上野4-24-11 (〒110-0015) TEL(03)5826-2201 FAX(03)5826-2202
- 名古屋営業所 名古屋市中村区名駅3-16-3 (〒450-0002) TEL(052)571-8581 FAX(052)571-8582
- 大阪営業部 大阪市淀川区西中島6-3-14 (〒532-0011) TEL(06)6885-1335 FAX(06)6885-1215
- 九州営業所 福岡市博多区祇園町1-28 (〒812-0030) TEL(092)271-4436 FAX(092)262-0737

テクニカルサポートセンター フリーダイヤル ☎ 0120-177-611  
Dionex Technical Support Center (TSC) FAX 06-6195-1710

[受付時間] 9:00~17:00 (土日祝日、弊社休業日を除く)  
(操作方法、アプリケーション、トラブルなどの技術的なお問合せ)