

醋酸 N-正辛基吡啶离子液体在不同溶剂中的荧光光谱分析

田 鹏¹, 肖雪松¹, 苏桂田¹, 段寒风¹, 金耀东¹, 宋杨杨¹, 黄 涛², 张 航^{1*}

1. 沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034

2. 沈阳师范大学物理科学与技术学院, 辽宁 沈阳 110034

摘 要 离子液体具有熔点低、可忽略的蒸气压、电化学窗口宽、热稳定性高和良好的导电性等独特性能, 引起了化学工业和相关领域的广泛关注。离子液体具有低蒸气压, 不会造成空气污染, 但这并不意味着它们对环境完全无害。大多数离子液体易溶于水, 可能会因为意外泄漏或通过污水进入水生环境。常用离子液体 [BMIM][PF₆] 和 [BMIM][BF₄] 的水溶液中, 很容易形成氢氟酸, 磷酸, 具有一定的腐蚀性。将离子液体列为绿色溶剂, 也需要提供其关于代谢和降解的毒性、生态毒性研究数据, 或者其对环境影响的数据, 离子液体在不同溶剂中的检测方法是至关重要的。离子液体的光谱分析法用量较少、方法简单、结果准确。离子液体和许多有机溶剂互溶, 可形成均一、稳定的溶液。荧光检测法具有灵敏度高, 选择性好, 线性范围宽和受外界干扰少等优点。本工作研究了醋酸 N-正辛基吡啶(OP-OAc)离子液体在水、乙醇、乙腈、乙酸等 4 种溶剂中的荧光光谱。研究结果表明, OP-OAc 离子液体在不同溶剂中的荧光强度: $I_{\text{乙酸}} > I_{\text{乙腈}} > I_{\text{乙醇}} > I_{\text{水}}$; 最大发射波长的大小顺序: $\lambda_{\text{em, 水}} > \lambda_{\text{em, 乙醇}} > \lambda_{\text{em, 乙腈}} > \lambda_{\text{em, 乙酸}}$; 它们的最大发射波长相对于激发波长发生红移; 水中 OP-OAc 的荧光强度与浓度存在较高的相关性; 当加入的甲醇、乙醇、乙腈溶剂不断增加时, OP-OAc 离子液体的荧光强度增加, 溶剂与水的比例为 8:2 时, OP-OAc 离子液体的荧光强度最强, 溶剂的比例超过 80% 时, 荧光强度突然降低; 水中 OP-OAc 离子液体在 pH 10 时, 荧光强度最高, 在 pH 14 时, 荧光强度最低。

关键词 醋酸氮正丁基吡啶离子液体; pH; 荧光强度; 荧光光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0147-05

引 言

离子液体(ILs)是熔点低于 100 °C 的盐, 具有低蒸气压、高热稳定性和良好的导电性等独特的性能, 引起了化学工业界和基础化学界的广泛关注, 有着广泛的应用前景^[1]。与传统易挥发有机溶剂相比, 其蒸气压几乎可以忽略, 因而人们称其为“绿色溶剂”。由于这些特点, 离子液体是锂离子电池和双电层电容器的替代电解质^[2-3]。离子液体在气相色谱^[4]、液相色谱^[5]、红外光谱^[6]、紫外光谱^[7]、荧光光谱^[8]等分析化学领域广泛应用。可以通过改变其离子的搭配来调节其性质, 以产生特定用途的化合物, 由于其这种可设计性, 又被称为“绿色设计者溶剂”。

Wells 和 Coombe^[9] 提供了淡水生态毒性测试, 结果表明离子液体的毒性与阳离子上的烷基链长度有关, 由四个碳组

成侧链的烷基甲基咪唑啉离子液体毒性温和, 而十二碳、十六碳和十八碳侧链的离子液体有剧毒。由吡啶, 磷, 铵以及四个碳的侧链组成的离子液体毒性温和, 而有六个碳以上侧链毒性显著增加。由于一些离子液体在水中的溶解度高, 离子液体在不同溶剂中的检测方法非常重要。

离子液体的光谱分析法用量较少、方法简单、结果准确。光谱法包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外吸收光谱法^[10]、红外吸收光谱法和激光拉曼光谱法^[11]等, 文献表明, 离子液体在紫外光谱分析和红外光谱分析中应用较多, 离子液体在可见光范围内出现异常吸收和荧光行为已经被报道, Burrell 等在合成过程中对中间体进行系统纯化后, 吡咯烷离子液体的荧光强度大大降低。Singh 和 Kumar 测量了 [C8mim]BF₄/乙二醇混合物的荧光, 核磁共振和傅里叶变换红外光谱, 紫外-可见光谱, 分析表明 FDH 荧光强度的降低不仅仅是由于这些 ILs 的高光吸收所致^[12]。程德红等对

收稿日期: 2021-07-05, 修订日期: 2021-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(22102107, 22102106), 辽宁省教育厅科研项目(LQN201910)资助

作者简介: 田 鹏, 1967 年生, 沈阳师范大学化学化工学院教授 e-mail: tianpenglnu@sina.com

* 通讯作者 e-mail: zhangh1711@163.com

BmimCl 离子液体以 280 和 340 nm 激发光激发以测定其荧光光谱。陈旭伟等研究^[13], 进一步考查了在咪唑环上取代不同长度的烷基碳链和不同卤素阴离子对其荧光光谱的影响。

已报道离子液体的色谱检测方法包括离子色谱法和离子对色谱法等。离子色谱法需采用特殊阳离子交换柱, 且基线冲洗时间长; 离子对色谱分析涉及特殊试剂, 价格昂贵, 色谱柱平衡时间长。而荧光检测法^[14]具有检测快速、准确、简便等优点。不同溶剂中离子液体的荧光光谱分析报道较少^[15], 本工作研究了鲜有报道的醋酸 N-正辛基吡啶离子液体, 考察了 OP-OAc 离子液体在不同溶剂和混合溶液中的荧光强度, 水溶液的 pH 值对离子液体荧光强度的影响, 荧光强度与离子液体浓度的相关性。以期建立一种较快速、简单、准确的光谱检测方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验药品: OP-OAc 离子液体自制(纯度 >98%), 氢氧化钠(天津市恒兴化学试剂制造有限公司), 盐酸(国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇和乙腈(天津大茂化学试剂厂), 甲醇(辽宁永强试剂厂), 乙酸(沈阳化学试剂厂), 以上试剂均为分析纯, 去离子水自制。

1.2 设备与仪器

AG285 型电子分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士 METTLER-TOLEDO 公司), KQ3200 型超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司), 970CRT/XP 型荧光分光光度(美国 VARIAN 公司)。

1.3 方法

称量 0.050 0 g 的 OP-OAc 于小烧杯中, 分别配制以水、无水乙醇、甲醇、乙腈, 乙酸作溶剂的 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准液。

从 OP-OAc 标准液中各取 5.00 mL, 分别用水、无水乙醇、乙腈、乙酸四种溶剂溶解制成 500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ OP-OAc。设置激发狭缝 10 nm, 发射狭缝 10 nm, 扫描速度 600 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 190~600 nm, 进行荧光光谱扫描, 确定不同溶剂溶解 OP-OAc 的最大激发波长和最大发射波长。

从 OP-OAc 标准液中分别移取 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 和 1.25 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用水为溶剂分别配成浓度为 25, 50, 75 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的待测溶液, 扫描并分析 OP-OAc 的浓度对其荧光强度的影响。

甲醇-水混合溶剂的配制: 分别取 1.00 mL 以甲醇为溶剂的 OP-OAc 标准液于 9 个 10 mL 容量瓶内, 用水定容后制成甲醇与水的比例为 1:9 浓度为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液; 分别量取 1~8 mL 甲醇溶剂相应加入其中, 余下体积以水定容, 得到甲醇:水=2:8, 3:7, 4:6, 5:5 以此类推的 8 种的混合溶液。乙醇-水、乙腈-水混合溶剂以同样的方法进行配制, 通过荧光光谱扫描探究混合溶剂对离子液体荧光强度的影响。

分别配制 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸与氢氧化钠溶液, 少量滴加到浓度为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 OP-OAc 离子液体水溶液中,

改变几种溶液的酸碱度, 分别得到溶液 pH 值为 2, 4, 6, 8, 10, 12 和 14 的溶液, 进行荧光强度的测量。

2 结果与讨论

2.1 OP-OAc 在不同溶剂中的荧光光谱分析

图 1 是四种溶剂中 OP-OAc 离子液体的荧光光谱。实验测得水、乙醇、乙酸、乙腈的激发波长分别为 246, 246, 270 和 270 nm, 由图可知发射波长分别是: 369, 358, 326 和 305 nm, 其最大发射波长相对于激发波长发生红移。OP-OAc 离子液体在不同溶剂中的荧光强度为: $I_{\text{乙酸}} > I_{\text{乙腈}} > I_{\text{乙醇}} > I_{\text{水}}$; 最大发射波长的大小顺序为: $\lambda_{\text{em, 水}} > \lambda_{\text{em, 乙醇}} > \lambda_{\text{em, 乙腈}} > \lambda_{\text{em, 乙酸}}$ 。

荧光物质基态与激发态的能量之间有差异, 溶剂的电子运动使能级发生跃迁辐射后产生能量, 因此溶剂的极化性与能级差是正比例的关系, 能级差随着 Δf 的增大而增大, λ_{em} 也会增大, 荧光强度却减弱。由于水其极性较大, OP-OAc 离子液体相应的发射波长较大, 其荧光强度较小。而乙酸极性较小, OP-OAc 离子液体相应的发射波长较小, 其荧光强度较大。

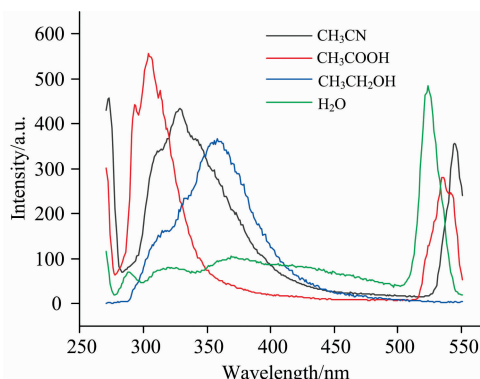


图 1 四种溶剂中 OP-OAc 的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of OP-OAc in the four solvents

2.2 OP-OAc 浓度对荧光强度的影响

图 2(a, b) 分别是水中 OP-OAc 离子液体的荧光光谱和标准曲线。由图 2(a) 可知, 随水中 OP-OAc 离子液体浓度的增加, OP-OAc 的荧光强度呈比例增加。水中 OP-OAc 离子液体的荧光强度与质量浓度有很好相关性, 得到线性回归方程: $y = 1.524x + 164.2$, 相关系数为 0.996 97。可以建立一种较快速、简单、准确的荧光检测 OP-OAc 离子液体的方法, 同时也为其他具有类似结构的离子液体的分析检测提供参考。

2.3 OP-OAc 在混合溶剂中的的荧光强度

测量了不同比例混合溶剂中 OP-OAc 离子液体的荧光强度。图 3(a, c, e) 和 (b, d, f) 分别是 OP-OAc 离子液体于甲醇-水、乙醇-水、乙腈-水混合溶剂中激发波长为 246 nm 时发射波长的荧光光谱和荧光强度, 由于加入的甲醇、乙醇、乙腈溶剂极性小于水, 所以在同一激发波长下, 混合溶剂的最大发射波长基于单一溶剂水蓝移。

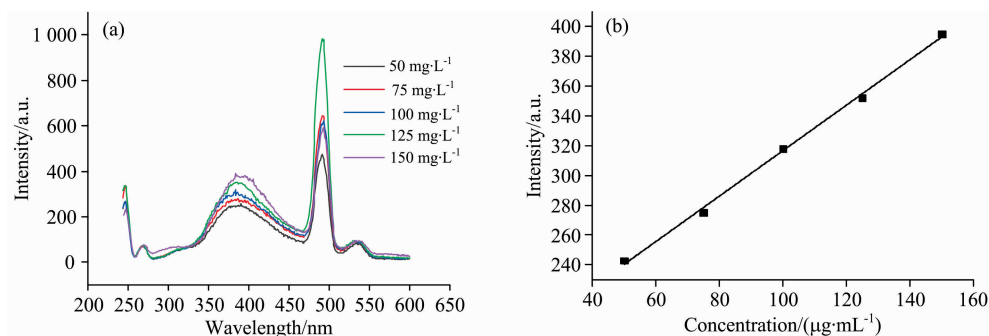


图 2 水中 OP-OAc 的荧光光谱和标准曲线

(a): 荧光光谱; (b): 标准曲线

Fig. 2 Fluorescence spectra and standard curve of OP-OAc in water

(a): Fluorescence spectra; (b): Standard curve

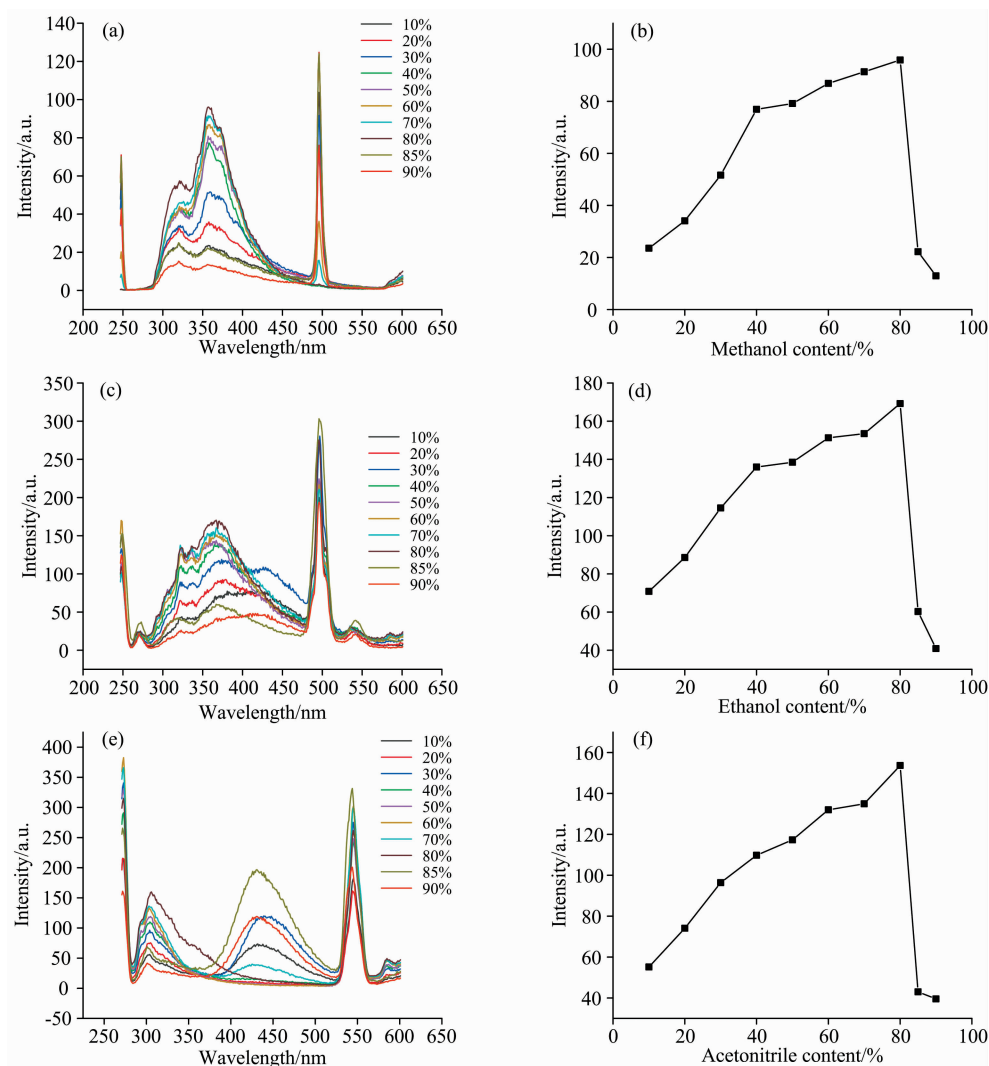


图 3 OP-OAc 在甲醇-水, 乙醇-水和乙腈-水中的荧光光谱和荧光强度

(a): 甲醇-水的荧光光谱; (b): 甲醇-水的荧光强度; (c): 乙醇-水的荧光光谱;

(d): 乙醇-水的荧光强度; (e): 乙腈-水的荧光光谱; (f): 乙腈-水的荧光强度

Fig. 3 Fluorescence spectra and fluorescence intensity of OP-OAc in methanol-water, ethanol-water and acetonitrile-water

(a): Fluorescence spectra of methanol-water; (b): Fluorescence intensity of methanol-water;

(c): Fluorescence spectra of ethanol-water; (d): Fluorescence intensity of ethanol-water;

(e): Fluorescence spectra of acetonitrile-water; (f): Fluorescence intensity of acetonitrile-water

由图 3 可知,当加入的甲醇、乙醇、乙腈溶剂不断增加时,OP-OAc 离子液体的荧光强度增加。加入量达到 80% (体积分数)时,荧光强度呈现最大值;而在纯溶剂中却相对较弱,说明 OP-OAc 的荧光强度在混合溶剂中增强。因为单一溶剂与溶质形成的氢键,比混合溶液与溶质形成的氢键弱,使混合溶剂的离子液体结构更稳定,跃迁能量降低。而在混合溶液中,氢键作用力的减弱会破坏离子液体所具有的稳固结构,增大跃迁程度,发光效率也随之变强。当甲醇、乙醇、乙腈的比例超过 80%时,OP-OAc 构型的稳定性反而增强,分析认为由于 OP-OAc 对溶剂的氢键作用增强,导致发光效率减弱。因此 OP-OAc 离子液体的荧光强度随甲醇、乙醇、乙腈比例的增大而增强,溶剂与水的比例为 8:2 时,荧光强度最大。

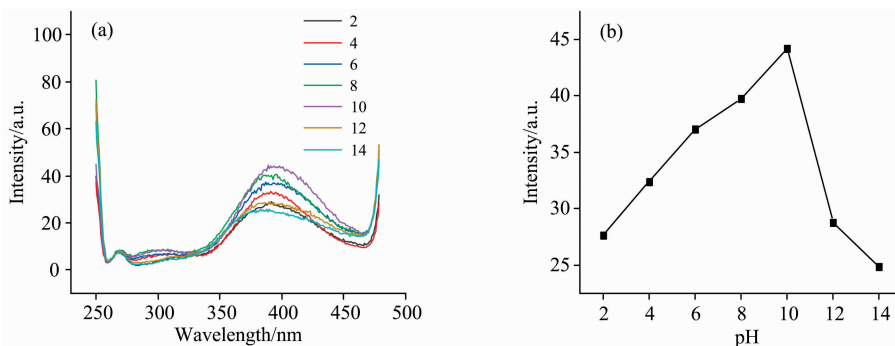


图 4 OP-OAc 于不同 pH 值溶液的荧光光谱和荧光强度

(a): 荧光光谱; (b): 荧光强度

Fig. 4 Fluorescence spectra and fluorescence intensity of OP-OAc at different pH values

(a): Fluorescence spectra; (b): Fluorescence intensity

3 结论

通过 OP-OAc 离子液体在水、乙醇、乙腈、乙酸等 4 种溶剂的荧光光谱分析,得到如下结论:

(1) OP-OAc 离子液体在不同溶剂中的荧光强度: $I_{\text{乙酸}} > I_{\text{乙腈}} > I_{\text{乙醇}} > I_{\text{水}}$; 最大发射波长的大小顺序: $\lambda_{\text{em, 水}} > \lambda_{\text{em, 乙醇}} > \lambda_{\text{em, 乙腈}} > \lambda_{\text{em, 乙酸}}$ 。水中 OP-OAc 离子液体的荧光强

2.4 溶液 pH 对 OP-OAc 的荧光强度的影响

向 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ OP-OAc 离子液体水溶液待测液中滴加适量的盐酸和氢氧化钠溶液,调节 pH 值,分别得到 pH 值为: 2, 4, 6, 8, 10, 12 和 14 的 7 种溶液,进行荧光光谱扫描,探究不同溶液 pH 值与 OP-OAc 荧光强度间的关系。图 4(a,b)分别是 OP-OAc 离子液体于不同 pH 值溶液的荧光光谱和荧光强度。

由图 4 可知, pH 10 时,荧光强度最高,但 pH 超过 10 时,荧光强度开始减小;直至 pH 14,荧光强度降至最低。OP-OAc 离子液体由于所在溶液 pH 值的改变而具有不同构型,会使荧光位点发生改变,被打开或关闭。在不同 pH 值的溶液中,由于不同构型所占比例也存在很大的差异,综合原因导致离子液体的荧光强度出现较大的改变。

度与浓度有很好相关性,得到线性回归方程: $y = 1.524x + 164.2$, 相关系数为 0.996 97。

(2) OP-OAc 离子液体的荧光强度首先随甲醇、乙醇、乙腈比例的增大而增强,溶剂与水的比例为 8:2 时,荧光强度最大;溶剂的比例超过 80%时,荧光强度不再继续上升,而是突然降低。水中 pH 10 时,OP-OAc 离子液体荧光强度最高,但 pH 超过 10 时,荧光强度开始减小;直至 pH 14,荧光强度降至最低。

References

- [1] Zhang D W, Wang Y P, Xie J C, et al. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 28.
- [2] Yang Q, Zhang Z, Sun X G, et al. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 2020.
- [3] Watanabe M, Thomas M L, Zhang S, et al. *Chemical Reviews*, 2017, 117: 7190.
- [4] Shashkov M V, Sidelnikov V N, Bratchikova A A, et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 94: 1494.
- [5] Yin Z J, Zhang Y N, Guan F J, et al. *Journal of Separation Science*, 2020, 43: 3868.
- [6] Shalygin A S, Nesterov N S, Prikhod S A, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315: 113694.
- [7] Li P Q, Tan S A, Wu Y, et al. *ACS Macro Letters*, 2020, 9: 825.
- [8] Gan L, Guo J C, Che S Y, et al. *Green Energy & Environment*, 2020, 5: 195.
- [9] Wells A S, Coombe V T. *Organic Process Research & Development*, 2006, 10(4): 794.
- [10] LIU Jian-hui, YU Shao-jing, ZHANG Sheng-xiao, et al(刘建慧, 于少静, 张升晓, 等). *Environmental Protection of Xinjiang(新疆环境保护)*, 2017, 39(1): 30.
- [11] ZHANG Li-qun, LI Hao-ran(张力群, 李浩然). *Journal of Physical Chemistry(物理化学学报)*, 2010, 26(11): 2877.

- [12] Bekhouche M, Blum L J, Doumeche B. *The Journey of Physical Chemical B*, 2012, 116: 413.
- [13] CHEN Xu-wei, LI Ya, WEI Ling, et al(陈旭伟, 李 亚, 魏 玲, 等). *Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, 43(4): 465.
- [14] ZHOU Kun-peng, BAI Xu-fang, BI Wei-hong(周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 19(4): 1097.
- [15] OUYANG Qiao-feng, ZHENG Lan-lan, CAO Hong, et al(欧阳巧凤, 郑兰兰, 曹 红, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2015, 36(10): 1906.

Fluorescence Spectra Analysis of N-n-Octyl Oyridine Acetate Ionic Liquid in Different Solvents

TIAN Peng¹, XIAO Xue-song¹, SU Gui-tian¹, DUAN Han-feng¹, JIN Yao-dong¹, SONG Yang-yang¹, HUANG Tao², ZHANG Hang^{1*}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China
2. College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

Abstract Ionic liquids have attracted extensive attention in the chemical industry and related fields due to their unique properties such as low melting point, negligible vapor pressure, wide electrochemical window, high thermal stability and good electrical conductivity. Ionic liquids have low vapor pressure and do not cause air pollution, but that does not mean they are completely environmentally friendly. Most ionic liquids are soluble in water and may enter the aquatic environment through accidental leaks or sewage. Hydrofluoric acid and phosphoric acid are easily formed in the aqueous solution of commonly used ionic liquids [BMIM][PF₆] and [BMIM][BF₄], which have certain corrosive properties. Therefore, classifying ionic liquids as green solvents also requires data on their toxicity, ecotoxicity studies of metabolism and degradation, or their impact on the environment. Therefore, the detection method of ionic liquid in different solvents is very important. The spectral analysis method of ionic liquid is simple and accurate. Ionic liquids are insoluble with many organic solvents to form homogeneous, stable solutions. The fluorescence detection method has the advantages of high sensitivity, good selectivity, wide linear range and less interference. We have studied the fluorescence spectra of OP-OAc ionic liquid in water, ethanol, acetonitrile and acetic acid. The study results show as follows: the fluorescence intensity of OP-OAc ionic liquid in different solvents is $I_{\text{acetic acid}} > I_{\text{acetonitrile}} > I_{\text{ethanol}} > I_{\text{water}}$; the order of maximum emission wavelength is $\lambda_{\text{em, water}} > \lambda_{\text{em, ethanol}} > \lambda_{\text{em, acetonitrile}} > \lambda_{\text{em, acetic acid}}$; their maximum emission wavelength is redshifted relative to the excitation wavelength; the fluorescence intensity of OP-OAc ionic liquid in water is highly correlated with its concentration, as the experiment shows that the fluorescence intensity of OP-OAc ionic liquid increases with the addition of methanol, ethanol and acetonitrile, the fluorescence intensity of OP-OAc ionic liquid is the strongest when the ratio of solvent to water is 8 : 2, and the fluorescence intensity decreases suddenly when the ratio of solvent exceeds 80%; the fluorescence intensity of OP-OAc ionic liquid in water is the highest when pH 10, and the fluorescence intensity is the lowest at pH 14.

Keywords OP-OAc ionic liquid; pH; Fluorescence intensity; Fluorescence spectra

(Received Jul. 5, 2021; accepted Oct. 9, 2021)

* Corresponding author