

# 紫外光谱法检测水中咪唑类离子液体的含量

于 泳 曾 鹏 杨 兰 英 胡 玉 峰 刘 艳 升

(中国石油大学绿色化学与化学工程实验室 北京市昌平区中国石油大学 217 信箱 102249)

**摘 要** 介绍了用紫外光谱测定水中离子液体含量的方法。测定了 7 种离子液体 ( $[\text{C}_{4m}\text{im}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_{4m}\text{im}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_{4m}\text{im}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_{5m}\text{im}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_{5m}\text{im}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_{5m}\text{im}][\text{Cl}]$ 和 $[\text{C}_{5m}\text{im}][\text{BF}_4]$ ) 的最大吸收波长, 并且绘制了校准曲线。结果表明, 在实验试剂用量范围内, 离子液体在波长 211nm 附近的吸光度与浓度呈线性关系, 其线性相关系数均大于 0.999, 说明用紫外光谱法检测水中离子液体含量简单、快速且测定结果准确可靠。

**关键词** 紫外光谱, 离子液体, 回收率。

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)02-0114-04

## 1 前言

室温离子液体是指在室温范围内(通常为 100 °C 以下)呈现液态的完全由离子构成的物质体系, 一般由有机阳离子和无机阴离子、有机阴离子组成<sup>[1-4]</sup>。离子液体有很多突出的优点: (1) 几乎没有蒸汽, 不挥发, 无色, 无嗅, 可用于高真空体系, 同时也可以减少因挥发而产生的环境污染问题; (2) 以液态存在的温度范围宽, 可达 300 °C, 宽的温度区间使得较大程度上动力学的控制成为可能; (3) 具有良好的热稳定性及化学稳定性, 可作为液相的固定相; (4) 溶解范围广, 可溶解许多无机、有机、有机金属、高分子材料, 且溶解度相对较大; (5) 通过对阴、阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性, 并且其酸度可调节; (6) 具有良好的导电性。

离子液体作为一种可代替挥发性有机溶剂的绿色溶剂, 已广泛应用于萃取分离工程<sup>[5-7]</sup>、有机合成<sup>[8,9]</sup>、化工及催化反应<sup>[10]</sup>。然而, 由于缺乏相关的物理化学数据将很大程度上影响离子液体的发展, 其中离子液体残留在水中的含量是其中一个重要的参数, 其为正确评价离子液体对环境的影响提供了依据。

传统的检测水中离子液体含量的检测方法主要有卡尔-费休滴定法<sup>[11]</sup>、热重分析法<sup>[12]</sup>、质谱分析法<sup>[13]</sup>等。然而, 各种检测方法都有其不足。卡尔-费休滴定法常被用来检测离子液体中水的含量, 对于检测水中离子液体含量误差很大, 热重分析法和质谱分析法检测数据准确, 但是需要时间长, 不能适用于常规快速的分析。紫外光谱法不仅有较高灵敏度, 而且用其测定试样时, 一般可不加任何试剂处理, 能避免人为引入干扰杂质和被测物质因反应而引起化学结构及其活性的变化<sup>[14,15]</sup>, 因而被广泛用于有关微量组分分析。本文探讨利用紫外分光光度法直接检测水中离子液体的含量。

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-06-0088); 石油科技中青年创新基金(04E7031), 国家自然科学基金项目(40673043 和 20576073)

联系人, 电话: (010) 89732658; 手机: (0) 13366710369; E-mail: huyf3581@sina.com

作者简介: 于泳(1982—), 男, 吉林省辉南县人, 在读硕士, 主要从事离子液体物性及天然气水合物开采技术及相关基础研究工作。  
收稿日期: 2007-10-17; 接受日期: 2007-10-30

## 2 试验部分

### 2.1 试验原理

紫外分光光度法测定水中的离子液体, 是基于离子液体中含有的有机阳离子在紫外区有特征吸收为基础, 因而可借助于该法测定含有该结构的物质含量来确定水样中的离子液体含量。本方法的理论基础是基于朗伯-比耳光吸收定律  $A = \epsilon bC$ , 其中,  $A$  —— 吸光度;  $\epsilon$  —— 吸收系数;  $C$  —— 浓度;  $b$  —— 光程<sup>[16]</sup>。

### 2.2 主要试剂与仪器

所有离子液体全部从奥德里奇公司购买, 离子液体中氯离子由高性能离子色谱检测, 水分含量通过卡尔费希尔标准程序进行测定, 其测量结果见表 1, 由表 1 可以看出实验中所用离子液体均达到试剂级标准。

表 1 实验所用化学试剂及其纯度

试剂	分子式	分子量	纯度 (%)	水含量检测结果 (ppm)	卤素检测结果 (ppm)
1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	[C <sub>4m im</sub> ][Cl]	176.67	> 99	< 10000	< 10000
1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	[C <sub>4m im</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	226.02	> 99	< 10000	< 10000
1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	[C <sub>4m im</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	284.18	> 99	< 10000	< 10000
1-戊基-3-甲基咪唑氯盐	[C <sub>5m im</sub> ][Cl]	220.15	> 99	< 10000	< 10000
1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	[C <sub>6m im</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	254.16	> 99	< 10000	< 10000
1-辛基-3-甲基咪唑氯盐	[C <sub>8m im</sub> ][Cl]	281.13	> 99	< 10000	< 10000
1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	[C <sub>8m im</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	230.78	> 99	< 10000	< 10000

实验中的紫外光谱检测在 UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)上进行, 为了提高试样的吸收率, 实验中采用 10mm 石英比色皿, 参考样选为纯溶剂, 实验在恒温  $294 \pm 1K$  下进行。试验样品的称量所用仪器为全自动分析天平(上海天平仪器厂), 仪器精度为  $\pm 0.001g$ 。

### 2.3 试验方法

#### 2.3.1 样品溶液配制

准确称取 7 种离子液体各 1g 置于 1L 的容量瓶中, 用去离子水定容, 此即浓度为  $1000mg/L$  离子液体溶液, 再移取 10mL 的该溶液于 100mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 此即为  $100mg/L$  的离子液体标准溶液。

#### 2.3.2 检测最大吸收波长

精密移取所配溶液中间试样至 10mm 的石英比色皿中, 然后以空白去离子水样为参比, 在 190—300nm 波长范围内扫描操作。紫外光谱测量属性为: 扫描速度为中速; 采样间隔为 0.1; 自动采样间隔为激活; 扫描模式为单一; 狭缝宽为 2.0nm。

#### 2.3.3 校准曲线绘制

分别取 5、10、15、20、25mL 离子液体标准溶液至 100mL 容量瓶中, 然后用去离子水定容到刻度线, 摇匀, 得到待测溶液, 然后用 10mm 石英比色皿, 以去离子水为参比, 依次测定标准离子液体样品的吸光度, 并绘制校准曲线。

#### 2.3.4 加标回收率的考察

随机抽取 [C<sub>4m im</sub>][BF<sub>4</sub>] 和 [C<sub>4m im</sub>][Cl] 两种离子液体溶液, 待测溶液为测定校准曲线配制的溶液, 加入的标准离子液体溶液浓度分别为  $15.00mg/L$  和  $25.00mg/L$ , 按照试验方法处理, 进样测

定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 最大吸收波长的确定

各种离子液体在紫外区都有特征吸收峰。不同的离子液体样品吸收波长不同。为使测定结果有较高灵敏度和准确度, 必须对入射波长进行选择。在波长 190—300nm 范围内扫描各咪唑类离子液体得到各紫外光谱曲线和最大吸收波长如图 1 和 2。

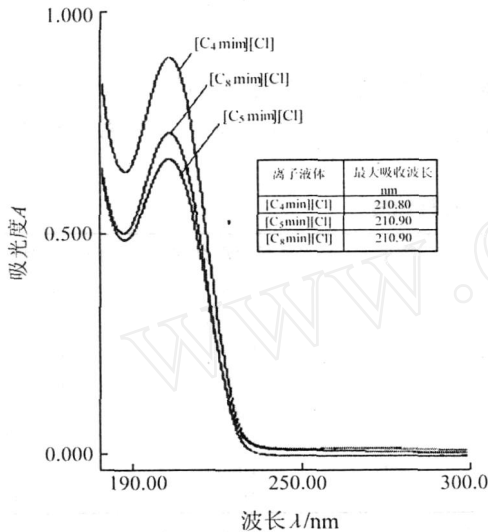


图 1 离子液体的紫外光谱图及其最大吸收波长(1)

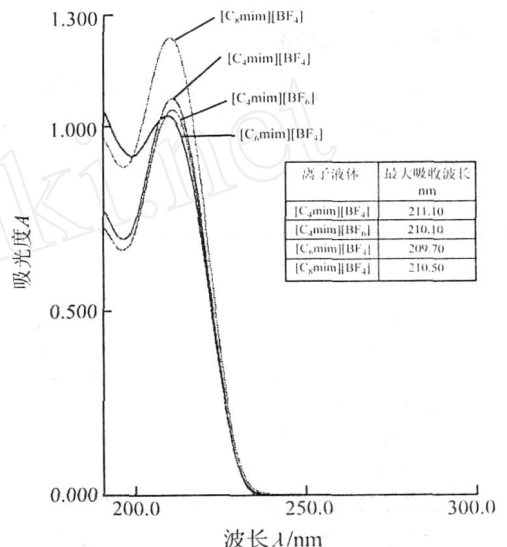


图 2 离子液体的紫外光谱图及其最大吸收波长(2)

由图可知, 实验所用离子液体在 190—300nm 范围内有明显的吸收, 通过光度法测定最大吸收波长(见图 1 和 2)。在最大吸收波长范围左右没有明显的吸收峰, 因此可以在该最大吸收波长上利用紫外光谱法测定离子液体的浓度。这样不但可保证灵敏度高, 而且测定时偏离 Lambert-Beer 定律的程度大大减少, 从而提高测定结果的准确性。

#### 3.2 线性方程及相关系数

分别取各离子液体的标准溶液 5、10、15、20、25mL 至 100mL 容量瓶中, 然后用去离子水定容到刻度线, 摇匀, 在最大吸收波长下测定吸光度, 并绘制校准曲线, 得到的线性方程和相关系数列于表 2。

测定的离子液体	最大吸收波长 (nm)	线性方程 $y = a x + b$ $x$ (mg/L)	相关系数 ( $r$ )
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	210.8	$y = 0.02714x - 0.00414$	0.99951
[C <sub>5</sub> mim][Cl]	210.9	$y = 0.02228x - 0.00524$	0.99982
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	210.9	$y = 0.24346x - 0.01125$	0.99901
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	211.1	$y = 0.01931x - 0.00615$	0.99927
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	209.7	$y = 0.01476x - 0.00255$	0.99973
[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	210.5	$y = 0.01456x - 0.00828$	0.99931
[C <sub>5</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	210.1	$y = 0.02285x - 0.00147$	0.99944

各离子液体的线性方程及其相关系数如表 2 所示, 根据线性回归方程显示, 吸光度值与离子液体浓度呈现很好的线性关系, 其相关吸收均大于 0.999, 说明溶液浓度和吸光度值两个变量之间的相关程度高。

表 3 水中离子液体含量加标回收率实验结果

样品	样品含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	22.00	20.00	41.87	99.35
	27.50	25.00	52.66	100.64
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	21.50	20.00	42.26	103.8
	25.80	25.00	50.08	97.12

### 3.3 加标回收率的考察实验

采用标准加入法对测定水中离子液体含量过程(在线分析)进行了样品回收率实验,从待测定样品中随机抽出几个样品进行加标回收率测定,测定的离子液体为分别[C<sub>6m</sub>in][BF<sub>4</sub>]和[C<sub>4m</sub>in][Cl],加入的标准离子液体溶液浓度分别为 15.00mg/L 和 25.00mg/L。

各项离子液体的加标回收实验,回收率都在97%—104%之间,说明本方法可以满足质量要求,见表3。

## 参考文献

- [1] Song C E, Roh E J. Practical Method to Recycle a Chiral (Salen) Mnepoxidation Catalyst by using an Ionic Liquid[J]. *Chem. Commun.*, 2000, (10): 837—838
- [2] Seddon K R. Ionic Liquids for Clean Technology[J]. *Chem. Biotechnol.*, 1997, **68**(4): 351—356
- [3] 王明慧, 吴坚平, 立荣. 离子液体及其在生物催化中的应用[J]. *有机化学*, 2005, **25**(4): 364—374
- [4] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [5] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, Brennecke J F. Green Processing using Ionic Liquid and CO<sub>2</sub>[J]. *Nature*, 1999, **399**(6731): 28—29
- [6] Visser A E, Swatoski R P, Rogers K D. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Ind. Eng. Res.*, 2000, **39**(10): 3596—3604
- [7] Huddleston J G, Rogers R D. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for Clean Liquid-Liquid Extraction[J]. *Chem. Commun.*, 1998, (16): 1765—1766
- [8] Nara S J, Harjani J R *et al*. Friedel-Crafts Recent Developments in the use of Non-Aqueous Ionic Liquids for Two-Phase Catalysis Tion in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids[J]. *J. Org. Chem.*, 2001, **66**(25): 8616—8620
- [9] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. The First High Yield Green Route to a Pharmaceutical in a Room Temperature Ionic Liquid[J]. *Green Chem.*, 2000, **2**: 261—262
- [10] Olivier H. Recent Developments in the use of Non-Aqueous Ionic Liquids for Two-Phase Catalysis[J]. *J. Mol. Catal.*, 1999, **146**(1—2): 285—289
- [11] Dietz M L, Dzielaw J. Ion-Exchange as a Mode of Cation Transfer Into Room-Temperature Ionic Liquids Containing Crown Ethers: Implications for the 'Greenness' of Ionic Liquids as Diluents in Liquid-Liquid Extraction[J]. *Chem. Commun.*, 2001, (20): 2124—2125
- [12] Wong D S H, Chen J P, Chang J M, Chou C H. Phase Equilibria of Water and Ionic Liquids [em in][PF<sub>6</sub>] and [bm im][PF<sub>6</sub>][J]. *Fluid Phase Equi.*, 2002, (194—197): 1089—1095
- [13] Afassi Z B, Huie R E, Mihan B I, Neta P. Electrospray Ionization Mass-Spectrometry of Ionic Liquids and Determination of Their Solubility in Water[J]. *Anal Bioanal Chem.*, 2003, **377**(1): 159—164
- [14] 狄俊伟, 毕树平. 多巴氧化生成黑色素过程中锰和铝协同作用的紫外可见光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(1): 83—85
- [15] 黄福新, 吴谊群, 顾冬红.  $\alpha$ -异口咪唑偶氮基- $\beta$ -二酮类衍生物及其互变异构体的光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(1): 141—144
- [16] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远, 郑朱樟, 王尊本. 紫外-可见分光光度法[M]. 北京: 原子能出版社, 1983

## Measuring Ionic Liquids Content in Water by UV-Vis Spectra

YU Yong ZENG Peng YANG Lan-Ying HU Yu-Feng LU Yan-Sheng

(Laboratory of Green Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

**Abstract** The seven kinds of ionic liquids in waste water were determined by UV-spectrum. The maximum absorption wavelength was measured and the correlation coefficient of standard curve also reached as 211nm with the correspondence coefficient of 0.999 within the range of reagent dosage under experimental conditions the method is simple, feasible and reliable.

**Key words** UV-Spectrum, Ionic Liquids, Recovery.