

Effect of Salting-Out and Ion-Pairing on Column Transport of Ionic Liquids

Li Wei*, Ling Zhu, Yuping Qiu

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai
Email: *1631218@tongji.edu.cn

Received: Apr. 7th, 2019; accepted: Apr. 18th, 2019; published: Apr. 26th, 2019

Abstract

In this work, the transport of five kinds of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium (Bmim⁺) based ILs coupled with different counter anions in activated carbon column is studied. It is found that the counter anions can change the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and the ion-pair formation constant (K_{IP}) of ILs by binding with Bmim⁺ cation, thus affecting the column transport ability of ionic liquids. In general, the greater the K_{ow} and K_{IP} , the stronger the ILs adsorption and the weaker the ILs transport. The addition of PO_4^{3-} anions decreases the transport of ILs by about 60%, which is due to the effect of salting out. Moreover, the addition of NTf_2^- anions can promote the formation of stronger hydrophobic [Bmim][NTf₂] ion pair, thereby decreasing ILs transport by approximately 81%.

Keywords

Ionic Liquids, Column Transport, Effect of Salting-Out, Effect of Ion-Pairing

影响离子液体迁移的盐析和离子对效应

魏 丽*, 祝 凌, 邱宇平

同济大学环境科学与工程学院, 上海
Email: *1631218@tongji.edu.cn

收稿日期: 2019年4月7日; 录用日期: 2019年4月18日; 发布日期: 2019年4月26日

摘 要

本文研究了五种阴离子不同的1-丁基-3-甲基咪唑基(Bmim⁺)离子液体在活性炭柱上的迁移行为, 发现阴

*通讯作者。

离子可通过与Bmim⁺的结合来改变离子液体的辛醇-水分配系数(K_{ow})和离子对结合常数(K_{IP}),从而影响离子液体的柱迁移能力。一般来说, K_{ow} 和 K_{IP} 越大,离子液体吸附能力越强,迁移能力越弱。外加磷酸根(PO_4^{3-})阴离子,可使离子液体的迁移能力下降约60%,这得益于盐析效应的促进作用;而外加双三氟甲磺酰亚胺(NF_2^-)阴离子,能促进强疏水[Bmim][NF_2]离子对的生成,使得离子液体的迁移能力下降约81%。

关键词

离子液体, 柱迁移, 盐析效应, 离子对效应

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

离子液体(Ionic liquids)是由有机阳离子和有机/无机阴离子构成的熔盐化合物,室温下通常呈现为液态[1]。离子液体具有蒸气压低、不易燃、高导电性和稳定性等特性[2]-[7],在萃取、合成、催化和电化学等领域得到了广泛应用[8] [9] [10]。大多数的离子液体水溶性较好,易在水环境中迁移[11] [12],其水生生物毒性效应不可忽视[13]-[19]。

水体中离子液体的去除可以通过活性炭吸附来实现。一般认为,活性炭能通过静电和 π - π 作用等来吸附离子液体阳离子[15] [17],阴离子对吸附的贡献很小[20]。近年来,董志强等人[21]首次报道了阴离子影响下离子液体的土柱迁移行为,运用一维对流弥散方程对穿透曲线进行拟合,发现阴离子能够显著影响离子液体的动态迁移,但相关机理还不明晰。Lemus等人[22]研究了活性炭固定床对不同阳离子组成离子液体的去除,认为活性炭柱能有效吸附疏水性离子液体,但并未就阴离子驱动下活性炭柱对离子液体保留能力的差异性进行研究。2018年,Li等人[23]第一次定量评价了离子液体的离子缔合常数,建立了离子缔合常数和吸附量大小的关系,表明阴离子可以通过与阳离子形成离子对来影响离子液体的疏水性,从而影响静态吸附。Neves等人[24]发现加入磷酸根离子产生的盐析效应可以促进水溶性离子液体的静态吸附。根据Li等人[23]的报道,加入与离子液体阴离子相同的无机盐也能够明显提高离子液体的静态吸附量。以上盐析效应和离子对效应促进活性炭去除亲水性离子液体的研究均基于静态实验,本研究将通过外加磷酸根和双三氟甲磺酰亚胺根等阴离子,在柱动态条件下分别利用盐析效应和离子对效应来提升活性炭柱的动态吸附效果。通过穿透实验,本研究建立阴离子影响下的辛醇-水分配系数(K_{ow})和离子对结合常数(K_{IP})与保留量的线性关系,探讨了阴离子对离子液体迁移能力的影响机理。

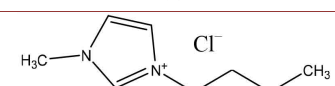
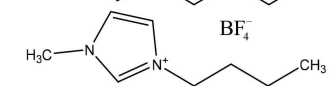
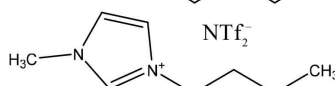
2. 材料与方法

2.1. 试剂与仪器

试剂: 活性炭(12~20目,西格玛奥德里奇公司)。NaCl,磷酸,双三氟甲磺酰亚胺锂($LiNTf_2$), KH_2PO_4 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司),异丙醇,乙腈(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司)等。选用的离子液体见表1。

仪器: 高效液相色谱仪(Agilent1200,美国安捷伦科技有限公司),氮气吸附仪(Micromeritics 2020,美国),精密分析天平(BSA224S,德国赛多利斯公司)。

Table 1. The structure of imidazolium-based ILs**表 1.** 咪唑类离子液体及其结构式

名称	分子式	分子量	结构式
氯化 1-丁基-3-甲基咪唑	[Bmim][Cl]	174.67	
1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐	[Bmim][CH ₃ COO]	198.26	
1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	[Bmim][BF ₄]	226.02	
1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	[Bmim][PF ₆]	284.18	
1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐	[Bmim][NTf ₂]	419.36	

2.2. 活性炭表征

采用 BET 法测定活性炭的比表面积,使用仪器为 ASAP-2020 型自动吸附仪比表面积仪(Micromeritics 2020, 美国)。测定前活性炭样品 100℃ 下干燥 2 h, 将温度为 77 K 的液氮通入待测样品中, 100℃ 下真空脱气 12 h, 使用相对压力 0.01~1 范围的氮气吸附数据计算可得到活性炭比表面积, 采用 BJH 法计算孔径分布。

2.3. 柱动态实验

取 3.2 g 活性炭装入玻璃柱内(玻璃柱内径 1 cm, 长度 10 cm), 使用背景液(0.01 mol L⁻¹ NaCl 溶液)对装柱后的活性炭进行饱和。用背景液配制不同离子液体工作溶液(分别为[Bmim][Cl]、[Bmim][CH₃COO]、[Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆]和[Bmim][NTf₂]), 浓度均为 2 mmol·L⁻¹, 控制蠕动泵流速为 3.2 ml min⁻¹。为了使流入溶液与活性炭充分接触, 减小重力的影响, 溶液自下而上流经活性炭柱, 1 小时后采用背景液淋洗, 流出液经 0.22 μm 滤膜过滤后用高效液相色谱(Agilent 1200 Series HPLC System)检测。色谱柱 C18 柱(Water C18, 5 mm, 4.6 × 250 nm; Water, Milford, MA, USA), 流动相为 70% 的缓冲盐(磷酸二氢钾和磷酸组成的 pH 为 3 的缓冲体系)和 30% 的乙腈, 流速为 1 ml·min⁻¹, DAD 检测器进行检测, 数据处理后得到柱动态实验不同时间离子液体的流出浓度 C。以流出时间为横坐标, 相对浓度 C/C₀ (流出浓度/最大浓度) 为纵坐标绘制穿透曲线。

为探讨不同类型阴离子对离子液体迁移行为的影响, 在离子液体溶液中分别添加两种不同的阴离子盐, 分别为 Na₃PO₄ (维持淋洗液中 Na₃PO₄ 浓度为 0.01 mol L⁻¹)、LiNTf₂ (维持淋洗液中 LiNTf₂ 浓度为 0.01 mol·L⁻¹), 然后进行柱动态淋洗实验。

活性炭柱对离子液体的保留量 q (mmol g⁻¹) [22] 和穿透率 BTR 分别由公式(1)和公式(2)计算:

$$q = \frac{C_0 Q t_p - C_0 Q \int_{t=0}^{t=T} \left(\frac{C}{C_0} \right) dt}{W} \quad (1)$$

$$BTR = \frac{C_0 Q \int_{t=0}^{t=T} \left(\frac{C}{C_0} \right) dt}{C_0 Q t_p} \quad (2)$$

式中 W 为活性炭柱中的活性炭质量(g), Q 为流速($L \text{ min}^{-1}$), T 为穿透总时长(min), t_p 为输入溶质时间(min)。积分方法为梯形数值积分, 在 Matlab 2018R2 中进行。将离子液体的保留量分别与 K_{IP} 和 K_{ow} 进行拟合, 定量分析阴离子对迁移能力的作用机制。

3. 结果与讨论

3.1. 活性炭的表征

氮气的吸附脱附曲线如图 1, 等温线类型为 IV 型, 低压段时活性炭的吸附量平稳增加, 而相对压力 (P/P_0) 在 0.8~1.0 时吸附量迅速增加; 吸附与脱附曲线不完全闭合, 相对压力在 0.4~1.0 之间出现滞后环, 表明样品活性炭属于介孔固体, 图 2 进一步证实活性炭在 2~4 nm 左右有较高的孔径分布。实验测得活性炭比表面积为 $533.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 平均孔径为 6.2 nm, 总孔体积 $0.55 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, 这表明该活性炭能为离子液体的吸附提供较大的比表面积, 并且以介孔为主的孔径分布有利于离子液体在活性炭内的扩散。

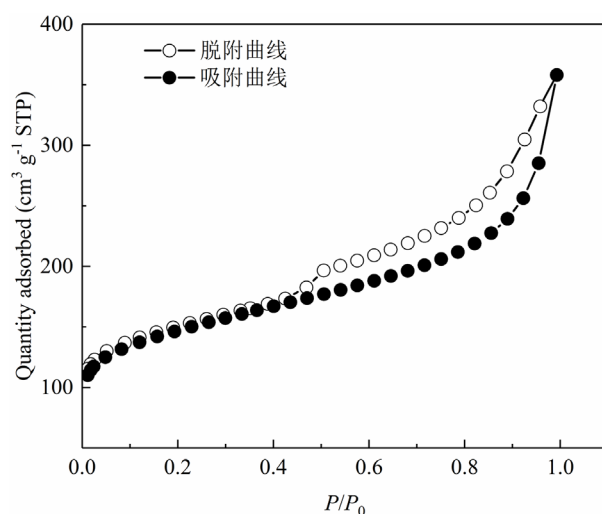


Figure 1. Nitrogen adsorption-desorption curve of AC

图 1. 活性炭氮气吸附 - 脱附曲线

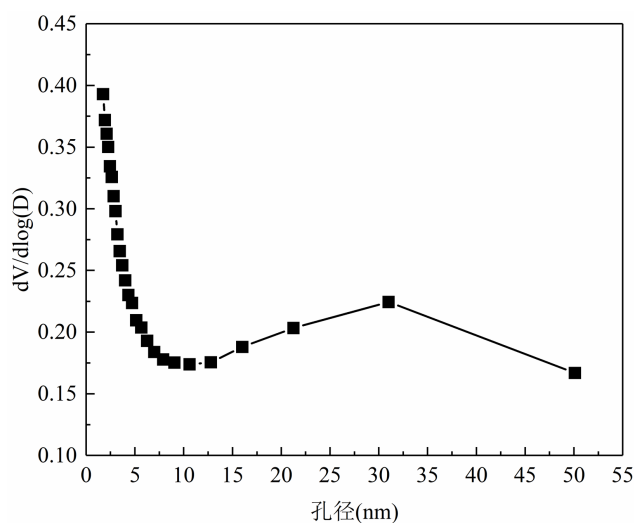


Figure 2. Pore size distribution diagram of AC (BJH)

图 2. 活性炭孔径分布图(BJH)

3.2. 不同阴离子的离子液体的穿透曲线

图 3(a)为五种阴离子不同的离子液体在活性炭中的穿透曲线。当不外加盐时, 五种离子液体的穿透曲线表现出明显的差异性, 最大相对浓度大小顺序为 $[\text{Bmim}][\text{Cl}] > [\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}] > [\text{Bmim}][\text{BF}_4] > [\text{Bmim}][\text{PF}_6] > [\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 。 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 流出的最大相对浓度在五种离子液体中最高(分别为 0.78 和 0.74), 远大于 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的最大流出相对浓度(0.32), 上述大小规律可能与阴离子影响下离子液体的疏水性变化有关。离子液体与活性炭之间的相互作用力与范德华力、氢键和极性有关, 其中范德华力是主要影响因素[25]。当离子液体的摩尔体积增大, 与活性炭之间的范德华力也随之增强。对于范德华力较小的水溶性离子液体, 吸附能力主要受氢键的影响[17]。Li 等人[23]测得系列 $[\text{Bmim}]$ 基离子液体的 K_{ow} , 大小顺序为 $[\text{Bmim}][\text{Cl}] < [\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}] < [\text{Bmim}][\text{BF}_4] < [\text{Bmim}][\text{PF}_6] < [\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 。 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的摩尔体积也依次增大, 分别为 236、273、303、 420\AA^3 [18]。这表明随阴离子体积增大, 离子液体疏水性增大, 离子液体更容易被活性炭吸附, 从而导致迁移能力降低。

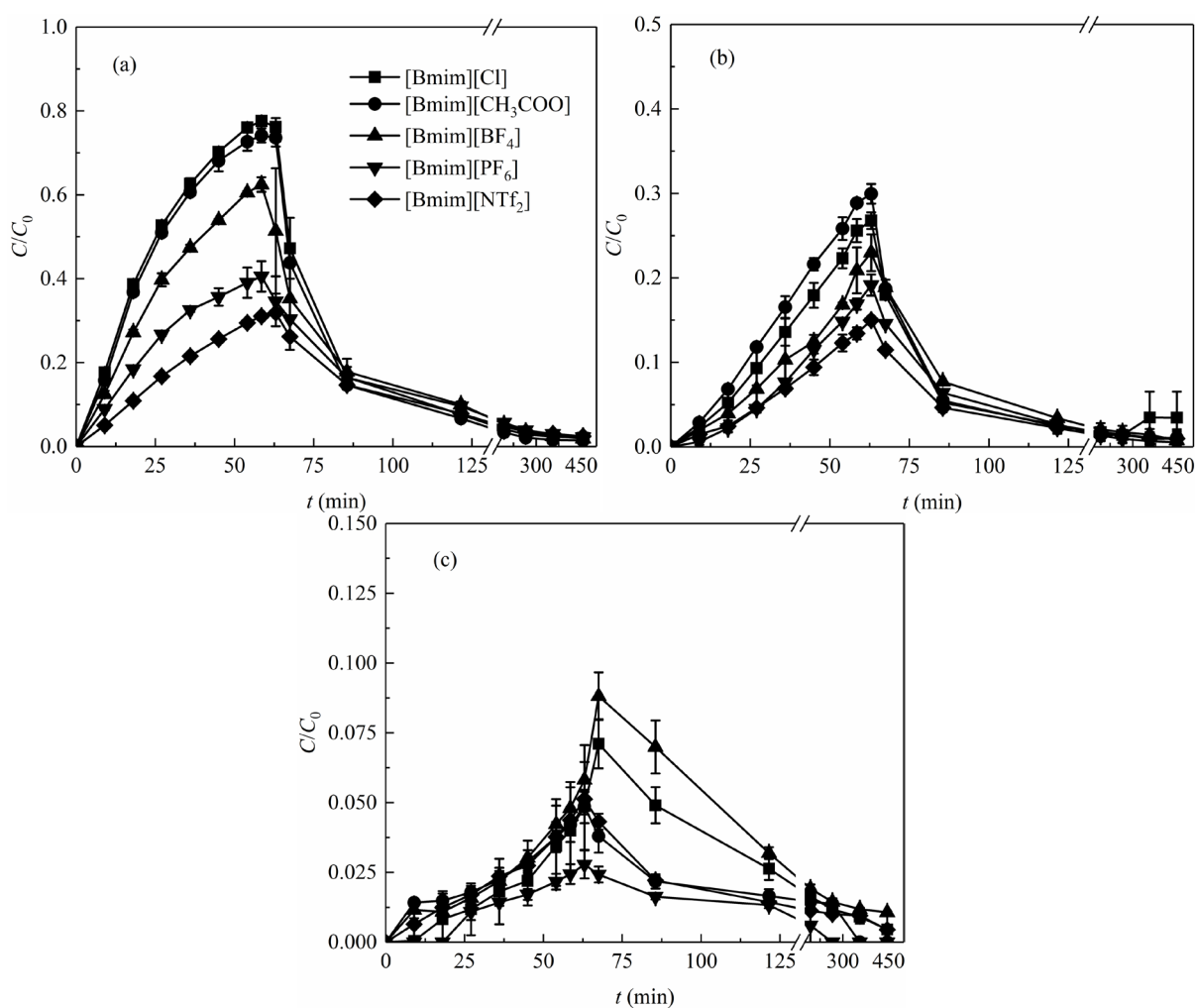


Figure 3. Breakthrough curves of ionic liquids in activated carbon columns. (a) Background eluent; (b) Background eluent + $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$; (c) Background eluent + $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNTf}_2$

图 3. 离子液体在活性炭柱中的穿透曲线。(a) 背景淋洗液; (b) 背景淋洗液 + $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$; (c) 背景淋洗液 + $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNTf}_2$

疏水性离子液体迁移能力较弱, 容易被活性炭吸附而被固定; 水溶性离子液体有较强的迁移能力, 极易随着随水溶液进入环境。因此, 本文尝试运用两种不同的吸附机理调控水溶性离子液体的存在状态, 从而抑制其在体系中的迁移。

3.3. 盐析效应对离子液体迁移的抑制作用

在柱实验中, 向背景液外加 Na_3PO_4 , 使背景液中 Na_3PO_4 浓度含量为 0.01 mol L^{-1} , 所得的穿透曲线如图 3(b)所示。与只加背景溶液的穿透曲线相比, 加入 Na_3PO_4 后, $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 穿透曲线的最大相对浓度分别由 0.78、0.74、0.62、0.41 和 0.32 降低至 0.27、0.30、0.23、0.19 和 0.15, 表明 Na_3PO_4 的加入降低了离子液体的穿透能力。由穿透曲线可根据公式(1)(2)计算离子液体在活性炭柱内的保留量 q 和迁移率 BTR。 q 越大, 说明离子液体被活性炭柱截留的越多, 离子液体的迁移能力越弱。反之, 若 q 越小, 则活性炭柱截留的离子液体越少, 离子液体的迁移性越强。背景淋洗液(不另加盐)、磷酸钠(Na_3PO_4)和双三氟甲磺酰亚胺锂(LiNTf_2)淋洗条件下, 活性炭柱对离子液体的保留如图 4(a)所示。投加 Na_3PO_4 后, 活性炭对离子液体的保留量明显提高。与只加背景液(CK)的活性炭柱相比, $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的 q 值分别提高了 949%、372%、311%、153%和 82%, 迁移率由原来的 93.7%、85.4%、82.6%、68.7% 和 55.8% 分别降低至 34.0%、31.1%、28.3%、20.8%和 19.4% (图 4(b)), 其中 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 的降幅最大, 为 59.7%。可以看出, 越是亲水的离子液体, Na_3PO_4 对其迁移行为的抑制能力越大, 可能是盐析效应带来的影响所致。这是因为投加的负三价 PO_4^{3-} 具有较强的盐析作用, 会吸引溶液中水分子进行水合, 导致本体溶液中的“自由水”变少。因此, 能为离子液体提供水合的水分子相对减少, 溶液中解离态离子液体减少, 更多以离子对形式存在, 导致离子液体更容易被活性炭吸附[26] [27]。我们还发现: 随着离子液体阴离子疏水性的增强, PO_4^{3-} 的盐析作用逐渐减弱。对于疏水性最强的阴离子(如 NTf_2^-)而言, 加入 PO_4^{3-} 虽然也促进了离子液体的疏水性增强, 但由于 NTf_2^- 本身就强疏水, 因此 PO_4^{3-} 的盐析作用效果有限。

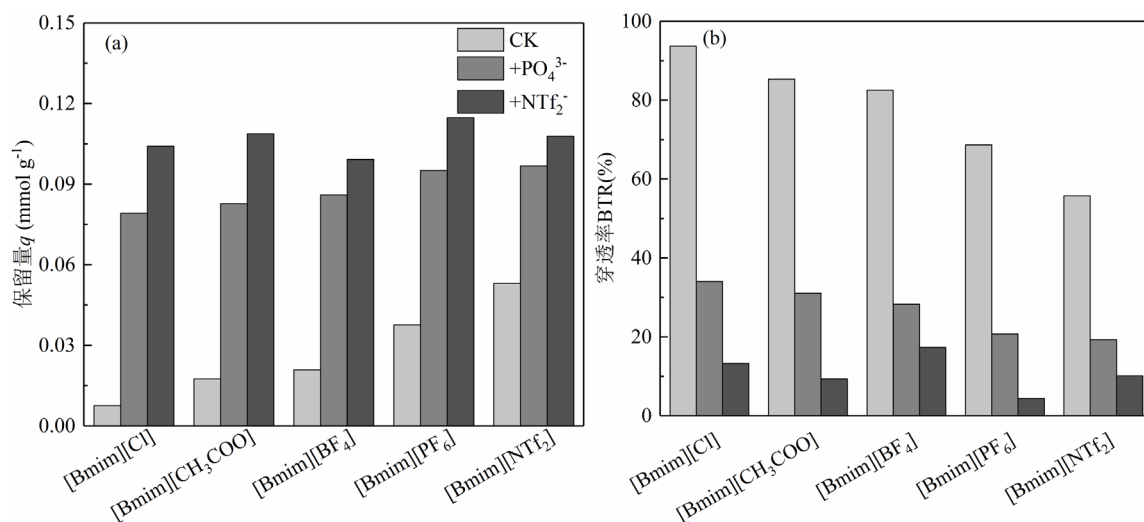


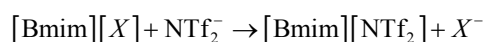
Figure 4. Effect of salting-out effect and ion-pairing effect on the retention of ionic liquid (a) and breakthrough rate (b) in activated carbon column

图 4. 盐析效应和离子对效应对活性炭柱中离子液体保留量(a)和迁移率(b)影响

3.4. 离子对效应对离子液体迁移的抑制作用

在柱实验中, 向背景液外加 LiNTf_2 , 使背景液中 LiNTf_2 浓度含量为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所得穿透曲线如

图 3(c)所示。投加 LiNTf_2 后, 所有离子液体的相对浓度均显著降低, 与图 3(a)相比, $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的最大相对浓度分别降低至 0.071、0.049、0.088、0.028 和 0.051。与 CK 相比, 加入 LiNTf_2 后, 活性炭柱对各离子液体的保留量显著增强(图 4(a)), 活性炭柱对 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 的保留量分别提高了 1279%、520%、374%、205 和 103%, 迁移率降低至 13.3%、9.3%、17.3%、4.4%和 10.1%这表明加入 LiNTf_2 显著的抑制了各离子液体的迁移性, 对亲水性阴离子组成的离子液体($[\text{Bmim}][\text{Cl}]$)效果最为显著, 降幅达 80.5%。随着疏水性的增强, LiNTf_2 抑制迁移的能力也逐步减弱, 如对于疏水性离子液体而言(如 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$), NTf_2^- 的加入虽然也削弱了离子液体的迁移能力, 但影响要小得多。这与离子液体阴阳离子间的结合能力有关, K_{IP} 大的离子液体中阴阳离子结合紧密, 在水溶液中非常稳定, 因此难以解离, 大多数以离子对形式存在, 容易被活性炭发生相互作用而被吸附。若离子液体的 K_{IP} 较小, 则说明阴阳离子结合能力较弱, 在水溶液基本以离子态存在, 难以与表面疏水的活性炭发生作用。由上可知, 活性炭更容易吸附 K_{IP} 大的离子液体使其的迁移行为受到抑制。对于亲水性的离子液体, 投加 NTf_2^- 后, NTf_2^- 倾向于置换出离子液体结构中的 Cl^- 、 CH_3COO^- 或 BF_4^- , 生成更稳定的 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 离子对。 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 被活性炭大量吸附, 使 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 大大减少, 从而溶液中的 $[\text{Bmim}][\text{X}]$ 不断被转化为 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$, 抑制了 $[\text{Bmim}][\text{X}]$ 的迁移。若以 X^- 表示 Cl^- 等与 $[\text{Bmim}]^+$ 结合能力较弱的阴离子, 则上述过程可表示为:



运用离子对效应调控离子液体在水溶液的存在状态, 通过增加易被吸附的离子对来抑制水溶性离子液体的迁移。因此, 加入 NTf_2^- 可用于促进活性炭对水溶性离子液体的吸附。对比外加 PO_4^{3-} 阴离子盐, 加入等摩尔浓度的 NTf_2^- 盐更能显著提高活性炭对离子液体的吸附能力(图 4(a))。这也说明, 离子对效应抑制离子液体迁移性的效果要显著强于盐析效应。

3.5. 离子对结合常数(K_{IP})与离子液体迁移能力的关系

离子对结合常数(K_{IP})反映离子液体阴、阳离子之间的结合能力强弱, 它是影响离子液体迁移行为的重要性质。阴离子的水合半径、离子体积和亲疏水性都会影响阴离子 K_{IP} 的大小[16]。Li 等人[23]通过实验得到系列离子液体($[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$)的 K_{IP} 值, 分别为 38.73、29.98、31.76 和 36.30 L mol^{-1} 。利用上述数据和保留量 q , 我们建立了 K_{IP} 值与 q 值之间的线性关系, 如图 5(a)所示, 拟合结果见表 2。无外加盐时, q 与 K_{IP} 的大小呈现正相关, R^2 为 0.8623, 表明离子液体的 K_{IP} 是影响其迁移能力的重要因素。外加 Na_3PO_4 盐时, 拟合直线整体提升明显, 表明离子液体的保留能力增强, 迁移能力明显降低。斜率由 0.0029 减少为 0.0016, 表明不同离子液体间的迁移差异在减少。当加入 LiNTf_2 盐后, q 显著增大, 拟合直线斜率基本降为 0, 表明几种离子液体的保留量基本相同, 差异不明显。

Table 2. Fitting results of K_{IP} and q values, K_{ow} and q values

表 2. K_{IP} 与 q 值、 K_{ow} 与 q 值的拟合结果

	溶液外加盐	拟合方程	R^2
K_{IP} 与 q 值拟合结果	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl	$q = 0.0029K_{\text{IP}} - 0.0776$	0.8623
	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_3PO_4	$q = 0.0016K_{\text{IP}} + 0.0308$	0.8958
	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiNTf_2	$q = 0.0005K_{\text{IP}} + 0.0880$	0.1110
K_{ow} 与 q 值拟合结果	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl	$q = 0.0954K_{\text{ow}} + 0.0130$	0.9435
	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_3PO_4	$q = 0.0383K_{\text{ow}} + 0.0822$	0.8302
	0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiNTf_2	$q = 0.0140K_{\text{ow}} + 0.1048$	0.1983

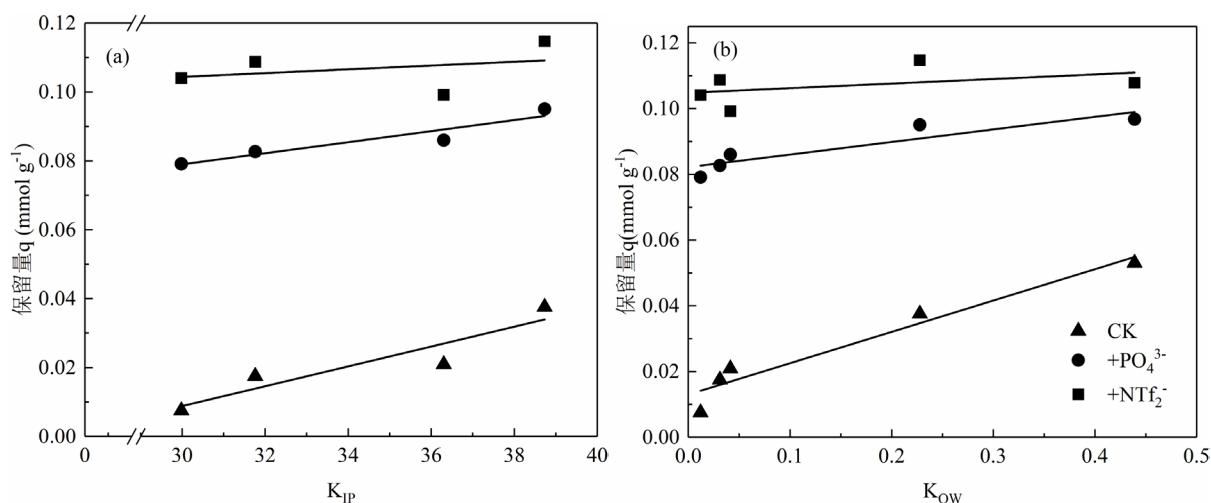


Figure 5. (a) Linear relationship between K_{IP} and q ; (b) Linear relationship between K_{OW} and q
图 5. (a) K_{IP} 与 q 的线性关系; (b) K_{OW} 与 q 的线性关系

3.6. 辛醇 - 水分配系数(K_{ow})与离子液体迁移能力的关系

离子液体阴阳离子间 K_{IP} 的不同, 会造成离子液体表观亲疏水性的差异, 即辛醇-水分配系数(K_{ow})的差异, 从而影响 ILs 的迁移能力。Li 等人[22]使用摇瓶法测得系列离子液体[Bmim]Cl、[Bmim][CH₃COO]、[Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆]和[Bmim][NTf₂]₂的 K_{ow} 值分别为 0.012、0.031、0.041、0.228 和 0.439。利用上述数据和 q , 我们建立了 K_{ow} 值与 q 值之间的线性关系, 如图 5(b)所示。无外加盐时, q 与 K_{IP} 相关性较好, R^2 为 0.9435, 表明离子液体的 K_{ow} 也是影响其迁移能力的重要因素(表 2), 随着 K_{ow} 的减小, 离子液体的保留量减少, 迁移能力增强。分别加入 Na₃PO₄ 和 LiNTf₂, 均能对离子液体的迁移能力产生不同程度的抑制作用。同时, 图 5(b)的斜率不断降低。加入 LiNTf₂ 后, 拟合直线斜率由 0.0954 降为 0.0140, 意味着 NTf₂⁻ 转化亲水性离子液体为疏水性[Bmim][NTf₂]₂的能力很强, 体系中基本只有[Bmim][NTf₂]₂, 因此不同 K_{ow} 的离子液体都具有相近的迁移能力。

4. 结论

1) 阴离子可以影响离子液体的亲疏水性和离子对结合常数(K_{IP}), 造成离子液体迁移行为的差异。 K_{IP} 较大的高疏水性离子液体容易被活性炭柱保留, 迁移能力较弱。而 K_{IP} 较小的水溶性离子液体具有很强的迁移能力, 可能对环境产生影响。

2) 对于迁移性很强的水溶性离子液体, 外加不同的阴离子, 可以影响离子液体阴/阳离子的结合来改变离子液体的存在状态, 影响离子液体迁移。

3) 运用两种不同的原理可以改变水溶性离子液体的迁移能力。外加 Na₃PO₄, 可利用盐析效应减少水合离子的量, 有效降低离子液体迁移能力; 外加 LiNTf₂, 可利用离子对效应, 促使生成更易被保留的[Bmim][NTf₂]₂, 来实现对离子液体迁移的更强抑制。

参考文献

- [1] Seddon, K.R. (2010) Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **68**, 351-356. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4)
- [2] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J. and Jastorff, B. (2007) Design of Sustainable Chemical Products—The Example of Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, **107**, 2183-2206. <https://doi.org/10.1021/cr050942s>
- [3] Amarasekara, A.S. (2016) Acidic Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, **116**, 6133-6183.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>
- [4] Bahadur, I., Letcher, T.M., Singh, S., Redhi, G.G., Venkatesu, P. and Ramjugernath, D. (2015) Excess Molar Volumes of Binary Mixtures (an Ionic Liquid + Water): A Review. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **82**, 34-46. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.003>
- [5] Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M.C. and Chu, Y.H. (2009) On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*, **14**, 3780-3813. <https://doi.org/10.3390/molecules14093780>
- [6] Zuo, Y., Chen, J. and Li, D. (2008) Reversed Micellar Solubilization Extraction and Separation of Thorium(IV) from Rare Earth(III) by Primary Amine N1923 in Ionic Liquid. *Separation and Purification Technology*, **63**, 684-690. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.07.014>
- [7] MacFarlane, D.R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J.M., Howlett, P.C., Elliott, G.D., Davis, J.H., Watanabe, M., Simon, P. and Angell, C.A. (2014) Energy Applications of Ionic Liquids. *Energy and Environmental Science*, **7**, 232-250. <https://doi.org/10.1039/C3EE42099J>
- [8] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. and Morvan, D. (2010) Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Applied Catalysis A: General*, **41**, 1-56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>
- [9] Mroziak, W., Kotłowska, A., Kamysz, W. and Stepnowski, P. (2012) Sorption of Ionic Liquids onto Soils: Experimental and Chemometric Studies. *Chemosphere*, **88**, 1202-1207. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.070>
- [10] Yang, W., Cang, H., Tang, Y., Wang, J. and Shi, Y. (2007) Electrodeposition of Tin and Antimony in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 537-542. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9470-6>
- [11] Ficke, L.E. and Brennecke, J.F. (2010) Interactions of Ionic Liquids and Water. *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 10496-10501. <https://doi.org/10.1021/jp1012736>
- [12] Bubalo, M.C., Radosevic, K., Redovnikovic, I.R., Halambek, J. and Srcek, V.G. (2014) A Brief Overview of the Potential Environmental Hazards of Ionic Liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **99**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>
- [13] Pham, T.P., Cho, C.W. and Yun, Y.S. (2010) Environmental Fate and Toxicity of Ionic Liquids: A Review. *Water Research*, **44**, 352-372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>
- [14] Latala, A., Stepnowski, P., Nedzi, M. and Mroziak, W. (2005) Marine Toxicity Assessment of Imidazolium Ionic Liquids: Acute Effects on the Baltic Algae *Oocystis submarina* and *Cyclotella meneghiniana*. *Aquatic Toxicology*, **73**, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.03.008>
- [15] Bubalo, C.M., Hanousek, K., Radosevic, K., Srcek, G.V., Jakovljevic, T. and Redovnikovic, R.I. (2014) Imidazolium Based Ionic Liquids: Effects of Different Anions and Alkyl Chains Lengths on the Barley Seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **101**, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.12.022>
- [16] Wang, Y., Bai, C., Yan, L. and Qi, X. (2015) Adsorption of Imidazolium-Based Ionic Liquids from Aqueous Solution onto Cellulose-Derived Activated Carbon Materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 2426-2434. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.016>
- [17] Palomar, J., Lemus, J., Gilarranz, M.A. and Rodriguez, J.J. (2009) Adsorption of Ionic Liquids from Aqueous Effluents by Activated Carbon. *Carbon*, **47**, 1846-1856. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.028>
- [18] Lemus, J., Palomar, J., Heras, F., Gilarranz, M.A. and Rodriguez, J.J. (2012) Developing Criteria for the Recovery of Ionic Liquids from Aqueous Phase by Adsorption with Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*, **97**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.027>
- [19] Biczak, R., Pawłowska, B., Balczewski, P. and Rychter, P. (2014) The Role of the Anion in the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Hazardous Materials*, **274**, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.021>
- [20] Studzińska, S., Kowalkowski, T. and Buszewski, B. (2009) Study of Ionic Liquid Cations Transport in Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1542-1547. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.029>
- [21] 董志强, 徐素玮, 孙境蔚, 等. 咪唑离子液体在砂土中的吸附与运移[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 930-935.
- [22] Lemus, J., Moya, C., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. and Palomar, J. (2017) Fixed-Bed Adsorption of Ionic Liquids onto Activated Carbon from Aqueous Phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 5347-5351. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.014>
- [23] Li, Y., Wei, L., Zhang, W., Dong, Z. and Qiu, Y. (2018) Counteranion-Dependent Sorption of Imidazolium- and Benzimidazolium-Based Ionic Liquids by Soot. *Chemosphere*, **202**, 264-271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.092>
- [24] Neves, C.M.S.S., Lemus, J., Freire, M.G. and Palomar, J. (2014) Enhancing the Adsorption of Ionic Liquids onto Activated Carbon by the Addition of Inorganic Salts. *Chemical Engineering Journal*, **252**, 305-310.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.009>

- [25] Sellaoui, L., Guedidi, H., Masson, S., Reinert, L., Levêque, J.M., Knani, S., Lamine, A.B., Khalfaoui, M. and Duclaux, L. (2016) Steric and Energetic Interpretations of the Equilibrium Adsorption of Two New Pyridinium Ionic Liquids and Ibuprofen on a Microporous Activated Carbon Cloth: Statistical and COSMO-RS Models. *Fluid Phase Equilibria*, **414**, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.01.007>
- [26] Shi, K., Qiu, Y., Ben, L. and Stenstrom, M.K. (2016) Effectiveness and Potential of Straw and Wood-Based Biochars for Adsorption of Imidazolium-Type Ionic Liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **130**, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.017>
- [27] Trindade, J.R., Visak, Z.P., Blesic, M., Marrucho, I.M., Coutinho, J.A.P., Lopes, J.N.C. and Rebelo, L.P.N. (2007) Salting-Out Effects in Aqueous Ionic Liquid Solutions: Cloud-Point Temperature Shifts. *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 4737-4741. <https://doi.org/10.1021/jp067022d>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org