

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

杂原子化合物及烃类在离子液体中溶解性能的在线红外研究方法

邓开鑫, 王思敏, 冯冠男, 回天力, 郑涛, 张睿, 刘植昌, 刘海燕, 徐春明, 孟祥海

(中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249)

摘要: 离子液体因蒸气压低、结构可设计且溶解性能优异, 在杂原子化合物与烃类的萃取分离中展现出良好的应用前景。然而离子液体体系复杂, 准确测定溶质的溶解性能仍存在困难。基于在线红外光谱与偏最小二乘法相结合的 iC-Quant 定量分析方法, 建立了一种适用于离子液体体系的溶解性能测定方法。以丁二酸-水为模型体系, 对其溶解度进行测定并与文献数据对比, 验证了方法的可靠性与准确性。将该方法应用于测定典型杂原子化合物及烃类在离子液体中的溶解性能, 并实现多组分体系的实时监测与定量分析。本研究为离子液体体系中溶解性能的测定提供了一种可行的新策略, 并为油品中杂原子化合物与烃类的高效分离提供了方法学支持。

关键词: 离子液体; 在线红外; 杂原子化合物; 溶解性; 测试方法; 分离

中图分类号: TQ 028; O657.33

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

In-situ infrared spectroscopic method for measuring solubility of heteroatom-containing compounds and hydrocarbons in ionic liquids

DENG Kaixin, WANG Simin, FENG Guannan, HUI Tianli, ZHENG Tao, ZHANG Rui, LIU Zhichang, LIU Haiyan, XU Chunming, MENG Xianghai

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Ionic liquids show great promise for the extraction and separation of heteroatom-containing compounds and hydrocarbons owing to their negligible vapor pressure, tunable structures, and excellent solvation capability. However, the complexity of ionic liquid systems makes the accurate evaluation of solute dissolution performance challenging. In this work, a method for evaluating the dissolution performance of solutes in ionic liquid systems was established using online infrared spectroscopy coupled with partial least squares regression and the iC-Quant quantitative analysis method. A succinic acid-water system was used as a model system, and its solubility was measured and compared with literature data to verify the reliability and accuracy of the method. The developed method was further applied to evaluate the dissolution performance of representative heteroatom-containing compounds and hydrocarbons in ionic liquids, and real-time monitoring and quantitative analysis of each solute in multicomponent systems were achieved. This study provides a feasible new strategy for determining dissolution performance in ionic liquid systems and offers methodological support for the efficient separation of heteroatom-

收稿日期: 2026-06-11 修回日期: 2026-07-10

通信作者: 孟祥海(1977—), 男, 博士, 教授, mengxh@cup.edu.cn

第一作者: 邓开鑫(1998—), 男, 博士研究生, dkx17951@163.com

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22578494)

引用本文: 邓开鑫, 王思敏, 冯冠男, 回天力, 郑涛, 张睿, 刘植昌, 刘海燕, 徐春明, 孟祥海. 杂原子化合物及烃类在离子液体中溶解性能的在线红外研究方法[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-10

Citation: DENG Kaixin, WANG Simin, FENG Guannan, HUI Tianli, ZHENG Tao, ZHANG Rui, LIU Zhichang, LIU Haiyan, XU Chunming, MENG Xianghai. In-situ infrared spectroscopic method for measuring solubility of heteroatom-containing compounds and hydrocarbons in ionic liquids[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-10

containing compounds and hydrocarbons in oil.

Keywords: ionic liquids; in-situ infrared; heteroatom-containing compounds; solubility; test method; separation

引 言

随着油品清洁化与绿色化工的发展,杂原子化合物(如含硫、含氮及含氧化合物)的高效分离与去除已成为石油化工及煤化工相关领域的重要研究方向。这类化合物不仅影响油品品质,其燃烧产物还会带来环境污染与健康风险^[1-3]。因此,开发高效、绿色的分离技术具有重要意义。

基于溶解度差异的萃取法因操作条件温和、选择性强而受到广泛关注,而离子液体凭借其结构设计性、低蒸气压及优异的热稳定性,已成为极具潜力的萃取剂^[4-7]。离子液体可通过氢键、色散力、 π - π 相互作用以及离子对相互作用等^[8-11]与目标组分发生相互作用,因此,其对油品中杂原子化合物的萃取分离性能通常优于传统溶剂^[12-14]。

在萃取分离过程中,目标组分在离子液体中的溶解度是决定分离效率与选择性的关键参数。因此,准确测定杂原子化合物及烃类在离子液体中的溶解度,对于理解分子间相互作用及优化萃取体系具有重要意义。目前,溶解度测定方法主要包括平衡法^[15-17]和合成法^[18, 19]。平衡法通过恒温条件下达到溶解平衡并分析体系组成来获得溶解度,适用范围广但耗时较长。合成法通过改变温度或组成快速达到饱和状态,测定效率较高,但结果通常依赖经验关联,精确性和普适性有限。此外,常用的分析手段如紫外-可见分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法和图像辅助法等^[20-25]多为离线分析方法,存在样品处理复杂、终点判断依赖经验等不足。

对于离子液体体系而言,高黏度、强极性及深色等特性进一步增加了溶解度测定的难度。研究表明,红外光谱技术能够基于特征官能团吸收实现组分识别^[26],而在线红外技术还具备溶剂背景扣除功能,可有效消除离子液体对目标组分信号的干扰,从而提高复杂体系中特征峰的识别准确性。此外,在线红外技术无需繁琐取样与分离过程,能够实时跟踪溶质浓度变化,为复杂体系中溶解过程的原位监测、动态分析及定量表征提供了有效手段。

基于此,本文提出一种利用在线红外光谱测定溶解度的方法。以丁二酸-水体系为模型体系,对该方法的准确性与可靠性进行评价。在此基础上,

将该方法应用于离子液体体系,选取典型杂原子化合物及烃类作为研究对象,系统考察其在咪唑类硫酸甲酯离子液体中的溶解度和溶解速率。进一步针对多组分体系,对各组分的溶解过程进行原位跟踪与定量分析。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

环己酮(99%)、丁二酸(99.5%)、苯甲酸(99.5%)、邻苯二甲酸(99.5%)、间苯二甲酸(99%)、对苯二甲酸(99%)、四氢噻吩(99%)、二苯并噻吩(98%)、间苯二胺(99%)、二正丙胺(99%)、甲苯(99.8%)、2-甲基噻吩(98%)、苯胺(99.5%)、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯([Emim][MeSO₄], 99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 在线红外监测步骤 本文采用梅特勒-托利多 ReactIR™45 在线红外分析仪测定溶质分子在离子液体中的溶解行为,实验均在常压条件下进行。该仪器基于傅里叶变换中红外光谱技术,扫描范围为 4000 ~ 650 cm⁻¹。利用 iC-IR 4.1 软件进行数据采集,建立 iC-Quant 定量模型,光谱数据经过均值中心处理与特征区域选择等预处理后,由软件基于偏最小二乘法(PLS)自动完成模型建立与回归系数优化。根据朗伯-比尔定律,当摩尔吸光系数和光程为定值时,吸光度的变化只与溶质浓度有关。在线红外分析仪可以在线监测体系特征峰吸光度的变化,建立合适的计算模型后计算出溶质的溶解度。

1.2.2 iC-Quant 模型建立 采用 iC-Quant 多变量定量模型,结合 PLS 对溶质分子特征吸收峰进行定量分析。实验过程中选取对应的特征峰进行监测,光谱分析区间设定为特征峰所在范围。在此基础上建立定量模型,得到目标化合物在离子液体中的溶解度,并通过调节恒温水浴温度测定不同温度下的溶解度。

1.2.3 溶解度计算 采用 iC-Quant 模型计算饱和液相中溶质的质量分数(w),再将其换算为以 100 g 溶剂为基准的溶解度(S)。质量分数和溶解度的换算关系如式(1)-(3)所示:

$$w = \frac{m_s}{m_s + m_{\text{solv}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{m_s}{m_{\text{solv}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S = \frac{100w}{1-w} \quad (3)$$

其中, m_s 为饱和液相中溶质质量, m_{solv} 为溶剂质量, S 的单位为 g/100 g 溶剂。相对误差(δ)的计算公式如式(4)所示:

$$\delta = \frac{|S_{\text{cal}} - S_{\text{lit}}|}{S_{\text{lit}}} \times 100\% \quad (4)$$

其中, S_{cal} 为本文计算得到的溶解度, S_{lit} 为文献溶解度值。

2 实验结果与讨论

2.1 方法可靠性验证

选取丁二酸作为溶质, 去离子水作为溶剂, 采用在线红外光谱法测定其溶解度, 并与文献数据对比验证方法的可靠性。丁二酸在红外光谱中具有明显的特征吸收峰, 主要来源于 C=O 和 C-O 的伸缩振动, 这两类特征峰强度较高, 且与水的吸收峰能够有效区分。为考察不同特征峰对计算结果的影响, 从而筛选最优建模方案, 对 1750–1680 cm^{-1} (C=O) 和 1194–1157 cm^{-1} (C-O) 两个特征峰进行了监测与分析。

2.1.1 模型建立方法 iC-Quant 模型基于 PLS 建立, 通过将高维光谱数据投影至低维特征空间, 构建输入变量与响应变量之间的线性回归关系。该方法能够有效克服传统最小二乘法中的多重共线性问题, 适用于变量数较多而样本数量有限的在线过程建模。

以体系达到溶解平衡后的稳定光谱数据作为样本, 采用不同特征峰区间的光谱数据作为输入变量(X), 以溶质的质量分数作为响应变量(Y)建立模型。选取 C=O 和 C-O 特征峰作为响应峰, 并针对每种响应峰分别设置 4 种不同的输入光谱区间, 分别为全光谱区间 (1750–1157 cm^{-1})、C=O 特征峰区间 (1750–1680 cm^{-1})、C-O 特征峰区间 (1194–1157 cm^{-1}) 和双特征峰组合区间 (1750–1680 cm^{-1} 和 1194–1157 cm^{-1})。构建了 8 种 iC-Quant 模型, 用于考察不同响应峰及输入区间对模型预测性能和溶解度计算精度的影响, 并筛选最优建模方案。各模型参数设置如表 1 所示, 其中样本数表示参与建模的独立校准样品光谱数量, 光谱变量数表示所选光谱区内

输入模型的离散波数点数量^[27, 28]。

表 1 丁二酸-水体系模型建立方式

Table 1 Model construction schemes for the succinic acid-water system

模型	响应特征峰 (cm^{-1})	样本数	光谱区(cm^{-1})	光谱变量数
模型 1			1750–1157	159
模型 2	1750–1680	8	1750–1680	19
模型 3			1194–1157	10
模型 4			1750–1680, 1194–1157	29
模型 5			1750–1157	159
模型 6	1194–1157	8	1750–1680	19
模型 7			1194–1157	10
模型 8			1750–1680, 1194–1157	29

2.1.2 溶解度计算方法 在恒定温度条件下, 逐步向去离子水中加入适量丁二酸, 并实时监测特征峰的吸光度变化。当特征峰吸光度趋于稳定且保持约 15 min 不再变化后, 继续加入溶质, 重复上述过程, 直至相邻两次加入溶质后特征峰吸光度不再发生变化, 此时认为体系达到饱和状态。建模数据选取各次溶解平衡阶段对应的稳定平台数据点, 并剔除个别异常值。通过回归分析建立溶质质量分数与特征峰吸光度之间的定量关系。当特征峰吸光度达到稳定时, 取对应 iC-Quant 计算的质量分数, 然后换算为溶解度值。

据文献报道, 20 $^{\circ}\text{C}$ 时丁二酸在水中的溶解度为 6.80 g/100 g 水^[29]。本文在 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下利用在线红外方法测得的溶解度结果见表 2。结果表明, iC-Quant 模型计算得到的结果与文献值的相对误差不超过 1%, 而且这一准确度不会随着温度的升高而下降, 这证明了在线红外测量溶解度方法的准确性。

2.1.3 模型评价 模型有效性可从两个方面进行评价: 一是将模型预测的溶解度与文献值进行对比, 以评估模型的外推性能。二是通过模型评价参数 (RMSEC、RMSECV、RMSEP 和 R^2) 分析模型对有限样本的拟合能力^[30]。8 种模型的相关评价参数如表 3 所示 (温度为 20 $^{\circ}\text{C}$)。结果表明, 以不同方式计算的 8 种模型的各种误差均很小, 即各个模型本身均符合要求。表 3 中 Factors 指 iC-Quant 软件建立 PLS 模型时保留的潜变量 (latent variables) 数量, 由模型校准和交叉验证结果自动优化得到, 用于描述选定红外光谱区间与溶质质量分数之间的协方差

表2 丁二酸溶于水的不同模型测定结果

Table 2 Measurement results for succinic acid in water obtained by different models

模型	质量分数 (wt%)	溶解度 (g/100 g水)	相对误差 (%)
模型1	6.3387	6.77	0.44
模型2	6.3351	6.76	0.59
模型3	6.3222	6.75	0.74
模型4	6.3385	6.77	0.44
模型5	6.3380	6.77	0.44
模型6	6.3343	6.76	0.59
模型7	6.3357	6.76	0.59
模型8	6.3363	6.76	0.59
平均值	6.3349	6.76	0.59

结构^[31]。此外, R^2 -Training 表示模型在训练集上的决定系数, 用于评价模型对训练集样品的拟合能力; R^2 -Test 表示模型在测试集上的决定系数, 用于评价模型对测试集样品的预测能力^[32]。

需要指出的是, 在实际建模过程中, 拟合优度较高的模型, 其外推结果未必最接近真实值。因此, 本文通过构建8个模型并取其平均值, 以降低单一模型带来的误差, 提高结果的可靠性。

2.2 杂原子化合物和烃类在离子液体中的溶解性测定

2.2.1 特征峰的确定 利用在线红外仪分别获取杂原子化合物、烃类及离子液体的谱图, $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 的光谱图如图1(a)所示。溶质分子特征峰的寻找以环己酮为例, 对比环己酮和 $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 的特征峰后发现 1710 cm^{-1} 附近存在明显的羰基 $\text{C}=\text{O}$

表3 丁二酸-水体系的 iC-Quant 模型统计值

Table 3 Statistical parameters of iC-Quant models for the succinic acid-water system

模型	Factors	RMSEC· 10^4	RMSECV· 10^4	RMSEP· 10^4	R^2 - Training	R^2 -Test
1	9	2.97	3.14	4.64	0.9998	0.9989
2	18	5.50	6.19	5.88	0.9992	0.9983
3	7	7.28	7.63	8.83	0.9985	0.9961
4	13	5.21	5.67	6.03	0.9993	0.9982
5	8	4.45	12.20	17.10	0.9993	0.9904
6	10	0.86	2.35	1.30	0.9991	0.9978
7	5	0.36	1.12	2.10	0.9940	0.9924
8	9	0.49	1.48	2.00	0.9997	0.9929

伸缩振动峰, 且独立于离子液体谱峰, 其红外吸收谱图如图1(b)所示, 因此将此峰作为环己酮的特征峰。典型化合物的特征峰波数如表4所示, 利用这些特征峰测定各溶质在离子液体中的溶解性能。

2.2.2 溶解性能测定 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用在线红外光谱仪对环己酮在离子液体中的溶解进行在线监测, 其光谱结果如图2所示。从图2(a)-2(c)可以看出, 随着 $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 中环己酮的浓度不断升高, 在线红外记录到的特征峰吸光度也逐渐增大。当 iC-Quant 模型计算得到的环己酮溶解度达到 $39.60\text{ g}/100\text{ g}$ 离子液体后, 往离子液体中继续添加环己酮, 监测到的特征峰吸光度不再增大, 即此温度下环己酮在 $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 中已达到溶解饱和。进一步根据图2(a)和图2(b)中环己酮在离子液体中的溶解度与特征峰吸光度建立函数模型, 如图2(d)所示, 结果显示吸光度与环己酮溶解度呈良好的线性相关性,

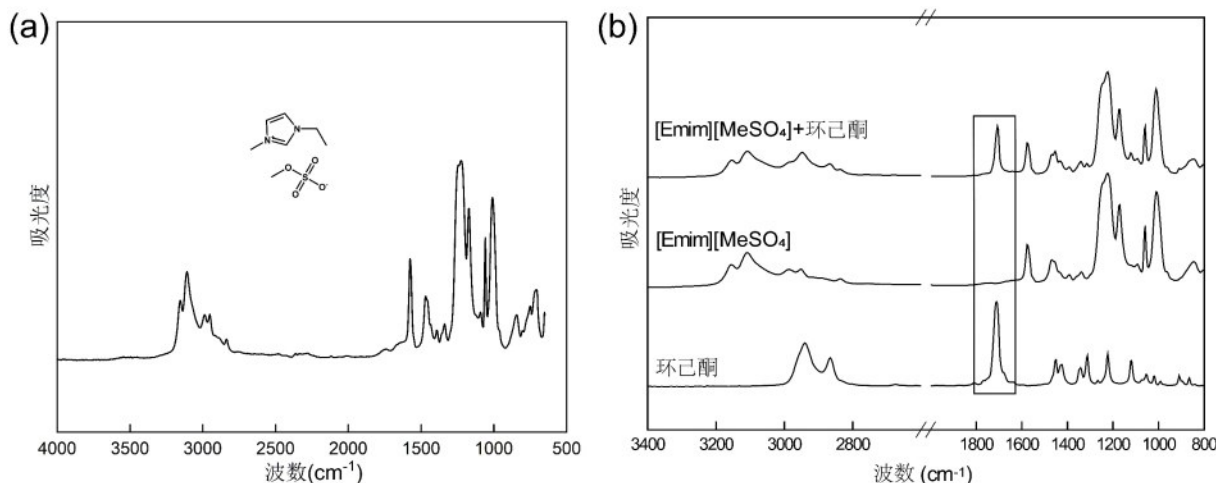
图1 (a) $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 的红外吸收谱图; (b) 环己酮、 $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$ 及其混合体系的红外吸收谱图Fig. 1 (a) Infrared absorption spectrum of $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$; (b) Infrared absorption spectrum of cyclohexanone, $[\text{Emim}][\text{MeSO}_4]$, and their mixture

表4 特征峰选择及其振动基团
Table 4 Selection of characteristic peaks and their vibrational groups

化合物	特征峰波数(cm^{-1})	振动基团
环己酮	1750-1680	C=O 伸缩振动
丁二酸	1750-1680	C=O 伸缩振动
苯甲酸	1750~1680(或 1194~1157)	C=O 伸缩振动(或 C-O 伸缩振动)
苯二甲酸	1750~1680(或 1194~1157)	C=O 伸缩振动(或 C-O 伸缩振动)
四氢噻吩	3000-2900	C-H 伸缩振动
2-甲基噻吩	1480-1360	噻吩环振动
二苯并噻吩	1480-1360	噻吩环振动
苯胺	1670-1580	N-H 弯曲振动
间苯二胺	1670-1580	N-H 弯曲振动
二正丙胺	1288-1030	C-N 伸缩振动
甲苯	3000-2900	C-H 伸缩振动

符合朗伯-比尔定律,拟合决定系数 R^2 为0.9910,这说明模型具有较高的准确性与适用性。使用在线红外光谱仪测试出40℃下环己酮在[Emim][MeSO₄]₂中的溶解度为39.60 g/100 g离子液体。

2.2.3 溶解过程的识别 丁二酸在离子液体中的溶解是一个快速吸热过程,实验中观察到晶粒状丁二酸加入离子液体后体系温度下降约1~2℃。其溶解过程表现为吸热,主要用于克服固体晶格能,使溶质由有序晶态转变为可自由移动的分子状态,随后再扩散到离子液体中形成均一溶液。

测定了40℃下丁二酸在[Emim][MeSO₄]₂中的溶解规律。图3(a)表明,随着丁二酸加入量增加,体系在1728 cm^{-1} 附近出现明显的羰基伸缩振动峰(黑色空心三角形标注),同时[MeSO₄]₂中S=O反对称伸缩振动峰右侧的峰肩逐渐增强并形成新峰(蓝色实心三角形标注)。由于丁二酸本身在该区域也有吸收峰(图3(b)蓝色实心三角形标注),仅凭红外谱图结果难以判断是否发生化学作用。进一步采用D₂O为氘代试剂进行¹H-NMR分析,结果表明仅出现离子液体和丁二酸各自的特征氢信号,且[Emim][MeSO₄]₂中各氢化学位移基本不变,其中2.42 ppm处为丁二酸的 α -H峰,如图3(c)所示。即溶解过程中未形成新的化学键,丁二酸在离子液体中的溶解本质上属于物理溶解,因此可利用在线红外进行定量分析。

2.2.4 不同特征峰的影响 苯甲酸这类溶质的红外谱图中存在两处清晰且彼此独立的特征吸收峰,即羰基C=O伸缩振动峰(1750-1680 cm^{-1})和C-O伸

缩振动峰(1194-1157 cm^{-1})。在溶解过程中,可通过在线红外同时监测上述特征峰强度的变化。测定了40℃下苯甲酸在[Emim][MeSO₄]₂中的溶解规律,如图4(a)所示,苯甲酸两个特征峰的响应曲线均呈稳定的阶梯式上升,且C=O伸缩振动比C-O伸缩振动的响应强度更高。

图4(b)为样本点经模型处理后苯甲酸溶解过程中质量分数与特征峰吸光度之间的关系。在低浓度范围内,质量分数与吸收强度之间具有良好的线性关系,随着浓度升高体系逐渐偏离理想线性区。当苯甲酸接近溶解饱和时,质量分数和吸光度仅在较小范围内波动,表现为图中数据点相互重合、曲线增幅趋缓。在线红外结合PLS建立的iC-Quant定量分析方法能够对上述非理想线性响应进行校正,从而追踪溶质在离子液体中的浓度变化,用于其溶解过程的原位定量表征。

2.2.5 溶解速率测定 除溶解度测定外,通过连续采集特征吸收峰吸光度,还可实时获得溶质溶解速率变化曲线,从而分析其溶解动力学过程。在40℃下,苯二甲酸异构体的溶解速率如图5所示,结果表明邻苯二甲酸>间苯二甲酸>对苯二甲酸。邻苯二甲酸中两个羧基相邻,其分子构型和氢键作用可能使其更易被离子液体溶剂化,因此溶解速率较快。而对苯二甲酸结构对称性更强,分子间作用和晶体稳定性较高,溶解过程相对受限^[33,34]。因此,在线红外方法不仅能够实现溶解度的准确测定,还可同步揭示溶解过程的动态特征,为理解结构效应与传质行为之间的关系提供有效手段。

2.3 杂原子化合物在离子液体中的溶解性能

根据上述测定方法,测定了典型含硫化合物(四氢噻吩、二苯并噻吩)、含氮化合物(间苯二胺、二正丙胺)、含氧化合物(环己酮、丁二酸)和甲苯在[Emim][MeSO₄]₂中的溶解性能,结果如表5所示。随着温度的升高,各溶质在离子液体中的溶解度均呈现出明显的增加趋势。对于大多数固体或高沸点有机溶质,其溶解通常为吸热过程($\Delta H > 0$),升温相当于向体系提供热量,有利于溶质分子克服晶格能或分子间作用力进入溶剂相,从而促进溶解平衡向溶解方向移动。同时,温度升高还会增强分子热运动,提高扩散速率并降低离子液体体系的黏度,从而强化传质过程,进一步提高溶解度。从熵效应角度来看,溶质由有序固态转变为溶液中的无序分布,体系熵增,升温会放大熵项($T\Delta S$)的贡献,使溶

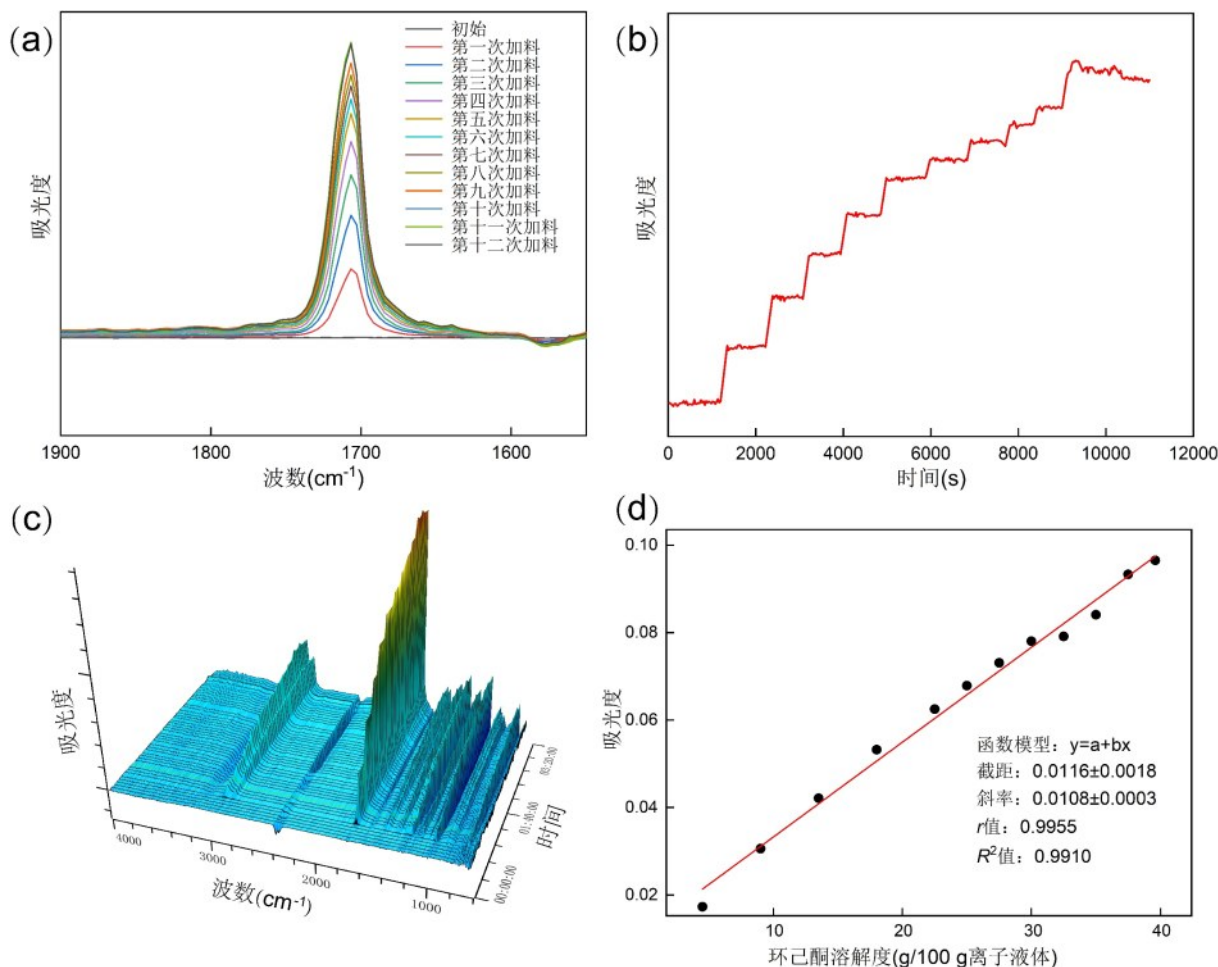


图2 (a)环己酮在[Emim][MeSO₄]中溶解过程的在线红外光谱图;(b)特征峰吸光度随时间变化图;(c)环己酮溶解度测试中的三维光谱图;(d)特征峰吸光度与环己酮溶解度关系的函数模型图

Fig. 2 (a) In-situ infrared spectra of cyclohexanone during dissolution in [Emim][MeSO₄]; (b) Characteristic peak absorbance as a function of time; (c) Three-dimensional spectrum from the cyclohexanone solubility test; (d) Functional model diagram of the relationship between characteristic peak absorbance and cyclohexanone solubility

解过程在热力学上更加有利^[35, 36]。

此外,不同溶质的溶解能力存在明显差异,其中间苯二胺的溶解度最高,而二苯并噻吩最低。这主要归因于分子结构及其与离子液体间相互作用的差异。间苯二胺含有氨基,极性较强,能够与离子液体形成氢键等强相互作用,因此溶解能力较强。而二苯并噻吩极性较弱,主要依赖较弱的 π - π 作用和色散力,且分子结构较为刚性,导致其溶解度较低。

2.4 多组分溶解性能测定

在实现单组分溶解度测定的基础上,进一步考察了该方法对多组分体系溶解行为的适用性。以苯胺和2-甲基噻吩为溶质,利用在线红外实时监测两种物质的特征峰吸光度随时间的变化,结果如图6所示。分两次加入苯胺后,苯胺特征峰吸光度显

著增加,而2-甲基噻吩的特征峰吸光度几乎保持不变。随后加入2-甲基噻吩,此时只有2-甲基噻吩的特征峰吸光度随浓度的变化而变化,两种物质在红外监测过程中不存在明显的信息干扰,其特征峰能够实现独立响应。30 °C时,2-甲基噻吩在[Emim][MeSO₄]中的溶解度为20.25 g/100 g 离子液体。加入8.50 g/100 g 离子液体的苯胺后,2-甲基噻吩的溶解度降低为12.99 g/100 g 离子液体,即苯胺对2-甲基噻吩存在显著的溶解竞争效应。加入8.50 g/100 g 离子液体的四氢噻吩后,2-甲基噻吩的溶解度升高为25.01 g/100 g 离子液体,即四氢噻吩对2-甲基噻吩存在显著的溶解协同效应。

基于上述特性,该方法不仅能实现不同溶质的独立在线定量分析,还可用于研究多溶质共存条件下的溶解行为差异。通过在线红外技术对各组分

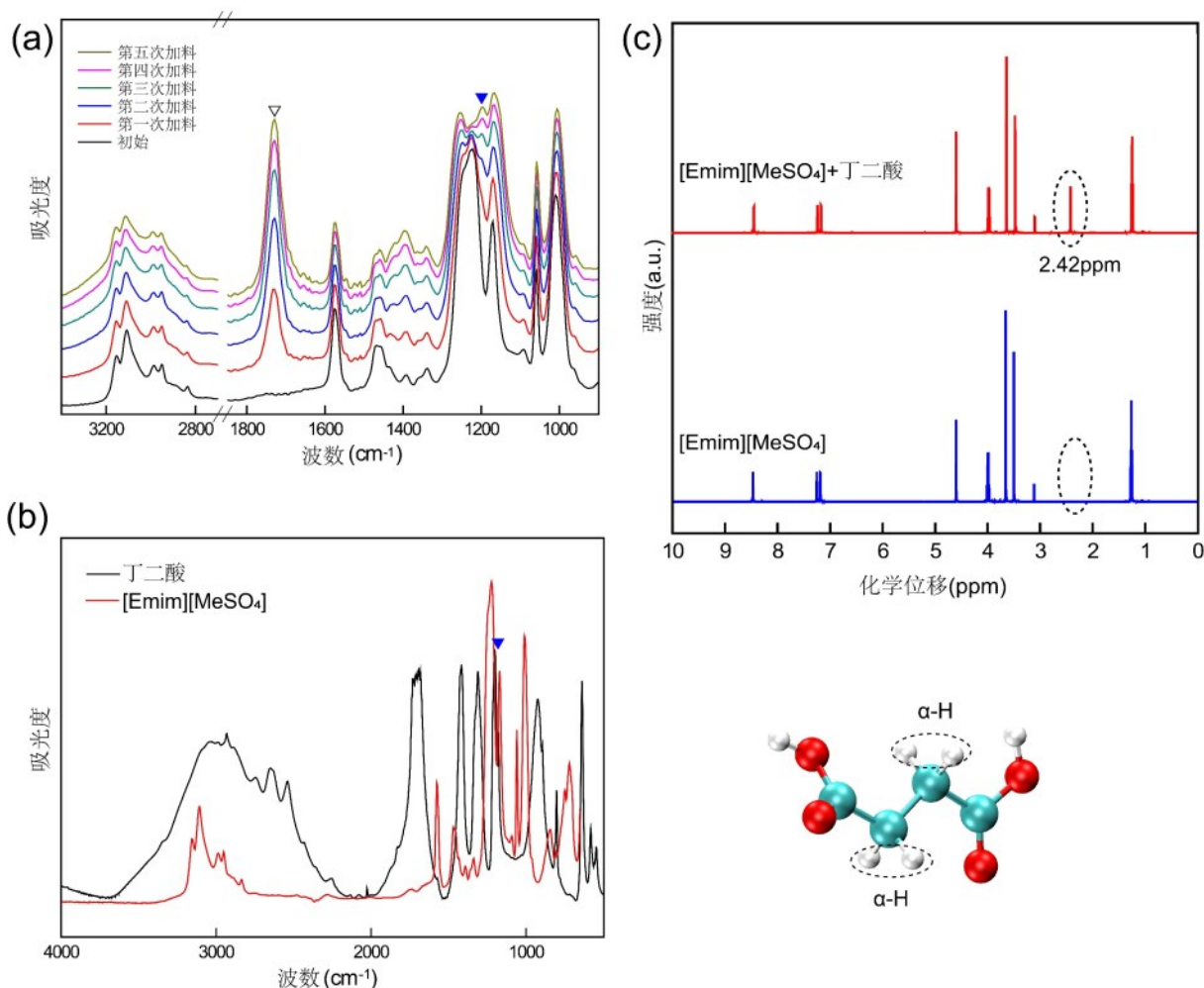


图3 (a)[Emim][MeSO₄]红外吸收谱图随丁二酸的加入变化;(b)丁二酸与[Emim][MeSO₄]红外吸收谱图;(c)丁二酸与[Emim][MeSO₄]的¹H-NMR谱图

Fig. 3 (a) Changes in the infrared absorption spectra of [Emim][MeSO₄] with the addition of succinic acid; (b) Infrared absorption spectra of succinic acid and [Emim][MeSO₄]; (c) ¹H-NMR spectra of succinic acid and [Emim][MeSO₄]

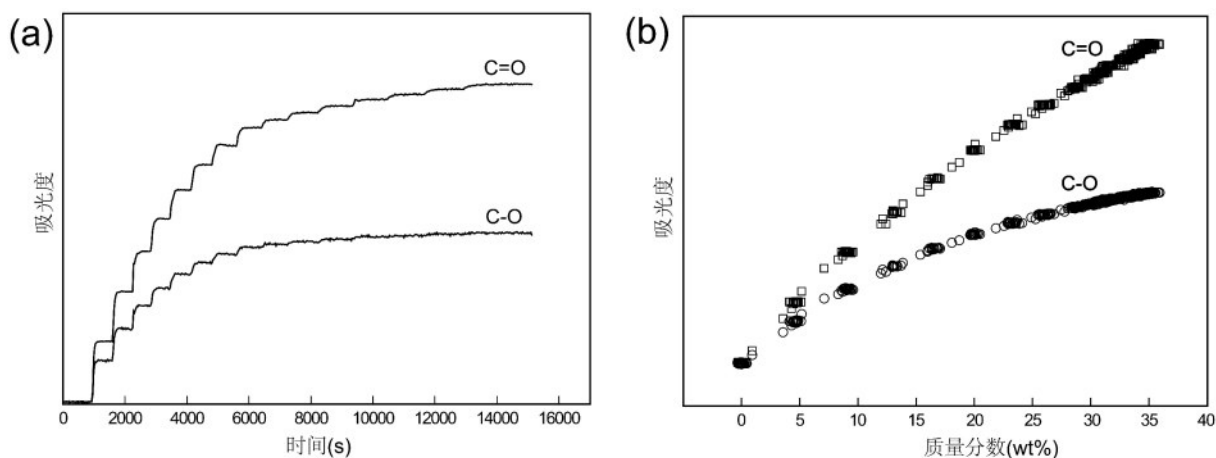


图4 (a)不同特征峰在线红外监测;(b)PLS拟合苯甲酸溶解过程

Fig. 4 (a) In-situ infrared monitoring of different characteristic peaks; (b) PLS fitting of the benzoic acid dissolution process

特征峰动态变化进行实时监测,可间接表征多组分溶质体系中的相互作用效应,并结合模型定量计算

不同溶质之间的溶解度影响,进而为研究多组分体系中的协同与竞争溶解行为提供重要实验依据。

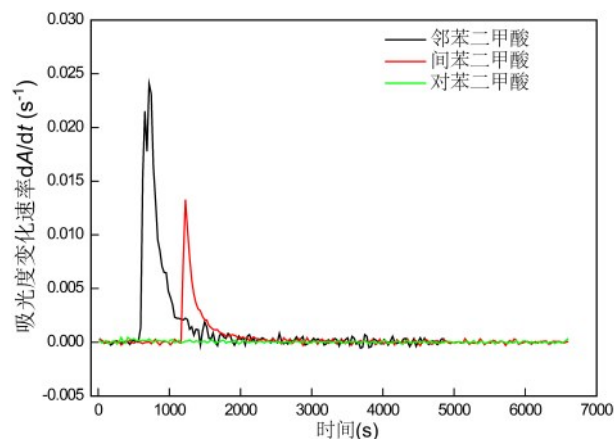
图5 苯二甲酸在[Emim][MeSO₄]₂中的溶解速率Fig. 5 Dissolution rates of phthalic acid isomers in [Emim][MeSO₄]₂

表5 不同温度下各溶质的溶解度

Table 5 Solubility of solutes at different temperatures

溶质类型	溶质	温度(℃)	溶解度 (g/100 g[Emim] [MeSO ₄])
含氧化合物	环己酮	20	26.79
		30	32.26
		40	39.60
		50	39.51
	丁二酸	20	23.04
		30	25.81
		40	28.23
		50	35.82
含硫化合物	四氢噻吩	20	7.02
		30	7.52
		40	8.21
		50	9.45
	二苯并噻吩	20	2.20
		30	2.59
		40	3.95
		50	4.75
含氮化合物	间苯二胺	20	47.69
		30	85.51
		40	114.60
		50	142.92
	二正丙胺	20	8.55
		30	8.64
		40	8.79
		50	8.98
芳烃	甲苯	20	10.29
		30	12.86
		40	13.29
		50	13.53

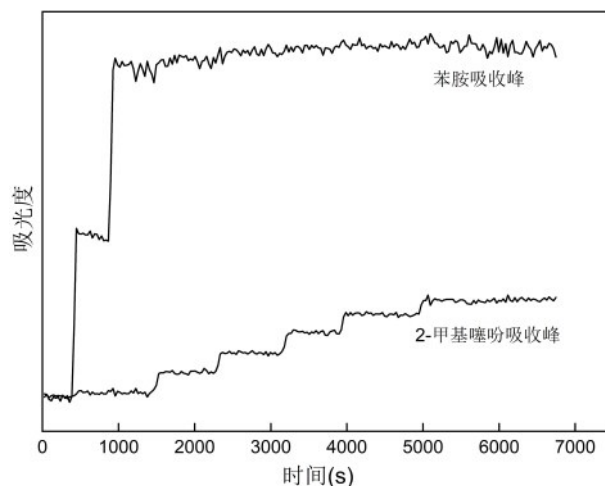


图6 苯胺和2-甲基噻吩的特征峰随时间变化

Fig. 6 Characteristic peaks of aniline and 2-methylthiophenes over time

3 结论

为准确、快速表征溶质在深色、难挥发溶剂中的溶解性能,本研究构建了基于在线红外光谱与偏最小二乘法相结合的在线分析方法。丁二酸-水模型体系的测定结果与文献数据具有良好一致性,验证了该方法的准确性与可靠性。该方法能够准确识别不同溶质的特征吸收峰,实现离子液体体系中溶解过程的实时监测与定量分析,同时能获得溶解速率等动态信息。除单组分溶质外,该方法同样能够实现多组分溶质中各组分溶解行为的测定。该方法具有良好的准确性、可靠性及多组分适用性,可为离子液体体系中复杂溶解行为及油品组分离过程研究提供有效的实验手段。

参考文献

- [1] Dembaremba T O, Majodina S, Walmsley R S, et al. Perspectives on strategies for improving ultra-deep desulfurization of liquid fuels through hydrotreatment: Catalyst improvement and feedstock pre-treatment[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, **10**: 807225.
 - [2] Wang X C, Klemeš J J, Dong X B, et al. Air pollution terrain nexus: a review considering energy generation and consumption [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **105**: 71–85.
 - [3] Chen R, Zhang T S, Guo Y Q, et al. Recent advances in simultaneous removal of SO₂ and NO_x from exhaust gases: Removal process, mechanism and kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **420**: 127588.
 - [4] 殷梦凡, 唐政, 张睿, 等. 离子液体液液萃取分离正辛烷/邻二甲苯[J]. *化工学报*, 2021, **72**(12): 6282–6290.
- Yin M F, Tang Z, Zhang R, et al. Separation of n-octane and o-xylene by liquid-liquid extraction with ionic liquids[J]. *CIESC*

- Journal, 2021, **72**(12): 6282–6290.
- [5] 徐春明, 殷梦凡, 童浩, 等. 离子液体萃取分离石脑油中芳烃的理论计算与试验验证[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, **47**(5): 138–145.
- Xu C M, Yin M F, Tong H, et al. Theoretical calculation and experimental verification of aromatics extraction from naphtha by ionic liquids[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2023, **47**(5): 138–145.
- [6] 吴沛文, 荀苏杭, 蒋伟, 等. 离子液体反应型萃取燃油脱硫研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(1): 276–291.
- Wu P W, Xun S H, Jiang W, et al. Recent progress on extractive desulfurization of fuel oils through reactions based on ionic liquids as solvents and catalysts[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(1): 276–291.
- [7] Shang Z J, Liu Y P, Shang W Z, et al. Green separation pathway for hydrocarbon compounds: Ionic liquid extraction technology[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **362**: 131858.
- [8] Abro R, Abdelawab A A, Al-Deyab S S, et al. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids[J]. RSC Adv, 2014, **4**(67): 35302–35317.
- [9] Paucar N E, Kiggins P, Blad B, et al. Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, **19**(2): 1205–1228.
- [10] Hayes R, Warr G G, Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2015, **115**(13): 6357–6426.
- [11] Yuan Y F, Zhang J M, Zhang B Q, et al. Polymer solubility in ionic liquids: dominated by hydrogen bonding[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, **23**(38): 21893–21900.
- [12] Hansmeier A R, Meindersma G W, de Haan A B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2011, **13**(7): 1907–1913.
- [13] Ventura S P M, e Silva F A, Quental M V, et al. Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: past, present, and future trends[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(10): 6984–7052.
- [14] Zhang Y, Pan Y Q, Zhang T, et al. A comprehensive method of ionic liquid screening and experimental verification for simultaneous separation of multiple sulfides from oil[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **315**: 123714.
- [15] Li H R, Jiang S X, Sun X Y, et al. Equilibrium solubility determination, correlation, and Hansen solubility parameters of 2-[4-(dibutylamino)-2-hydroxybenzoyl] benzoic acid in 12 pure solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2024, **69**(11): 4186–4196.
- [16] Königsberger E. Editorial: guidelines for the measurement of solid – liquid solubility data at atmospheric pressure[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, **64**(2): 381–385.
- [17] Letinski D J, Redman A D, Birch H, et al. Inter-laboratory comparison of water solubility methods applied to difficult-to-test substances[J]. BMC Chemistry, 2021, **15**(1): 52.
- [18] 胡程耀, 黄培. 固体溶解度测定方法的近期研究进展[J]. 药物分析杂志, 2010, **30**(4): 761–766.
- Hu C Y, Huang P. Recent research and development on determination of solid solubility[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2010, **30**(4): 761–766.
- [19] Zhang Y, Wei S, Wang H H, et al. Solubility measurement and the correlation of 1-naphthaleneacetic acid in pure and methanol + water binary solvents from T = (278.25 to 323.55) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, **62**(4): 1292–1301.
- [20] 徐文, 孙进, 张婷婷, 等. HPLC法测定冬凌草甲素的平衡溶解度和表观油水分配系数[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, **24**(4): 220–222.
- Xu W, Sun J, Zhang T T, et al. Determination of equilibrium solubility of oridonin and its apparent oil/water partition coefficient by HPLC[J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2007, **24**(4): 220–222.
- [21] Mellein B R, Scurto A M, Shiflett M B. Gas solubility in ionic liquids[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, **28**: 100425.
- [22] Birch H, Redman A D, Letinski D J, et al. Determining the water solubility of difficult-to-test substances: a tutorial review[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, **1086**: 16–28.
- [23] Hu Y F, Liu Z C, Xu C M, et al. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids[J]. Chemical Society Reviews, 2011, **40**(7): 3802–3823.
- [24] Tang N, Shi W, Yan W D. Modified method for measuring the solubility of pharmaceutical compounds in organic solvents by visual camera[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, **61**(1): 35–40.
- [25] 李柏春, 杜东雪, 张文林, 等. 氯化锂、氯化钠在NMP中溶解度的测定与关联[J]. 化工学报, 2014, **65**(12): 4664–4668.
- Li B C, Du D X, Zhang W L, et al. Determination and correlation of solubilities of lithium chloride and sodium chloride in NMP[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(12): 4664–4668.
- [26] 王斌, 邓小川, 史一飞, 等. 碳酸锂在水和NaCl-KCl溶液体系中溶解度的在线测定[J]. 无机盐工业, 2021, **53**(7): 73–79.
- Wang B, Deng X C, Shi Y F, et al. Online determination of the solubility of lithium carbonate in water and NaCl-KCl solution system[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, **53**(7): 73–79.
- [27] Ur Rehman N, Al-Harrasi A, Boqué R, et al. FT-NIRS coupled with PLS regression as a complement to HPLC routine analysis of caffeine in tea samples[J]. Foods, 2020, **9**(6): 827.
- [28] Zhao N, Wu Z S, Zhang Q, et al. Optimization of parameter selection for partial least squares model development[J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 11647.
- [29] 刘光启. 化学化工物性数据手册-有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 9.
- Liu G Q. Handbook of Physical Properties of Chemistry and Chemical Engineering-Organic Volume[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 9.
- [30] Basalekou M, Pappas C, Kotseridis Y, et al. Red wine age estimation by the alteration of its color parameters: Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to monitor wine maturation time[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2017, **2017**: 5767613.
- [31] Yan C Q, Huang W D, Xu J, et al. Quantification of re-refined engine oil bottoms (REOB) in asphalt binder using ATR-FTIR spectroscopy associated with partial least squares (PLS) regression[J]. Road Materials and Pavement Design, 2022, **23**(4): 958–972.
- [32] Masithoh R E, Lohumi S, Yoon W S, et al. Development of multi-product calibration models of various root and tuber powders by Fourier transform near infra-red (FT-NIR) spectroscopy for the quantification of polysaccharide contents[J]. Heliyon, 2020, **6**(10): e05099.

- [33] Takebayashi Y, Sue K, Yoda S, et al. Solubility of terephthalic acid in subcritical water[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, **57**(6): 1810–1816.
- [34] Józwiak K, Jezierska A, Panek J J, et al. Inter- vs. intramolecular hydrogen bond patterns and proton dynamics in nitrophthalic acid associates[J]. Molecules, 2020, **25**(20): 4720.
- [35] Carneiro A P, Rodríguez O, Macedo E A. Fructose and glucose dissolution in ionic liquids: solubility and thermodynamic modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(9): 3424–3435.
- [36] Kuzmina O, Bordes E, Schmauck J, et al. Solubility of alkali metal halides in the ionic liquid $[C_4C_{1im}][OTf]$ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, **18**(24): 16161–16168.