



稀土铕配合物在荧光防伪油墨中的应用

魏俊青¹, 孙 诚^{1,2}, 黄利强¹

(1. 天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222; 2. 天津职业大学, 天津 300410)

摘要: 以铕离子(Eu^{3+})为中心, 以苯甲酰丙酮(BZA)、苯甲酸(BA)、邻菲咯啉(Phen)为配体, 在无水乙醇中合成了三元配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$. 配合物的紫外可见光谱与红外光谱分析表明配体与铕离子发生配位, 合成了三元配合物. 研究配合物的荧光性能, 发现 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 的相对荧光强度大于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$. 将荧光强度高的 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 作为荧光剂制备了荧光防伪油墨. 荧光防伪油墨的荧光性能显示, 油墨与配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 发射波长相同, 均为 612 nm. 荧光防伪油墨在可见光下无色, 在紫外灯下呈现红色, 可用于防伪包装印刷.

关键词: 稀土铕配合物; 荧光防伪油墨; 荧光性能

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)04-0036-04

Application of Rare Earth Europium Complexes in Fluorescent Falsification-resistant Ink

WEI Junqing¹, SUN Cheng^{1,2}, HUANG Liqiang¹

(1. College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

Abstract: Two series of ternary europium complexes of $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ were synthesized in absolute ethanol with europium (Eu^{3+}), benzoylacetone (BZA), benzoic acid (BA) and 1, 10-phenanthroline (Phen) as agents. The UV spectrum and IR spectrum analyses of the complexes showed the coordination of the ligand with Eu ions and the successful synthesis of ternary europium complexes. The fluorescent properties of the rare earth europium complexes were studied. The result indicated that the relative fluorescence intensity of $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ was greater than that of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$. Fluorescent falsification-resistant ink was prepared with the synthesized $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ and its fluorescence spectrum was measured. The emission wavelengths of the printing ink and that of the fluorescent agent are of the same values of 612 nm. Fluorescent falsification-resistant ink is colorless in visible lights, and it becomes visible red silver under the ultraviolet lamp, so it is suitable for falsification-resistant packaging printing.

Key words: rare earth europium complexes; fluorescent falsification-resistant ink; fluorescent property

我国具有丰富的稀土资源. 稀土离子与有机配体配位后, 可以发出稀土离子的特征荧光, 具有发光强度高、颜色纯正、荧光效率高等优点^[1], 因此日益受到人们的重视. 这类配合物在时间分辨荧光免疫分析、药物分析、电致发光器件、防伪标识及农用薄膜等方面有应用价值^[2-3]. 在用于包装印刷的荧光防伪油墨方面, 稀土配合物荧光材料具有发射光谱窄、色纯度高、荧光效率高、制备简单、稳定性好、环保等优

点^[4-5]. 本文以铕离子(Eu^{3+})为中心配位离子, 选用性能优良的苯甲酸(BA)、苯甲酰丙酮(BZA)作为主要配体, 邻菲咯啉(Phen)作为协同配体, 合成 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物, 并研究配合物的紫外可见光谱、红外光谱和荧光光谱. 选择荧光强度较高的 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 作为荧光颜料, 制备了荧光防伪油墨, 并测试该油墨的荧光性能和印刷适性.

收稿日期: 2011-12-18; 修回日期: 2012-03-15

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(09JCYBJC02700)

作者简介: 魏俊青(1986—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 孙 诚, 教授, chengsun55@sina.com.

1 材料与方法

1.1 材料

氧化铈 (Eu_2O_3)、苯甲酸、苯甲酰丙酮、邻菲咯啉、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠, 均为分析纯; TN243 树脂油 (主要成分为松香改性酚醛树脂、植物油、高沸点煤油等); 分散剂、脱泡剂、流平剂、润湿剂、聚乙烯蜡膏、钴/锰催干剂等。

JA103H 型电子秤; HJ-3 型恒温磁力搅拌器; Vector 22 傅里叶红外光谱仪; RF-5301PC 荧光分光光度计; UV-2550PC 紫外可见分光光度计; 刮板细度计; 流动度测定仪; NDJ-79 型旋转式黏度计; 彩邦 CB225A 展色仪; 八方 S65 三辊研磨机。

1.2 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物的合成

按化学式 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 进行原料配比, 准确称取 1 mol Eu_2O_3 加入到 6 mol 稀盐酸中, 用玻璃棒不断搅拌, 溶液由浑浊变成透明, 调节溶液 pH 至 6~7, 得到 EuCl_3 溶液。将苯甲酰丙酮和邻菲咯啉按照物质的量比 3:1 一起加入到无水乙醇中, 并加入 EuCl_3 溶液和适量催化剂, 不断搅拌, 溶液温度保持 60°C 。溶液中逐渐析出沉淀, 至沉淀不再生成时, 静置并冷却至室温; 分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤沉淀数次, 恒温干燥得浅红色固体粉末样品。

按照化学式 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的比例, 以相同的方法制得 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物。

1.3 荧光防伪油墨的制备

按照表 1 的配方, 将 TN243 树脂油、分散剂、荧光颜料 ($\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$)、助剂充分搅拌混合均匀, 再经过三辊研磨机研磨 2~3 遍, 至细度达到要求, 制得稀土铈配合物荧光防伪油墨。

表 1 荧光防伪油墨的配方(以质量分数计)

Tab. 1 Formula design of fluorescence falsification-resistant ink %

TN243 树脂油	荧光颜料	分散剂	其他助剂
91	6	1	2

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱

分别测试了配体 BZA、BA、Phen 及配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的紫外可见光谱, 结

果如图 1、图 2 所示。自由配体与配合物的谱图有着明显的差别, 形成配合物后, 其紫外吸收强度强于单一的配体。由图 1 可知, 配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 包含了第一配体 BZA 的吸收, 也包含了第二配体 Phen 的吸收。由图 2 可知, 配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 包含了第一配体 BA 的吸收, 也包含了第二配体 Phen 的吸收, 表明配合物是含有二种配体的混配配合物, 也表明三元配合物的形成^[6]。

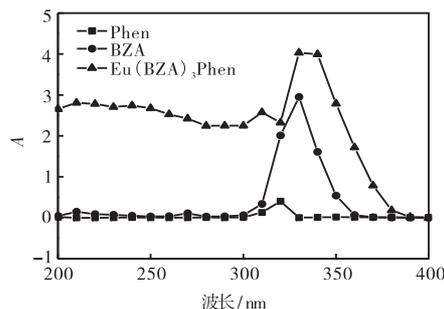


图 1 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 、BZA、Phen 的紫外可见光谱
Fig. 1 UV spectrum of $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$, BZA, Phen

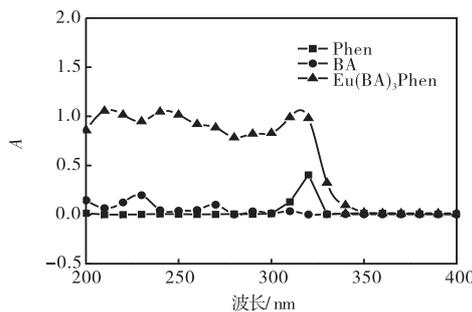


图 2 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、BA、Phen 的紫外可见光谱
Fig. 2 UV spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$, BA, Phen

2.2 配合物的红外光谱

$\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 样品以 KBr 压片, 用傅里叶红外光谱仪在 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定红外光谱, 结果见图 3。BZA 的两个羧基通过分子内氢键形成六元螯环, 有一个位于 1603 cm^{-1} 处的烯醇式羧基伸缩振动峰, 合成配合物后 BZA 的羧基伸缩振动峰位移至 1595 cm^{-1} , 并在 1518 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 这是 BZA 以烯醇负离子配位的特征。邻菲咯啉在 1588 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 在 853 cm^{-1} 、 737 cm^{-1} 处为面外弯曲振动吸收峰, 配体 Phen 与 Eu^{3+} 配位后, $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰红移至 1518 cm^{-1} , $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动红移至 843 cm^{-1} 和 716 cm^{-1} , 表明杂环配体邻菲咯啉中的氮原子与稀土铈离子发生了配位^[7]。

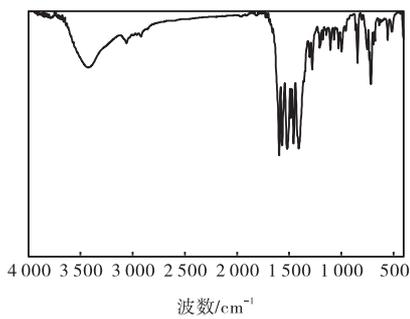


图3 Eu(BZA)₃Phen的红外光谱
Fig. 3 IR spectrum of Eu(BZA)₃Phen

在 500 ~ 3 500 cm⁻¹ 范围内测定了 Eu(BA)₃Phen 的红外光谱, 结果见图 4. 图中 1 534 cm⁻¹、1 392 cm⁻¹ 归属于羧基的伸缩振动吸收峰, 表明配体 BA 中羧基脱掉质子 H⁺, 以酸根形式参与了配位. 配体 Phen 与 Eu³⁺ 配位后, C=N 的伸缩振动峰红移至 1 534 cm⁻¹ 附近, C—H 的面外弯曲振动红移至 848 cm⁻¹ 和 719 cm⁻¹, 表明邻菲咯啉的氮原子与铕离子成键^[7].

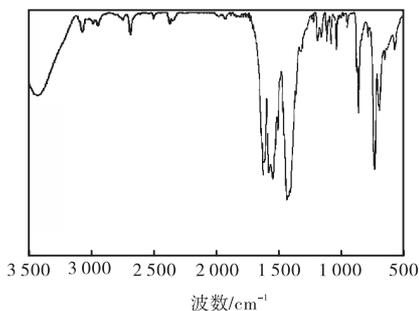


图4 Eu(BA)₃Phen的红外光谱
Fig. 4 IR spectrum of Eu(BA)₃Phen

2.3 配合物的荧光性能

在室温、激发狭缝为 3 nm、发射狭缝为 1.5 nm 的条件下, 以铕离子的特征发射波长 612 nm 为监测波长, 利用荧光分光光度计测定 Eu(BZA)₃Phen 和 Eu(BA)₃Phen 的荧光光谱.

Eu(BZA)₃Phen 的激发光谱见图 5. 可以看出, 激发光谱为宽的带状光谱, 说明配体 BZA 与 Phen 将吸收的能量有效地传递给了 Eu³⁺. Eu(BZA)₃Phen 荧光发射强度最大处对应的激发波长为 379 nm, 在该波长下测定其发射光谱, 见图 6. 发射峰位于 591、612、652 nm, 分别归属于 ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃ 跃迁, 其相对荧光强度分别为 15.062、234.749、2.110, 其中 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁发射对应的相对荧光强度最强, 它是一个电偶极跃迁, ⁵D₀→⁷F₁ 次之, 属于磁偶极跃迁. 电偶极跃迁远大于磁偶极跃迁, 说明中心 Eu³⁺ 所处的配位环境对称性低, 具有较好的

单色性^[8].

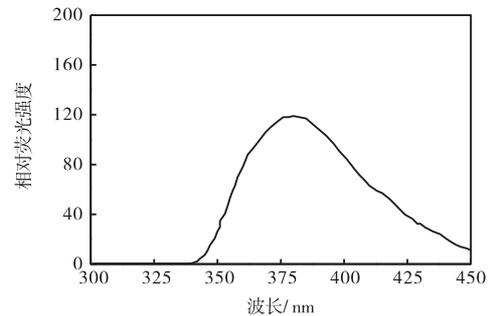


图5 Eu(BZA)₃Phen的荧光激发光谱图
Fig. 5 Excitation spectrum of Eu(BZA)₃Phen

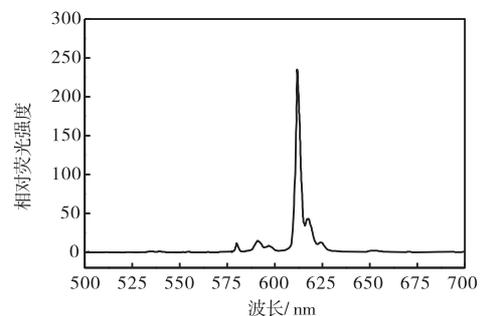


图6 Eu(BZA)₃Phen的荧光发射光谱图
Fig. 6 Emission spectrum of Eu(BZA)₃Phen

Eu(BA)₃Phen 的激发光谱见图 7, 可以看出, 激发光谱为宽的带状光谱, 说明配体 BA 与 Phen 将吸收的能量有效地传递给了 Eu³⁺. Eu(BA)₃Phen 荧光发射强度最大处对应的激发波长为 356 nm, 在该波长下测定其发射光谱, 见图 8, 发射峰位于 580 nm、592 nm、614 nm 和 621 nm, 分别归属于 ⁵D₀→⁷F₀、⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂、⁵D₀→⁷F₃ 跃迁, 其相对荧光强度分别是 11.719、36.697、140.318 和 57.098, 其中 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁发射对应的相对荧光强度最强, 它是一个电偶极跃迁, ⁵D₀→⁷F₁ 次之, 是磁偶极跃迁, 电偶极跃迁远大于磁偶极跃迁.

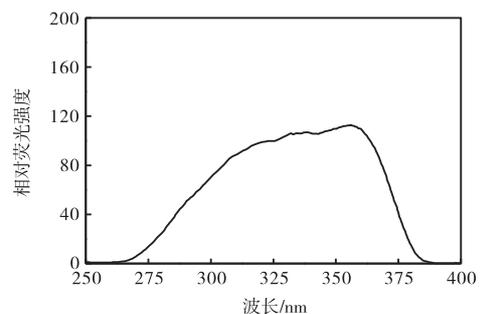
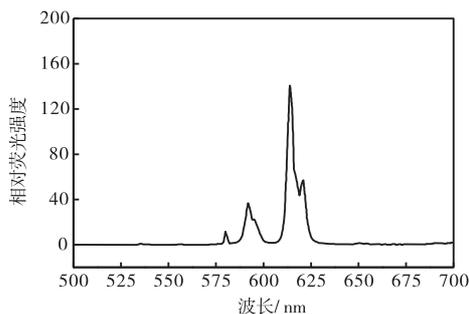


图7 Eu(BA)₃Phen的荧光激发光谱图
Fig. 7 Excitation spectrum of Eu(BA)₃Phen

图8 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的荧光发射光谱图Fig. 8 Emission spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$

2.4 荧光防伪油墨的荧光性能

观察制备的荧光防伪油墨,油墨为淡黄色黏稠液体,油墨印刷测试样条在可见光下无色或淡黄色,在紫外灯下发出明显的红色荧光。

在荧光防伪油墨的最佳激发波长下测定其发射光谱,见图9,油墨与配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 的发射光谱形状相似,发射峰位相同,最大发射波长为612 nm,表现为铕离子的特征荧光发射,油墨的最大相对荧光强度为165.450,与配合物相比有所降低。

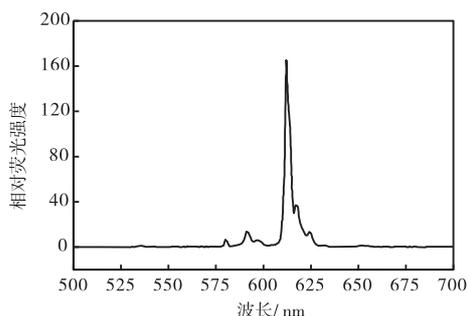


图9 荧光防伪油墨的荧光发射光谱图

Fig. 9 Emission spectrum of fluorescent falsification-resistant ink

2.5 荧光防伪油墨的印刷适性

对制备的荧光防伪油墨的印刷适性、耐性进行检测,结果见表2。

表2 荧光防伪油墨的印刷适性检测结果

Tab. 2 Printability test result of the fluorescent falsification-resistant ink

测试项目	制备的荧光油墨	荧光油墨指标
流动度/($\text{mm}\cdot\text{C}^{-1}$)	34	30~40
细度/ μm	10	≤ 15
黏性增值(40 $^{\circ}\text{C}$)	1.6	≤ 2
耐热性	4级	≥ 3 级
耐水性	5级	≥ 3 级
耐光性	F3级	$\geq \text{F2}$ 级
耐乙醇性	4级	≥ 3 级
耐汽油性	3级	≥ 3 级

测试结果基本符合 GB/T 17001.1—1997《防伪

油墨·第1部分:紫外激发荧光油墨(胶版、凸版印刷技术条件》中的要求。

3 结语

(1) 合成了三元配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$. 利用紫外可见分光光度计测定了配体和配合物的紫外可见光谱,表明三元配合物是含有两种配体的混配配合物. 配合物红外光谱的测定与分析表明,配体 BZA、BA 与中心 Eu^{3+} 均发生了配位。

(2) 用荧光分光光度计分别测定了两种配合物的荧光光谱,配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的最佳激发波长分别为 379、356 nm, 它们的发射波长分别为 612、614 nm. $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 的相对荧光强度 234.749, 远大于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的相对荧光强度 140.318. 将荧光强度高的 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 作为荧光剂制备了荧光防伪油墨,并测定了油墨的荧光性能. 荧光防伪油墨与配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$ 具有相似的发射光谱,相同的发射峰位,只是荧光强度有所不同,表现为铕离子的特征发射谱线。

(3) 测定了荧光防伪油墨的印刷适性,油墨的印刷测试样条在可见光下无色,在紫外灯照射下发出明显的红色. 防伪油墨的耐性和印刷性能测试结果表明,其符合国家标准对荧光防伪油墨的要求,可以很好地应用于包装防伪印刷。

参考文献:

- [1] 李文连. 稀土有机配合物发光研究的新进展[J]. 化学通报, 1991(8): 1-9.
- [2] Hemmilä I, Dakubu S, Mukkala V M, et al. Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays [J]. Analytical Biochemistry, 1984, 137(2): 335-343.
- [3] 黄玲, 黄春辉. 稀土配合物的光致发光和电致发光研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1493-1498.
- [4] 钱军浩. 油墨配方设计与印刷手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- [5] 孙建新. 新型紫外荧光防伪油墨的研制及其印刷适性的研究[D]. 郑州: 解放军信息工程大学, 2001.
- [6] 王正祥. 稀土(铕、铽)荧光配合物及其荧光防伪油墨的制备、荧光性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [7] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [8] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2000.

责任编辑: 周建军