



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110339727 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201910589870.X

B01J 20/26 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.02

B01J 20/28 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 222/14 (2006.01)

申请公布号 CN 110339727 A

C08F 230/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.10.18

(56) 对比文件

(73) 专利权人 昆明理工大学

CN 109647232 A, 2019.04.19

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

CN 106256839 A, 2016.12.28

CN 109663581 A, 2019.04.23

(72) 发明人 成会玲 赵莉 刘迎梅 胡德琼

CN 109589943 A, 2019.04.09

陈树梁 字富庭 胡显智

CN 109589799 A, 2019.04.09

CN 109438619 A, 2019.03.08

(51) Int. Cl.

CN 105771701 A, 2016.07.20

B01D 71/72 (2006.01)

CN 1159199 A, 1997.09.10

B01D 69/12 (2006.01)

US 2011241260 A1, 2011.10.06

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 15/08 (2006.01)

审查员 陈月婷

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法及应用,属于吸附与分离功能高分子材料技术领域。本发明所述方法以铅(II)离子为模板离子,以自主设计合成的化合物作为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,偶氮二异丁腈为引发剂,商业膜为基膜,有机溶剂和水的混合溶液为致孔剂,采用表面接枝印迹法,通过热引发方式在支撑膜表面印迹聚合物薄层。本发明提供的铅(II)离子印迹复合膜制备方法操作简便,经济成本低,得到的铅(II)离子印迹复合膜,可以高选择性地吸附并去除水溶液中的铅(II)离子。

1. 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 预聚合溶液的制备:按0.005~0.01g/L的比例将模板离子Pb(II)溶于致孔溶剂中,再加入功能单体,在室温下振荡2~3h,最后依次加入交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯,引发剂偶氮二异丁腈,超声脱气处理5~10min,即形成预聚合溶液;

(2) 铅(II)离子印迹复合膜的制备:将基膜置于上述步骤(1)中的预聚合溶液,常温下浸泡3~60min,然后升温至60~70℃下反应24~48h,即制得铅(II)离子印迹复合膜,最后用甲醇和醋酸混合溶液洗脱除去模板离子,即制得具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜;

步骤(1)中所述模板离子、功能单体和交联剂摩尔比为1:(4~10):(20~50),引发剂与功能单体的质量摩尔比为1:(10~15);

所述功能单体的制备方法如下:

(1) 称取10~20mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于反应容器中,并用50~70mL HCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流2~5h,之后用冰水浴冷却,再将5~10mmol丙烯酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应5~10h,反应完全后,冷却至室温,将10~30ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应12~24h;

(2) 后处理:反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗pH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为(20~30):(1~5),分离得到淡黄色油状液体,即为功能单体。

2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:所述致孔剂为有机溶剂和水的混合溶液,有机溶剂和水的体积比为(1:3)~(3:1),其中有机溶剂为甲醇、乙醇、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、异丙醇中的一种。

3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤(2)中甲醇和醋酸混合溶液中甲醇和醋酸的体积比为(1~9):1。

4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于:步骤(2)所述基膜为聚四氟乙烯微孔滤膜(PTFE)、聚偏氟乙烯微孔滤膜(PVDF)、尼龙-6微孔滤膜(Nylon-6)中的一种。

一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法及应用,属于吸附与分离功能高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 金属离子印迹技术作为分子印迹技术的一个重要发展方向,对环境、生命和材料科学等领域均具有重要的学术和应用价值。离子印迹技术是以离子为模板,通过静电作用、配位作用等与单体结合形成螯合物,聚合后用酸性试剂等将模板离子洗脱,最终制得具有与目标金属离子相对应的三维孔穴结构的印迹材料。

[0003] 膜分离技术是指在分子水平上、不同粒径分子的混合物在通过半透膜时,实现选择分离的技术,根据孔径大小可以分为微滤膜(MF)、超滤膜(UF)、纳滤膜(NF)及反渗透膜(RO)等,常用的有机含氟商品膜主要有聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)。而目前的商品膜无法实现对单个物质的选择性分离,而金属离子印迹技术为特定目标离子从其结构类似物的混合物中分离出来提供了可行有效的解决途径。

[0004] 因此,将金属离子印迹技术与膜分离技术相结合,为高效并专一识别金属离子提供了实用技术。现如今重金属污染不仅对环境造成严重的破坏,而且对人类健康造成严重的威胁。其中铅是一种毒性较大,并且性质稳定、难以被降解的重金属污染物。铅在人体内累积,会损伤呼吸系统、神经系统及造血系统等,因此如何有效解决铅污染问题是人类当前面临的重要任务。

发明内容

[0005] 本发明提供一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,它将离子印迹技术和膜技术有效结合,合成铅(II)离子印迹复合膜,其操作过程简便,条件温和;使用本发明所述方法制备得到的铅(II)离子印迹复合膜能够简单快速,高选择性地对二价铅离子进行识别吸附,具有很高的应用价值。

[0006] 本发明所述方法具体包括以下步骤:

[0007] (1) 预聚合溶液的制备:按0.005~0.01g/L的比例将模板离子Pb(II)溶于致孔溶剂中,再加入功能单体,在室温下振荡2~3h,最后依次加入交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯,引发剂偶氮二异丁腈,超声脱气处理5~10min,即形成预聚合溶液。

[0008] (2) 铅(II)离子印迹复合膜的制备:将基膜置于上述步骤(1)中的预聚合溶液,常温下浸泡3~60min,然后升温至60~70℃下反应24~48h,即制得铅(II)离子印迹复合膜,最后用甲醇和醋酸混合溶液洗脱除去模板离子,即制得具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0009] 优选的,本发明步骤(1)中所述模板离子、功能单体和交联剂摩尔比为1:(4~10):(20~50),引发剂与功能单体的质量摩尔比为1:(10~15)。

[0010] 优选的,本发明所述致孔剂为有机溶剂和水的混合溶液,有机溶剂和水的体积比

为(1:3)~(3:1),其中有机溶剂为甲醇、乙醇、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、异丙醇中的一种。

[0011] 优选的,本发明所述功能单体的制备方法如下:

[0012] (1)称取10~20mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于反应容器中,并用50~70mL HCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流2~5h,之后用冰水浴冷却,再将5~10mmol丙烯酸酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应5~10h,反应完全后,冷却至室温,将10~30ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应12~24h;

[0013] (2)后处理:反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为(20~30):(1~5),分离得到淡黄色油状液体。

[0014] 优选的,本发明步骤(2)中甲醇和醋酸混合溶液中甲醇和醋酸的体积比为(1~9):1。

[0015] 优选的,本发明步骤(2)所述基膜为聚四氟乙烯微孔滤膜(PTFE)、聚偏氟乙烯微孔滤膜(PVDF)、尼龙-6微孔滤膜(Nylon-6)中的一种,所述基膜为市售产品。

[0016] 本发明的另一目的在于提供所述方法制备得到的铅(II)离子印迹复合膜用于吸附分离溶液中二价铅离子。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] (1)本发明所述方法采用表面接枝印迹技术,以自主设计合成的化合物为功能单体,以商业微孔滤膜为支撑膜,克服了现行二价铅离子吸附材料制备困难、操作复杂等缺点。

[0019] (2)本发明所述方法制备的离子印迹复合膜使识别位点暴露在膜表面不仅能提高其专一识别性能,而且还能提高其对二价铅离子的吸附量。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0021] 实施例1

[0022] 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0023] (1)制备功能单体:称取10mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于三口瓶中,并用50mLHCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流2h,之后用冰水浴冷却,再将5mmol丙烯酸酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应6h,反应完全后,冷却至室温,将12ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应12h。反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为20:1,分离得到淡黄色油状液体。

[0024] (2)将0.1mmol $Pb(NO_3)_2$ 加入到体积比为1:1的甲醇与水混合溶液致孔剂中,待全部溶解,加入0.4mmol功能单体,常温振荡3h,使其混合均匀,然后加入2mmol交联剂乙二醇二甲丙烯酸酯和15mg引发剂偶氮二异丁腈,摇匀,超声脱气处理10min,即得到预聚合液。

[0025] (3)将聚偏氟乙烯微孔滤膜置于步骤(1)得到的预聚合液中,常温浸泡3min,然后在60℃下热引发反应24h。

[0026] (4)用体积比为9:1的甲醇和醋酸混合溶液洗脱模板离子,再使用甲醇洗涤至中

性,即得到具有和模板离子形状、大小相匹配并具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0027] 将本实施例制备得到的20.00mg铅(II)离子印迹复合膜应用在铅(II)浓度为18mg/mL溶液中进行等温吸附;结果显示:铅(II)离子印迹复合膜的吸附量为990.49 $\mu\text{mol/g}$,印迹因子为1.78。

[0028] 实施例2

[0029] 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0030] (1)制备功能单体:称取17mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于三口瓶中,并用72mLHCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流3h,之后用冰水浴冷却,再将10mmol丙烯酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应7h,反应完全后,冷却至室温,将13ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应14h。反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为30:5,分离得到淡黄色油状液体。

[0031] (2)将0.1mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到体积比为1:1的乙醇与水混合溶液致孔剂中,待全部溶解,加入0.6mmol功能单体,常温振荡3h,使其混合均匀,然后加入3mmol交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和15mg引发剂偶氮二异丁腈,摇匀,超声脱气处理10min,即得到预聚合液。

[0032] (3)将聚四氟乙烯微孔滤膜(PTFE)置于步骤(1)得到的预聚合液中,常温浸泡10min,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下热引发反应24h。

[0033] (4)用体积比为9:1的甲醇和醋酸混合溶液洗脱模板离子,再使用甲醇洗涤至中性,即得到具有和模板离子形状、大小相匹配并具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0034] 将本实施例制备得到的20.00 mg铅(II)离子印迹复合膜应用在铅(II)浓度为18mg/mL溶液中进行等温吸附;结果显示:铅(II)离子印迹复合膜的吸附量为1010.31 $\mu\text{mol/g}$ 印迹因子为2.01。

[0035] 实施例3

[0036] 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0037] (1)制备功能单体:称取14mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于三口瓶中,并用60mLHCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流4h,之后用冰水浴冷却,再将8mmol丙烯酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应7h,反应完全后,冷却至室温,将15ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应18h。反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为25:4,分离得到淡黄色油状液体。

[0038] (2)将0.1mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到体积比为1:1的乙腈与水混合溶液致孔剂中,待全部溶解,加入0.4mmol功能单体,常温振荡3h,使其混合均匀,然后加入4mmol交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和15mg引发剂偶氮二异丁腈,摇匀,超声脱气处理10min,即得到预聚合液。

[0039] (3)将尼龙-6微孔滤膜(Nylon-6)置于步骤(1)得到的预聚合液中,常温浸泡20min,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下热引发反应24h。

[0040] (4)用体积比为9:1的甲醇和醋酸混合溶液洗脱模板离子,再使用甲醇洗涤至中性,即得到具有和模板离子形状、大小相匹配并具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0041] 将本实施例制备得到的20.00mg铅(II)离子印迹复合膜应用在铅(II)浓度为

18mg/mL溶液中进行等温吸附。结果显示：铅(II)离子印迹复合膜的吸附量为957.43 $\mu\text{mol/g}$ 印迹因子为1.60。

[0042] 实施例4

[0043] 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0044] (1) 制备功能单体:称取15mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于三口瓶中,并用65mLHCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流5h,之后用冰水浴冷却,再将7mmol丙烯酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应9h,反应完全后,冷却至室温,将11ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应20h。反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为28:3,分离得到淡黄色油状液体。

[0045] (2) 将0.1mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到体积比为1:1的N,N-二甲基甲酰胺与水混合溶液致孔剂中,待全部溶解,加入0.6mmol功能单体,常温振荡3h,使其混合均匀,然后加入5mmol交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和15mg引发剂偶氮二异丁腈,摇匀,超声脱气处理10min,即得到预聚合液;

[0046] (3) 将聚偏氟乙烯微孔滤膜置于步骤(1)得到的预聚合液中,常温浸泡30min,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下热引发反应24h;

[0047] (4) 用体积比为9:1的甲醇和醋酸混合溶液洗脱模板离子,再使用甲醇洗涤至中性,即得到具有和模板离子形状、大小相匹配并具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0048] 将本实施例制备得到的20.00 mg铅(II)离子印迹复合膜应用在铅(II)浓度为18mg/mL溶液中进行等温吸附。结果显示:铅(II)离子印迹复合膜的吸附量为960.76 $\mu\text{mol/g}$ 印迹因子为1.58。

[0049] 实施例5

[0050] 一种二价铅离子印迹复合膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0051] (1) 制备功能单体:称取20mmol化合物N-羟乙基吡咯烷于三口瓶中,并用55mLHCl溶解,反应生成1-(2-乙烯基氯)吡咯烷,加热回流4h,之后用冰水浴冷却,再将7mmol丙烯酰胺加入上述反应中,继续加热搅拌反应10h,反应完全后,冷却至室温,将30ml丙烯酰氯逐滴加到上述冷却后的混合液中,滴完移去冰水浴,室温反应24h。反应完毕后,先过滤,滤液用氯仿萃取,水洗PH到中性,无水硫酸钠干燥后过滤,真空浓缩后,残留物以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析,石油醚和乙酸乙酯的体积比为25:5,分离得到淡黄色油状液体。

[0052] (2) 将0.1mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到体积比为1:1的异丙醇与水混合溶液致孔剂中,待全部溶解,加入0.4mmol功能单体,常温振荡3h,使其混合均匀,然后加入2mmol交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和15mg引发剂偶氮二异丁腈,摇匀,超声脱气处理10min,即得到预聚合液。

[0053] (3) 将聚偏氟乙烯微孔滤膜置于步骤一得到的预聚合液中,常温浸泡60min,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下热引发反应24h。

[0054] (4) 用体积比为9:1的甲醇和醋酸混合溶液洗脱模板离子,再使用甲醇洗涤至中性,即得到具有和模板离子形状、大小相匹配并具有立体空穴的铅(II)离子印迹复合膜。

[0055] 将本实施例制备得到的20.00 mg铅(II)离子印迹复合膜应用在铅(II)浓度为18mg/mL溶液中进行等温吸附。结果显示:铅(II)离子印迹复合膜的吸附量为1020.89 $\mu\text{mol/g}$ 印迹因子为1.77。

[0056] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。