



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110479220 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910783583.2

C02F 101/38(2006.01)

(22)申请日 2019.08.23

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72)发明人 朱桂芬 程国浩 杨灿 王小月
李世颖 张耀宗 樊静

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 周闯

(51)Int.Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,将2-氨基对苯二甲酸和四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用;将离子液体溴化1-烯丙基-3-乙基咪唑和模板分子磺胺甲恶唑加入至有机试剂中进行预聚合反应;将上述所得的溶剂混合后加入交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下进行热溶剂反应,产物经离心、洗脱、干燥后得到分子印迹聚合物。本发明制得的分子印迹聚合物具有超大的比表面积和良好的物理稳定性和化学稳定性,作为固相萃取吸附剂对环境中的磺胺甲恶唑的选择识别能力强、传质速率快、吸附容量大且能够重复利用。

1. 基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征在于具体过程为:将负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物填充于装有筛板的聚丙烯小柱,用于废水或动物性食品中痕量磺胺甲恶唑污染物检测的分离、富集,所得负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂具有良好的实用性;且固相萃取小柱经过30次以上循环使用,吸附性能无明显下降,表明所得负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物具有良好的再生吸附性能;

所述负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物的具体制备过程为:

步骤S1:将2-氨基对苯二甲酸和四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用;

步骤S2:将离子液体溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和模板分子磺胺甲恶唑加入到有机试剂中,密闭反应容器后于30℃进行预聚合反应4-6h;

步骤S3:将步骤S1得到溶液和步骤S2得到的溶液混合后加入交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下于100-180℃进行热溶剂反应20-40h,产物经离心、洗脱、干燥后得到负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物。

2. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S1中所述2-氨基对苯二甲酸与四氯化锆的摩尔比为1-3:3-1。

3. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S2中所述有机试剂为甲醇、丙酮或N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S2中所述离子液体溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和模板分子磺胺甲恶唑的摩尔比为1-6:3-1。

5. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S3中所述离心过程为用甲醇、乙醇或N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种进行离心。

6. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S3中所述洗脱过程为用体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏提取50-80h。

7. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:步骤S3中所述干燥过程为在80-100℃下真空干燥12-24h以挥发聚合物上残留的甲醇和N,N-二甲基甲酰胺。

8. 根据权利要求1所述的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征为:

所述负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物的具体制备过程为:称取0.2212g 2-氨基对苯二甲酸和0.1314g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.3226g溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20mL N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡4h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,于120℃溶剂热反应24h,产物经甲醇离心三次,经体积比为

9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取72h,再于80℃真空干燥24h后得到基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物;

将制得的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物填充于装有筛板的聚丙烯小柱,用以实际废水及动物性食品中痕量磺胺甲恶唑污染物的分离、富集,样品经加标处理后,结果显示回收率达到90.02%以上,表明所得基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂具有良好的实用性;且该固相萃取小柱经过30次以上循环使用,吸附性能无明显下降,表明所得印迹聚合物具有良好的再生吸附性能。

基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子印迹聚合物分离富集有机污染物技术领域,具体涉及一种基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法。

背景技术

[0002] 金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)是一种具有比表面积大、孔径可控、骨架易修饰和功能基团含量丰富等特点的新型多孔材料,在分离气体、催化、吸附污染物等领域具有巨大的潜在应用价值。然而,大多数的MOFs本身框架中的功能活性位点缺乏,导致其作为吸附剂或催化剂达不到理想的效果。罗群兴课题组(Luo. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 6530-6534.)利用有金属中心配位不饱和点的多孔MIL-101作为载体,通过与离子液体之间发生配位作用,实现对乙二醇与苯甲醛的催化反应。朱桂芬(朱桂芬,中国专利,CN109225144A)等人将 Co^{2+} 负载在UIO-66上合成新型吸附剂用于去除环境中氟喹诺酮类抗生素,吸附效果明显提高。

[0003] 离子液体(ILs)是一种在室温或近室温条件下呈液态,完全由阳离子或阴离子组合的功能性物质。由于其具有良好的溶解性、化学稳定性和可设计性,常被作为新型功能单体用于制备分子印迹聚合物。分子印迹聚合物对目标分子具有特定的“记忆效应”,一种以“抗原”与“抗体”作用机理,利用目标分子与功能单体之间共价、非共价键的结合,通过交联剂和引发剂的共同聚合作用形成一种具有高选择识别性能分子印迹聚合物。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是提供了一种基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,制得的分子印迹聚合物能够用于对样品中磺胺甲恶唑污染物的选择特异识别去除。

[0005] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物分离富集痕量磺胺甲恶唑污染物的方法,其特征在于具体过程为:将负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物填充于装有筛板的聚丙烯小柱,用于废水或动物性食品中痕量磺胺甲恶唑污染物检测的分离、富集,所得负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂具有良好的实用性;且固相萃取小柱经过30次以上循环使用,吸附性能无明显下降,表明所得负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物具有良好的再生吸附性能;

所述负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物的具体制备过程为:

步骤S1:将2-氨基对苯二甲酸和四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用;

步骤S2:将离子液体溴化1-烯丙基-3-乙基咪唑和模板分子磺胺甲恶唑加入到有机试剂中,密闭反应容器后于30℃进行预聚合反应4-6h;

步骤S3:将步骤S1得到溶液和步骤S2得到的溶液混合后加入交联剂二甲基丙烯酸乙二

醇酯和引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下于100-180℃进行热溶剂反应20-40h,产物经离心、洗脱、干燥后得到负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物。

[0006] 优选的,步骤S1中所述2-氨基对苯二甲酸与四氯化锆的摩尔比为1-3:3-1。

[0007] 优选的,步骤S2中所述有机试剂为甲醇、丙酮或N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种。

[0008] 优选的,步骤S2中所述离子液体溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和模板分子磺胺甲恶唑的摩尔比为1-6:3-1。

[0009] 优选的,步骤S3中所述离心过程为用甲醇、乙醇或N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种进行离心。

[0010] 优选的,步骤S3中所述洗脱过程为用体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏提取50-80h。

[0011] 优选的,步骤S3中所述干燥过程为在80-100℃下真空干燥12-24h以挥发聚合物上残留的甲醇和N,N-二甲基甲酰胺。

[0012] 优选的,所述负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物的具体制备过程为:称取0.2212g 2-氨基对苯二甲酸和0.1314g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.3226g溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20mL N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡4h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,于120℃溶剂热反应24h,产物经甲醇离心三次,经体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取72h,再于80℃真空干燥24h后得到基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物;

将制得的基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物填充于装有筛板的聚丙烯小柱,用以实际废水及动物性食品中痕量磺胺甲恶唑污染物检测的分离、富集,样品经加标处理后,结果显示回收率达到90.02%以上,表明所得基于负载离子液体金属有机骨架的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂具有良好的实用性;且该固相萃取小柱经过30次以上循环使用,吸附性能无明显下降,表明所得印迹聚合物具有良好的再生吸附性能。

[0013] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:本发明通过原位聚合的方式,将离子液体溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑固载于具有大比表面积和高稳定性的UIO-66-NH₂上,制备的分子印迹聚合物依然具有超大的比表面积和良好的物理稳定性和化学稳定性,而且该聚合物作为固相萃取吸附剂,对环境中磺胺甲恶唑的选择识别能力强、传质速率快、吸附容量大,而且使离子液体能够重复利用、工业化应用前景广阔。

具体实施方式

[0014] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0015] 实施例1

称取0.2212g 2-氨基对苯二甲酸和0.1314g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.3226g溴化1-烯丙基-3-乙炔基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20mL

N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡4h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,在120℃溶剂热反应24h,产物经甲醇离心三次,经体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取72h,再于80℃真空干燥24h后得到金属有机骨架中固载离子液体的分子印迹聚合物。

[0016] 相应条件下的非印迹聚合物的制备方法同上,只是不加入模板分子磺胺甲恶唑。

[0017] 实施例2

称取0.1106g 2-氨基对苯二甲酸和0.0657g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.3226g溴化1-烯丙基-3-乙基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20mL N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡6h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,在180℃溶剂热反应24h,产物经N,N-二甲基甲酰胺离心三次,经体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取72h,再于60℃真空干燥24h后得到金属有机骨架中固载离子液体的分子印迹聚合物。

[0018] 相应条件下的非印迹聚合物的制备方法同上,只是不加入模板分子磺胺甲恶唑。

[0019] 实施例3

称取0.1106g 2-氨基对苯二甲酸和0.1314g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.2113g溴化1-烯丙基-3-乙基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20mL N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡5h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,在120℃溶剂热反应36h,产物经乙醇离心三次,经体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取48h,再于80℃真空干燥14h后得到金属有机骨架中固载离子液体的分子印迹聚合物。

[0020] 相应条件下的非印迹聚合物的制备方法同上,只是不加入模板分子磺胺甲恶唑。

[0021] 实施例4

称取0.1106g 2-氨基对苯二甲酸和0.0657g四氯化锆超声溶解于N,N-二甲基甲酰胺中备用,再称取0.1057g溴化1-烯丙基-3-乙基咪唑和0.0625g磺胺甲恶唑加入到含有20 mL N,N-二甲基甲酰胺的锥形瓶中,在30℃水浴中180rpm震荡6h后,与之前备用溶液混合,再加入0.7709g交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和10mg引发剂偶氮二异丁腈,超声并在氮气保护下转移至密闭聚四氟乙烯反应釜高压釜内,在150℃溶解热反应36h,产物经甲醇离心三次,经体积比为9:1的甲醇和乙酸混合液索氏洗脱提取72h,再于80℃真空干燥24h后得到金属有机骨架中固载离子液体的分子印迹聚合物。

[0022] 相应条件下的非印迹聚合物的制备方法同上,只是不加入模板分子磺胺甲恶唑。

[0023] 应用实施例1

各取10mg实施例1-4中制得的印迹聚合物和非印迹聚合物,然后加入10mL浓度为0.2mmol L⁻¹磺胺甲恶唑水溶液,于25℃下震荡3h,经过滤、稀释后,在紫外分光光度计上测吸光度后计算相应的吸附量。实施例1-4中制得的印迹聚合物对磺胺甲恶唑的吸附容量分别为:104.26μmol g⁻¹、94.47μmol g⁻¹、92.42μmol g⁻¹、92.18μmol g⁻¹,非印迹聚合物对磺胺甲恶唑的吸附容量分别为:64.26μmol g⁻¹、57.17μmol g⁻¹、51.20μmol g⁻¹、52.12μmol g⁻¹,

由结果可以发现,实施例1-4所制得的印迹聚合物对磺胺甲恶唑的具有很强的选择性识别能力。

[0024] 应用实施例2

分别准确称取10mg实施例1中制备的印迹聚合物和非印迹聚合物,加入10mL含有 0.2mmol L^{-1} 的磺胺甲恶唑、甲硝唑、2,4-二氯酚和磺胺间甲氧嘧啶的混合水溶液中,于 25°C 下震荡3h,经过滤、稀释后,在紫外分光光度计上测吸光度后计算相应的吸附量。结果显示,磺胺甲恶唑印迹聚合物对磺胺甲恶唑的吸附量为 $97.54\mu\text{mol g}^{-1}$,而对甲硝唑、2,4-二氯酚和磺胺间甲氧嘧啶的吸附量均小于 $20.10\mu\text{mol g}^{-1}$,表明制得的磺胺甲恶唑印迹聚合物对磺胺甲恶唑的具有很强的选择性识别能力。

[0025] 应用实施例3

将实施例1中制得的印迹聚合物填充于装有筛板的聚丙烯小柱,用以实际废水及动物性食品中痕量磺胺甲恶唑污染物检测的分离、富集,样品经加标处理后,结果显示回收率达到90.02%以上,表明所得印迹聚合物作为固相萃取吸附剂具有良好的实用性;且该固相萃取小柱经过30次以上循环使用,吸附性能无明显下降,表明所得印迹聚合物具有良好的再生吸附性能。

[0026] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。