



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106220786 B

(45)授权公告日 2018.03.09

(21)申请号 201610104217.6

C08J 9/26(2006.01)

(22)申请日 2016.02.26

审查员 戢菁

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106220786 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(73)专利权人 中国环境科学研究院

地址 100012 北京市朝阳区安外大羊坊8号

中国环境科学研究院

(72)发明人 曹凤梅 卢少勇 吴丰昌

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 王加贵

(51)Int.Cl.

C08F 226/06(2006.01)

C08F 220/04(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法

成的TFMAA/4-Vpy-MIP具有良好的选择吸附性和可再生性,可用于各类水体环境中PFOA和PFOS的吸附去除。

(57)摘要

本发明公开了一种利用分子印迹技术(Molecular imprinting technique,MIT)合成对水环境中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)具有选择性吸附能力的新型吸附材料的方法。选用2-(三氟甲基)丙烯酸(2-(Trifluoromethyl)acrylic acid,TFMAA)和4-乙烯基吡啶(4-Vinylpyridine,4-Vpy)作为双功能单体,PFOA为模板分子、EDMA为交联剂合成了双功能单体分子印迹聚合物TFMAA/4-Vpy-MIP,该聚合物可以同时在水相中的PFOA和PFOS进行高效的选择性吸附去除,对PFOA和PFOS的吸附率分别达到78.8%和76.7%,对短链PFCs(PFBA、PFPA、PFHpA和PFBS)的吸附去除率只有13.2%~47.6%,对长链PFCs(PFNA、PFDA、PFUnA和PFDoA)的吸附去除率分别为65.0%、67.0%、68.7%和65.1%,对PFHpA的吸附只有12.8%。重复使用5次后吸附效率仍能达到74.9~93.5%。本专利合

1. 一种去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法,该吸附剂可以有效的去除水环境中的全氟辛酸PFOA和全氟辛烷磺酸PFOS,所述方法的具体步骤如下:

(1) 双功能单体分子印迹聚合物TFMAA/4-Vpy-MIP预聚合溶液的制备:分别加入一定质量的模板分子、功能单体1和功能单体2于装有一定体积有机试剂的磨口具塞锥形瓶中,恒温振荡3h,形成预聚合溶液;

(2) 沉淀聚合法制备TFMAA/4-Vpy-MIP:将第一步中的锥形瓶静置30min,加入10mg引发剂偶氮二异丁腈AIBN,超声脱气10min后氮吹10min,以确保自由基聚合反应的顺利进行,之后加入一定体积的交联剂并密封锥形瓶,在水浴和搅拌条件下反应,生成透明凝胶,将生成的产物置于60℃的真空干燥箱中干燥至恒重,取出研磨过100目筛;

(3) 洗脱模板分子:用一定体积比的醋酸/甲醇混合液对(2)中获得的聚合物进行模板洗脱,将模板洗脱后的提取物在60℃下恒温真空干燥至恒重,获得白色粉末即为TFMAA/4-Vpy-MIP;

步骤(1)中模板分子、功能单体1和功能单体2分别选择化合物全氟辛酸PFOA、三氟甲基丙烯酸TFMAA和4-乙烯基吡啶4-Vpy,PFOA、TFMAA和4-Vpy的量分别为0.0414g、0.014g和33 μ L。

2. 如权利要求1所述的去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所使用的有机试剂为乙腈,用量为每0.0414g PFOA使用10mL。

3. 如权利要求1所述的去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)所使用的交联剂为二甲基丙烯酸乙二醇酯EDMA,加入量为470 μ L。

4. 如权利要求1所述的去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中加热温度为60℃,使用磁力搅拌,搅拌速度为200-300r/min,反应时间为16h。

5. 如权利要求1所述的去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)中聚合物的洗脱方式为索氏提取法,提取液为体积比为1:6的醋酸/甲醇混合溶液,既能够有效的去除模板分子,又可以形成足够的吸附结合位点。

一种去除水环境中典型全氟化合物吸附剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于吸附法去除水中新型污染物的技术领域,具体涉及利用分子印迹技术(Molecular imprinting technique,MIT),以全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid,PFOA)为模板,2-(三氟甲基)丙烯酸(2-(Trifluoromethyl)acrylic acid,TFMAA)和4-乙烯基吡啶(4-Vinylpyridine,4-Vpy)为双功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(Ethylene glycol dimethacrylate,EDMA)为交联剂,于乙腈溶液中经热引发聚合生成聚合物,形成对水环境中PFOA和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonic acid,PFOS)具有选择性吸附特性的新型吸附材料。

背景技术

[0002] 全氟化合物(Perfluorinated compounds,PFCs)具有化学惰性和耐热性等优良性能,可作为塑料添加剂、润滑剂、阻燃剂、抑制剂、表面活性剂等,自20世纪50年代起就在工业生产及生活领域被广泛使用,随着其生产和使用,大量PFCs被释放到环境中。因此,PFCs目前已在各种环境介质中被广泛检出,成为备受关注的一种污染物。

[0003] 研究发现,PFOA和PFOS是各种环境介质中检出频率最高的两种PFCs。PFOA和PFOS在水溶液中通常以阴离子形式存在,在水中的溶解度分别高达3400和570mg/L,容易在各种水体中存在,造成地表水、地下水甚至饮用水等各种水体的污染。含有高浓度PFOA的废水一旦进入到环境中,必将对环境以及人类健康造成严重且长期的危害。因此亟需开展对水中PFOA去除技术的开发。

[0004] PFOA和PFOS具有类似结构,分子链的两端分别为疏水疏油的-C-F长链和亲水基团-COOH、-SO₃H,由于氟的电负性强,使得碳氟键具有强极性,并且是自然界中键能最大的共价键之一。PFOA和PFOS的这些性质使得它们具有极高的稳定性,传统的化学法和生物降解都很难应用到PFOA和PFOS的去除技术中。目前PFOS和PFOA去除技术主要有吸附法、超临界萃取和臭氧处理技术等,其中以吸附法居多。由于实际水环境中含有多种共存的阴离子有机污染物,且浓度通常远远高于PFOA和PFOS,传统吸附剂不具有选择吸附性能,不能高效的去除水环境中的PFOA和PFOS。因此需要开发对PFOA和PFOS具有高度选择性的吸附材料。

[0005] 分子印迹技术(Molecular Imprinting Technology,MIT)是指以某一特定的目标分子为模板,制备对该分子具有特异选择性聚合物的过程。早在20世纪40年代,Paulin在研究抗体抗原的相互作用时提出了以抗原为模板合成抗体的理论,这是对分子印迹技术最初的描述。分子印迹聚合物制备过程包括:首先模板分子与功能单体在致孔剂中通过共价或非共价作用力相互作用,形成超分子复合物;然后加入交联剂和引发剂,在光或热等作用下引发聚合,形成三维立体聚合物;最后用适当的方法把模板分子从聚合物中洗脱出来,便形成了具有与模板分子空间构型匹配空穴的分子印迹聚合物(Molecular imprinted polymers,MIPs),能特异性识别模板分子及其类似物。分子印迹技术是近一段时期高速发展的一门新兴技术,它具有构效预定性、特异识别性,广泛适用性等突出优点;广泛应用于生物提纯、污染物分离和检测等领域,且应用研究领域正在不断扩大。MIPs作为一种对特定

目标化合物具有专一识别能力的高分子材料,由于具有制备简单、成本低廉、功能可以设计、坚固耐用等特点,非常适用于复杂体系中目标化合物的去除、选择性分离与分析。

发明内容

[0006] 本发明是从吸附法去除水环境中PFOA和PFOS的需求出发,利用分子印迹技术制备对PFOA和PFOS具有高度选择吸附性能的新型吸附材料。制备过程分别以PFOA为模板,TFMAA和4-Vpy为双功能单体,EDMA为交联剂,采用沉淀聚合方法制得对水环境中PFOA和PFOS同时具有高度选择吸附特性的TFMAA/4-Vpy-MIP。对处理某些含有高浓度PFOA和PFOS的废水具有潜在的应用价值。主要包括以下步骤:

[0007] 第一步:制备条件优化。选择AAM、TFMAA和4-Vpy中的两种单体作为复合功能单体。调节功能单体的比例,获得不同性质的MIP共12种。确定最佳复合功能单体以及功能单体的反应配比。结果表明当选择TFMAA和4-Vpy作为双功能单体,模板分子PFOA与双功能单体TFMAA和4-Vpy的反应配比为1:1:3时,制得的TFMAA/4-Vpy-MIP对PFOA具有最优的吸附效果。

[0008] 第二步:制备TFMAA/4-Vpy-MIP预聚合溶液。按照第一步优化的条件分别准确称取0.0414g模板分子PFOA、0.014g功能单体TFMAA,量取33 μ L(0.03mmol)功能单体4-Vpy在10mL具塞锥形瓶中,加入乙腈10mL,在150r/min的摇床中振荡3h以确保各组分充分均匀混合形成预聚合溶液。

[0009] 第三步:沉淀聚合法制备TFMAA/4-Vpy-MIP。将第二步中的锥形瓶静置30min,加入10mg引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),超声脱气10min后氮吹10min,以确保自由基聚合反应的顺利进行,之后加入470 μ L交联剂EDMA密封,在水浴60 $^{\circ}$ C、转速200-300r/min条件下反应16h。反应生成透明凝胶,将生产产物置于60 $^{\circ}$ C的真空干燥箱中干燥至恒重,取出研磨过100目筛。

[0010] 第四步:洗脱模板分子。用体积比1:6的醋酸/甲醇混合液对第三步获得的聚合物进行洗脱,洗脱方式为索氏提取法,将洗脱模板后的提取物在60 $^{\circ}$ C下恒温真空干燥至恒重,获得白色粉末即为TFMAA/4-Vpy-MIP。

[0011] 同时制备非印迹聚合物(Non-imprinted polymers,TFMAA/4-Vpy-NIP),第一步中不加入模板化合物PFOA,其它一致。

[0012] 第五步:研究TFMAA/4-Vpy-MIP的吸附动力学、选择吸附能力、pH对吸附的影响以及材料的可重复利用性能。

[0013] 分别选取初始浓度为1.0mg/L的PFOA和PFOS水溶液进行吸附动力学实验研究。具体操作为:准确称取10mg的TFMAA/4-Vpy-MIP和10mg的TFMAA/4-Vpy-NIP分别装入15mL聚丙烯材质的(PP)试管中,一定时间间隔取出相应的PP试管,将上清液在15000r/min条件下高速离心10min中,使用HPLC/MS/MS测定溶液中剩余PFOA和PFOS的浓度。

[0014] 溶液pH直接影响吸附剂和吸附质在溶液中的存在形式,因此研究TFMAA/4-Vpy-MIP在不同pH条件下对PFOA和PFOS吸附的影响,不仅可以为实际应用的最佳条件提供参考,还可以推断吸附剂对吸附质吸附的机制。准确称取10mg的TFMAA/4-Vpy-MIP于15mL PP管中,加入不同pH条件下500 μ g/L的PFOA和PFOS水溶液,于恒温摇床中在20 $^{\circ}$ C、180r/min下振荡24h,吸附完成后取出2mL的上清液,在15000r/min条件下离心10min后,上清液用HPLC/

MS/MS分析测定,并计算在不同pH条件下的吸附去除率和吸附量。

[0015] 为了研究TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP对PFOA和PFOS的结合选择性,将PFOA和PFOS与一系列全氟化合物(PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFBS、和PFHxS)配成混合溶液,每种化合物的浓度均为100 μ g/L。在竞争吸附实验中,向15mL配制的PFCs的混合溶液中分别加入10mg的TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP,调节溶液的pH为5.0。同时研究TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP对PFOA和PFOS以外的上述其它全氟化合物的单一吸附性能,与混合竞争吸附做比较。吸附体系在20 $^{\circ}$ C、180r/min的恒温摇床中振荡24h后,经15000r/min高速离心后,溶液中未被吸附的各类PFCs的浓度用HPLC/MS/MS进行测定分析。

[0016] 可重复实验表明材料在进行5次循环使用的情况下,对PFOA和PFOS的吸附效率仍然与第一次的吸附效率相当,具有良好的可重复利用性。

附图说明

[0017] 图1TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP吸附PFOA的动力学曲线

[0018] 图2TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP吸附PFOS的动力学曲线

[0019] 图3pH对TFMAA/4-Vpy-MIP吸附PFOA和PFOS的影响

[0020] 图4TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP对PFCs单一化合物的吸附

[0021] 图5TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP对PFCs的混合竞争吸附

[0022] 图6TFMAA/4-Vpy-MIP的可重复利用性

具体实施方式

[0023] 为更好的理解本发明的内容,下面结合实施方式对本发明进一步详细的说明,但发明的实施方式不限于此。

[0024] 实施例1:准确称取10mg TFMAA/4-Vpy-MIP和TFMAA/4-Vpy-NIP,分别加入到含有50mL PFCs混合溶液的聚丙烯材质离心管,溶液中PFCs包含全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnA)和全氟十二酸(PFDoA)等8种全氟羧酸以及全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)和全氟辛烷磺酸(PFOS)等3种全氟磺酸,浓度均为20 μ g/L,调节溶液pH为5.0。将离心管置于恒温摇床中震荡12h(20 \pm 0.5 $^{\circ}$ C,150rpm),结果如图5所示。TFMAA/4-Vpy-MIP对PFOA和PFOS的吸附率分别达到78.8%和76.7%,其中对于短链PFCs(PFBA、PFPA、PFHpA和PFBS)的吸附去除率只有13.2%~47.6%,而对长链PFOA和PFOS具有相似碳链结构的PFNA、PFDA、PFUnA和PFDoA的吸附去除率分别为65.0%、67.0%、68.7%和65.1%,对PFHpA的吸附只有12.8%,这与长链全氟羧酸类化合物具有较强疏水性有关。混合吸附竞争体系中可以看出TFMAA/4-Vpy-MIP对PFOA、PFOS、PFNA和PFDA的吸附去除率几乎没有发生变化,分别为78.4%、78.1%、65.9%和67.0%,而对PFUnA和PFDoA的吸附降低了4.71%和3.09%。TFMAA/4-Vpy-NIP在单一型和混合型竞争吸附实验中对各物质的吸附去除率均低于TFMAA/4-Vpy-MIP对目标物的吸附去除率。说明MIPs对PFOA具有明显的选择吸附性。

[0025] 实施例2:在50mL含有20 μ g/L和100 μ g/L的PFOA和PFOS两种水溶液中,分别放入10mg TFMAA/4-Vpy-MIP,并将离心管置于恒温摇床中进行振荡,振荡条件与实例1相同。达

到吸附平衡后分析此时材料对PFOA的去除效率,然后进行脱附,利用0.5%的KOH/甲醇溶液作为脱附溶液对吸附了目标物的材料进行脱附再生。脱附条件:将吸附PFOA的TFMAA/4-Vpy-MIP放入50mL脱附溶液中,室温下连续振荡12h,结果如图6所示。经过5次再生后TFMAA/4-Vpy-MIP在PFOA、PFOS以及其它PFCs的混合液中对PFOA和PFOS的吸附去除率并没有明显下降,对PFOA和PFOS的吸附去除率分别下降了4.03%和3.00%。说明本方法制备的TFMAA/4-Vpy-MIP具有很强的再生性能。

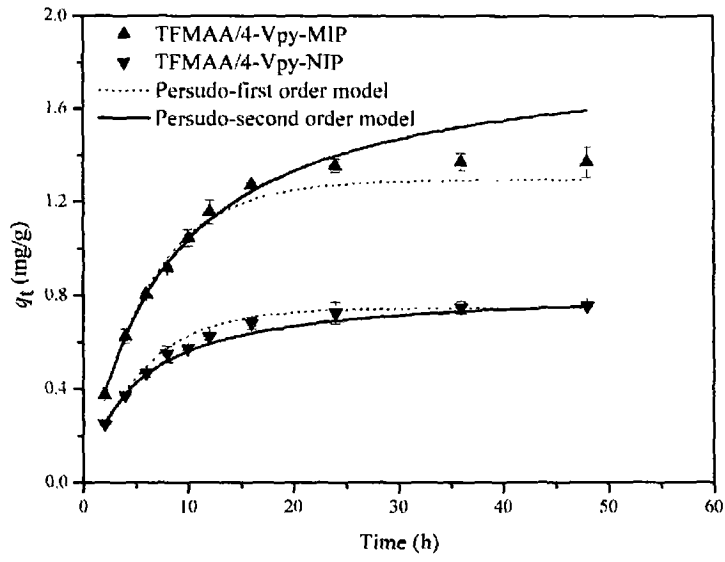


图1

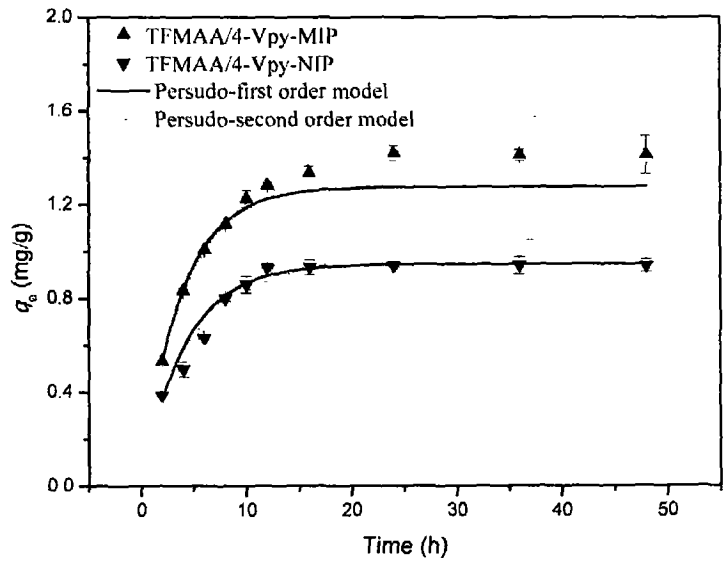


图2

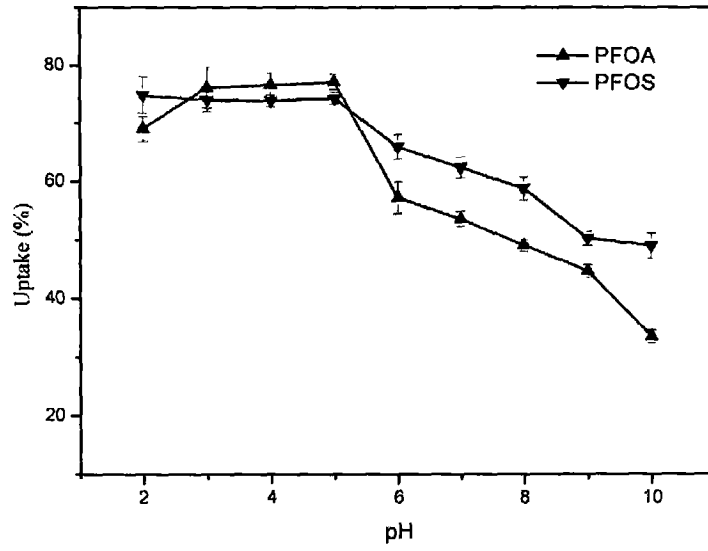


图3

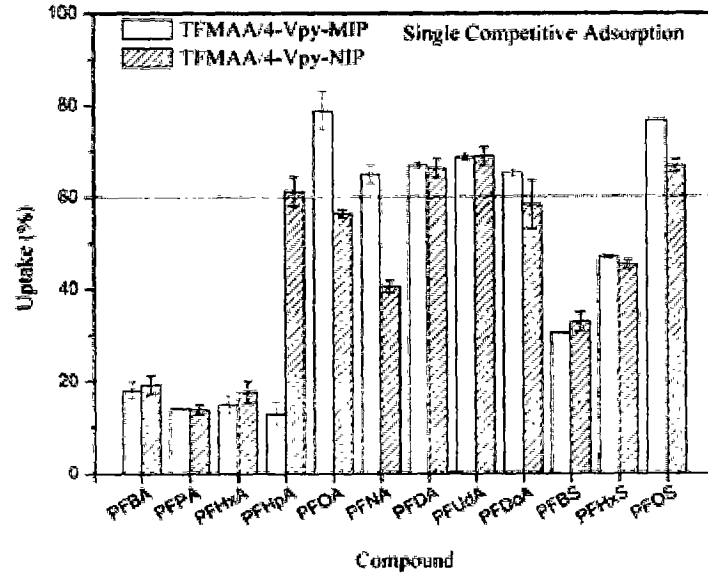


图4

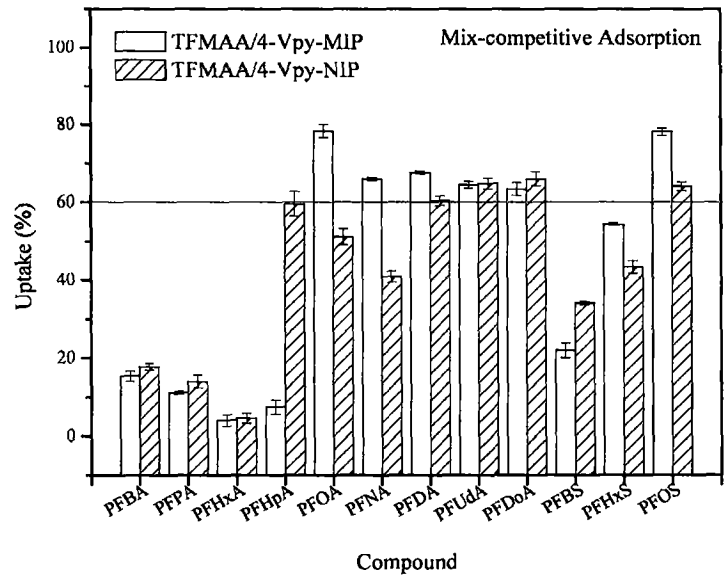


图5

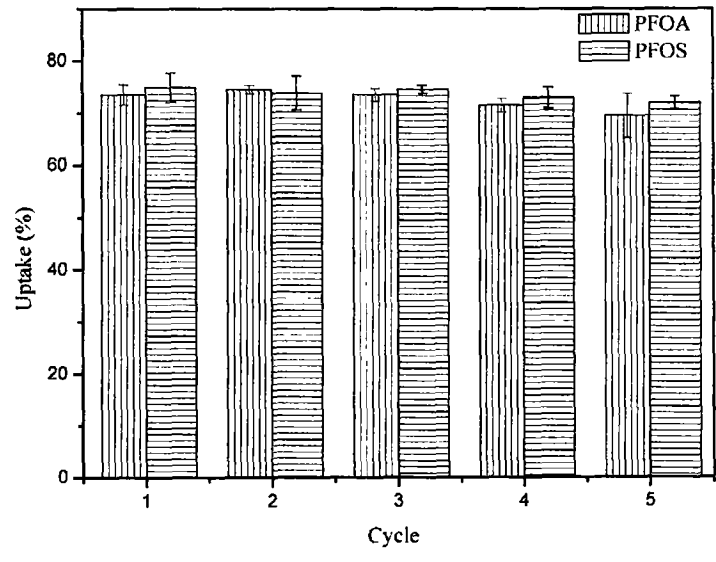


图6