



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112958055 B

(45) 授权公告日 2022.09.09

(21) 申请号 202110127693.0

CN 110931344 A, 2020.03.27

(22) 申请日 2021.01.29

CN 104056590 A, 2014.09.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108037174 A, 2018.05.15

申请公布号 CN 112958055 A

CN 105293453 A, 2016.02.03

(43) 申请公布日 2021.06.15

US 2011247981 A1, 2011.10.13

(73) 专利权人 山东师范大学

CN 106970138 A, 2017.07.21

地址 250014 山东省济南市历下区文化东路88号

Zhao, YY. In Situ Ion-Transmission Mass Spectrometry for Paper-Based Analytical Devices. 《ANALYTICAL CHEMISTRY》. 2016, (第88期),

(72) 发明人 唐波 杨燕美 牛伟华 陈蓁蓁 唐长盛

Yafang Xue. Excellent electrical conductivity of the exfoliated. 《Nanoscale Research Letters》. 2013, 第49卷 (第8期),

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

魏柏. 氮化硼基材料制备及其对水体污染物去除的研究进展. 《精细化工》. 2020, 第37卷 (第11期),

专利代理师 王志坤

牛伟华. h-FBN assisted negative ion paper spray for the. 《ChemComm》. 2021, 第57卷

(51) Int. Cl.

B01J 20/281 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

G01N 27/62 (2021.01)

王小婷. 纸喷雾电离技术性能改进及应用研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》. 2018,

(56) 对比文件

CN 111569840 A, 2020.08.25

CN 102887490 A, 2013.01.23

审查员 王兴欢

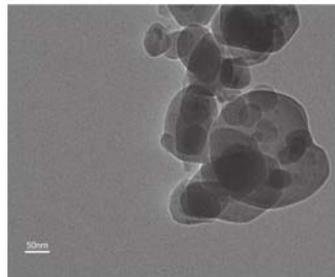
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和质谱检测应用

(57) 摘要

本发明涉及分析检测技术领域,具体涉及一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和应用。水体污染物的吸附材料包括纸基质以及附着于所述纸基质表面的氟掺杂氮化硼,仅需将纸片浸入氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,浸泡,取出晾干即可。氟掺杂氮化硼附着于纸基表面,由于其疏水性可以减弱纸基材料表面的羟基与目标物之间的相互作用,使目标物更容易地在洗脱剂的洗脱作用下解吸。此外,氟掺杂氮化硼有一定的导电性,能使目标物更好的电离,提高检测灵敏度。



CN 112958055 B

1. 一种水体污染物的吸附材料在纸喷雾质谱检测装置中的应用,其特征在于,所述水体污染物的吸附材料包括纸基质以及附着于所述纸基质表面的氟掺杂氮化硼。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,纸基质为纸喷雾电离中的纸基质,其形状为三角形。

3. 一种权利要求1所述的水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,氟掺杂氮化硼的制备方法包括:

将氮化硼粉末与异丙醇溶液混合,搅拌,冷却,超声,静置,离心洗涤,干燥得到单层或少层氮化硼,将单层或少层氮化硼与氟硼酸搅拌,冷却,离心洗涤,干燥即得;

所述氮化硼粉末与异丙醇的比例为0.2-2 g:30-80 mL;

所述氮化硼粉末与异丙醇溶液混合后在40-60℃下搅拌18-30 h,冷却至室温,超声15-25 h,静置0.5-2天,使用丙酮洗涤;

所述单层或少层氮化硼与氟硼酸的比例为0.2-2 g:30-80 mL;

所述单层或少层氮化硼与氟硼酸混合后在40-60℃下搅拌5-10 h,冷却至室温,使用去离子水洗涤;

负载氟掺杂氮化硼纸基质的方法包括:

将纸片浸入氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,浸泡,取出晾干;

所述氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,氟掺杂氮化硼浓度为0.5-3 mg/mL;浸泡时间为0.2-3 h。

4. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,水体污染物的吸附材料包括纸基质以及附着于所述纸基质表面的氟掺杂氮化硼。

5. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述氮化硼粉末与异丙醇的比例为0.5 g:50 mL。

6. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述氮化硼粉末与异丙醇溶液混合后在50℃下搅拌24 h,超声20 h,静置1天。

7. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述单层或少层氮化硼与氟硼酸的比例为0.5 g:50 mL。

8. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述单层或少层氮化硼与氟硼酸混合后在50℃下搅拌8 h。

9. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述氟掺杂氮化硼浓度为1 mg/mL。

10. 根据权利要求3所述一种水体污染物的吸附材料的制备方法,其特征在于,所述浸泡时间为1.5 h。

11. 一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在于,包括:

根据权利要求3所述制备方法制得的一种水体污染物的吸附材料;

质谱仪;

金属夹,其一端与外接高压直流电源连接,另一端夹住所述负载了氟掺杂氮化硼的纸基质,使吸附材料的尖端对准质谱仪的进样口;

外接高压直流电源的电压为-3~-4 KV。

12. 根据权利要求11所述一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在

于,所述外接高压直流电源的电压为-3.5 KV。

13.根据权利要求11所述一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在于,利用所述装置进行检测,包括如下步骤:

制备水体污染物的吸附材料;

水样预处理及带有目标物的吸附材料的制备;

将吸附有目标物的吸附材料用金属夹夹住,向吸附材料上注射洗脱溶剂,同时向吸附材料施加高压电,实现目标物解吸附的同时,在纸基质的尖端形成目标物的电喷雾;

电喷雾被质谱仪接收,进行检测;

所述洗脱溶剂为甲醇:水=9:1,体积比,洗脱溶剂中添加1% 体积比的氨水。

14.根据权利要求11所述一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在于,所述水样预处理是指将水样均经过0.22 μm 的水系滤膜过滤,用纯净水稀释10倍后,加入双酚A和四溴双酚A;

所述带有目标物的吸附材料的制备具体为将20 μL 的水样滴加到水体污染物的吸附材料上,在37 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥。

一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和质谱检测应用

技术领域

[0001] 本发明涉及分析检测技术领域,具体涉及一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和质谱检测应用。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 环境污染是现代社会公众最关注的问题之一。通过对环境水体中污染物的分析,可以更好地进行环境监测,对保护人民健康具有重要意义。双酚A很早之前就被用于制造塑料(奶)瓶、幼儿用的吸口杯、食品和饮料(奶粉)罐内侧涂层,从矿泉水瓶、医疗器械到及食品包装的内里都有它的身影。双酚A能导致内分泌失调,癌症和新陈代谢紊乱导致的肥胖也被认为与此有关。欧盟认为含双酚A奶瓶会诱发性早熟,因此禁止生产含双酚A的婴儿奶瓶。四溴双酚A是目前全球使用最为广泛的溴系阻燃剂之一,大量应用于纺织、家电以及工业产品中以降低燃烧性能。四溴双酚A是一种潜在的具有持久性、生物累积性和毒性的有机污染物。已有研究表明,它对藻类、鱼体及软体动物等有明显的毒副作用。然而,由于环境水体基质复杂,水体污染物检测受到了严重的影响。

[0004] 纸喷雾电离技术是一种新型的常压电离技术,其原理是将三角形纸基质作为样品分离和电离的载体,在分析时将样品或喷雾溶剂滴加到纸基质上,在高压下,目标分析物被电离,随后进入检测器进行检测。纸喷雾技术不仅能够从一定程度上克服传统电离技术的缺点,而且操作简单、价格低廉、无需对产品进行复杂的预处理过程。然而,发明人研究后发现由于纸基质表面羟基的存在,当使用纸喷雾对目标化合物进行分析时,化合物的某些官能团会与羟基形成氢键,导致化合物很难在较短的时间内被洗脱下来,从而降低了纸喷雾质谱的灵敏度。

发明内容

[0005] 为了解决使用纸喷雾对目标化合物进行分析时,化合物的某些官能团会与羟基形成氢键,导致化合物很难在较短的时间内被洗脱下来,从而降低了纸喷雾质谱的灵敏度的问题,本发明发现氟掺杂氮化硼具有疏水性、促进电离以及具有一定的导电性的特点,并首次根据氟掺杂氮化硼的这一特点提出一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和应用。氟掺杂氮化硼附着于纸基表面,由于其疏水性可以减弱纸基材料表面的羟基与目标物之间的相互作用,使目标物更容易地在洗脱剂的洗脱作用下解吸。

[0006] 具体地,本发明是通过如下所述的技术方案实现的:

[0007] 本发明第一方面,提出一种水体污染物的吸附材料,包括纸基质以及附着于所述纸基质表面的氟掺杂氮化硼。

[0008] 本发明第二方面,提供一种水体污染物的吸附材料的制备方法,包括:将纸片浸入

氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,浸泡,取出晾干。

[0009] 本发明第三方面,提供水体污染物的吸附材料在纸喷雾质谱检测装置中的应用。

[0010] 本发明第四方面,提供氟掺杂氮化硼在水体污染物的吸附材料和/或纸喷雾质谱检测装置中的应用。

[0011] 本发明第五方面,提供一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在于,包括:

[0012] 有机污染物的吸附材料;

[0013] 质谱仪;

[0014] 金属夹,其一端与外接高压直流电源连接,另一端夹住所述负载了氟掺杂氮化硼的纸基质,使吸附材料的尖端对准质谱仪的进样口。

[0015] 本发明第六方面,提供一种水体污染物的纸喷雾质谱检测方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0016] 制备水体污染物的吸附材料;

[0017] 水样预处理及带有目标物的吸附材料的制备;

[0018] 将吸附有目标物的吸附材料用金属夹夹住,向吸附材料上注射洗脱溶剂,同时向吸附材料施加高压电,实现目标物解吸附的同时,在纸基质的尖端形成目标物的电喷雾;

[0019] 电喷雾被质谱仪接收,进行检测。

[0020] 本发明一个或多个实施例具有以下有益效果:

[0021] 1) 氟掺杂氮化硼附着于纸基表面,由于其疏水性可以减弱纸基材料表面的羟基与目标物之间的相互作用,使目标物更容易地在洗脱剂的洗脱作用下解吸。

[0022] 2) 氟掺杂氮化硼有一定的导电性,能使目标物更好的电离,提高检测灵敏度。

[0023] 3) 氟掺杂氮化硼附着于纸基,无需使用其他粘合剂,高效、快速制备水体污染物的吸附材料;

[0024] 4) 建立一种新的纸喷雾质谱检测方法,将氟掺杂氮化硼的优势与纸喷雾质谱法的特点相结合,实现高效的检测。

附图说明

[0025] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。以下,结合附图来详细说明本发明的实施方案,其中:

[0026] 图1为本发明实施例1中制备的氟掺杂氮化硼的透射电镜表征图;

[0027] 图2为本发明实施例1中制备的氟掺杂氮化硼的接触角;

[0028] 图3为本发明实施例2中未经修饰的纸基的扫描电镜图;

[0029] 图4为本发明实施例2中氟掺杂氮化硼修饰的纸基的扫描电镜图;

[0030] 图5为本发明实施例3中检测过程示意图,依次为少层氟掺杂氮化硼纳米片、氟掺杂氮化硼涂布纸、添加样品、洗脱进样、质谱信号;

[0031] 图6为本发明实施例4中空白纸与水体污染物的吸附材料在水体污染物检测小清河水样的比较。

[0032] 图7为本发明实施例4中空白纸与水体污染物的吸附材料在水体污染物检测黑虎

泉水样的比较；

[0033] 其中：1、有机污染物的吸附材料，2、质谱仪，3、金属夹，4、外接高压直流电源。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0035] 需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本公开的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0036] 为了解决使用纸喷雾对目标化合物进行分析时，化合物的某些官能团会与羟基形成氢键，导致化合物很难在较短的时间内被洗脱下来，从而降低了纸喷雾质谱的灵敏度的问题，本发明发现氟掺杂氮化硼具有疏水性、促进电离以及具有一定的导电性的特点，并首次根据氟掺杂氮化硼的这一特点提出一种水体污染物的吸附材料及其制备方法和应用。氟掺杂氮化硼附着于纸基表面，由于其疏水性可以减弱纸基材料表面的羟基与目标物之间的相互作用，使目标物更容易地在洗脱剂的洗脱作用下解吸。

[0037] 具体地，本发明是通过如下所述的技术方案实现的：

[0038] 本发明第一方面，提出一种水体污染物的吸附材料，包括纸基质以及附着于所述纸基质表面的氟掺杂氮化硼。

[0039] 发明人研究发现由于纸基质表面羟基的存在，当使用纸喷雾对目标化合物进行分析时，化合物的某些官能团会与羟基形成氢键，导致化合物很难在较短的时间内被洗脱下来，从而降低了纸喷雾质谱的灵敏度。通过在纸基质表面负载氟掺杂氮化硼制备水体污染物的吸附材料，氟掺杂氮化硼附着于纸基表面，其疏水性可以减弱纸基材料表面的羟基与目标物之间的相互作用，使目标物更容易地在洗脱剂的洗脱作用下解吸。而且氟掺杂氮化硼有一定的导电性，能使目标物更好的电离，提高检测灵敏度。

[0040] 在本发明一个或多个实施例中，所述纸基质为纸喷雾电离中的纸基质，其形状为等腰三角形。

[0041] 本发明第二方面，提供一种水体污染物的吸附材料的制备方法，包括：将纸片浸入氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中，浸泡，取出晾干。

[0042] 所述氟掺杂氮化硼的制备方法包括：

[0043] 将氮化硼粉末与异丙醇溶液混合，搅拌，冷却，超声，静置，离心洗涤，干燥得到单层或少层氮化硼，将单层或少层氮化硼与氟硼酸搅拌，冷却，离心洗涤，干燥即得。

[0044] 在本发明一个或多个实施例中，氮化硼粉末与异丙醇的比例为0.2-2g:30-80mL，优选为0.5g:50mL；

[0045] 优选地，所述氮化硼粉末与异丙醇溶液混合后在40-60℃下搅拌18-30h，冷却至室温，超声15-25h，静置0.5-2天，使用丙酮洗涤；

[0046] 优选地，所述氮化硼粉末与异丙醇溶液混合后在50℃下搅拌24h，超声20h，静置1天；

- [0047] 优选地,所述单层或少层氮化硼与氟硼酸的比例为0.2-2g:30-80mL,优选为0.5g:50mL;
- [0048] 优选地,所述单层或少层氮化硼与氟硼酸混合后在40-60℃下搅拌5-10h,冷却至室温,使用去离子水洗涤;
- [0049] 优选地,所述单层或少层氮化硼与氟硼酸混合后在50℃下搅拌8h;
- [0050] 在本发明一个或多个实施例中,所述氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,氟掺杂氮化硼浓度为0.5-3mg/mL,优选为1mg/mL;
- [0051] 优选地,浸泡时间为0.2-3h,优选为1.5h。
- [0052] 本发明第三方面,提供水体污染物的吸附材料在纸喷雾质谱检测装置中的应用。
- [0053] 本发明第四方面,提供氟掺杂氮化硼在水体污染物的吸附材料和/或纸喷雾质谱检测装置中的应用。
- [0054] 本发明第五方面,提供一种用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置,其特征在于,包括:
- [0055] 有机污染物的吸附材料;
- [0056] 质谱仪;
- [0057] 金属夹,其一端与外接高压直流电源连接,另一端夹住所述负载了氟掺杂氮化硼的纸基质,使吸附材料的尖端对准质谱仪的进样口。
- [0058] 优选地,外接高压直流电源的电压为-3~-4KV,优选为-3.5KV。
- [0059] 本发明第六方面,提供一种水体污染物的纸喷雾质谱检测方法,其特征在于,包括如下步骤:
- [0060] 制备水体污染物的吸附材料;
- [0061] 水样预处理及带有目标物的吸附材料的制备;
- [0062] 将吸附有目标物的吸附材料用金属夹夹住,向吸附材料上注射洗脱溶剂,同时向吸附材料施加高压电,实现目标物解吸附的同时,在纸基质的尖端形成目标物的电喷雾;
- [0063] 电喷雾被质谱仪接收,进行检测。
- [0064] 在本发明一个或多个实施例中,所述水样预处理是指将水样均经过0.22 μ m的水系滤膜过滤,用纯净水稀释10倍后,加入双酚A和四溴双酚A;
- [0065] 优选地,所述带有目标物的吸附材料的制备具体为将20 μ L的水样滴加到水体污染物的吸附材料上,在37℃条件下干燥;
- [0066] 优选地,所述洗脱溶剂为甲醇:水=9:1,体积比,洗脱溶剂中添加1%体积的氨水。负离子模式下用氨水或者是三乙胺可以提高分析物的电离效率。
- [0067] 下面结合具体的实施例,对本发明做进一步的详细说明,应该指出,所述具体实施例是对本发明的解释而不是限定。
- [0068] 实施例1
- [0069] 氟掺杂氮化硼的制备
- [0070] (1) 单层或少层氮化硼的制备:将0.5g的氮化硼粉末放入100mL的圆底烧瓶,加入50mL的异丙醇。将上述混合液在50℃下磁力搅拌24h。冷却至室温后,将上述混合液在低功率超声机中超声20h。超声结束后,将得到的混合液在室温下静置1天,然后将上清液提取出来进行离心,离心出来的乳白色沉淀用丙酮洗数次以便将异丙醇洗干净。将得到的产物在

60℃下干燥,收集备用。

[0071] (2) 单层或少层六方氮化硼掺氟:将0.5g的少层六方氮化硼放入100mL的圆底烧瓶,加入50mL的氟硼酸,将上述混合液在50℃下磁力搅拌8h,自然冷却至室温。将得到的产物离心,用去离子水洗数次,在60℃下干燥,收集后用乙醇将粉末分散成1mg/mL,以便下一步应用。

[0072] 图1、图2分别为本发明实施例中制备的氟掺杂氮化硼的透射电镜及接触角表征图。观察表征图可知,本实施例制备的氟掺杂氮化硼为少层的二维纳米结构材料,接触角为110.41°,具有良好的疏水性。

[0073] 实施例2

[0074] 水体污染物的吸附材料的制备

[0075] 将底为5mm,高为7mm的等腰三角形纸片浸入1mg/mL的氟掺杂氮化硼-无水乙醇分散液中,浸泡1.5小时后,取出并在室温下自然晾干。

[0076] 图3和图4为本实施例中未经修饰的纸基和氟掺杂氮化硼修饰的纸基的扫描电镜图,由图可明显看出,氟掺杂氮化硼材料能够均匀的吸附在纸基上。

[0077] 实施例3

[0078] 如图5所示,用于水体污染物检测的纸喷雾质谱检测装置包括:有机污染物的吸附材料、质谱仪、金属夹,金属夹其一端与外接高压直流电源连接,另一端夹住所述实施例2制备的水体污染物的吸附材料,使吸附材料的尖端对准质谱仪的进样口。

[0079] 实施例4

[0080] 一种水体污染物的纸喷雾质谱检测方法:

[0081] (1) 吸附有水体污染物的吸附材料的制备:将水样用纯净水稀释10倍后,加入一定量的双酚A和四溴双酚A。之后将20μL的混合溶液(双酚A与四溴双酚A的量均为500pmol)滴加到负载了氟掺杂氮化硼的纸基上,并在37℃条件下干燥。

[0082] (2) 质谱检测:将吸附有水体污染物的氟掺杂氮化硼的纸基质夹在铜制的金属夹上,通过持续不断地滴加甲醇:水=9:1(含有1%体积的氨水)的洗脱溶剂使双酚A和四溴双酚A从该纸基材料上洗脱下来,最后通过外加电源加压-3.5KV使目标物电离,进入质谱进行检测。

[0083] 实际样品来自于济南市历下区黑虎泉的泉水和济南小清河的河水,为了除去漂浮性杂质,所用水样均经过0.22μm的水系滤膜过滤。

[0084] 图6和图7分别为未经修饰的纸基(即空白纸)和氟掺杂氮化硼修饰的纸基(即水体污染物的吸附材料)在水体污染物检测小清河水样和黑虎泉水样的比较。其具体检测结果列于表1,可明显看出该方法优越性。

[0085] 表1. 空白纸和氟掺杂氮化硼修饰的纸基在检测不同水样的比较

样品	稀释后 20μL 水 样中的双 酚 A	稀释后 20μL 水样 中的四溴 双酚 A	空白纸检测 到的双酚 A 的相对强度 (%)	负载了氟掺杂氮 化硼的纸基检测 到的双酚 A 的相 对强度(%)	空白纸检测到的 四溴双酚 A 的相 对强度(%)	负载了氟掺杂氮 化硼的纸基检测 到的四溴双酚 A 的相对强度(%)
小清河水	500pmol	500pmol	35.31±2.41	99.08±1.07	42.84±2.4	99.99±0.05

[0086]

[0087]	黑虎泉水	500pmol	500pmol	34.27±0.96	98.54±2.53	43.69±2.50	99.10±1.56
--------	------	---------	---------	------------	------------	------------	------------

[0088] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

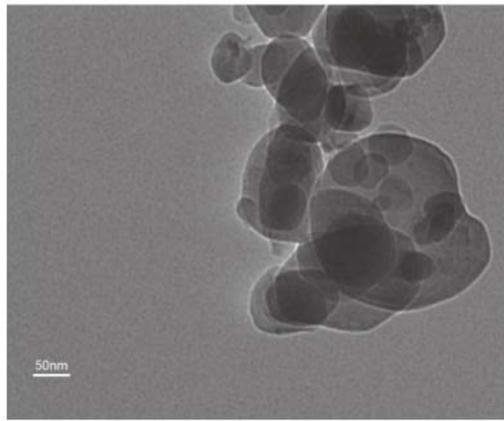


图1

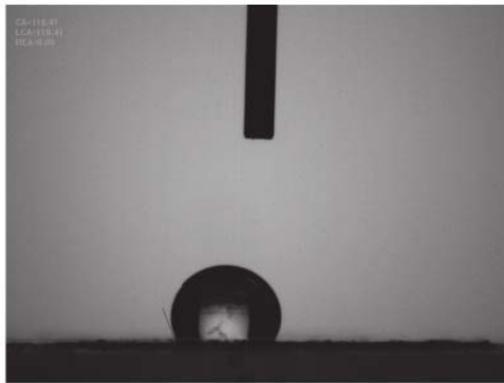


图2

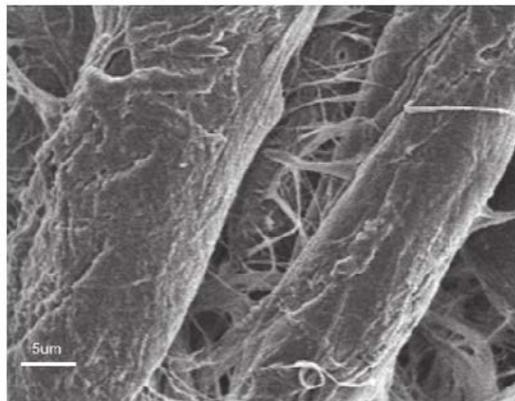


图3

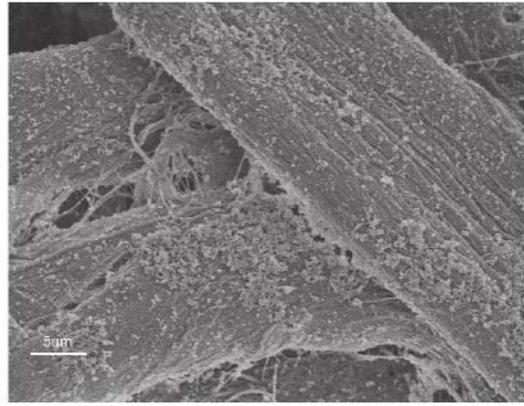


图4

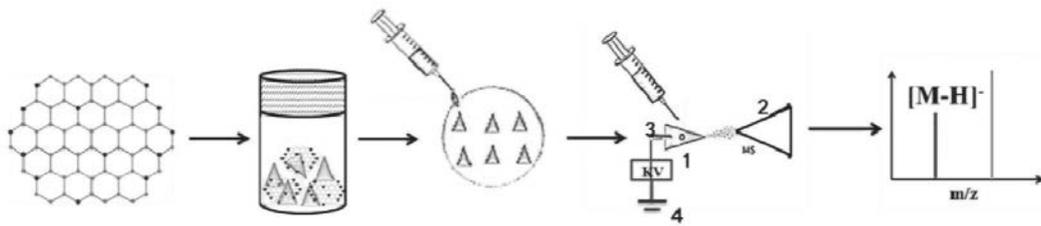


图5

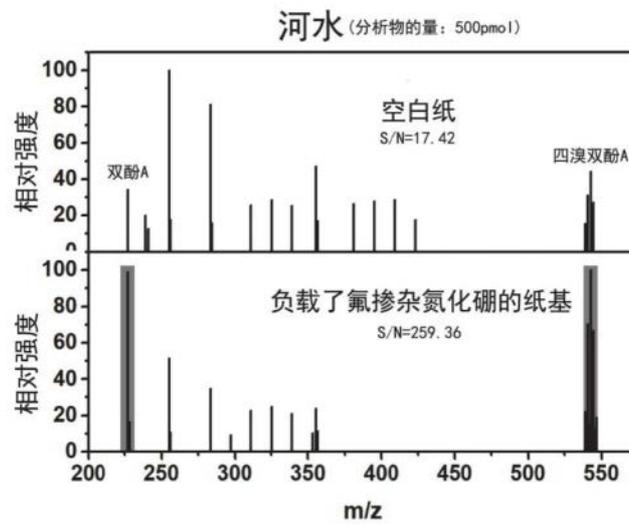


图6

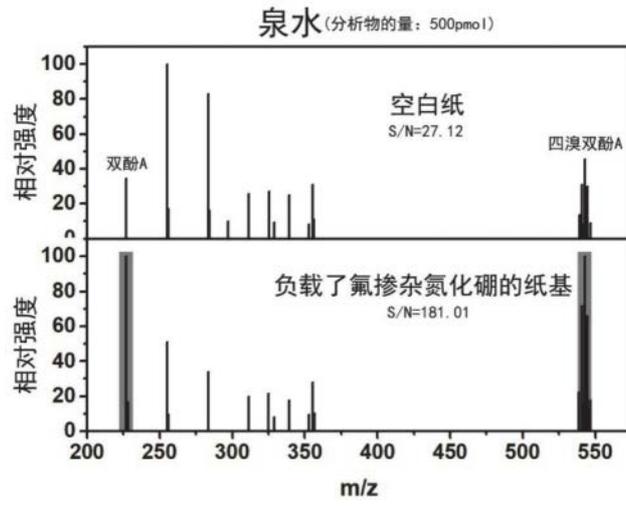


图7