



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104475030 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201410669685.9

B01J 20/281(2006.01)

(22)申请日 2014.11.20

B01J 20/30(2006.01)

G01N 30/88(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104475030 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.04.01

CN 103901129 A, 2014.07.02, 说明书第7-15段.

(73)专利权人 杭州电子科技大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区2号大街

CN 103657596 A, 2014.03.26, 说明书第7段.

(72)发明人 张素玲 张春晓 王海栋

CN 103908947 A, 2014.07.09, 权利要求3.

CN 104043438 A, 2014.09.17, 说明书第6段.

(74)专利代理机构 杭州君度专利代理事务所

(特殊普通合伙) 33240

审查员 刘浩英

代理人 杜军

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

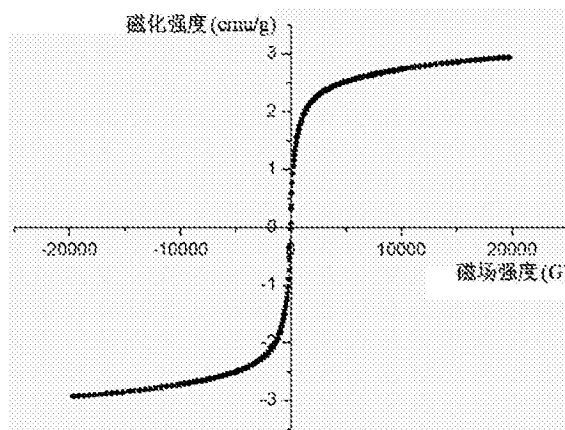
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种磁性金属有机骨架材料的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开一种磁性金属有机骨架材料的制备方法及其应用。该方法是采用共沉淀法合成纳米磁性材料Fe₃O₄,将纳米磁性材料Fe₃O₄、FeCl₃·6H₂O、对苯二甲酸加到DMF超声混合,水热法合成Fe₃O₄/MIL-101(Fe);产物利用磁场分离,并用热乙醇洗涤,干燥过夜,得到Fe₃O₄/MIL-101(Fe)。上述方法得到的Fe₃O₄/MIL-101(Fe)在分离富集尿液中有机磷中的应用。本发明材料颗粒尺寸均匀,磁性较强,分散性好;采用含氧羧酸配体与金属离子Fe³⁺配位而成的MIL-101(Fe)为吸附分离介质,与磁性固相萃取技术结合,与色谱联用测定尿液中痕量有机磷残留,灵敏度较高。



1. 一种磁性金属有机骨架材料在分离富集尿液中有机磷的应用,上述磁性金属有机骨架材料采用以下方法制备而成:

步骤(1)、采用共沉淀法合成纳米磁性材料 Fe_3O_4 :

将三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、二价铁盐 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,得到铁盐溶液;其中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 离子、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 离子与去离子水的投料比为8~12:3~5:40~80,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$;然后在 N_2 保护条件下,将铁盐溶液置于80~85℃下加入氨水调节pH值至大于9,搅拌反应0.5~2h后,用去离子水洗涤,洗至滤液pH值至中性,得到纳米磁性材料 Fe_3O_4 ;

步骤(2)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的合成:

将步骤(1)得到的纳米磁性材料 Fe_3O_4 、三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、有机配体对苯二甲酸 H_2BDC 加入到二甲基甲酰胺DMF中超声混合,采用水热法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料;其中反应物纳米磁性材料 Fe_3O_4 、 H_2BDC 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、DMF的投料比为0.2~1:6~8:12~16:40~80,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$,水热法反应条件为100~120℃反应12~20h;产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料利用外加磁铁所产生的磁场分离,并用温度为60~65℃的乙醇洗涤,干燥过夜,得到磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$;

其特征在于:该应用方法包括以下步骤:

步骤(A)、尿液中有机磷的分离和富集:

取3~5mL尿液,加入乙腈震荡20~50min后混匀,离心分离5~20min,分别收集上层清液及底部蛋白沉淀;其中尿液、乙腈的体积比为1:1;底部蛋白沉淀用0.5~1mL丙酮超声提取5~20min,提取3次,合并丙酮提取液;然后将丙酮提取液、上层清液混合,用 N_2 吹去除乙腈和丙酮,加入5%w/v NaCl,然后加入10~25mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 磁性材料进行萃取解吸:首先通过振荡30~50min使有机磷吸附在磁性材料表面;在外加磁铁作用下,把结合了有机磷的磁性材料从样品溶液中分离;最后加入丙酮200 μL 两次后超声解吸5~30min,合并解吸液, N_2 吹干,150 μL 乙酸乙酯重溶,得到解吸液;

步骤(B)、有机磷含量测定:

用气相色谱/火焰光度检测器测定步骤(1)所述的解吸液中有机磷浓度。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于步骤(1)中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 离子: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 离子:去离子水的投料比为8.7:4.3:80,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$ 。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于步骤(2)中反应物纳米磁性材料 Fe_3O_4 、 H_2BDC 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、DMF的投料比为0.2:6:12:75,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$ 。

一种磁性金属有机骨架材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料化学和样品前处理领域,涉及一种磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的制备方法及其应用,具体是用水热合成法制备该材料,结合磁性固相萃取技术,用于富集样品溶液中有有机磷残留,气相色谱测定。

背景技术

[0002] 在分析化学领域,生物样品中痕量、超痕量物质的分析已成为关注的焦点。由于生物样品具有被测浓度低、组分复杂、干扰严重等特点,需经有效的样品前处理技术对其进行净化、浓缩及富集,方可进行分析测定。因此,发展快速、高选择性、环境友好的样品前处理技术得到了高度关注。磁性分散固相萃取(Magnetic dispersive solid-phase extraction, MDSPE)是以磁性材料为吸附剂基质,将其分散在样品溶液中吸附目标物后,在外部磁场作用下实现目标物与样品基质分离。MDSPE具有操作简便、分离时间短,有机溶剂用量少等优点。在富集分离过程中,制备对目标物具有高吸附能力的萃取介质至关重要,可降低基体干扰,提高分析灵敏度。

[0003] 金属有机骨架(Metal-organic framework, MOFs)是一类新型多孔材料,主要是由含氮、氧多齿配体与过渡金属离子连接而成的超分子网络结构,比表面积远大于常规多孔材料如活性炭和沸石,且孔结构高度有序。目前在分析化学中的应用主要涉及到在样品前处理及色谱固定相两方面,结果表明MOFs材料孔内金属离子与目标物之间的 π -络合作用,以及骨架中配体与苯系物之间的 π - π 作用,使其对有机化合物的吸附能力较强,是颇有应用前景的吸附分离介质。

[0004] 磁性MOFs材料制备及在样品前处理中的应用有文献报道。Yan等(Huo S H, Yan X P. *Analyst*, 2012, 137: 3445-3451)首先制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$,将其与MIL-101(Cr)在样品溶液中超声混合得到其磁性复合材料,同时完成对水中多环芳烃的磁性萃取;Chen等(Chen X F, Ding N, Zang H, Yeung H, Zhao R S, Cheng C, Liu J H, Chan T D. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1304: 241-245)首先用巯基乙酸修饰 Fe_3O_4 粒子,使其表面带有含硫官能团,然后将其分散在 Fe^{3+} 和对苯二甲酸(H_2BDC)的乙醇溶液中,70℃反应30min,此步骤重复30次反应得到核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}$,用于环境水样中多氯联苯的分离富集;Hu等(Hu Y, Huang Z L, Liao J, Li G K. *Anal. Chem.* 2013, 85: 6885-6893)首先以金属离子 Zn^{2+} 与1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)水热合成MOF-5,然后与氨基功能化的 Fe_3O_4 粒子通过超声结合,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-5}$ 复合材料,用于富集痕量多环芳烃与赤霉酸。上述制备方法均需对 Fe_3O_4 粒子进行功能化,然后再与MOFs反应得到磁性MOFs材料,制备步骤较为繁琐,用时长。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是针对上述现有技术的不足,提供一种磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的制备方法。该方法无需对 Fe_3O_4 进行修饰,是一种制备过程简便,成本

低,易于大量制备的磁性MOFs材料制备方法,得到的磁性MOFs材料尺寸均匀,磁性较强,分散性好。

[0006] 本发明方法包括以下步骤:

[0007] 步骤(1).采用共沉淀法合成纳米磁性材料 Fe_3O_4 :

[0008] 将三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、二价铁盐 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,得到铁盐溶液;其中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 离子、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 离子与去离子水的投料比为8~12:3~5:40~80,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$;然后在 N_2 保护条件下,将铁盐溶液置于80~85℃下加入氨水调节pH值至大于9,搅拌反应0.5~2 h后,用去离子水洗涤,洗至滤液pH值至中性,得到纳米磁性材料 Fe_3O_4 ;

[0009] 作为优选,步骤(1)中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 离子: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 离子:去离子水的投料比为8.7 mmol:4.3 mmol:80 mL;

[0010] 步骤(2). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的合成:

[0011] 将步骤(1)得到的纳米磁性材料 Fe_3O_4 、三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、有机配体对苯二甲酸(H_2BDC)加入到二甲基甲酰胺DMF中超声混合,采用水热法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料;其中反应物纳米磁性材料 Fe_3O_4 、 H_2BDC 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、DMF 的投料比为 0.2~1:6~8:12~16:40~80,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$,水热法反应条件为100~120℃反应12~20h;产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料利用外加磁铁所产生的磁场分离,并用温度为60~65℃的乙醇洗涤,干燥过夜,得到磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$;

[0012] 作为优选,步骤(2)中反应物纳米磁性材料 Fe_3O_4 、 H_2BDC 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、DMF的投料比为0.2:6:12:75,单位为 $\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mmol}:\text{mL}$ 。

[0013] 上述方法制备的磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 通过扫描电镜、透射电镜、红外光谱、X射线衍射、磁滞回线表征进行表征。

[0014] 本发明的另一个目的是提供了上述方法制备得到的磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 在分离富集尿液中有机磷中的应用。

[0015] 一种基于上述 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 材料的磁性分散固相萃取与气相色谱联用测定富集尿液中痕量有机磷的方法,其特征是包括如下步骤

[0016] (1). 尿液中有机磷的分离和富集

[0017] 取3~5 mL尿液,加入乙腈震荡20~50 min后混匀,离心分离5~20 min,分别收集上层清液及底部蛋白沉淀;其中尿液、乙腈的体积比为1:1;底部蛋白沉淀用0.5~1 mL丙酮超声提取5~20 min,提取3次,合并丙酮提取液;然后将丙酮提取液、上层清液混合,用 N_2 吹去除乙腈和丙酮,加入5% w/v NaCl,然后加入10~25 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 磁性材料进行萃取解吸:首先通过振荡30~50 min使有机磷吸附在磁性材料表面;在外加磁铁作用下,把结合了有机磷的磁性材料从样品溶液中分离;最后,加入丙酮(200 $\mu\text{L} \times 2$)超声解吸5~30 min,合并解吸液, N_2 吹干,150 μL 乙酸乙酯重溶,得到解吸液。

[0018] (2). 有机磷含量测定

[0019] 用气相色谱/火焰光度(FPD)检测器测定步骤(1)所述的解吸液中有机磷浓度。

[0020] 将本发明所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 用于测定尿液中有机磷,具有线性范围宽、检出限低、回收率高等优点。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

- [0022] 第一、采用水热合成法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 纳米复合材料,制备方法简便,高效;
- [0023] 第二、颗粒尺寸均匀,磁性较强,分散性好;
- [0024] 第三、采用含氧羧酸配体与金属离子 Fe^{3+} 配位而成的 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 为吸附分离介质,与磁性固相萃取技术结合,与色谱联用测定尿液中痕量有机磷残留,灵敏度较高。

附图说明

- [0025] 图1是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 电镜图;其中a为 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 透射电镜图,b为 Fe_3O_4 透射电镜图,c为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 透射电镜图,d为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 扫描电镜图;
- [0026] 图2是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 以及 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 、 Fe_3O_4 的红外光谱图;
- [0027] 图3是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 以及 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 、 Fe_3O_4 的X射线粉末衍射(XRD)图;
- [0028] 图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的磁滞回线。

具体实施方式

- [0029] 实施例1: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的制备:
- [0030] 步骤(1). 制备 Fe_3O_4 纳米粒子:
- [0031] 将三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.35g) 和二价铁盐 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.86 g) 溶于80 mL去离子水中,在 N_2 保护条件下,于 80°C 水浴加热,然后缓慢滴加30 mL 5%氨水至上述混合液中调节pH值大于9,搅拌反应1 h。产物用去离子水洗涤,洗至滤液pH为中性,得到纳米磁性材料 Fe_3O_4 ;
- [0032] 步骤(2). 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料
- [0033] 取4 mmol步骤(1)所得的纳米磁性材料 Fe_3O_4 超声10 min分散至100 mL去离子水中,得到均匀的 Fe_3O_4 纳米粒子分散液;取5 mL分散液(含有0.2 mmol纳米磁性材料 Fe_3O_4)进行离心分离5 min,弃上清液,将沉淀物加入到3375 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.5 mmol) 的25 mL DMF中,超声10 min,得到溶液a;将对苯二甲酸1030 mg (6.2 mmol) 溶于DMF溶液中(50 mL),得到溶液b;将溶液b快速倾倒至溶液a中,混合液超声10 min混合均匀,转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 110°C 反应20 h。反应停止后,用 60°C 热乙醇洗涤,放入烘箱中 80°C 干燥过夜,产物为棕色粉末,为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料。
- [0034] 实施例2: Fe_3O_4 纳米粒子的制备同实施例1步骤(1)中所述; $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 材料制备同实施例1步骤(2)中所述,不同的是未投加 Fe_3O_4 。
- [0035] 图1~4是根据本发明实施例1~2得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 以及 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 、 Fe_3O_4 的电镜照片、红外谱图、XRD和磁滞回线图。
- [0036] 图1a为 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 晶体材料;图1b为共沉淀法制备的 Fe_3O_4 粒子,其尺寸分布均匀,为20 nm左右;由图1c可知,本方法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料是 Fe_3O_4 附着在 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 晶体表面,并未改变 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的形貌;由图1d可知,该复合材料尺寸均匀。
- [0037] 由图2可知, Fe_3O_4 无特征吸收峰, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料中仍具有 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的特征吸收峰。
- [0038] 从图3可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 在相同位置具有 $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 和 Fe_3O_4 两种成分的特征峰,本合成方法并没有引起骨架结构的变化。

[0039] 从图4可知,Fe₃O₄/MIL-101(Fe)的磁滞回线无顽磁和剩磁,显示出超顺磁性,其饱和和磁化强度为2.9391 emu/g,满足用外磁铁进行磁分离的需求。

[0040] 实施例3:Fe₃O₄/MIL-101(Fe)的萃取性能表征

[0041] (1). Fe₃O₄/MIL-101(Fe)与Fe₃O₄的吸附性能对比

[0042] 将20 mg磁性材料分散于含6种有机磷样品溶液中(3 mL),包括敌敌畏(Dichlorvos)、甲胺磷(Methamidophos)、乐果(Dimethoate)、甲基对硫磷(Parathion-methyl)、马拉硫磷(malathion)和对硫磷(parathion),有机磷浓度均为20 ng/mL。用NaCl调整离子强度为5% w/v,震荡40 min,使有机磷吸附在磁性材料表面;吸附完成后,在外加磁场作用下,把结合了有机磷的磁性材料从样品溶液中分离;最后,加入200 μL 丙酮进行超声解吸10 min,解吸两次,合并解吸液,吹干后用150 μL乙酸乙酯重容,用气相色谱/FPD检测器测定。

[0043] 测定条件:气相进样口温度280℃;检测器温度300℃;色谱柱:DB-5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱升温程序:初始温度100℃,保持2 min,以20℃/min的速率升至200℃,再以2℃/min的速率升至246℃。

[0044] 计算两种磁性材料对有机磷的富集因子(Enrichment factor, EF),结果列于表1。EF为磁性材料萃取后的分析物浓度与萃取前溶液中分析物浓度的比值,为三次实验的平均结果。

[0045] 表1两种磁性材料对有机磷的富集因子结果图

分析物	EF (n = 3)	
	Fe ₃ O ₄ /MIL-101(Fe)	Fe ₃ O ₄
敌敌畏	16.2	0
甲胺磷	5.0	0.9
乐果	44.4	4.6
甲基对硫磷	38.8	6.7
马拉硫磷	58.7	8.8
对硫磷	55.6	6.0

[0047] 从表中可以看出,Fe₃O₄纳米粒子对有机磷的吸附性能较差,原因为Fe₃O₄表面无有机官能团;而Fe₃O₄/MIL-101(Fe)复合材料的吸附性能有明显的提高,说明MIL-101(Fe)对有机磷的吸附贡献较大,是很好的吸附分离材料。

[0048] (2). 方法学数据

[0049] 表2方法学数据表

[0050]

分析物	线性范围 (ng/mL)	R ²	LOD (ng/mL)	R.S.D (%) (n=5)
敌敌畏	4-50	0.9990	2.09	8.3
甲胺磷	8-100	0.9961	3.68	8.7
乐果	1-100	0.9975	0.31	6.8
甲基对硫磷	1-100	0.9986	0.38	4.6

马拉硫磷	1-100	0.9975	0.37	2.7
对硫磷	1-100	0.9955	0.32	1.8

[0051] 方法学结果证明,敌敌畏线性范围4~50 ng/mL,甲胺磷线性范围8~100 ng/mL,其它四种有机磷线性范围1~100 ng/mL,相关系数大于0.99,检出限 (LOD) 为0.31~3.68 ng/mL。方法重现性的相对标准偏差 (R.S.D) 在8.7%以内。

[0052] 实施例4:尿样样品前处理

[0053] 加标尿液 (有机磷加标浓度为20 ng/mL) 处理步骤为:取3 mL加标尿液,加入3 mL乙腈,混合物震荡30 min,离心分离10 min,分别收集上层清液及底部蛋白沉淀。沉淀用丙酮 (1 mL×3) 超声提取10 min,收集丙酮提取液,与上清液合并,用N₂吹去丙酮和乙腈,加入5% w/v NaCl,然后加入20mg磁性材料Fe₃O₄/MIL-101(Fe)进行萃取解吸:首先通过振荡40 min使有机磷吸附在磁性材料表面;在外加磁铁作用下,把结合了有机磷的磁性材料从样品溶液中分离;最后,加入丙酮 (200 μL×2) 超声解吸10 min,合并解吸液,N₂吹干,150 μL乙酸乙酯重溶,得到解吸液。

[0054] 用气相色谱/火焰光度(FPD)检测器测定步骤(1)所述的解吸液中有机磷浓度。

[0055] 表3 结果分析表

[0056]

分析物	浓度(ng/mL)	回收率 (n = 3, %)	RSD (%)
敌敌畏	nd ^a	82.3	4.6
甲胺磷	nd	89.5	3.9
乐果	nd	83.7	3.0
甲基对硫磷	nd	91.7	4.2
马拉硫磷	nd	90.8	5.1
对硫磷	nd	92.1	4.3

[0057] ^a nd:未检出

[0058] 从表3以及实施例4可知,空白尿液中未检出有机磷,加标回收率大于82.3%。

[0059] 实施例5:Fe₃O₄/MIL-101(Fe)的制备:

[0060] 步骤(1). 制备Fe₃O₄纳米粒子:

[0061] 将三价铁盐FeCl₃·6H₂O(8mmol) 和二价铁盐FeCl₂·4H₂O (3mmol) 溶于40 mL去离子水中,在N₂保护条件下,于82℃水浴加热,然后缓慢滴氨水至上述混合液中调节pH值大于9,搅拌反应0.5 h。产物用去离子水洗涤,洗至滤液pH为中性,得到纳米磁性材料Fe₃O₄;

[0062] 步骤(2). 制备Fe₃O₄/MIL-101(Fe)复合材料

[0063] 取4mmol步骤(1)所得的纳米磁性材料Fe₃O₄超声10 min分散至100 mL去离子水中,得到均匀的Fe₃O₄纳米粒子分散液;取10 mL分散液(含有0.4mmol纳米磁性材料Fe₃O₄)进行离心分离5 min,弃上清液,将沉淀物加入到FeCl₃·6H₂O (12 mmol) 的15mL DMF中,超声10 min,得到溶液a;将对苯二甲酸 (6 mmol) 溶于25 mLDMF中,得到溶液b;将溶液b快速倾倒至溶液a中,混合液超声10 min混合均匀,转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,100℃反应20 h。反应停止后,用65℃热乙醇洗涤,放入烘箱中80℃干燥过夜,产物为棕色粉末,为Fe₃O₄/MIL-101(Fe)复合材料。

[0064] 实施例6:Fe₃O₄/MIL-101(Fe)的制备:

[0065] 步骤(1). 制备 Fe_3O_4 纳米粒子:

[0066] 将三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12mmol) 和二价铁盐 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5mmol) 溶于80 mL去离子水中,在 N_2 保护条件下,于85℃水浴加热,然后缓慢滴氨水至上述混合液中调节pH值大于9,搅拌反应2h.产物用去离子水洗涤,洗至滤液pH为中性,得到纳米磁性材料 Fe_3O_4 ;

[0067] 步骤(2). 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料

[0068] 取4mmol步骤(1)所得的纳米磁性材料 Fe_3O_4 超声10 min分散至40 mL去离子水中,得到均匀的 Fe_3O_4 纳米粒子分散液;取10 mL分散液(含有1mmol纳米磁性材料 Fe_3O_4)进行离心分离5 min,弃上清液,将沉淀物加入到 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16mmol) 的35mL DMF中,超声10 min,得到溶液a;将对苯二甲酸 (8 mmol) 溶于45 mL DMF中,得到溶液b;将溶液b快速倾倒入至溶液a中,混合液超声10 min混合均匀,转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,120℃反应12 h.反应停止后,用62℃热乙醇洗涤,放入烘箱中80℃干燥过夜,产物为棕色粉末,为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料。

[0069] 实施例7: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 的制备:

[0070] 步骤(1). 制备 Fe_3O_4 纳米粒子:

[0071] 将三价铁盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8.7mmol) 和二价铁盐 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4.3mmol) 溶于80 mL去离子水中,在 N_2 保护条件下,于85℃水浴加热,然后缓慢滴氨水至上述混合液中调节pH值大于9,搅拌反应1.5 h.产物用去离子水洗涤,洗至滤液pH为中性,得到纳米磁性材料 Fe_3O_4 ;

[0072] 步骤(2). 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料

[0073] 取4 mmol步骤(1)所得的纳米磁性材料 Fe_3O_4 超声10 min分散至100 mL去离子水中,得到均匀的 Fe_3O_4 纳米粒子分散液;取5mL分散液(含有0.2mmol纳米磁性材料 Fe_3O_4)进行离心分离5 min,弃上清液,将沉淀物加入到 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12mmol) 的25 mL DMF中,超声10 min,得到溶液a;将对苯二甲酸 (6 mmol) 溶于50 mL DMF中,得到溶液b;将溶液b快速倾倒入至溶液a中,混合液超声10 min混合均匀,转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,105℃反应18 h.反应停止后,用64℃热乙醇洗涤,放入烘箱中80℃干燥过夜,产物为棕色粉末,为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ 复合材料。

[0074] 上述实施例并非对于本发明的限制,本发明并非仅限于上述实施例,只要符合本发明要求,均属于本发明的保护范围。

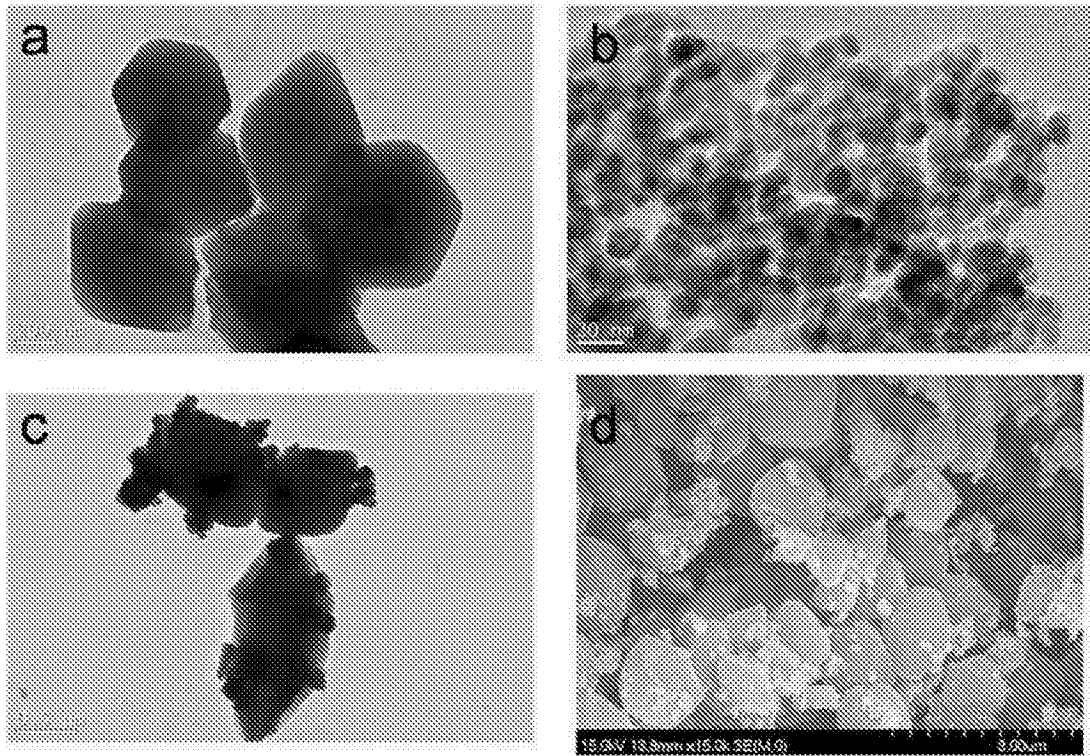


图1

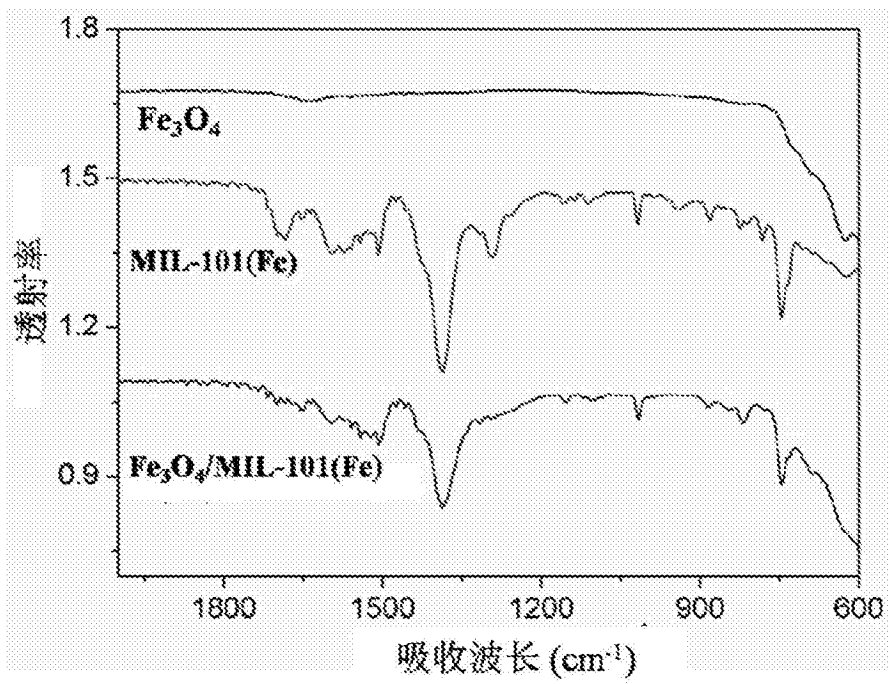


图2

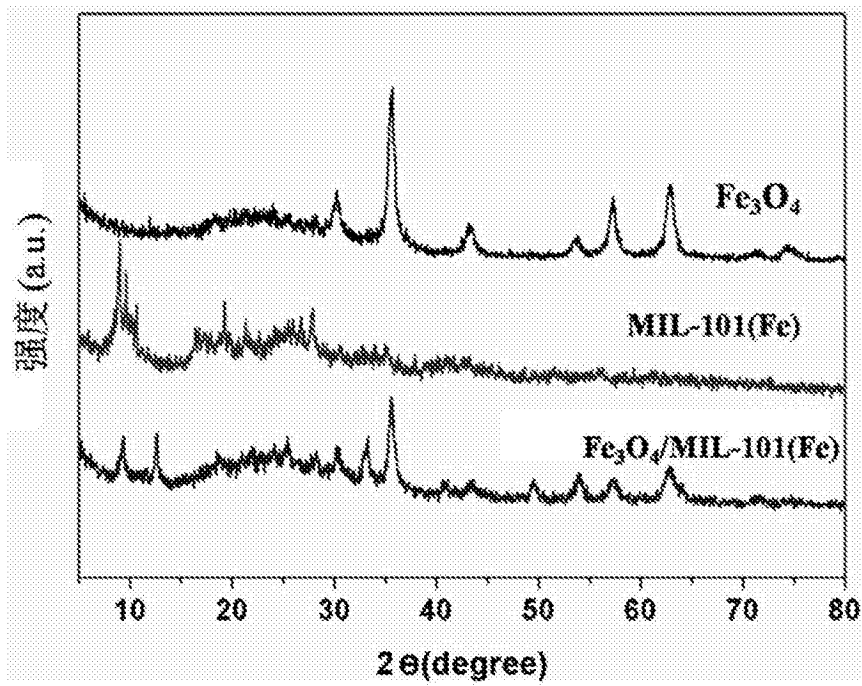


图3

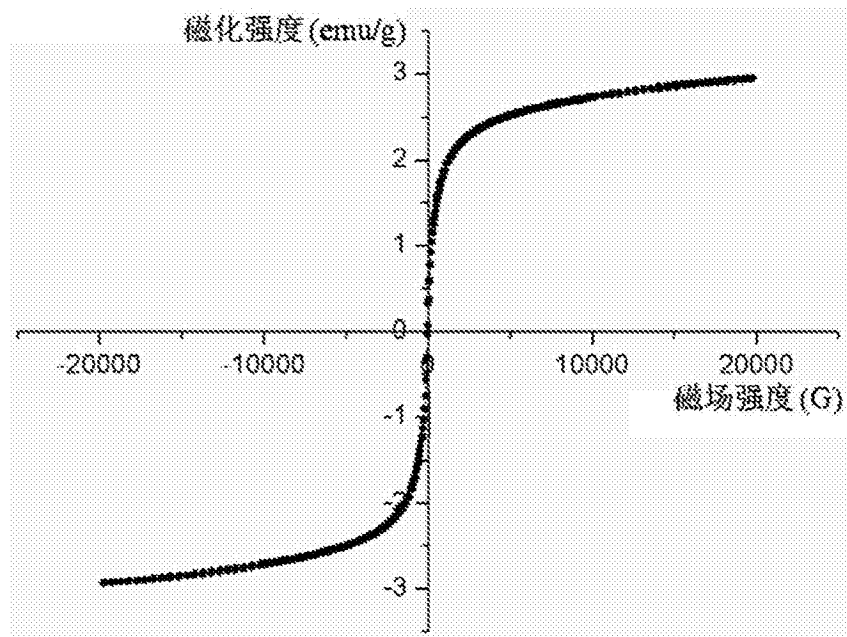


图4