



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114409913 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 21

(21) 申请号 202210025770.6

B01J 20/22 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.11

B01J 20/28 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 20/281 (2006.01)

申请公布号 CN 114409913 A

B01J 20/30 (2006.01)

G01N 30/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.04.29

审查员 孟帅

(73) 专利权人 军事科学院军事医学研究院环境
医学与作业医学研究所

地址 300050 天津市和平区大理道1号

(72) 发明人 周焕英 高志贤 刘雪丽 任舒悦
李双 王瑜 秦康 韩殿鹏 彭媛
王永辉 韩铁

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 赵琪

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

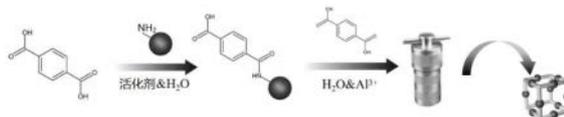
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54) 发明名称

一种磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用,属于污染物检测技术领域。本发明以氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球作为原料,通过氨基与对苯二甲酸的酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;在对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源的水热反应过程中,金属有机框架材料MIL-53(A1)原位生长于 Fe_3O_4 纳米粒子间,经煅烧后得到磁性金属有机框架材料。本发明采用金属有机框架材料原位生长的方式,能够提高磁性金属有机框架材料的稳定性。同时,由于 Fe_3O_4 纳米粒子表面修饰有氨基、苯环、羧基和酰胺这些活性基团,能够同时吸附多种食品污染物,从而实现多种食品污染物的同时检测。



1. 一种磁性金属有机框架材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将氨基功能化 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;

(2) 将所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源与水混合,进行水热反应,得到磁性金属有机框架材料前驱体;

(3) 对所述磁性金属有机框架材料前驱体进行煅烧,得到磁性金属有机框架材料;

所述氨基功能化 Fe_3O_4 纳米磁球的制备方法包括以下步骤:

(a) 提供可溶性铁源的盐酸溶液,所述可溶性铁源包括二价铁和三价铁;

(b) 使用氨水调节所述可溶性铁源的盐酸溶液的pH值 ≥ 10 ,依次进行搅拌反应和磁力分离,得到磁流体;

(c) 将所述磁流体与乙醇、氨水、正硅酸乙酯搅拌混合,得到正硅酸乙酯修饰的 Fe_3O_4 ,记为 $\text{TEOS@Fe}_3\text{O}_4$;

(d) 将所述 $\text{TEOS@Fe}_3\text{O}_4$ 与氨丙基三乙氧基硅烷回流反应,得到氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的羧基活化剂为1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺;

所述氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸和羧基活化剂的质量比为(75~150):(124~172):500。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子、对苯二甲酸、可溶性铝源的质量比为100:172:320。

4. 根据权利要求1或3所述的制备方法,其特征在于,所述水热反应的温度为150~180 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~12h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为300~310 $^{\circ}\text{C}$,时间为24~72h。

6. 权利要求1~5任意一项所述制备方法制备得到的磁性金属有机框架材料,包括金属有机框架材料MIL-53(A1)和负载于所述金属有机框架材料MIL-53(A1)中的 Fe_3O_4 纳米粒子,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)在 Fe_3O_4 纳米粒子间原位生长。

7. 根据权利要求6所述的磁性金属有机框架材料,其特征在于,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)的粒径为1~2 μm ,所述 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径为50~100nm。

8. 权利要求6或7所述磁性金属有机框架材料作为磁分散固相萃取吸附剂在污染物检测中的应用,所述污染物为氯霉素、双酚A、雌二醇和己烯雌酚中的一种或几种。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述磁性金属有机框架材料用于同时检测氯霉素、双酚A、雌二醇和己烯雌酚中的多种。

10. 根据权利要求8或9所述的应用,其特征在于,所述应用的方法包括以下步骤:

(1) 提供待测样品溶液;

(2) 将待测样品溶液与权利要求6或7所述磁性金属有机框架材料混合,得到混合液;

(3) 用磁分离法回收混合液中的磁性金属有机框架材料,用洗脱剂从回收的磁性金属有机框架材料中洗脱目标物,得到洗脱液;

(4) 对所得洗脱液进行高效液相色谱分析,根据高效液相色谱分析结果获得待测样品

中食品污染物的种类及含量。

一种磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及污染物检测技术领域,特别涉及一种磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 由于工业化、农业化和人类活动,食品中存在多种污染物共存的情况。常见污染物包括不同类型的化学物质,如杀虫剂、药物和个人护理产品等。由于多种污染物对人类带来了潜在的未知风险,建立多种污染物的检测技术对节省检测时间、多种污染物风险评估都具有重要的意义。

[0003] 对于食品复杂基质中污染物的检测,样品处理的方法决定了检测时间、检出限、精密度和准确性。与传统的液-液萃取、固相萃取以及分散式固相萃取技术相比,磁分散固相萃取技术作为一种新型的样品预处理技术,具有操作简单、有机溶剂消耗量低、富集效率高等优点。磁性金属有机框架材料(Magnetic Metal-Organic Frameworks,MMOFs)作为一种新型多功能磁性复合材料,同时保留了金属有机框架(MOFs)高比表面积和强吸附能力的特点,作为一种磁分散固相萃取的吸附剂,在样品预处理中显示出了广泛的应用前景。

[0004] 但现有MMOFs材料的制备多采用在金属有机框架(Metal-Organic Frameworks,MOFs)表面直接合成磁性材料,此法得到的磁性金属有机框架材料在使用过程中存在稳定性差、多种污染物适用性差不足的缺陷,这是因为磁性纳米粒子与MOFs结合并不是特别牢靠,容易分离;为了解决这一问题,一般需要需要过量的MOFs材料,这无疑增加了合成MMOFs的生产成本。例如,Peña等通过混合合成法成功地制备了磁性金属纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-BTC}$,因其具有比表面积大($803.62\text{m}^2/\text{g}$)、稳定性好、磁响应强等特点,可作为MSPE固体吸附剂,成功地测定了食品中的纤维酸盐。(Peña-Méndez E M,Mawale R M,Conde-González J E, et al.Metal organic framework composite,nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}$ - (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid),for solid phase extraction of blood lipid regulators from water[J].Talanta,2020,207:120275)

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用,本发明方法所得磁性金属有机框架材料稳定性高,能够同时检测多种食品污染物。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种磁性金属有机框架材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将氨基功能化 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;

[0009] (2) 将所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源与水混合,进行水热反应,得到磁性金属有机框架材料前驱体;

[0010] (3) 对所述磁性金属有机框架材料前驱体进行煅烧,得到磁性金属有机框架材料。

[0011] 优选的,所述步骤(1)中的羧基活化剂为1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺;

[0012] 所述氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸和羧基活化剂的质量比为(75~150):(124~172):500。

[0013] 优选的,所述步骤(2)中,对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子、对苯二甲酸、可溶性铝源的质量比为100:172:320。

[0014] 优选的,所述水热反应的温度为150~180℃,时间为5~12h。

[0015] 优选的,所述煅烧的温度为300~310℃,时间为24~72h。

[0016] 本发明提供了上述制备方法制备得到的磁性金属有机框架材料,包括金属有机框架材料MIL-53(A1)和负载于所述金属有机框架材料MIL-53(A1)中的 Fe_3O_4 纳米粒子,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)在 Fe_3O_4 纳米粒子间原位生长。

[0017] 优选的,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)的粒径为1~2 μm ,所述 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径为50~100nm。

[0018] 本发明提供了上述磁性金属有机框架材料作为磁分散固相萃取吸附剂在污染物检测中的应用,所述污染物为氯霉素、双酚A、雌二醇和己烯雌酚中的一种或几种。

[0019] 有优选的,所述磁性金属有机框架材料用于同时检测氯霉素、双酚A、雌二醇和己烯雌酚中的多种。

[0020] 优选的,所述应用的方法包括以下步骤:

[0021] (1)提供待测样品溶液;

[0022] (2)将待测样品溶液与 Fe_3O_4 @MIL-53(A1)混合,得到混合液;

[0023] (3)用磁分离法回收混合液中的 Fe_3O_4 @MIL-53(A1),用洗脱剂从回收的 Fe_3O_4 @MIL-53(A1)中洗脱目标物,得到洗脱液;

[0024] (4)对所得洗脱液进行高效液相色谱分析,根据高效液相色谱分析结果获得待测样品中食品污染物的种类及含量。

[0025] 本发明提供了一种磁性金属有机框架材料的制备方法,包括以下步骤:(1)将氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;(2)将所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源与水混合,进行水热反应,得到磁性金属有机框架材料前驱体;(3)对所述磁性金属有机框架材料前驱体进行煅烧,得到磁性金属有机框架材料。本发明以氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球作为原料,通过氨基与对苯二甲酸的酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;在水热反应过程中, Fe_3O_4 纳米粒子上的对苯二甲酸参与金属有机框架材料的合成,使得金属有机框架材料MIL-53(A1)原位生长于 Fe_3O_4 纳米粒子间,经煅烧后得到磁性金属有机框架材料。本发明采用 Fe_3O_4 纳米粒子原位生长金属有机框架材料的方式, Fe_3O_4 纳米粒子与金属有机框架材料之间结合牢固,能够提高磁性金属有机框架材料的稳定性。同时,由于 Fe_3O_4 纳米粒子表面修饰有氨基、苯环、羧基和酰胺这些活性基团,能够同时吸附多种食品污染物,从而实现多种食品污染物的同时检测。实施例结果表明,磁性金属有机框架材料对氯霉素(CAP)、双酚A(BPA)、雌二醇(E2)和己烯雌酚(DES)的吸附回收率均大于88%。

[0026] 同时,本发明提供的磁性金属有机框架材料具有良好的可重用性,实施例结果表明,经过10次吸附和解吸循环后,食品污染物的提取回收率基本保持不变。

附图说明

- [0027] 图1为本发明磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 的合成示意图；
- [0028] 图2为实施例1所得氨基功能化的四氧化三铁、磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 的扫描电镜图；
- [0029] 图3为实施例1所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 的XRD衍射图；
- [0030] 图4为实施例1所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 的红外光谱图；
- [0031] 图5为所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 的饱和磁化曲线；
- [0032] 图6是吸附过程中pH值对萃取回收率的影响；
- [0033] 图7是吸附过程中吸附时间对萃取回收率的影响；
- [0034] 图8是吸附过程中吸附剂用量对萃取回收率的影响；
- [0035] 图9是解吸过程中洗脱溶剂的类型对萃取回收率的影响；
- [0036] 图10是解吸过程中洗脱时间对萃取回收率的影响；
- [0037] 图11是制备的磁性金属有机框架经不同次数重复利用后的萃取回收率。

具体实施方式

- [0038] 本发明提供了一种磁性金属有机框架材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0039] (1) 将氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子;
- [0040] (2) 将所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源与水混合,进行水热反应,得到磁性金属有机框架材料前驱体;
- [0041] (3) 对所述磁性金属有机框架材料前驱体进行煅烧,得到磁性金属有机框架材料。
- [0042] 本发明将氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子。在本发明中,所述氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球的粒径优选为50~100nm,更优选为60~80nm。
- [0043] 本发明对所述氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球的来源没有特殊的要求,使用本领域常规市售的氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球或自行制备均可。当自行制备时,所述制备方法优选包括以下步骤:
- [0044] (a) 提供可溶性铁源的盐酸溶液,所述可溶性铁源包括二价铁和三价铁;
- [0045] (b) 使用氨水调节所述可溶性铁源的盐酸溶液的pH值 ≥ 10 ,依次进行搅拌反应和磁力分离,得到磁流体;
- [0046] (c) 将所述磁流体与乙醇、氨水、正硅酸乙酯搅拌混合,得到正硅酸乙酯修饰的 Fe_3O_4 ,记为 $\text{TEOS}@\text{Fe}_3\text{O}_4$;
- [0047] (d) 将所述 $\text{TEOS}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与氨丙基三乙氧基硅烷回流反应,得到氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球。
- [0048] 在本发明中,所述可溶性铁源优选为六水氯化铁和七水硫酸亚铁。
- [0049] 本发明将氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸、羧基活化剂与水混合,进行酰胺化反应。在本发明中,所述羧基活化剂优选为1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺。在本发明中,所述1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺与N-羟基琥珀酰亚胺的质量比优选为3~10:1,更优选为4~8:1。

[0050] 在本发明中,所述氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球、对苯二甲酸和羧基活化剂的质量比优选为(75~150):(124~172):500,更优选为(100~120):(135~150):500。

[0051] 在本发明中,所述对苯二甲酸与水的质量比优选为124~172:5000,更优选为135~150:5000。在本发明中,所述水优选为超纯水。

[0052] 在本发明中,所述酰胺化反应优选在避光、室温环境下进行。在本发明中,所述酰胺化反应优选在涡旋条件下进行,所述涡旋的速率优选为800~1500rpm,更优选为1000~1200rpm;时间优选为2~8h,更优选为4~6h。

[0053] 在本发明中,所述酰胺化反应过程中,氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米磁球的氨基与对苯二甲酸反应,生成酰胺基团。

[0054] 所述酰胺化反应后,本发明优选对所得酰胺化反应液进行水洗,去除杂质。

[0055] 得到所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子后,本发明将所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 、对苯二甲酸、可溶性铝源与水混合,进行水热反应,得到磁性金属有机框架材料前驱体。在本发明中,所述可溶性铝源优选为硝酸铝、氯化铝和氢氧化铝中的一种或几种。

[0056] 在本发明中,所述对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子、对苯二甲酸、可溶性铝源的质量比优选为100:172:320。

[0057] 在本发明中,所述对苯二甲酸与可溶性铝源的摩尔比优选为0.75~1:0.85~1,更优选为1:1。

[0058] 在本发明中,所述混合的方式优选为涡旋混合,所述混合的时间优选为30min。

[0059] 在本发明中,所述水热反应的温度优选为150~180℃,更优选为160~170℃;时间优选为5~12h,更优选为8~10h。

[0060] 在本发明中,所述水热反应后,本发明优选对所得水热反应液依次进行洗涤和干燥。在本发明中,所述洗涤用洗涤剂优选依次为N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水。在本发明中,所述干燥优选为真空干燥,所述干燥的温度优选为60℃;本发明对所述干燥的时间没有特殊的要求,将固体干燥至恒重即可。

[0061] 得到所述磁性金属有机框架材料前驱体后,本发明对所述磁性金属有机框架材料前驱体进行煅烧,得到磁性金属有机框架材料。在本发明中,所述煅烧的温度优选为300℃,时间优选为24h。本发明通过所述煅烧,去除磁性金属有机框架材料前驱体中的杂质成分。

[0062] 本发明提供了上述制备方法制备得到的磁性金属有机框架材料,记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$,包括金属有机框架材料MIL-53(A1)和负载于所述金属有机框架材料MIL-53(A1)中的 Fe_3O_4 纳米粒子,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)在 Fe_3O_4 纳米粒子间原位生长。

[0063] 在本发明中,所述金属有机框架材料MIL-53(A1)的粒径优选为1~2 μm ,所述 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径优选为50~100nm,更优选为60~80nm。

[0064] 本发明提供了上述磁性金属有机框架材料作为磁分散固相萃取吸附剂在污染物检测中的应用,所述污染物为氯霉素、双酚A、雌二醇和己烯雌酚中的一种或几种。在本发明中,所述应用的方法优选包括以下步骤:

[0065] (1) 提供待测样品溶液;

[0066] (2) 将待测样品溶液与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 混合,得到混合液;

[0067] (3) 用磁分离法回收混合液中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$,用洗脱剂从回收的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 中洗脱目标物,得到洗脱液;

[0068] (4) 对所得洗脱液进行高效液相色谱分析,根据高效液相色谱分析结果获得待测样品中食品污染物的种类及含量。

[0069] 在本发明中,所述待测样品的制备方法,优选包括以下步骤:

[0070] 将待测样品与提取剂混合,依次进行振荡和离心,获得上清液;

[0071] 对上清液进行干燥、定容,得到待测样品溶液。

[0072] 在本发明中,所述提取剂优选为乙腈。在本发明中,所述待测样品与提取剂的体积比优选为1:1。

[0073] 在本发明中,所述振荡优选为旋转振荡,所述旋转振荡的时间优选为20min。在本发明中,所述离心的转速优选为12000rpm,时间优选为10min。

[0074] 在本发明中,所述干燥的方式优选为 N_2 吹干。

[0075] 在本发明中,所述 $Fe_3O_4@MIL-53(A1)$ 的质量与待测样品溶液的体积比优选为0.5~25mg:1.5mL,更优选为25mg:1.5mL。

[0076] 在本发明中,所述洗脱剂优选为乙腈;所述乙腈的纯度优选为色谱纯。

[0077] 本发明对所述高效液相色谱分析的具体操作方式没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的操作方式即可。

[0078] 本发明根据高效液相色谱分析出峰获得待测样品中污染物的种类,根据污染物峰面积与预定的标准曲线获得待测样品中污染物的浓度,其中,标准曲线为污染物浓度与污染物峰面积的线性关系曲线。

[0079] 下面结合实施例对本发明提供的磁性金属有机框架材料及其制备方法和应用进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0080] 实施例1

[0081] (1) 制备氨基功能化的四氧化三铁

[0082] 磁流体的制备:分别取5.21g六水氯化铁,4.22g七水硫酸亚铁,加入250mL纯水,完全溶解,然后抽滤;加入850 μ L浓盐酸,超声脱氧30分钟,加入500mL三颈烧瓶中,滴加15mL氨水,调pH>10,在温度80 $^{\circ}$ C下,转速500rpm搅拌40分钟。停止搅拌,静置60分钟;利用磁力分离将沉淀从反应介质中分离。分离的磁流体用纯水充分清洗,无水乙醇清洗4次。

[0083] $TEOS@Fe_3O_4$ 的制备:将上述所得磁流体分散到500mL无水乙醇,250mL纯水,加入到1000mL的圆底烧瓶中,超声分散10分钟;向分散液中滴加38mL氨水,滴加50mL正硅酸乙酯,在温度60 $^{\circ}$ C下,转速500rpm反应1.5小时,随后在转速250rpm反应3小时,停止反应,将所得的颗粒先纯水,再乙醇,再纯水充分洗涤,分散到200mL无水乙醇中。

[0084] 氨基功能化的四氧化三铁的制备:将上述 $TEOS@Fe_3O_4$ 转入三颈烧瓶,转速500rpm搅拌2分钟;加入154mL氨丙基三乙氧基硅烷,温度下75 $^{\circ}$ C搅拌10小时,冷凝回流。停止反应,磁分离,纯水洗,乙醇洗;在50 $^{\circ}$ C真空干燥,得到氨基功能化的四氧化三铁粉末。

[0085] (2) 溶剂热法合成磁性金属有机框架材料

[0086] 将100mg氨基功能化的 Fe_3O_4 磁球,172mg对苯二甲酸,400mg 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺和100mg N-羟基琥珀酰亚胺,溶于5mL超纯水中,在避光条件下,涡旋反应2小时;用超纯水反复洗涤去除杂质,得到对苯二甲酸功能化的 Fe_3O_4 ;在上述得到的反应物中,加入172mg对苯二甲酸,320mg的九水合硝酸铝,再加入5mL的超纯水,室温下涡旋30分钟混匀;在反应釜中,温度150 $^{\circ}$ C下反应5小时;依次用N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和水对固体

沉淀洗涤,去除杂质;所得固体在60℃真空烘干,得到粗产物;将粗产物在管式炉中温度300℃下煅烧24小时,进一步去除孔隙中的杂质,最终得到磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)。

[0087] 作为本发明的一个具体实施例,所述磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的合成示意图如图1所示。

[0088] 所得氨基功能化的四氧化三铁、磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的扫描电镜图的如图2所示,图2中(a)为氨基功能化的四氧化三铁的扫描电镜图,标尺为200nm;(b)为磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的扫描电镜图,标尺为1 μm 。由图2可以看出,四氧化三铁纳米粒子不规则地附着于有机框架表面,四氧化三铁磁性纳米粒子粒径均匀,大小约为50nm,磁性金属有机框架材料的粒径约为1 μm 。

[0089] 所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的XRD衍射图如图3所示,由图3可以看出,当 $2\theta > 30^\circ$,有磁性四氧化三铁的明显特征峰;在 9.4° 、 10.7° 、 12.4° 、 16.7° 、 17.9° 和 21.9° 处为MIL-53 (A1)的特征峰。

[0090] 所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的红外光谱图如图4所示,由图4可以看出,在 574cm^{-1} 处的峰是Fe-O的特征吸收峰,表明四氧化三铁纳米颗粒的成功制备。 1096cm^{-1} 处的峰对应于Si-O键, 3438cm^{-1} 处的峰对应于纳米硅表面的振动,表明二氧化硅在四氧化三铁纳米颗粒表面形成。 1631cm^{-1} 处的吸收带对应于N-H,表明胺化成功。在中间体中, 1730cm^{-1} 处的吸收峰对应于酰胺键I,而约 1300cm^{-1} 处的弱峰归因于C-N。此外,对苯二甲酸功能化的磁球 3420cm^{-1} 处的条带是酰胺中的N-H。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)存在不同的特征峰。在 595cm^{-1} 处的特征峰归因于MIL-53的Al-O,而在 1411cm^{-1} 和 1591cm^{-1} 处的条带分别归因于COO-的对称和不对称的拉伸振动,在 3434cm^{-1} 处的宽峰归属于MIL-53中的O-H,这些结果表明,复合材料的制备是成功的。

[0091] 所得磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)的饱和磁化曲线如图5所示,由图5可以看出,磁性MOF的饱和磁化强度为13.20eum/g,具有很好的磁性,在外部磁铁作用下,在30秒内实现分离,更好地实现收集和重复利用。

[0092] 应用例1

[0093] 在1.5mL的样品溶液中加入25mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)。将混合物以1000rpm振动5分钟,用磁分离法收集 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53$ (A1)。然后,用1.0mL的色谱纯乙腈从磁性材料中洗脱目标物(每次0.5mL)。洗脱液通过0.22 μm 的PTFE滤器过滤,并将10 μL 的洗脱液注入高效液相色谱系统中进行分析。研究发现,磁性金属有机框架材料对氯霉素(CAP)、双酚A(BPA)、雌二醇(E2)和己烯雌酚(DES)的吸附回收率均大于88%。

[0094] 1. pH值、吸附时间、吸附剂用量的影响

[0095] 为了探究pH值对吸附效率的影响,用0.1mol/LNaOH或0.1mol/LHCl调节样品溶液的pH值。如图6所示,样品溶液的pH值从4到11,大多数污染物在pH=7处的回收率最高。

[0096] 在本发明中,在吸附过程中,吸附时间影响吸附剂与分析物之间的吸附平衡,吸附时间从2~30分钟不等,如图7所示,目标分析物的提取速度非常快:前2分钟内吸附率在70%以上,仅5分钟后几乎达到平衡。

[0097] 当提取效率最高时,吸附达到平衡。在本发明中,研究了吸附剂的量在0.5~25.0mg时吸附回收率的变化,如图8所示,回收率迅速增加,并在2.0mg时达到最大值。

[0098] 2. 解吸条件的影响

[0099] 在洗脱过程中,研究了乙醇、乙腈和甲醇等洗脱溶剂,并评价了洗脱时间,以确定最佳条件。解吸过程中洗脱溶剂的类型对萃取回收率的影响如图9所示,解吸过程中洗脱时间对萃取回收率的影响如图10所示。当洗脱溶剂为乙腈时,大部分分析物达到最大回收率,分析物在乙腈中迅速分散。解吸5分钟后,解吸能力无显著增加。

[0100] 3. 重复利用

[0101] 对本发明的磁性金属有机框架材料进行重复利用研究,采用实施例1合成的磁性金属有机框架吸附剂对目标分析物进行了循环萃取和解吸试验,以检测该吸附剂的可重用性。如图11所示,经过10次吸附和解吸循环后,提取回收率基本保持不变,表明所制备的材料具有良好的可重用性。

[0102] 4. 样品检测实例

[0103] (1) 样品前处理:

[0104] 将1.5mL的牛奶样品放入7mL的试管中,加入相同体积的乙腈。旋转振荡20分钟后,样品以12000rpm离心10分钟。用 N_2 吹洗上清液,使其几乎干燥,用超纯水定容体积至1.5mL,以进行进一步的MSPE分析。

[0105] (2) 回收率测定

[0106] 将1.5mL、pH=7的阳性牛奶样品(同时含有氯霉素、双酚A、雌二醇、己烯雌酚)放入7mL的试管中,加入相同体积的乙腈。旋转振荡20分钟后,样品以12000rpm离心10分钟。用 N_2 吹洗上清液,使其几乎干燥,用超纯水定容体积至1.5mL,加入25mg的磁性金属有机框架 $Fe_3O_4@MIL-53(A1)$,涡旋5min,去掉上清液,用1mL乙腈洗脱5min(每次500 μ L洗脱两次),把1mL的乙腈过0.22 μ m的滤膜,测样,得到分析物的加标回收率(牛奶样品中加入浓度分别为0.10、0.15和0.20 μ g/mL的目标分析物)。实验结果如表1所示,在空白牛奶样品中未检测到氯霉素,双酚A,雌二醇和己烯雌酚。

[0107] 表1磁性金属有机框架 $Fe_3O_4@MIL-53(A1)$ 用于检测牛奶样品中污染物的检测结果

目标污染物	纯牛奶		脱脂纯牛奶		
	添加浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 ($n=3, \%$)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 ($n=3, \%$)
氯霉素	0	未检出		未检出	
	0.10	101.49	0.025	92.45	0.054
	0.15	93.43	1.951	97.43	0.053
	0.20	94.78	0.076	88.17	0.011
双酚 A	0	ND		ND	
	0.10	99.66	0.048	96.52	0.033
	0.15	104.30	0.173	103.88	0.149
	0.20	111.64	0.046	91.94	0.041
雌二醇	0	未检出		未检出	
	0.10	91.32	0.067	91.93	0.052
	0.15	98.73	0.022	96.90	0.036
	0.20	91.40	0.073	100.41	0.108
己烯雌酚	0	未检出		未检出	
	0.10	113.46	0.019	107.58	0.021
	0.15	99.86	1.404	97.63	0.043
	0.20	102.19	0.002	99.40	0.027

[0109] 由表1可以看出,磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 用于检测牛奶样品中污染物时,回收率为88.17~113.46%,RSD为0.002~1.951%。这些结果表明,磁性金属有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-53(\text{A}1)$ 用于检测牛奶样品中污染物具有良好的重现性,可以同时实现食品样品中多种污染物的高效和快速检测。

[0110] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

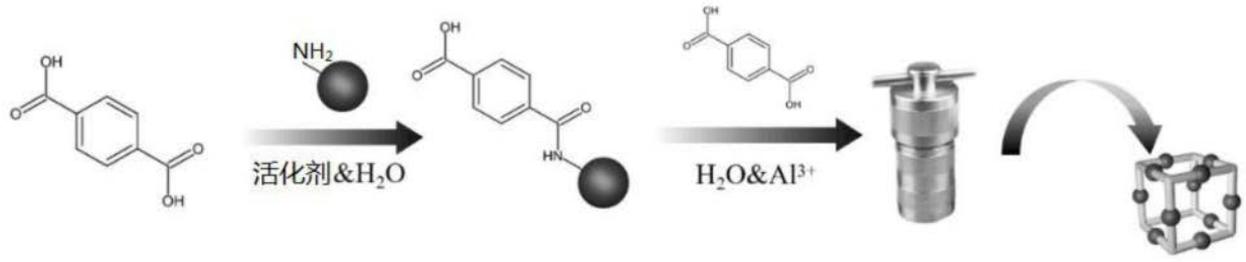
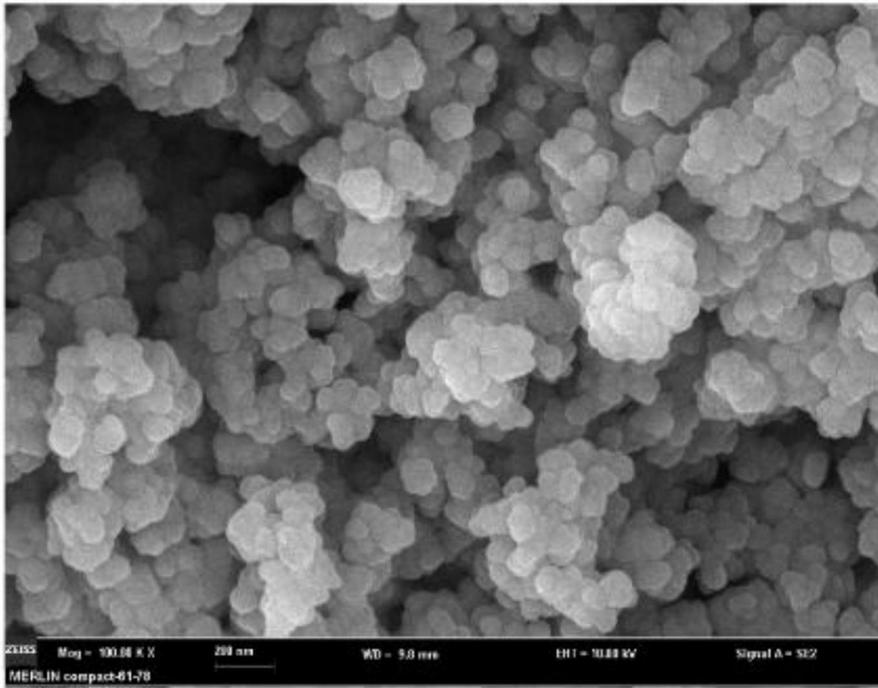
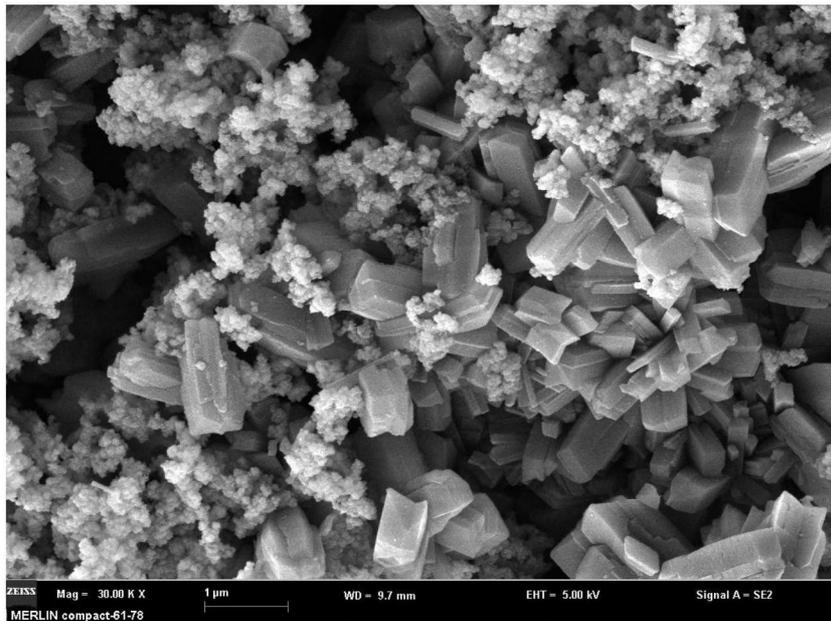


图1



(a)



(b)

图2

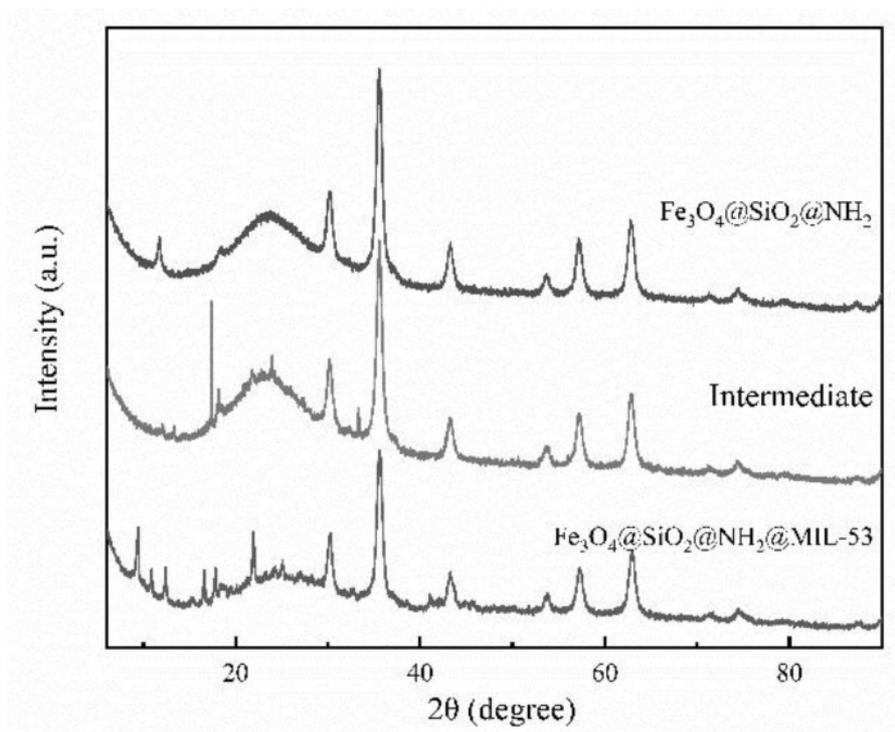


图3

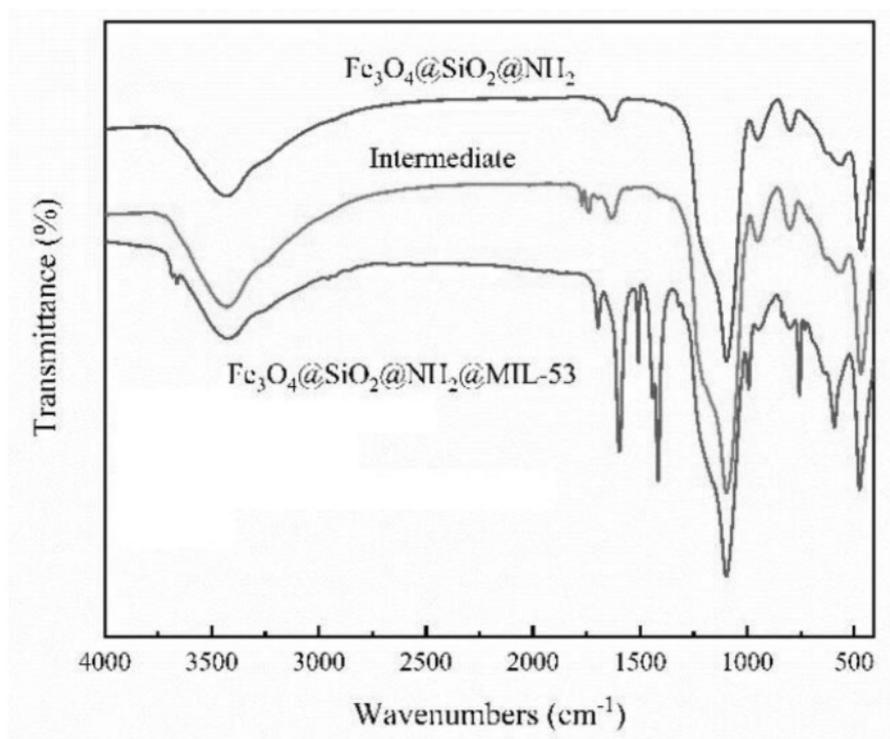


图4

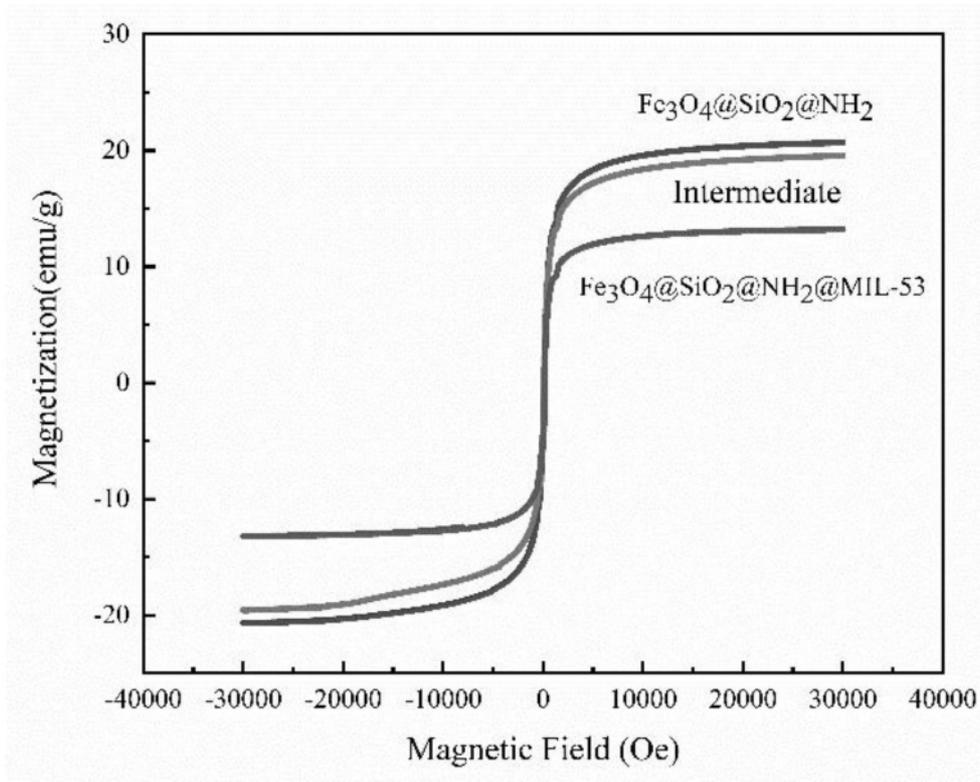


图5

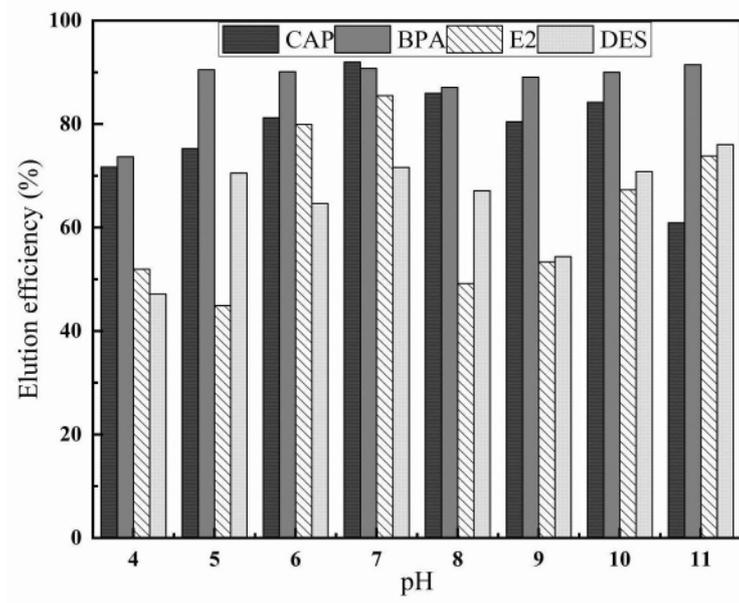


图6

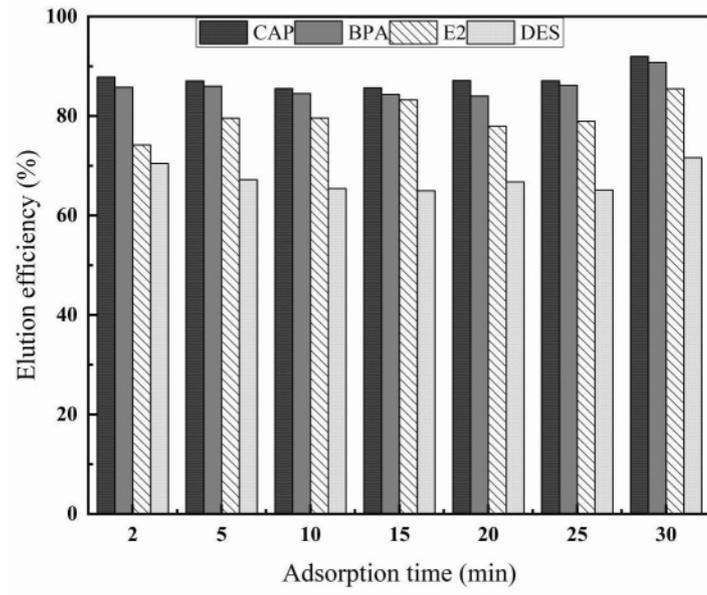


图7

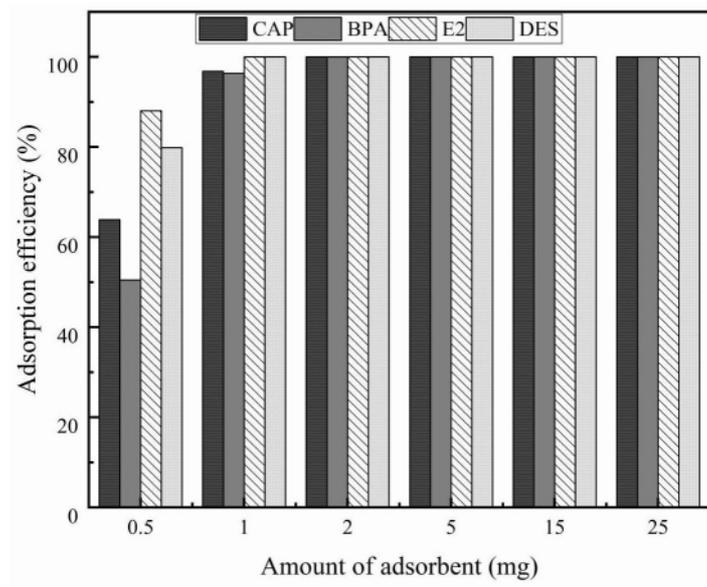


图8

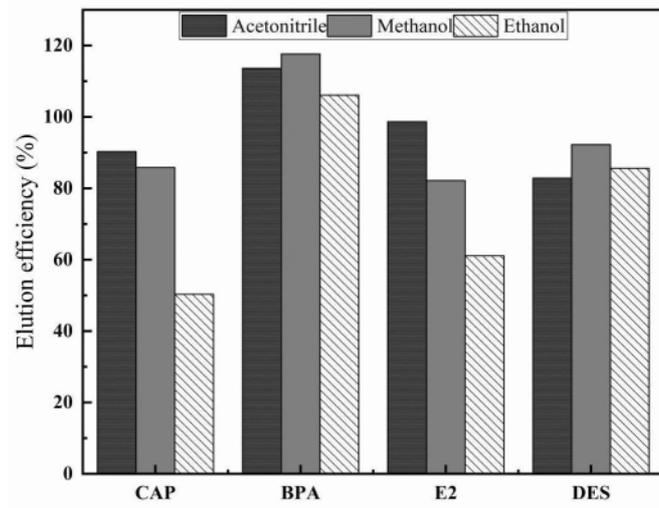


图9

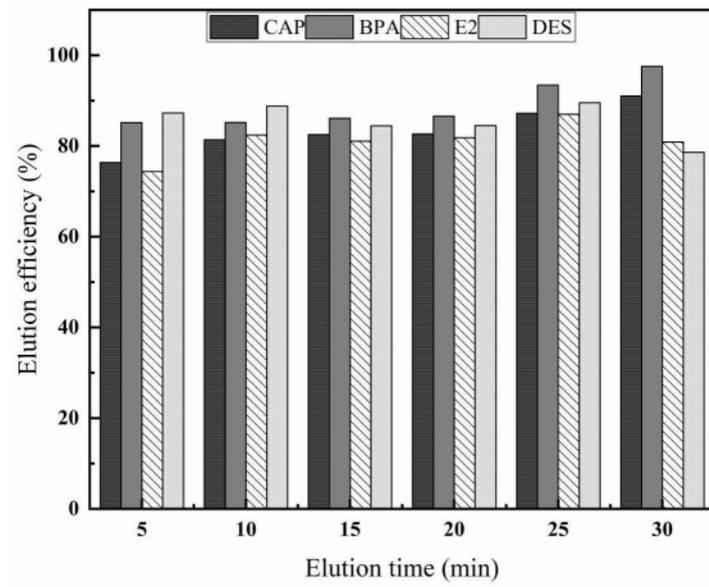


图10

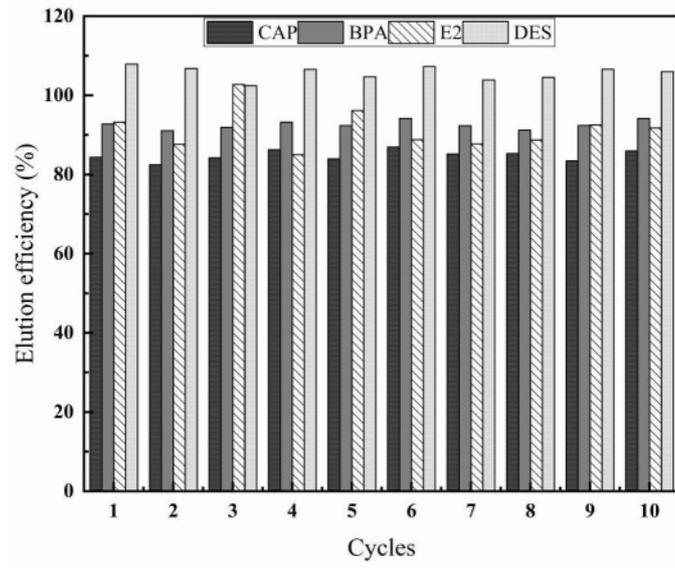


图11