

文章编号:1006-9941(2009)02-0249-02

## 球型分子印迹聚合物吸附 TNT

张秋越<sup>1</sup>, 牟静海<sup>2</sup>, 孟子晖<sup>1</sup>, 黄 莺<sup>1</sup>, 王 安<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学化工环境学院, 北京 100081; 2. 国营 375 厂, 北京 111000)

**摘要:**分子印迹技术是一种高效的分子识别技术,本研究利用该技术制备大粒径 TNT 印迹的球形分子印迹聚合物(MIPs),并将所得的 MIPs 装于 Flash 分离柱中,模拟吸附反应器进行小试,利用自动低压制备色谱对其性能进行原位评价,所得数据对中试放大和未来的大规模工业应用更具参考价值。

**关键词:**分析化学;分子印迹;悬浮聚合;三硝基甲苯;制备色谱

中图分类号:TJ55; O65

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.030

### 1 聚合物的制备

将 5 mmol TNT(模板分子),30 mmol 丙烯酰胺,150 mmol EDMA 以及 300 mg AIBN 溶于 30 mL 氯仿中,经反复超声脱气后,搅拌状态下缓慢注入 250 mL 溶有 1.2 g 聚乙烯醇(PVA)的蒸馏水中,反应混合物在 60 °C 下,以 300 rpm 的转速搅拌 24 h,反应过程通氮气保护。所得 MIPs 用大量水,甲醇-乙酸溶液以及乙醇冲洗,以洗脱模板分子 TNT。参比聚合物(non-imprinted polymers, NIPs)以相同的方法在不加模板分子 TNT 的条件下制得。

### 2 分析方法

高效液相色谱仪:上海通微分析技术有限公司 Easy Sep-1010 型高效液相色谱仪;色谱柱:C18 反相柱;流速:1 mL · min<sup>-1</sup>;流动相:甲醇/水(75/25, V/V);检测波长:235 nm。经标定,TNT 检测的线性范围为 1 ~ 60 mg · L<sup>-1</sup>。

### 3 吸附实验

将 MIPs 加入甲醇/水(1/9, V/V)溶剂中配成 10 mg · mL<sup>-1</sup>的悬浮液。取 0.1 mL 悬浮液加入离心管中,再加入 0.9 mL 的 50 mg · L<sup>-1</sup> TNT 甲醇/水溶液(1/9, V/V)混合。1 h 后离心取上清液进行色谱分析,将吸附前后溶液中 TNT 的峰面积代入标准曲线,计算得到 MIPs 和 NIPs 对 TNT 的吸附率。吸附率计算方法见式(1):

$$E = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $c_0$  为吸附前溶液中 TNT 的浓度,mg · L<sup>-1</sup>;  $c_i$  为吸附后上清液中 TNT 的浓度,mg · L<sup>-1</sup>。

### 4 模拟吸附反应器吸附实验

称取 1 g MIPs,以湿法装入容量为 12 g 的制备色谱柱。用该柱作为模拟吸附反应器接入 ISCO 的 Combi Flash 低压制备色谱系统进行在线吸附和再生试验。以甲醇/水(20/80, V/V)平衡色谱柱至获得稳定的基线后,将流动相换为溶解有一定浓度模板分子 TNT 的甲醇/水溶液(20/80, V/V),TNT 溶液流过该柱时被吸附在柱子上,吸附饱和后,以乙腈/乙酸(90/10, V/V)对被吸附的 TNT 进行在线洗脱。废水的流速对模拟反应器的有效吸附容量也有较大影响(见表 1),流速越大反应器有效吸附时间越短,有效吸附容量越小,低流速有利于提高反应器的吸附容量,而提高流速则有助于缩短吸附过程的时间。

表 1 不同流速下模拟反应器的有效吸附容量

Table 1 Efficient adsorption capacity of MIP under different flowing rates

| flowing rate/mL · min <sup>-1</sup> | efficient adsorption capacity/mg · g <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------|--|
| 15                                  | 118  |
| 25                                  | 98   |
| 35                                  | 65   |

Note: TNT concentration is 300 mg · L<sup>-1</sup>.

用乙腈/乙酸(90/10, V/V)洗脱液流过模拟反应器,流速为 15 mL · min<sup>-1</sup>时,很快便将反应器中所吸附的 TNT 洗脱下来,5 min 内被吸附的 TNT 基本上都

收稿日期:2008-11-07;修回日期:2009-02-08

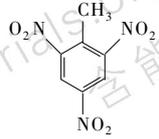
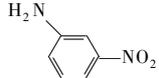
作者简介:张秋越(1983-),女,硕士,助研,从事含能材料研究。

被洗脱下来,基线达到新的平衡,此时 MIPs 再生完毕,重新投入使用。对该反应器反复进行吸附-洗脱-再吸附的试验以确定其重复利用性,经 9 轮再生,重复使用 10 次后,吸附容量仅有少量降低 (< 15%),由  $118 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  降至  $101 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  干树脂, MIPs 表现出了良好的重复使用性,吸附容量的损失可能是由聚合物的少量流失所造成的。为了考察模拟反应器对 TNT 的类似物如对硝基苯酚,对二硝基苯,间二硝基苯等的有效吸附容量,结果见表 2。

实验结果表明, MIPs 对 TNT 的类似物有一定的吸附能力,体现了一定的族分离性能,这有益于实际废水的处理。开发的 MIPs 有一定的实用价值。对从 MIPs 洗脱下的 TNT 等硝基苯类化合物,经回收后可用于民用炸药。

表 2 模拟反应器对 TNT 类似物的有效吸附量

Table 2 Efficient adsorption capacity of MIPs to different nitroaromatic compounds

| nitroaromatic compounds  | structure   | efficient adsorption capacity/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--------------------------|---|--|
| TNT                      |  | 65   |
| <i>p</i> -nitro phenol   |  | 15   |
| <i>m</i> -nitroaniline   |  | 5  |
| <i>p</i> -dinitrobenzene |  | 15   |

Note: Flowing rate is  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , concentration for nitrobenzenes is  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Adsorption of TNT using Beaded Molecularly-imprinted Polymer

ZHANG Qiu-yue<sup>1</sup>, MOU Jing-hai<sup>2</sup>, MENG Zi-hui<sup>1</sup>, HUANG Ying<sup>1</sup>, WANG An<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. No. 375 Factory, Beijing 111000, China)

**Abstract:** Molecular imprinting is a promising technology in molecular recognition. Beaded molecularly-imprinted polymers (MIPs) were synthesized by using suspension polymerization methods. MIPs were packed into a flash chromatograph column to simulate adsorptive reactor, performance parameters obtained can be applied for scale-up experiment.

**Key words:** analysis chemistry; molecular imprinting; suspension polymerization; trinitrotoluene; preparative chromatograph

(上接 243 页)

## Experimental Study on Tensile Damage Process of NEPE Propellant

LI Jing-ming<sup>1</sup>, ZHENG Xue<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-bin<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Assessment Center of Solid Propellant's Safety and Aging,

The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** In order to study the damage process of NEPE propellant during tensile condition, the micro-structure of NEPE sample was observed by in situ SEM. The results show that the interphase dewetting and crack are first founded around big grains. And the binder is pulled into silk shape. Then the crack in NEPE propellant extends through the big grains and collects into macro-crack. On the other hand, the stress distribution in grain-binder unit was also analyzed by finite element method. The analysis shows that the effective stress in big grain-binder unit is much greater than that of small grain-binder unit. So, the main damage model of NEPE propellant during tensile process is interphase damage between big grain and binder.

**Key words:** materials science; NEPE propellant; tension; damage; in situ SEM observation