



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101817898 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201010161376. 2

C02F 101/20(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 27

审查员 郑君

(73) 专利权人 北京欧凯纳斯科技有限公司
地址 100094 北京市海淀区北清路 103 号

(72) 发明人 高源 许峰

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王朋飞 张庆敏

(51) Int. Cl.

C08F 12/08(2006. 01)

C08F 8/40(2006. 01)

C08F 8/32(2006. 01)

B01J 20/26(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/62(2006. 01)

C02F 103/16(2006. 01)

C02F 103/26(2006. 01)

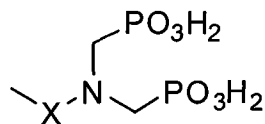
权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂及其制备方法

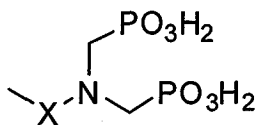
(57) 摘要

本发明涉及一种含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂,是通过向交联氯甲基化聚合物导入下式(I)所示的官能团而制得,其能够高效、迅速、便捷地脱除中药提取液或电镀废液等中所含的重金属离子。



(I)

1. 一种含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂，是通过向交联氯甲基化聚合物导入下式（I）所示的官能团而制得；



(I)

式中，X 为 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 。

2. 如权利要求 1 所述的含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂，其特征在于，所述交联氯甲基化聚合物为芳香环上含有氯甲基的交联聚合物。

3. 如权利要求 2 所述的含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂，其特征在于，所述芳香环上含有氯甲基的交联聚合物为交联氯甲基化聚苯乙烯树脂。

4. 制备权利要求 1 所述的含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂的方法，其特征在于，从交联氯甲基化树脂 A 出发，与有机胺反应得到树脂 B；将树脂 B 与亚磷酸、多聚甲醛反应，得到含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂 C。

5. 如权利要求 4 所述的制备含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂的方法，其特征在于，所述树脂 B 是通过下述步骤制备的：

①将交联氯甲基化树脂 A 用相当于 A 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤，过滤，晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A；

②将步骤①得到的纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用相当于 A 的质 量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀 15-30 分钟后，加入 1.5-2.5 倍相当于 A 的物质的量的有机胺，升温到 65-75℃，反应 6-8 小时，得到树脂 B。

6. 如权利要求 5 所述的制备含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂的方法，其特征在于，所述树脂 C 是通过下述步骤制备的：

①取权利要求 5 制备得到的树脂 B，用相当于 B 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤，过滤，晾干后得到纯化后的树脂 B；

②将纯化后的树脂 B 用相当于 B 的质量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀 4-6 小时后，将溶胀后的树脂 B 加入到相当于树脂 B 的质量 4.0-6.0 倍的醇中，然后分别加入相当于 B 的物质的量 2.0-3.0 倍的亚磷酸和相当于 B 的物质的量 2.0-3.0 倍的多聚甲醛以及相当于 B 的质量 0.4-0.6 倍的浓盐酸，升温到 65-75℃，反应 12-24 小时，即得。

7. 权利要求 1-3 任一项所述的含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂 C 在脱除中药提取液或电镀废液所含重金属离子中的应用。

含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种螯合树脂,尤其涉及一种能够高效、迅速、便捷地脱除中药提取液或电镀废液等中所含的重金属离子的,新型含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近 30 年来我国经济的迅猛发展造成了严重的环境污染。重金属残留是最严重的污染形式之一。化学上把密度大于 4.5 克 / 立方厘米的金属称为重金属。原子量大于 55 的金属一般为重金属。铜、铅、锌、铁、钴、镍、铬、钒、铌、钽、钛、锰、镉、汞、钨、钼、金和银等是主要的重金属元素。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动必需的微量元素,但是大部分重金属如汞、铅、镉等对人体都是有害的,而且所有重金属超过一定浓度时都具有很强的毒性。重金属污染是指由重金属或其化合物造成的环境污染,主要是由于采矿、废气排放、污水灌溉和使用重金属制品等人为因素所致。重金属将土壤、大气和水体污染以后,将进入食物链,最终进入人体。由于生物放大效应,食物链从低级向高级的进展过程中,重金属等有害物质的含量将越来越多。重金属离子在人体内的蓄积将给人体带来难以修复的损伤,剂量大时会直接导致死亡。在“世界十大污染事件”中,“水俣病”事件和“痛痛病”事件分别是由重金属汞和镉引起的。重金属残留造成的巨大危害已经使得人们不得不正视它的存在、并努力寻找解决办法。

[0003] 由于土壤和水体被重金属污染,植物的种植和栽培毫无疑问将受到影响。中草药同样不能幸免。中药中过高的重金属残留已经是不争的事实。在《Screening Methods for Drugs and Heavy Metals in Chinese Patent Medicines》一文中,A. M. Au 指出:从 1995 年开始,他和他的助手们用 Perkin Elmer Model 3100 型原子吸收分光光度计对美国加利福尼亚州的近 500 个中药非处方药(如“安宫牛黄丸”、“感冒清”胶囊、“黄连上清丸”、“六神丸”、“八宝清风散”、“牛黄解毒片”等)中的铅、砷和汞等重金属含量进行了测定。结果表明:“10%左右的被测试的中药中含有未经标明的药物成份和 / 或含有足以使人中毒的铅、汞和砷等金属元素。其中:“铅含量从 1ppm 到 184ppm;砷含量从 68ppm 到 114000ppm;汞含量从 329ppm 到 5070ppm”(Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2000, 65, 112-119)。由此可见,重金属的残留问题已经成了中药面临的首要问题。过高的重金属残留严重损害了中药的形象,给我国造成了极大的经济损失。因此,中药现代化必须解决重金属含量超标的问题。

[0004] 当前,国际上进口中药材和中成药的国家和地区对中药材、中成药的重金属含量都提出了严格要求。我国国家对外贸易经济合作部出台和实施的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标为:重金属总量应 $\leq 20.0\text{mg/kg}$,铅(Pb) $\leq 5.0\text{mg/kg}$,镉(Cd) $\leq 0.3\text{mg/kg}$,汞(Hg) $\leq 0.2\text{mg/kg}$,铜(Cu) $\leq 20.0\text{mg/kg}$,砷(As) $\leq 2.0\text{mg/kg}$ 。因此,在保证中药中的有效成分不被破坏、保持药效的前提下尽可能地降低中药中的重金属含量已经成了中药研究领域的热点。

[0005] 目前一般用水将中药中的有效成份提取,得到中药提取液。通过后续工艺可以将中药提取液制成片剂、丸剂、粉剂等各种剂型。重金属在中药提取液中一般以离子形式存在。人们已经将在处理含重金属的电镀液等废水中积累的丰富经验用于去除中药提取液中的重金属离子,通常可以采用离子交换处理法、膜分离法、吸附法和溶剂萃取分离法等方法。

[0006] 离子交换处理法是利用离子交换剂去除重金属离子的方法。离子交换是靠交换剂自身携带的能自由移动的离子与被处理的中药提取液中的重金属离子进行交换来实现的。推动离子交换的动力是离子间的浓度差和交换剂上的功能基团对重金属离子的亲和能力。多数情况下被处理溶液中的重金属离子是先被吸附、再被交换。因此,离子交换剂具有吸附、交换双重功效。常用的离子交换剂有离子交换树脂、沸石等。

[0007] 膜分离法是利用膜对混合物中各组份的选择渗透性能的差异,通过控制膜的孔径大小,以外界能量或化学位差为推动力,使某些物质可以通过膜而某些物质被选择性截留,从而达到分离混合物的目的。在应用膜分离法去除中药提取液中的重金属离子时,通常采用电渗析法等来实现。

[0008] 吸附法是利用吸附剂的独特结构,通过表面吸附、表面电相互作用或形成表面氢键等形式将中药提取液中的重金属离子除去的方法。常用的吸附剂有活性炭、大孔吸附树脂等。

[0009] 溶剂萃取分离法的原理是采用选择性较高的络合剂中药提取液中的重金属离子络合,然后用有机溶剂将络合物萃取出来,再通过解络合使得络合剂和有机溶剂实现再生。

[0010] 最近,随着超临界流体萃取技术的迅速发展,人们也将这一技术用于去除中药中的重金属离子。具体的方法是选择能提供电子的物质与重金属离子形成极性较低的配合物、结合极性改性剂增强配合物在超临界流体中的溶解度,从而将重金属离子从中药提取液去除。

[0011] 但是,上述用来去除中药提取液中的重金属离子的方法都存在或多或少的缺点,这些缺点限制了它们在实际生产中的推广和应用。

[0012] 对于离子交换处理法而言,离子交换剂一般都呈现出一定的酸碱性,这对中药提取液中的有效成份具有一定的破坏作用;同时,离子交换剂本身携带的电荷也有可能对中药提取液中的有效成份产生影响。这就限制了离子交换法在去除中药中的重金属离子方面的应用。

[0013] 对于膜分离法来说,由于其分离功能依靠膜来实现,在使用过程中总会发生膜的污染和通量的衰减,因此需要经常清洗和维护,这大大限制了膜分离法的推广和应用。同时中药提取液的异常复杂的成份增加了膜被污染的几率。

[0014] 对于吸附法而言,中药提取液中的有效成份较易被吸附、重金属离子较难被吸附等原因使得吸附法的应用受到了很大的限制。同时,吸附剂的再生循环不易实现。

[0015] 对于溶剂萃取分离法来说,溶剂在萃取过程中容易发生流失以及在络合剂和溶剂再生过程中大量的能源消耗使得该方法的应用受到了限制。同时,溶剂萃取分离法中必须用到的有机溶剂会将中药提取液中的有效成份被萃取出而带走,这将严重影响中药的药效。这些缺点使得溶剂萃取分离法的应用受到了很大的限制。

[0016] 对于超临界流体萃取法而言,虽然该技术在过去的三十年中在天然产物的提取方

面取得了令人瞩目的成就,但在去除重金属离子方面的研究才刚刚起步。同时,超临界流体萃取方法对设备的要求比较严格、设备造价较高,所以目前该技术在去除中药提取液中的重金属方面尚没有工业化的实例。

[0017] 中药提取液中的有害重金属主要包括铅、汞、铜、镉和砷等。这些元素处于元素周期表的不同位置,性质不完全相同,因此很难找到一种物质可以将中药提取液中的这些重金属元素同时除去,从而使中药提取液达到《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的要求。

[0018] 综上所述,发展具有工业化前景的新型、高效、迅速、便捷的脱除中药提取液中的重金属离子的方法具有非常重要的意义。

[0019] 另一方面,众所周知,重金属离子具有的空轨道使其相当于 Lewis 酸。当重金属离子与可以提供孤对电子的 Lewis 碱形成较为稳定的配位键时,其就可以以螯合物的形式从溶液中脱除。能够提供孤对电子的官能团一般包括硫、氧、氮、磷等配位原子。硫醚、硫醇、硫酚、巯基、二硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯等中的硫原子;醚、酚、羧基、羟基等中的氧原子和酰胺、腈、硝基、重氮化合物、偶氮化合物、一级胺、二级胺、三级胺中的氮原子都可以作为能与重金属离子形成配位键的 Lewis 碱。能提供孤对电子的 Lewis 碱的性质决定了其与重金属离子配位形成螯合物时的选择性。目前已经开发出一系列含有氧原子、氮原子或硫原子等官能团的螯合树脂产品,这些产品被用于去除电镀废水中的重金属元素。

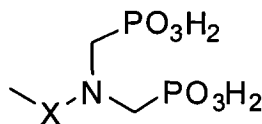
[0020] 但是,已开发出的含氧原子、氮原子或硫原子等官能团的螯合树脂产品,存在如下缺点:第一,含杂原子的官能团直接与树脂本体相连。因为含杂原子的官能团大多具有一定的空间结构,这就使得所开发的官能团化螯合树脂的官能度受到了一定的限制,从而限制了螯合树脂的螯合容量;第二,目前所开发的螯合树脂产品,本体一般是疏水性较强的聚苯乙烯等结构,这就使得与其直接相连的含杂原子的官能团在水中的溶解度受到了限制。由于需要去除的重金属离子一般是水溶性的,官能团水溶性差将会影响杂原子和重金属离子的螯合作用,从而降低树脂的螯合效率。

发明内容

[0021] 鉴于上述情况,本发明的目的是提供一种能够高效、迅速、便捷地脱除中药提取液或电镀废液等中所含的重金属离子的,新型含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂及其制备方法。

[0022] 本发明提供一种含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂,是通过向交联氯甲基化聚合物导入下式(I)所示的官能团而制得;

[0023]



(I)

[0024] 式中,X为 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 。

[0025] 其中所述交联氯甲基化聚合物为芳香环上含有氯甲基的交联聚合物。

[0026] 优选地,所述芳香环上含有氯甲基的交联聚合物为交联氯甲基化聚苯乙烯树脂。

[0027] 本发明还提供制备上述含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂的方法,包括下述步骤:从交联氯甲基化树脂 A 出发,与有机胺反应得到树脂 B;将树脂 B 与亚磷酸、多聚甲醛反应,得到含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C。

[0028] 具体地,所述树脂 B 是通过下述步骤制备的:

[0029] ①将交联氯甲基化树脂 A 用相当于 A 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤,过滤,晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A;

[0030] ②将步骤①得到的纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用相当于 A 的质量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀 15-30 分钟后,加入 1.5-2.5 倍相当于 A 的物质的量的有机胺,升温到 65-75℃,反应 6-8 小时,得到树脂 B。

[0031] 所述树脂 C 是通过下述步骤制备的:

[0032] ①取上述制备得到的树脂 B,用相当于 B 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤,过滤,晾干后得到纯化后的树脂 B。

[0033] ②将纯化后的树脂 B 用相当于 B 的质量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀 4-6 小时后,将溶胀后的树脂 B 加入到相当于树脂 B 的质量 4.0-6.0 倍的醇中,然后分别加入相当于 B 的物质的量 2.0-3.0 倍的亚磷酸和相当于 B 的物质的量 2.0-3.0 倍的多聚甲醛以及相当于 B 的质量 0.4-0.6 倍的浓盐酸,升温到 65-75℃,反应 12-24 小时,得到树脂 C。

[0034] 本发明还提供上述含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C 在脱除中药提取液或电镀废液所含重金属离子中的应用。

[0035] 更具体地,所述交联氯甲基化聚合物为,芳香环上含有氯甲基的交联聚合物。可根据阴性离子交换树脂制造领域的公知制备方法来制备该芳香环上含有氯甲基的交联聚合物,例如,在交联单体的存在或不存在条件下,对乙烯基芳香族单体(可以含 10 重量%以下的其他乙烯单体)进行聚合后再经氯甲基化而制备。也可以直接购得所述交联氯甲基化聚合物。

[0036] 乙烯基芳香族单体例如包括苯乙烯以及氯苯乙烯、对甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物,作为聚合成分可使用丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯腈等。作为交联单体例如有二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等聚乙烯单体。

[0037] 向聚合物的芳香环导入氯甲基的方法例如有,将氯甲基化剂、路易斯酸型催化剂以及其它所需溶剂添加到聚合物中,一般在 30~70℃ 的温度下进行反应的方法。氯甲基化试剂例如氯甲基甲醚、氯甲基乙醚、双氯甲基甲醚等。使用交联氯甲基化聚合物的原因是为了更容易的将含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)官能团导入到树脂本体,再加之考虑所获取整合树脂对金属离子的选择性和除去效果,所述交联聚合物优选为交联氯甲基化聚苯乙烯树脂。

[0038] 向交联氯甲基化聚合物导入式(I)所示的官能团的方法为,从交联氯甲基化树脂 A 出发,与一定量的有机胺反应得到树脂 B;将树脂 B 与亚磷酸、多聚甲醛反应,得到含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C。

[0039] 另外,本发明还提供上述含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C 的制备方法:从交联氯甲基化树脂 A 出发,与一定量的有机胺反应得到树脂 B;将树脂 B 与亚磷酸、多聚甲醛反应,得到含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂

C。

[0040] 所述含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C 的制备方法的详细步骤如下:

[0041] 1) 树脂 B 的制备

[0042] ①取一定量的交联氯甲基化树脂 A, 用相当于 A 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A。

[0043] ②将纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用相当于 A 的质量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀。15-30 分钟后, 加入 1.5-2.5 倍相当于 A 的物质的量的有机胺, 升温到 65-75°C, 反应 6-8 小时。冷却至室温, 过滤, 用 4.0-6.0 倍于 A 的质量的醇类溶剂洗涤树脂, 过滤后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。在室温下晾干后即可得到树脂 B。

[0044] 其中, 所述的极性溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或 N, N-二甲基甲酰胺, 所述的醇类溶剂为甲醇、乙醇或异丙醇, 所述有机胺包括乙二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺和赖氨酸等。

[0045] 2) 树脂 C 的合成

[0046] ①取一定量的树脂 B, 用相当于 B 的质量 3.0-4.0 倍的醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的树脂 B。

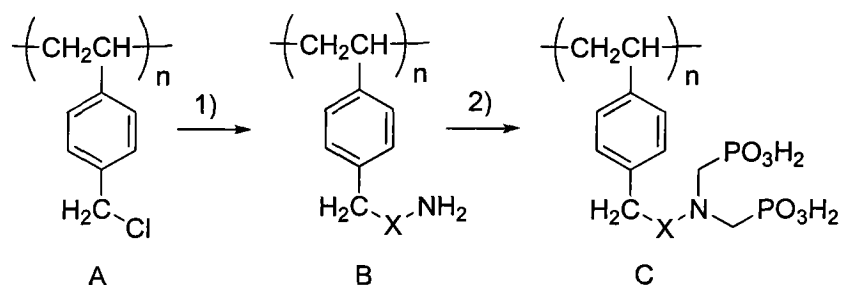
[0047] ②将纯化后的树脂 B 用相当于 B 的质量的 2.0-4.0 倍的极性溶剂溶胀。4-6 小时后, 将溶胀后的树脂 B 加入到 4.0-6.0 倍树脂 B 质量的醇中, 分别加入 2.0-3.0 倍相当于 B 的物质的量的亚磷酸和多聚甲醛以及 0.4-0.6 倍相当于 B 的质量的浓盐酸, 升温到 65-75°C, 反应 12-24 小时。冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。晾干后得到树脂 C。

[0048] 其中, 所述的醇是甲醇或乙醇。所述的极性溶剂为甲醇、乙醇或异丙醇。

[0049] 如上所述, 考虑所获取螯合树脂对金属离子的选择性和除去效果, 所述交联聚合物(交联氯甲基化树脂 A) 优选为氯甲基化聚苯乙烯树脂, 因此, 在下反应式 (II) 中, 作为代表例记载了使用交联氯甲基化聚苯乙烯树脂制备本发明的树脂 C 的制备过程, 并记载了树脂 C 的结构式。

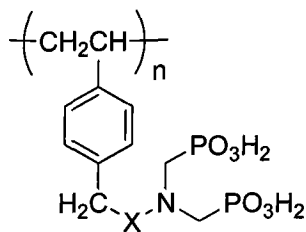
[0050] 反应式 (II):

[0051]



[0052] 式中, 1) 为上述树脂 B 的制备, 2) 为上述树脂 C 的合成。使用交联氯甲基化聚苯乙烯树脂制备的树脂 C:

[0053]



C

[0054] 式中, X 为 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 。

[0055] 另外, 本发明还提供本发明的含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C 的, 脱除中药提取液或电镀废液所含重金属离子中的应用。

[0056] 使用方法, 具体如下:

[0057] 称取一定量的含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C, 加入到需要处理的中药提取液或电镀废液中, 剧烈搅拌 30-90 分钟, 过滤得到经过处理的中药提取液或电镀液。采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定处理前后的中药提取液或电镀液中的重金属离子的含量, 以确定本发明的效果。

[0058] 根据本发明, 所采用的原料比较容易购买; 制备比较方便; 在去除需要处理的中药提取液或电镀废液中的重金属离子时, 使用方法简单。经该含多种螯合基团的功能化树脂处理后的中药提取液和电镀废液中的重金属离子含量显著降低, 能够分别达到《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》和国家排放标准。因此, 本发明能够高效、迅速、便捷地去除重金属离子, 是具有工业化前景的环保产业的发展方向。

[0059] 本发明的含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂具有以下有益效果:

[0060] 本发明与此前的去除中药提取液中的重金属离子的方法相比, 其优点在于能够从容易购买的原料出发, 合成含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂。该树脂具有的亲水性的连接臂显著增加了树脂的螯合容量和螯合效率。该树脂能高效、快速、便捷地去除中药提取液中的重金属离子, 使得中药提取液达到《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》。本发明提供的去除中药提取液中的重金属离子的方法不存在通常使用的膜分离法、溶剂萃取分离法、吸附法和离子交换处理法等方法的缺点, 是一种可以推广的具有工业化前景的好方法。

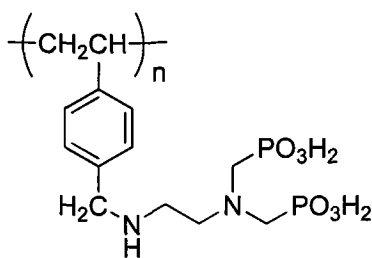
具体实施方式

[0061] 以下实施例用于说明本发明, 但不用来限制本发明的范围。

[0062] 实施例 1

[0063] 一、含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C-1 的制备

[0064]

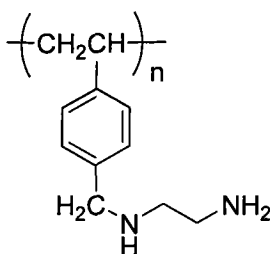


C-1

[0065] 1) 取交联氯甲基化树脂 A (152 克, 1.0 摩尔; 名称为氯球, 南开大学化工厂生产), 用 570 毫升甲醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A。

[0066] 将纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用 380 毫升甲醇溶胀。30 分钟后, 加入 120 克乙二胺, 升温到 65℃, 反应 8 小时。冷却至室温, 过滤, 用 950 毫升甲醇洗涤树脂, 过滤后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。在室温下晾干后得到 172 克树脂 B-1。

[0067]



B-1

[0068] 2) 取树脂 B-1 (0.98 摩尔, 172 克), 用 645 毫升甲醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的树脂 B-1。

[0069] 将纯化后的树脂 B-1 用 430 毫升甲醇溶胀。6 小时后, 将溶胀后的树脂 B-1 加入到 1075 毫升乙醇中, 分别加入亚磷酸 (1.96 摩尔, 160 克)、多聚甲醛 (1.96 摩尔, 58.6 克, 购自国药集团北京化学试剂公司) 和 68.8 克浓盐酸, 升温到 75℃, 反应 12 小时。冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。晾干后得到 345 克含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C-1。

[0070] 二、应用整合树脂 C-1 去除板蓝根提取液中的重金属离子

[0071] 取市售的甘草 (购自陕西省宝鸡市永嘉天然植物开发有限公司) 浸膏粉 200 克, 用 1000 毫升水将其溶解。向甘草水溶液中加入 25 克实施例 1 中制备的含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C-1, 剧烈搅拌 90min, 过滤, 收集滤液。

[0072] 用瓦里安 700 型电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定处理前后的甘草水溶液中铅、镉、铜、汞和砷的含量, 结果如表 1 所示:

[0073] 表 1 板蓝根水溶液处理前后重金属含量测定结果

[0074]

所测定的重金属元素	处理前 (mg/kg)	处理后 (mg/kg)
铅	3.0	未检出

[0075]

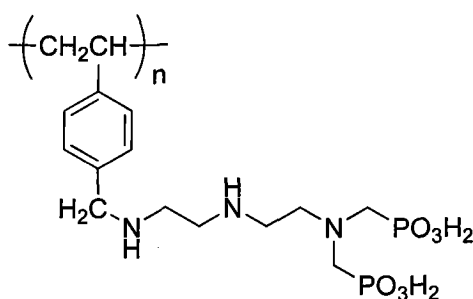
镉	1.2	未检出
铜	1.7	未检出
汞	0.0	未检出
砷	235.2	未检出

[0076] 由表 1 可以看出,经整合树脂 C-1 处理后的甘草水溶液,其重金属离子含量达到《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的规定。

[0077] 实施例 2

[0078] 一、含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C-2 的制备(结构式如下):

[0079]

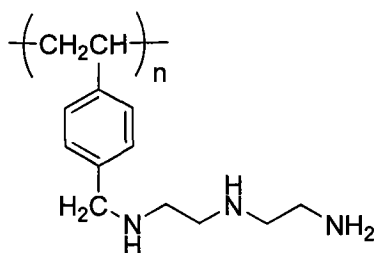


C-2

[0080] 1) 取 76 克交联氯甲基化树脂 A(来源同实施例 1),用 380 毫升乙醇洗涤,过滤,晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A。

[0081] 将纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用 380 毫升乙醇溶胀。15 分钟后,加入 78 克二乙烯三胺,升温到 75°C,反应 6 小时。冷却至室温,过滤,用 380 毫升乙醇洗涤树脂,过滤后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。在室温下晾干后得到 105 克树脂 B-2。

[0082]



B-2

[0083] 2) 取 105 克树脂 B-2,用 525 毫升乙醇洗涤,过滤,晾干后得到纯化后的树脂 B-2。

[0084] 将纯化后的树脂 B-2 用 525 毫升乙醇溶胀。4 小时后,将溶胀后的树脂 B-2 加入到 525 毫升乙醇中,分别加入 117 克亚磷酸、43 克多聚甲醛(来源同实施例 1)和 63 克浓盐酸,升温到 65°C,反应 24 小时。冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。晾干后得到 190 克含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型整合树脂 C-2。

[0085] 二、应用整合树脂 C-2 去除葛根提取液中的重金属离子

[0086] 取市售的中药葛根（为葛根块，购自北京同仁堂）500 克，用微型植物粉碎机粉碎，得到 50-100 目的粉末。将粉末倒入 2.5 升的烧杯中，加 1.5 升蒸馏水，浸泡 30 分钟，剧烈搅拌下加热至沸腾，煮 40 分钟后过滤，收集滤液；滤饼再加 1.5 升蒸馏水，加热至沸腾，煮 20 分钟后过滤，合并两次滤液，减压除去大部分水，得到膏状固体 45 克。

[0087] 将该膏状固体溶于 200 毫升水，加入 10 克实施例 2 中制备的含亲水性连接臂的亚胺基二（亚甲基亚磷酸）型螯合树脂 C-2，剧烈搅拌 30 分钟，过滤，收集滤液。

[0088] 采用瓦里安 700 型电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES），测定处理前后的葛根水溶液中铅、镉、铜、汞和砷的含量，结果见表 2：

[0089] 表 2 处理前后的葛根水溶液中重金属元素的含量

[0090]

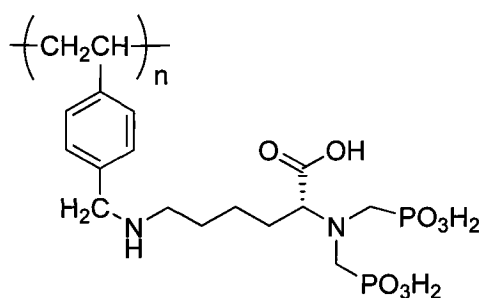
所测定的重金属元素	处理前 (mg/Kg)	处理后 (mg/Kg)
铅	3.0	未检出
镉	0.9	未检出
铜	15.5	未检出
汞	0.5	未检出
砷	50.6	未检出

[0091] 由此可见，经螯合树脂 C-2 处理后的葛根溶液中的重金属离子含量达到《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》。

[0092] 实施例 3

[0093] 一、含亲水性连接臂的亚胺基二乙酸型螯合树脂 C-3 的制备

[0094]

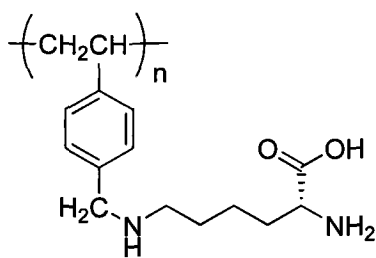


C-3

[0095] 1) 取 50 克交联氯甲基化树脂 A（来源同实施例 1），用 190 毫升乙醇洗涤，过滤，晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A。

[0096] 将纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用 150 克 N, N-二甲基甲酰胺溶胀。20 分钟后，加入 120 克 L-赖氨酸，升温到 65℃，反应 6 小时。冷却至室温，过滤，用 375 毫升乙醇洗涤树脂，过滤后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。在室温下晾干后得到 84 克树脂 B-3。

[0097]



B-3

[0098] 2) 取 84 克树脂 B-3, 用 315 毫升乙醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的树脂 B-3。

[0099] 将纯化后的树脂 B-3 用 315 毫升乙醇溶胀。4 小时后, 将溶胀后的树脂 B-3 加入到 630 毫升乙醇中, 分别加入 66 克亚磷酸、24 克多聚甲醛 (来源同实施例 1) 和 42 克浓盐酸, 升温到 65°C, 反应 24 小时。冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。晾干后得到 137 克含亲水性连接臂的亚胺基二 (亚甲基亚磷酸) 型整合树脂 C-3。

[0100] 二、应用整合树脂 C-3 去除电镀废液中的重金属离子

[0101] 取某电镀厂的电镀废水 500 毫升, 该电镀废水中含有二价镍离子, 初始浓度为 35.8mg/kg, pH = 6.5。加入 15 克实施例 3 (一) 中制备的含亲水性连接臂的亚胺基二 (亚甲基亚磷酸) 型整合树脂 C-3, 剧烈搅拌 60min, 过滤, 收集滤液。

[0102] 用瓦里安 700 型电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定处理前后的电镀废液中镍的含量, 结果如表 3 所示:

[0103] 表 3 电镀废水处理前后镍含量的测定结果

[0104]

所测定的重金属元素	处理前 (mg/Kg)	处理后 (mg/Kg)
镍	35.8	未检出

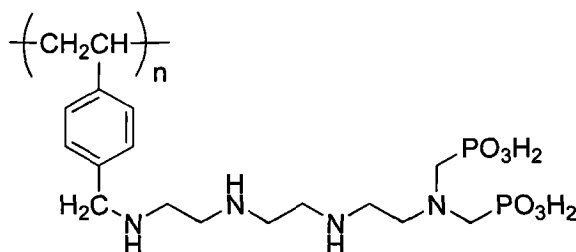
[0105] 由表 3 可以看出, 经整合树脂 C 处理后的电镀废水中的重金属镍离子含量已经检测不到, 达到国家排放标准。

[0106] 实施例 4

[0107] 一、含亲水性连接臂的亚胺基二 (亚甲基亚磷酸) 型整合树脂 C-4

[0108] 的制备

[0109]



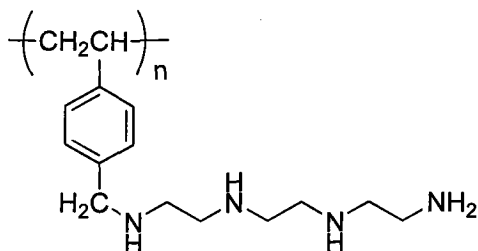
C-4

[0110] 1) 取 314 克交联氯甲基化树脂 A (来源同实施例 1), 用 1180 毫升乙醇洗涤, 过滤, 晾干后得到纯化后的交联氯甲基化树脂 A。

[0111] 将纯化后的交联氯甲基化树脂 A 用 785 毫升乙醇溶胀。30 分钟后, 加入 584 克三

乙烯四胺,升温到 75℃,反应 8 小时。冷却至室温,过滤,用 1963 毫升乙醇洗涤树脂,过滤后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。在室温下晾干后得到 510 克树脂 B-4。

[0112]



B-4

[0113] 2) 取 510 克树脂 B-4,用 1913 毫升乙醇洗涤,过滤,晾干后得到纯化后的树脂 B-4。

[0114] 将纯化后的树脂 B-4 用 1275 毫升乙醇溶胀。4 小时后,将溶胀后的树脂 B-4 加入到 3188 毫升乙醇中,分别加入 319 克亚磷酸、117 克多聚甲醛(来源同实施例 1)和 204 克浓盐酸,升温到 70℃,反应 24 小时。冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗涤树脂至洗涤液的 pH 值为 6-7。晾干后得到 850 克含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C-4。

[0115] 二、应用螯合树脂 C-4 去除中药复方水溶液中的重金属离子

[0116] 中药复方:桑叶 18 克、菊花 18 克、北杏仁 15 克、枇杷叶 18 克、葛根 22.5 克、生薏仁 22.5 克、芦根 22.5 克、桔梗 18 克、连翘 18 克、大青叶 22.5 克、银花 18 克、甘草 9 克。

[0117] 将上述复方中的各成份倒入 2.5 升玻璃器皿中,加水至复方中的各成份完全被水浸没,浸泡 30 分钟后,加热至沸腾,煮 20 分钟后滤去药物,收集滤液;向滤饼中再加入蒸馏水(水量与第一次相当),加热沸腾煮 20 分钟后滤出液体。合并两次滤液,减压下蒸出绝大部分水,得到膏状固体。该复方煎 10 副后,将膏状固体合并,得到约 300 克固体膏状物。

[0118] 取该膏状固体 100 克溶于 600 毫升水,加入 25 克实施例 4(一)中制备的含亲水性连接臂的亚胺基二(亚甲基亚磷酸)型螯合树脂 C-4,剧烈搅拌 90 分钟后过滤,收集滤液。

[0119] 用瓦里安 700 型电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定处理前后的中药复方中铅、镉、铜、汞和砷的含量,结果如表 4:

[0120] 表 4 处理前后的中药复方水溶液中重金属元素的含量

[0121]

所测定的重金属元素	处理前 (mg/Kg)	处理后 (mg/Kg)
铅	8.2	未检出
镉	2.6	未检出
铜	50.7	未检出
汞	3.0	未检出
砷	180.9	未检出

[0122] 由此可见,经螯合树脂 C-4 处理后的中药复方溶液中的重金属离子含量已经无法用电感耦合等离子体发射光谱法检测出。

[0123] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范