

# Fe-MIL-101@白藜芦醇印迹复合材料的合成及其吸附性能

许国强<sup>1</sup>, 罗晓玥<sup>1</sup>, 邓文<sup>1</sup>, 杨城城<sup>1</sup>, 刘子涵<sup>1</sup>, 李辉<sup>1,2\*</sup>

(1. 吉首大学化学化工学院, 湖南吉首 416000;

2. (吉首大学) 杜仲综合利用技术国家与地方联合工程实验室, 湖南吉首 416000)

**摘要:**以 MIL-101(Fe) 为基质, 通过表面接枝白藜芦醇印迹聚合物获得一种对白藜芦醇具有高选择吸附能力的新型印迹复合材料。利用红外光谱仪、扫描电镜以及 X 射线衍射仪对印迹材料的表面功能基团、颗粒形状及骨架结构进行表征。研究了该印迹复合材料的吸附动力学、热力学及选择性。结果表明, 复合印迹材料的印迹效率达 4.577, 其对模板的选择因子高达 3.695, 对白藜芦醇也具有较高吸附能力, 吸附量为 24.9 mg/g。Scatchard 分析显示印迹材料表面主要有两类吸附位点。另外, 该印迹材料可重复使用, 吸附性能变化不大。以 Fe-MIL-101@白藜芦醇印迹复合材料为吸附剂, 固相萃取虎杖粗提物中的白藜芦醇时, 能够较好地分离和富集目标物。

**关键词:**分子印迹聚合物; Fe-MIL-101; 表面印迹; 白藜芦醇; 吸附性能

**中图分类号:** TQ31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)03-0122-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.023

## Synthesis of Fe-MIL-101@resveratrol imprinted composites and study on their adsorption properties

XU Guo-qiang<sup>1</sup>, LUO Xiao-yue<sup>1</sup>, DENG Wen<sup>1</sup>, YANG Cheng-cheng<sup>1</sup>, LIU Zi-han<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. National and Local United Engineering Laboratory of Integrative Utilization of Eucommia Ulmoides, Jishou University, Jishou 416000, China)

**Abstract:** A novel imprint composite material with high-selective adsorption capacity to resveratrol is prepared by grafting molecularly imprinted polymer on the surface of MIL-101(Fe) matrix. Surface functional groups, particle shape and skeleton structure of the material are characterized by means of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Adsorption kinetics, thermodynamics and selectivity of the material are also studied. Results show that the imprint composite material has an imprinting efficiency of 4.577, a higher selection factor of 3.695 to the template, as well as a higher adsorption capacity of 24.9 mg·g<sup>-1</sup> to resveratrol. Scatchard analysis shows there are mainly two types of adsorption sites on the surface of the imprint composite material. In addition, this material can be reused for many times with little change in its adsorption performance. This imprint composite material can separate and enrich target substance well when it is used as the adsorbent for solid phase extraction of resveratrol from crude extract of *Polygonum Cuspidatum*.

**Key words:** molecular imprinting technology; Fe-MIL-101; surface imprinting; resveratrol; adsorption performance

分子印迹技术(MIT)是一种基于抗原抗体作用机制而设计合成高选择性识别材料的制备技术<sup>[1]</sup>, 其合成的分子印迹聚合物具有与模板分子完全匹配的三维空腔, 因而对目标分子呈现高选择识别能力。表面印迹技术将印迹位点布置于载体基质表面从而使印迹位点具有可接近性<sup>[2]</sup>, 改善了与目标分子的传质动力学, 有利于印迹分子的装载与释放。Zhang 等<sup>[3]</sup>使用功能化的二氧化硅作为载体, 制备了核-壳型的印迹载体, 传质动力学大为改善。Chen 等<sup>[4]</sup>

以功能化二氧化硅及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为复合载体合成了磁性印迹载体, 不仅吸附能力强, 且很易回收再利用。Cao 等<sup>[5]</sup>使用硅烷化多孔纤维素作为载体, 制备了对虎杖中白藜芦醇具有较高富集性能的印迹材料。对于常规载体, 因其比表面积不够大、结构稳定性不够高等不足而影响所得印迹复合材料的吸附性能。金属有机骨架(MOFs)是由金属离子与有机配体结合而成的多孔晶体材料<sup>[6]</sup>, 其超高的比表面积及稳定的多孔结构赋予其强的吸附能力。美中不足之处

收稿日期: 2022-10-25; 修回日期: 2023-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(21865011); 湖南省大学生创新课题(S202110531050)

作者简介: 许国强(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生命科学中的分离分析新方法, 2226090267@qq.com; 李辉(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事生命科学中的分离分析新方法研究, 通讯联系人, lihuijsdx@163.com。

在于其预定选择性受限。若以金属有机骨架为基质,通过表面修饰后再接枝印迹位点物,将得到一种复合印迹材料<sup>[7]</sup>。这种复合印迹材料既具有金属有机骨架的高吸附容量,又具有印迹材料的高选择识别性能,在固相萃取<sup>[8]</sup>、药物传输<sup>[9]</sup>、色谱分离<sup>[10]</sup>等方面具有重要应用潜能。其中,Fe-MIL-101是由铁离子(III)与有机配体结合而成的MOFs材料,Fe元素在自然界的高丰度及低毒性使其应用在各种MOFs材料中更具优势。与其他多孔材料相比,Fe-MIL-101可有效控制孔径和内部孔隙环境,呈现优良的化学多功能性<sup>[11-12]</sup>。以Fe-MIL-101为基质,构建Fe-MIL-101-分子印迹复合材料具有重要的研究和应用价值。

白藜芦醇是一种多酚化合物<sup>[13]</sup>,具有抗衰老、抗氧化、抗菌、免疫调节等生物活性<sup>[14]</sup>,对癌症及心血管疾病具有明显疗效<sup>[15-16]</sup>。然而由于白藜芦醇水溶性低,常规提取方法操作复杂、杂质难以脱除干净<sup>[17-18]</sup>。因此,笔者以Fe-MIL-101为基质、白藜芦醇为模板分子构建MIL-101(Fe)@MIP复合印迹材料,考察了该复合材料的结构特性、吸附性能及选择性,为白藜芦醇的高效提取和分离提供新吸附剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、仪器与材料

白藜芦醇(99%),中国药品生物制品检定所生产;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA,98%)、4-乙炔基吡啶(4-VP,99%)及偶氮二异丁腈(AIBN,98%),Sigma公司生产;2-氨基对苯二甲酸(98%),美国阿拉丁工业公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,99%)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、甲醇(AR)、乙腈(AR)、无水乙醇(AR)及甲苯(AR),天津市科密欧化学试剂开发中心生产。

傅里叶变换红外光谱仪(IR-Affinity-1),日本岛津公司生产;扫描电子显微镜(S-3400N),日立公司生产;高速台式离心机(TGL-16)、电子天平(FA2104N),上海菁海仪器有限公司生产;鼓风干燥箱(101-A),浙江力辰科技有限公司生产;超声波清洗器(KQ250E),昆山市超声仪器有限公司生产;磁力加热搅拌器(DF-101S),巩义市科华仪器设备有限公司生产;恒温水浴锅(GSY-II),北京市医疗设备厂生产;循环水式多用真空泵[SHZ-D(III)],巩义市科华仪器设备有限公司生产。

虎杖初提物样品溶液的制备:称取虎杖粗粉

10.0 g,加入30 mL 70%的乙醇,于70℃回流提取30 min,过滤,固体重复提取1次,过滤,合并滤液,减压浓缩除去溶剂后,再用5.0 mL乙醇溶解,制得虎杖样品溶液。

### 1.2 Fe-MIL-101@白藜芦醇印迹聚合物的制备

Fe-MIL-101@白藜芦醇印迹复合材料的制备流程如图1所示,主要分两步:MIL-101(Fe)的制备<sup>[19]</sup>;MIL-101(Fe)-MIPs复合材料的制备。

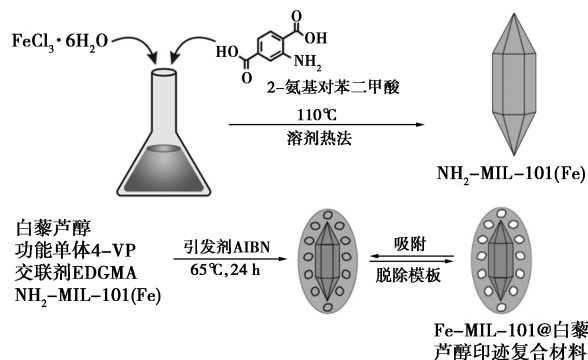


图1 MIL-101(Fe)@MIP复合印迹材料的制备流程

#### 1.2.1 MIL-101(Fe)的制备

将2.7 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与0.9 g 2-氨基对苯二甲酸和45 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)混合,超声处理15 min使其混合均匀。将混合溶液装入100 mL聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,于110℃加热20 h,将生成的棕色固体滤出,得粗产物,用热乙醇(60℃)洗涤2次,每次3 h,过滤,于70℃烘箱中干燥30 min,再于150℃真空干燥8 h,以除去吸附在孔道中的乙醇分子,得到MIL-101(Fe)。

#### 1.2.2 MIL-101(Fe)-MIPs的制备

称取0.1 mmol白藜芦醇和0.3 mmol 4-VP分散于7 mL甲醇和3 mL DMF的混合溶液中。室温搅拌45 min之后,于预聚合溶液中加入1.5 mmol的EGDMA和0.033 8 g引发剂AIBN,混合均匀后再加入0.2 g MIL-101(Fe),超声处理10 min,往混合体系中通入氮气以除去体系中的氧气。将该混合液置于65℃油浴中放置24 h。聚合完成后,过滤,得到的固体用乙酸-甲醇(体积比为1:9)混合溶液索氏提取48 h,直至提取液中检测不到白藜芦醇,再用甲醇索氏提取48 h。将所得固体置于烘箱中于50℃干燥15 h,得到MIL-101(Fe)-分子印迹复合材料(MIL-101(Fe)@MIPs)。

不添加模板,按同样的方法可制得MIL-101(Fe)-非印迹聚合物(MIL-101(Fe)@NIPs)。

### 1.3 MIL-101(Fe)@MIPs 的吸附性能

#### 1.3.1 吸附动力学

准确移取 10 mL 质量浓度为 0.06 mg/mL 白藜芦醇甲醇溶液 14 份于 10 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mg MIL-101(Fe)-分子印迹复合材料, 室温下分别吸附不同时间后(0~450 min), 离心分离, 取上清液 2.0 mL, 用紫外-可见分光光度计测定白藜芦醇质量浓度。计算白藜芦醇平衡吸附量( $q_t$ , mg/g):

$$q_t = [(c_0 - c_t)V]/m \quad (1)$$

式中: $c_0$  和  $c_t$  分别为白藜芦醇的初始质量浓度及  $t$  时刻的质量浓度; $V$  为溶液体积, mL; $m$  为吸附剂的质量, g。

#### 1.3.2 等温吸附

在 10 mL 质量浓度为 0.01~0.20 mg/mL 的白藜芦醇甲醇溶液中分别加入 10 mg 分子印迹聚合物。恒温(25℃)静态吸附 150 min 后离心分离, 取 2.0 mL 上清液, 用紫外-可见分光光度计测定白藜芦醇质量浓度, 实验重复 3 次。计算白藜芦醇平衡吸附量( $q$ , mg/g):

$$q = [(c_e - c_0)V]/m \quad (2)$$

式中: $c_e$  为白藜芦醇的平衡质量浓度, mg/mL。

#### 1.3.3 吸附选择性的测试

在质量浓度为 0.1 mg/mL 的白藜芦醇、白藜芦醇三甲醚及紫檀芪甲醇溶液中分别加入 10 mg 分子印迹聚合物, 恒温下(25℃)静态吸附 150 min, 离心分离, 取 2.0 mL 上清液, 用紫外-可见分光光度计测定各化合物浓度, 分别计算平衡吸附量( $q$ )、分布系数( $K_d$ )和选择因子( $\alpha$ ), 其中分布系数( $K_d$ )和选择因子( $\alpha$ )的计算式分别为:

$$K_d = q/c_e \quad (3)$$

$$\alpha = K_{d(\text{Tem})}/K_{d(\text{Ana})} \quad (4)$$

式中: $K_{d(\text{Tem})}$ 、 $K_{d(\text{Ana})}$  分别为模板及结构类似物的分布系数。

### 1.4 分子印迹固相萃取

将 2.0 g 分子印迹聚合物装入固相萃取柱中, 用 5.0 mL 乙腈溶液平衡后, 以 2 mL 白藜芦醇-乙醇溶液上柱, 收集流出液, 高效液相色谱测定流出液中白藜芦醇浓度, 计算装载量。装载完成后, 先用 2×1 mL 乙腈和 3×1 mL 10% 乙醇水溶液洗涤非选择吸附, 再用 7×1 mL 80% 乙醇水溶液洗脱目标化合物, 每次洗涤和洗脱液均收集起来, 并用高效液相色谱分析白藜芦醇质量浓度, 计算各步骤中白藜芦醇回收率。

### 1.5 分光光度法测定化合物质量浓度

将 2.0 mL 待测样品溶液装于比色皿中, 用标准

曲线法于分光光度计中测量各化合物质量浓度。测定时, 白藜芦醇、白藜芦醇三甲醚、紫檀芪的测定波长设定为 306 nm。3 种化合物的标准曲线分别为:

$$A_1 = 0.1566C_1 + 0.022 \quad (R^2 = 0.9982)$$

$$A_2 = 0.1137C_2 + 0.064 \quad (R^2 = 0.9868)$$

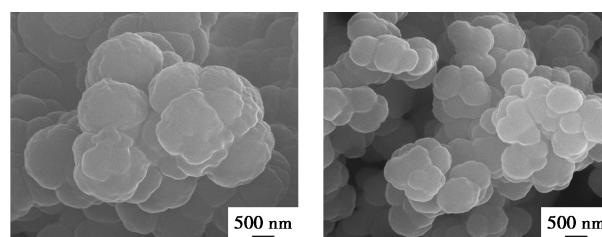
$$A_3 = 0.1085C_3 + 0.057 \quad (R^2 = 0.9789)$$

式中: $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  分别为白藜芦醇、白藜芦醇三甲醚及紫檀芪甲醇溶液的吸光度; $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  分别为 3 种化合物的质量浓度, mg/mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MIL-101(Fe)@MIPs 复合材料的制备及表征

MIL-101(Fe)@MIPs 分子印迹复合材料的制备过程主要分为两步, 首先制备 MIL-101(Fe) 载体, 直接采用氨基对苯二甲酸与 Fe(III) 在 DMF 溶液中进行反应生成金属有机骨架化合物, 这样获得的 MOFs 表面残留有  $-NH_2$ , 有利于后面的印迹修饰。对 MIL-101(Fe) 进行印迹修饰时, 将载体、模板分子、功能单体及交联剂加入到乙醇-DMF 混合溶剂中反应, 加入 DMF 是为了促进混合物的溶解, 溶剂用量对产物收率及固体颗粒度有较大影响。当混合溶剂体积低于 5.0 mL 时, 得到块状聚合物。增大溶剂体积可以制备适当粒径的沉淀颗粒。当甲醇-DMF(体积比为 7:3)混合溶剂体积为 10 mL、交联剂用量为 1.5 mmol 时, 可制备颗粒较均匀且吸附性能良好的分子印迹复合材料, 印迹聚合物收率达 60%。优化条件下所得 MIL-101(Fe)@MIPs 复合材料的 SEM 如图 2 所示。



(a) 分子印迹 (b) 非印迹聚合物

图 2 分子印迹及非印迹聚合物的 SEM 图

由图 2 中可以看出, 分子印迹和非印迹聚合物均呈较均匀的球状颗粒。其中 MIL-101(Fe)@MIP 颗粒较大, 平均粒径约为 0.8  $\mu\text{m}$ , 而非印迹聚合物颗粒较小, 平均粒径约为 0.5  $\mu\text{m}$ 。聚合时, 模板分子也影响了印迹颗粒的大小。另外, 在聚合过程中印迹微球及非印迹微球发生了一定程度的团聚现象。

MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)@MIP和MIL-101(Fe)@NIP的红外光谱图如图3所示。从图3中可以看出,MIL-101(Fe)有3个主要的红外吸收峰,3450  $\text{cm}^{-1}$ 处为O—H基的伸缩振动吸收峰,3336  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H基的伸缩振动吸收峰,1622  $\text{cm}^{-1}$ 处为碳氧双键伸缩吸收峰,1434  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为苯环骨架振动。对于MIL-101(Fe)@MIP,3450  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为O—H基振动吸收峰,—NH<sub>2</sub>中N—H伸缩振动吸收峰出现在3343  $\text{cm}^{-1}$ 处,C=O双键伸缩振动吸收峰出现在1532  $\text{cm}^{-1}$ 处,苯环骨架振动出现在1347  $\text{cm}^{-1}$ 处。C—O—C和C—N的伸缩振动吸收峰出现在1107  $\text{cm}^{-1}$ 附近。对于MIL-101(Fe)@NIP,羟基中O—H伸缩振动吸收峰出现在3450  $\text{cm}^{-1}$ 处,氨基N—H伸缩振动吸收峰出现在3350  $\text{cm}^{-1}$ 处,C—O—C和C—N键的伸缩振动吸收峰出现在1121  $\text{cm}^{-1}$ 附近,C—O单键伸缩振动吸收峰出现在1361  $\text{cm}^{-1}$ 处,苯环骨架振动吸收峰出现在1561  $\text{cm}^{-1}$ 处。

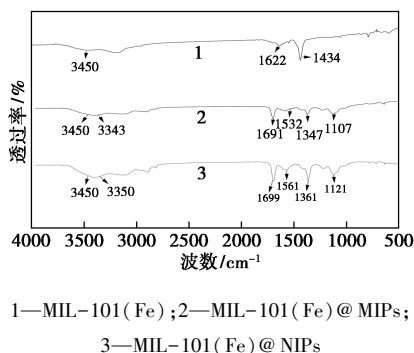


图3 MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)@MIP及MIL-101(Fe)@NIP的红外光谱图

MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)@MIP和MIL-101(Fe)@NIP的XRD图如图4所示。

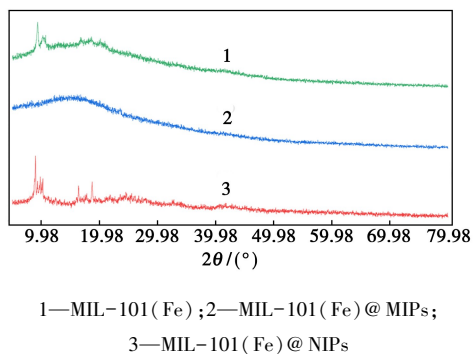


图4 ED-MIL-101(Fe)、ED-MIL-101(Fe)@MIP和ED-MIL-101(Fe)@NIP的XRD图

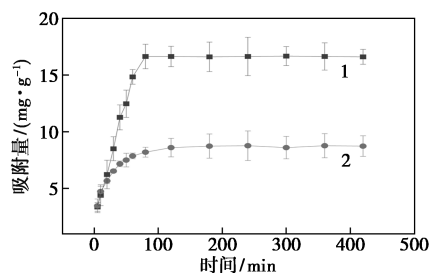
从图4可知,3种材料在衍射角 $2\theta$ 为9.4、

12.6、16.2、18.8°处均出现明显衍射峰,峰位置基本与文献[20]中所述一致。表明在MIL-101(Fe)表面接枝印迹及非印迹聚合物后,金属有机骨架的晶体结构并未出现明显变化。

## 2.2 MIL-101(Fe)@MIPs的吸附性能

### 2.2.1 吸附动力学

设定温度为298 K,Fe-MIL-101@分子印迹复合材料及非印迹材料对白藜芦醇的吸附动力学曲线如图5所示。从图5中可以发现,吸附初期,白藜芦醇在分子印迹聚合物的吸附量迅速增加,这是由于分子印迹材料表面存有大量吸附位点,模板分子迅速占据的缘故。当吸附位点被占据后,吸附速率降低,吸附量缓慢增加。当吸附150 min后,吸附量不再增加,吸附达到平衡,平衡吸附量为16.3  $\text{mg/g}$ 。从图5还可以发现,当吸附时间相同时,分子印迹聚合物对模板的吸附量均高于非印迹材料。这是由于分子印迹聚合物中除了大量非选择性吸附位点外,还有大量与模板分子在大小、形状及功能基团方面匹配的印迹位点,可以对白藜芦醇分子进行选择吸附。

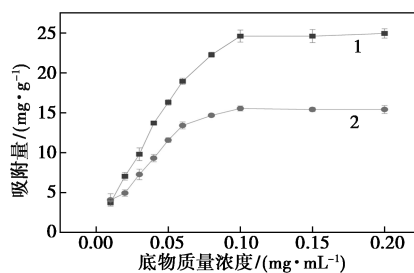


1—MIL-101(Fe)@MIP;2—MIL-101(Fe)@NIP

图5 MIL-101(Fe)@MIP和MIL-101(Fe)@NIP对白藜芦醇的吸附动力学曲线

### 2.2.2 吸附等温线

MIL-101(Fe)@MIP和MIL-101(Fe)@NIP对模板白藜芦醇的吸附等温线如图6所示。



1—MIL-101(Fe)@MIP;2—MIL-101(Fe)@NIP

图6 MIL-101(Fe)@MIP和MIL-101(Fe)@NIP对白藜芦醇的吸附等温线

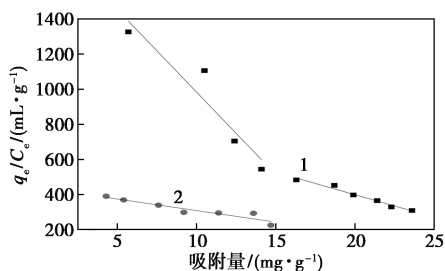
从图 6 中可以发现,当底物质量浓度增加时,白藜芦醇在分子印迹聚合物上的吸附量迅速上升,随着白藜芦醇质量浓度的进一步增加,吸附量增加变缓。而当底物质量浓度高于 0.10 mg/mL 时,吸附量不再随质量浓度增加而增加。这是由于底物质量浓度高时,很易达到吸附饱和。印迹材料的饱和吸附量为 24.9 mg/g,远高于非印迹聚合物的饱和吸附量(15.4 mg/g)。同时,当白藜芦醇质量浓度相同时,印迹材料的吸附量均高于非印迹材料,这源于印迹材料基体中高选择性印迹位点。另外,由于制备时印迹位点分布在印迹材料的表层或浅表层,有利于目标分子的快速充分接近,导致所获得的印迹材料对白藜芦醇的吸附能力远高于文献[21]中的值。

为了探讨 MIL-101(Fe)@MIP 印迹复合材料的吸附机制,对于印迹材料及非印迹材料的吸附等温线进行 Scatchard 分析,对等温吸附值进行线性拟合:

$$q/C_e = (q_{max} - q)/K \quad (5)$$

式中: $q$  为吸附量; $C_e$  为平衡质量浓度; $q_{max}$  为最大表观吸附量(或亲和位点数目); $K$  为吸附离解平衡常数。

以  $q/C_e$  对  $q$  作图,结果如图 7 所示。从图 7 中可以发现,对于 MIL-101(Fe)@MIP, Scatchard 曲线呈现出 2 条斜率不同的直线,表明分子印迹聚合物基体中存在 2 种不同类型的吸附位点,即高亲和位点和低亲和位点。而非印迹材料基体主要有一类亲和位点。由拟合直线的斜率和截距可以求出亲和位点的数目及吸附离解平衡常数。MIL-101(Fe)@MIP 及 MIL-101(Fe)@NIP 吸附等温值的 Scatchard 分析结果如表 1 所示。



1—MIL-101(Fe)@MIP; 2—MIL-101(Fe)@NIP

图 7 MIL-101(Fe)@MIP 及 MIL-101(Fe)@NIP 吸附等温值的 Scatchard 拟合曲线

表 1 2 种聚合物吸附等温值的 Scatchard 分析

聚合物	位点类型	拟合直线及相关系数	$K_d / (10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{max} / (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1})$
MIL-101(Fe)@MIP	高亲和位点	$y = -93.89x + 1921$ $R^2 = 0.9723$	1.065	0.8977
	低亲和位点	$y = -25.58x + 910.3$ $R^2 = 0.9723$	3.908	1.5610
MIL-101(Fe)@NIP		$y = -13.13x + 439.8$ $R^2 = 0.8915$	7.612	1.4680

### 2.2.3 吸附选择性

以白藜芦醇结构类物白藜芦醇三甲醚及紫檀芪为对照,研究了 Fe-MIL-101 复合印迹材料对 3 种化合物的静态吸附,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, MIL-101(Fe)@MIP 对模板分子的吸附能力最强,其吸附量为 19.62 mg/g,而对 2 种结构类似物的吸附能力较弱,吸附量分别为 12.44 mg/g 和 12.54 mg/g。依据表 2 中的结果,得到了分子印迹复合材料的分布系数  $K_d$ 、选择因子( $\alpha$ )及印迹效率  $IF$ ,结果如表 3 所示。从表 3 中可以发现,分子印迹复合材料的印迹效率高达 4.577,且对白藜芦醇的选择性相对于白藜芦醇三甲醚和紫檀芪分别为 3.695 和 3.578,表明印迹材料对白藜芦醇较高的选择吸附能力,这一结果高于文献[22]中以纳米二氧化硅为载体所制备的白藜芦醇印迹聚合物(印迹效率和选择因子分别为 3.67 和 2.69)。

表 2 MIL-101(Fe)@MIP 和 MIL-101(Fe)@NIP 对三种化合物的静态吸附

分析物质	$q / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	
	MIP	NIP
白藜芦醇	19.62	11.13
白藜芦醇三甲醚	12.44	6.924
紫檀芪	12.54	6.513

表 3 MIL-101(Fe)分子印迹复合材料的选择性及印迹效率

分析物质	$K_{d(\text{MIP})}$	选择因子( $\alpha$ )	$K_{d(\text{NIP})}$	$IF$
白藜芦醇	3.625	—	0.792	4.577
白藜芦醇三甲醚	0.981	3.695	0.372	2.637
紫檀芪	1.013	3.578	0.341	2.971

### 2.3 分子印迹固相萃取

考察了分子印迹复合材料对虎杖白藜芦醇粗提

物的萃取应用效能,结果如表4所示。从洗脱结果可知,在分子印迹聚合物柱中,用2×1 mL乙腈和3×1 mL 10%乙醇水溶液冲洗阶段,仅有少量的白藜芦醇被洗脱,大部分白藜芦醇在7×1 mL 10%乙醇溶液洗脱阶段回收(回收率为87.48%)。而对于非印迹聚合物柱,洗涤和洗脱阶段白藜芦醇回收率分别为56.32%和43.78%,白藜芦醇未能得到有效分离。表明分子印迹聚合物萃取目标物时,洗脱液中白藜芦醇质量浓度的集中趋势,有利于白藜芦醇的富集和浓缩。而非印迹聚合物则富集效果不明显。

表4 分子印迹固相萃取

装载与洗脱	回收率/%	
	MIP柱	NIP柱
装载量/mg	29.81	21.54
2×1 mL 乙腈洗涤	2.936	19.75
3×1 mL 10%乙醇溶液洗涤	5.863	36.57
7×1 mL 10%乙醇溶液洗脱	87.48	43.78
总回收率/%	96.28	100.10

#### 2.4 分子印迹材料的使用重现性

在10 mL 0.1 mg/mL的白藜芦醇甲醇溶液中加入10 mg分子印迹聚合物,静态吸附150 min,过滤,用紫外-可见分光光度计测定滤液中白藜芦醇浓度,计算吸附量。固体用体积比为1:9的乙酸-甲醇溶液反复洗脱,洗净模板。再将固体加入到10 mL 0.1 mg/mL的白藜芦醇甲醇溶液中。吸附相同的时间后,计算吸附量。重复操作6次,MIL-101(Fe)@MIP复合材料重复使用后的吸附量如表5所示。从表5中可以发现,印迹材料经多次使用后吸附能力改变不大,具有较高的重复使用性能。

表5 MIL-101(Fe)@MIP的使用重现性

重复次数	1	2	3	4	5	6
吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	24.93	24.13	23.47	23.12	22.73	22.41
剩余吸附能力/%	100	96.79	94.14	92.73	91.17	89.89

### 3 结论

以MIL-101(Fe)为基质制备了一种新型白藜芦醇分子印迹复合材料MIL-101(Fe)@MIP,其吸附性能及选择性比文献报道值有较大提高。其对目标化合物的饱和吸附量可达24.9 mg/g,选择因子达3.695。Scatchard分析显示分子印迹复合材料主体中主要存在2种不同类型的吸附位点,即高亲和

位点和低亲和位点。MIL-101(Fe)@MIP复合印迹材料可以进行多次吸附使用,吸附性能改变不大。使用分子印迹聚合物为吸附剂,固相萃取虎杖粗提物中的白藜芦醇时,能够较好地分离和富集目标物,Fe-MIL-101复合印迹材料可望开发成白藜芦醇的新型吸附分离材料。

#### 参考文献

- [1] Han Y, Tao J, Ali N, *et al.* Molecularly imprinted polymers as the epitome of excellence in multiple fields[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 179: 111582.
- [2] Mahmoudpour M, Torbati M, Mousavi M M, *et al.* Nanomaterial-based molecularly imprinted polymers for pesticides detection: Recent trends and future prospects[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 129: 115943.
- [3] Zhang Z, Liu L, Li H, *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of uniformly sized core-shell imprinted microspheres for the separation trans-resveratrol from giant knotweed[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(23): 9327-9332.
- [4] Chen F F, Xie X Y, Shi Y P. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for selective recognition of resveratrol in wine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300: 112-118.
- [5] Cao J, Shen C, Wang X, *et al.* A porous cellulose-based molecular imprinted polymer for specific recognition and enrichment of resveratrol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117026.
- [6] Suresh K, Kalenak A P, Sutuyo A, *et al.* Metal-organic framework (MOF) morphology control by design[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2022, 28(18): 202200334.
- [7] Xiao D, Su L, Teng Y, *et al.* Fluorescent nanomaterials combined with molecular imprinting polymer: Synthesis, analytical applications, and challenges[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(7): 1-15.
- [8] Li Y, Li B, Qi Y, *et al.* Synthesis of metal-organic framework@ molecularly imprinted polymer adsorbents for solid phase extraction of organophosphorus pesticides from agricultural products[J]. *Journal of Chromatography B*, 2022, 1188: 123081.
- [9] Han S, Yao A, Ding Y, *et al.* A dual-template imprinted polymer based on amino-functionalized zirconium-based metal-organic framework for delivery of doxorubicin and phycocyanin with synergistic anticancer effect[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 170: 111161.
- [10] Manousi N, Zachariadis G A, Deliyanni E A, *et al.* Applications of metal-organic frameworks in food sample preparation[J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 2896.
- [11] Chen Z, Li X, Yang C, *et al.* Hybrid porous crystalline materials from metal organic frameworks and covalent organic frameworks[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(20): 2101883.
- [12] Rabiee N, Atarod M, Tavakolizadeh M, *et al.* Green metal-organic frameworks (MOFs) for biomedical applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 335: 111670.

(下转第133页)

率为 99.3%。底物拓展表明  $\text{NiB}_x/\text{NF}$  对催化氧化芳香类伯胺具有一般普适性,具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Zhi Wei Seh, Jakob Kibsgaard, Colin F Dickens, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355: eaad4998.
- [2] Zhu Jing, Hu Liangsheng, Zhao Pengxiang, *et al.* Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles [J]. *Chem Rev*, 2020, 120(2): 851–918.
- [3] Andrea Álvarez, Atul Bansode, Atsushi Urakawa, *et al.* Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed  $\text{CO}_2$  hydrogenation processes [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(14): 9804–9838.
- [4] Nian-Tzu Suen, Sung-Fu Hung, Quan Quan, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 337–365.
- [5] Zhang Peili, Sheng Xia, Chen Xiaoyu, *et al.* Paired electrocatalytic oxygenation and hydrogenation of organic sub-strates with water as the oxygen and hydrogen source [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9155–9159.
- [6] Zhang Peili, Sun Licheng. Electrocatalytic hydrogenation and oxidation in aqueous conditions [J]. *Chin J Chem*, 2020, 38: 996–1004.
- [7] Nan Jiang, Bo You, Raquel Boonstra, *et al.* Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via Co-P-derived electrocatalysts [J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 386–390.
- [8] Do-Hwan Nam, Brandon J Taitt, Kyoung-Shin Choi. Copper-based catalytic anodes to produce 2, 5-furandicarboxylic acid, a biomass-derived alternative to terephthalic acid [J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 1197–1206.
- [9] Zhang Zehui, George W Huber. Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 1351–1390.
- [10] Xiang Xiaomin, Zhang Bin, Ding Guoqiang, *et al.* The effect of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on furfural oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Catal Commun*, 2016, 86: 41–45.
- [11] Fang Zhiyong, Zhang Peili, Wang Mei, *et al.* Selective electro-oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes in aqueous solution via  $\text{Cu}(\text{III})$  intermediates from  $\text{CuO}$  nanorods [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9: 11855–11861.
- [12] Jiang Jian. Fabrication and performance of Ni- and Co-based catalysts for electrochemical water oxidation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [13] Grosvenor A P, Biesinger M C, Smart R St C, *et al.* New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides [J]. *Surface Science*, 2006, 600: 1771–1779.
- [14] Legrand J, Taleb A, Gota S, *et al.* Synthesis and XPS characterization of nickel boride nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 4131–4137.
- [15] Demirci U B, Miele P. Cobalt in  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12: 14651–14665.
- [16] He C, Wu X, He Z. Amorphous nickel-based thin film as a janus electrocatalyst for water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 4578–4584.
- [17] Jiang N, You B, Sheng M, *et al.* Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting [J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2015, 54(21): 6251–6254.
- [18] Song Tao. Electrocatalytic oxidative dehydrogenation of benzylamine to nitriles and catalytic mechanism exploration [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [19] Huang Y, Chong X, Liu C, *et al.* Boosting hydrogen production by anodic oxidation of primary amines over a  $\text{NiSe}$  nanorod electrode [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(40): 13163–13166.
- [20] Ding Y, Miao B Q, Li S N, *et al.* Benzylamine oxidation boosted electrochemical water-splitting: Hydrogen and benzonitrile co-production at ultra-thin  $\text{Ni}_2\text{P}$  nanomeshes grown on nickel foam [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118393. ■
- [13] Robertson I, Hau T W, Sami F, *et al.* The science of resveratrol, formulation, pharmacokinetic barriers and its chemotherapeutic potential [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, 618: 121605.
- [14] Sharifi-Rad J, Quispe C, Durazzo A, *et al.* Resveratrol' biotechnological applications: Enlightening its antimicrobial and antioxidant properties [J]. *Journal of Herbal Medicine*, 2022, 32: 100550.
- [15] Roshani M, Jafari A, Loghman A, *et al.* Applications of resveratrol in the treatment of gastrointestinal cancer [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2022, 153: 113274.
- [16] Teimouri M, Homayouni-Tabrizi M, Rajabian A, *et al.* Anti-inflammatory effects of resveratrol in patients with cardiovascular disease: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials [J]. *Complementary Therapies in Medicine*, 2022, 70: 102863.
- [17] Zhou Linfang, Jiang Bo, Zhang Tao, *et al.* Ultrasound-assisted aqueous two-phase extraction of resveratrol from the enzymatic hydrolysates of *Polygonum cuspidatum* [J]. *Food Bioscience*, 2019, 31: 100442.
- [18] 徐月灿, 马德新. 树脂法提取纯化白藜芦醇的新工艺研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26: 450–453.
- [19] Rajab Asadi F, Hamzavi S F, Shahverdizadeh G H, *et al.* Dipeptide-functionalized MIL-101(Fe) as efficient material for ibuprofen delivery [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(12): e4552.
- [20] Zhou R Y, Yu J X, Chi R A. Selective removal of phosphate from aqueous solution by MIL-101(Fe)/bagasse composite prepared through bagasse size control [J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109817.
- [21] 楚刚辉, 吴坤, 肖文清. 活性自由基聚合的白藜芦醇分子印迹聚合物的合成及在葡萄皮白藜芦醇分析中的应用 [J]. *功能材料*, 2018, 49(11): 11127–11131.
- [22] 段玉清, 王艳红, 张海晖, 等. 白藜芦醇纳米二氧化硅表面分子印迹聚合物的制备及吸附特性 [J]. *食品科学*, 2012, 33(9): 6–10. ■

(上接第 127 页)