

—NH₂ 的引入对 ZIF-8 富集红景天总黄酮效率的影响

罗兴然¹, 郭文娟^{2*}, 侯伟钊¹, 代 昭¹

(1. 天津工业大学化学工程与技术学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学药学院, 天津 300387)

摘要:采用溶剂热法合成了 ZIF-8 以及氨基功能化后的 ZIF-8-NH₂ 两种金属有机骨架(MOFs), 并将其应用于富集红景天中的黄酮类化合物, 研究两种 MOFs 材料对红景天总黄酮的富集效果、吸附规律以及氨基修饰对吸附作用的影响, 以确定最佳富集条件。结果表明, 在最佳吸附条件下, 引入—NH₂ 后 ZIF-8 的吸附量达到了 378.09 mg/g, 比未引入—NH₂ 前提升了 68.65 mg/g, 吸附率高达 94.52%, 确定 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 对总黄酮的吸附符合准一级动力学方程, 平均吸附数据均符合 Langmuir 吸附等温模型。以 PBS 溶液(pH=7)(磷酸盐缓冲液)为解吸液, ZIF-8 在引入—NH₂ 前后解吸量由 192.33 mg/g 提升到 240.67 mg/g, 经过 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 富集后, 总黄酮的纯度从 7.5% 分别升高为 69.05% 和 82.05%, 表明氨基功能化使得 ZIF-8 对总黄酮的平均纯化率提高了 13%。因此相比 ZIF-8, 氨基功能化后的 ZIF-8-NH₂ 在吸附纯化总黄酮方面更具有潜在应用价值。

关键词:红景天; 金属有机骨架(MOFs); 总黄酮; 吸附; 解吸

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0096-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.018

Effect of —NH₂ introduction on the efficiency of ZIF-8 for enriching total flavonoids from *Rhodiola*

LUO Xing-ran¹, GUO Wen-juan^{2*}, HOU Wei-zhao¹, DAI Zhao¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: This study synthesized two metal-organic frameworks (MOFs)—ZIF-8 and amino-functionalized ZIF-8-NH₂—via a solvothermal method. These MOFs were applied to enrich flavonoids from *Rhodiola rosea*, investigating their enrichment efficiency for total flavonoids, adsorption patterns, and the influence of amino modification on adsorption behavior to determine optimal enrichment conditions. Results indicate that under optimal adsorption conditions, the adsorption capacity of ZIF-8 with introduced —NH₂ reached 378.09 mg/g, representing an increase of 68.65 mg/g compared to the unmodified form, with an adsorption rate as high as 94.52%. The adsorption of total flavonoids by both ZIF-8 and ZIF-8-NH₂ followed pseudo-first-order kinetics, with average adsorption data conforming to the Langmuir adsorption isotherm model. Using PBS solution (pH = 7) as the desorption solvent, the desorption capacity of ZIF-8 increased from 192.33 mg/g to 240.67 mg/g after introducing —NH₂. Following enrichment by ZIF-8 and ZIF-8-NH₂, the purity of total flavonoids increased from 7.5% to 69.05% and 82.05%, respectively, indicating that amino functionalization enhanced the average purification rate of total flavonoids by 13%. Therefore, compared to ZIF-8, amino-functionalized ZIF-8-NH₂ demonstrates greater potential for application in the adsorption and purification of total flavonoids.

Key words: rhodiola rosea; metal-organic frameworks (MOFs); total flavonoids; adsorption; desorption

红景天(*Rhodiola rosea* L.)作为传统名贵中药,素有“高原人参”之称,广泛分布于高寒缺氧地区,具有抗氧化、抗疲劳、神经保护及免疫调节等多重药理活性^[1],在呼吸、心血管和神经系统等慢性疾病中具有潜在应用^[2]。现代药物鉴定红景天中含有 140 多种化合物^[3],其核心活性成分黄酮类化合物(如山奈酚、草质素及其苷类)已被证实是发挥药效的关键物质基础^[4-5],目前国内外对黄酮类化合物

的研究主要集中在含量测定以及提取工艺方面^[6],关于黄酮类化合物的富集方向主要集中在大孔树脂吸附-解吸方法^[7],但这种方案通常具有选择性差、吸附容量有限、洗脱不完全、再生困难、工艺复杂、成本高等缺点,与大孔树脂相比,MOFs 材料具有显著优势。因此,本文将 MOFs 应用于中草药红景天总黄酮的富集,并表现出良好的富集效果。

金属有机框架材料(MOFs)因其高比表面积、可

收稿日期:2025-10-31;修回日期:2026-05-23

基金项目:国家自然科学基金项目(32472022)

作者简介:罗兴然(1998-),男,硕士生,研究方向为金属有机框架对天然化合物的纯化,15884661796@163.com;郭文娟(1980-),女,博士,教授,研究方向为高分子材料在天然产物中的应用,通讯联系人,guowenjuan@tiangong.edu.cn。

调控孔径及表面功能化特性,在储存^[8-9]、吸附^[10-11]、传感^[12-13]、催化^[14-15]领域具有广阔的应用前景。不仅如此,MOFs 在天然产物分离纯化领域也展现出巨大潜力^[16],相较于传统吸附剂,MOFs 可通过孔道尺寸筛分和表面官能团作用实现对目标分子的高选择性吸附^[17]。Balouchi 等^[18]通过电凝(EC)-ZIF-67 复合技术在 0.5 h 内处理高达 500 mg EBT/L (EBT:铬黑 T)的浓缩溶液,30 min 内染料去除率达到了 85%;Wang 等^[19]报道了一系列具有二维结构的 Cd(II)-MOFs,这些材料在吸附和分离单卤代苯方面表现出了优异性能;Zhao 等^[20]通过用 1-半胱氨酸功能化 NH₂-UiO-66,设计出 1 种新型吸附剂 Cys-UiO-66,用于从溶液中选择性去除 Hg(II),并得出在 pH=5 的时候达到最大吸附量 350.14 mg/g。

ZIF-8 是由咪唑配体和 Zn²⁺ 配位而成,是一种在水中具有优异稳定性的材料。Huang 等^[21]首次通过水热法合成了具有沸石拓扑结构的锌咪唑盐类 MOFs,所得材料在气体吸附、分离等方面展现出显著的性能。ZIF-8 具有极高的热稳定性,其热分解温度达到了 600℃^[22],在沸腾碱性水(如 NaOH 溶液)和有机溶剂(苯、甲醇)中结构稳定^[16]。ZIF-8-NH₂ 的热稳定性达到了 632.71℃^[23],引入的—NH₂ 可与黄酮酚羟基形成定向氢键,提升选择性。本研究将 ZIF-8-NH₂ 用于红景天中黄酮化合物的高效富集,并对比了引入—NH₂ 后对 ZIF-8 吸附解吸能力的影响,为红景天高值化利用及 MOFs 在中药分离领域的推广提供新策略。

1 实验部分

1.1 药品及器材

无水乙醇和 pH 缓冲溶液(pH=7),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;亚硝酸钠和乙酸乙酯,分析纯,安徽泽升科技股份有限公司;硝酸铝,纯度 99%,凯玛特(天津)化工科技有限公司;氢氧化钠,纯度 96%,北京百灵威科技有限公司;红景天,北京同仁大药房;硝酸锌,分析纯,天津市开瑞斯精细化工有限公司;2-甲基咪唑,纯度 98%,北京凯国科技有限公司;2-氨基苯并咪唑,纯度 98%,北京凯国科技有限公司;甲醇,分析纯,北京百灵威科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司。

TU-1901 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京普析通用仪器有限责任公司;FTIR-650 型傅里

叶变换红外光谱仪(FT-IR),北京普析通用仪器有限责任公司;TG 209 F3 Tarsus 型热重分析仪(TG),德国耐驰制造有限公司;Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;3H-2000PS2 型比表面积及孔径分析仪,北京贝士德仪器科技有限公司;THZ-100 型恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的制备

参照朱春晖等^[24]的方法制备 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂,将 2.98 g 的六水合硝酸锌和 6.57 g 的 2-甲基咪唑分别溶于 100 mL 的甲醇中,搅拌至完全溶解,再将 2 种溶液混合倒入 250 mL 烧杯中室温下搅拌 3 h,搅拌结束后静置 6 h 取出离心,收集到的产物分别用水和甲醇交替洗涤数次,最后放在烘箱中干燥 24 h,取出即可得到 ZIF-8。

ZIF-8-NH₂ 的制备与 ZIF-8 相似,配体为 6.24 g 的 2-甲基咪唑和 0.54 g 的 2-氨基苯并咪唑,其他条件不变,即可得到 ZIF-8-NH₂。

1.2.2 样品总黄酮含量测定方法

利用电子天平精确称取芦丁样品 5.0 mg,加入 50%乙醇溶液溶解,然后定容到 50 mL 容量瓶中,摇匀,制备成浓度为 0.1 mg/mL 的芦丁标准品溶液。分别取标准品溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mL 于 10 mL 容量瓶中,加入 0.3 mL、5%的 NaNO₂ 溶液摇匀静置 6 min,然后加入 0.3 mL、10%的 Al(NO₃)₃ 溶液同样摇匀静置 6 min,然后再加入 4% NaOH 溶液 4 mL 摇匀,摇匀后定容至 10 mL,静置 12 min^[25]。利用紫外-可见分光光度计测波长在 510 nm 处的吸光值。根据测试结果,绘制标准曲线,测得芦丁的质量浓度 C(μg/mL)和吸光度 A 的关系是:A=0.007 14+0.008 19C,相关系数为 0.999 4,说明芦丁线性关系良好(图 1)。

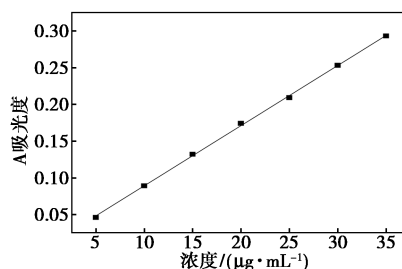


图 1 芦丁标准曲线

1.2.3 红景天提取液的制备

使用超声法对红景天中黄酮化合物进行提取。将红景天粉碎过筛(60 目)得到红景天粉末。称取 2 g 的红景天粉末,加入 40%乙醇溶液 40 mL,浸泡 30 min 后放入超声仪器中,在 50℃ 下超声 40 min,将超声后的溶液过滤收集,倒入 250 mL 的容量瓶中用 40%乙醇溶液定容得到黄酮含量约为 0.6 mg/mL 的红景天提取液^[26-27]。

1.2.4 吸附-解吸实验

将 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 和一定量的红景天提取液加入离心管中,超声 2 min,使得吸附剂材料均匀分布于提取液中,将离心管置于恒温摇床中,在 25℃ 下以 200 r/min 的速度进行振荡吸附。达到吸附平衡后,离心得到上清液,取 1 mL 上清液按照 1.2.2 的方法进行显色反应,反应结束后在 510 nm 处测定吸光度计算总黄酮含量,进一步计算出材料的吸附量和吸附率。再将吸附后的材料用水洗涤干燥,干燥后的材料放入离心管中,再向离心管倒入一定量的磷酸盐缓冲液(pH=7),同样放入 25℃ 恒温摇床中以 200 r/min 的速度振荡解吸,解吸平衡后离心,取上清液 1 mL 做显色反应,在 510 nm 处测定吸光度,计算出解吸量和解吸率,将解吸液旋蒸烘干,得到固体产物,再计算得出总黄酮纯化率,回收材料,用甲醇清洗两次后备用。根据下列公式计算 MOFs 对红景天总黄酮的静态吸附量、吸附率、解吸率。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V_0 / W \quad (1)$$

$$Q_t = C_t \times V_t / W \quad (2)$$

$$R_e(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (3)$$

$$R_t(\%) = (Q_t / Q_e) \times 100\% \quad (4)$$

其中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; C_0 为总黄酮的初始浓度,mg/mL; C_e 为吸附平衡时总黄酮的浓度,mg/mL; V_0 为初始样品溶液的体积,mL; W 为 MOFs 的重量,g; Q_t 为解吸量,mg/g; C_t 为解吸液中总黄酮的浓度,mg/mL; V_t 为解吸液的体积,mL; R_e 为吸附率; R_t 为解吸率。

1.2.5 MOFs 材料最佳用量

取 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 各 5 组,重量分别为 10、15、20、25、30 mg,加入到 50 mL 离心管中,再向每个离心管中加入 10 mL 提取液,超声后放入恒温摇床(25℃,200 r/min)5 h。振荡结束后取上清液 1 mL 做显色反应,在 510 nm 处测吸光度,重复 3 次实验取平均值。

1.2.6 吸附最佳 pH

取 10 mL 提取液倒入 50 mL 离心管中,测得提

取液初始 pH 为 5.53,再将提取液分别调整为 pH=3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,加上初始溶液一共 7 组,再向离心管中加入 15 mg 的 MOFs 材料超声,再放入 25℃ 恒温摇床 200 r/min 振荡 5 h,结束后取 1 mL 上清液做显色反应,在 510 nm 处测定吸光度,3 次重复实验取均值。

1.2.7 解吸液的选择

先将吸附后的材料水洗,然后烘干,做解吸实验,取 5 组离心管,各离心管倒入 15 mL 的解吸液,分别是 pH=7 的 PBS 溶液、无水乙醇、甲醇、乙酸乙酯、DMF,放入恒温摇床于 25℃、200 r/min 下振荡 12 h,振荡结束后取上清液 1 mL 做显色反应,然后在 510 nm 处测吸光度,重复 3 次该实验并取均值。

1.2.8 最佳解吸时间

分别取 10 组按最佳条件吸附后的两种 MOFs 材料于 50 mL 离心管中,加入解吸液 15 mL 于离心管中超声,再放入 25℃ 恒温摇床以 200 r/min 转速振荡,每隔 1 h 取 1 次上清液,做完显色反应后再 510 nm 处测定吸光度。

1.2.9 最佳解吸液体积

分别取 7 组按最佳条件吸附后的 2 种 MOFs 材料加入 50 mL 离心管中,吸附完成后分别在 7 组离心管中加入解吸液 5、10、15、20、25、30、35 mL,振荡,解吸结束后进行显色反应然后在 510 nm 处测定吸光度,做 3 次重复实验取均值。

1.2.10 吸附动力学曲线

取 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 各 8 组,每组在 50 mL 的离心管中加入 5 mg 的 MOFs 材料,再向离心管中加入 10 mL 红景天提取液,超声,放入恒温摇床于 25℃、200 r/min 下振荡,每隔 1 h 取出相应离心管,放入离心机于 8 000 r/min 下离心 10 min,待离心结束后取 1 mL 上清液,在 510 nm 处测吸光度,重复 3 次实验取平均值。

吸附动力学是反映吸附剂吸附速率的重要参数,为了分析 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 对总黄酮的吸附速率情况,分别用准一级速率方程和准二级速率方程 2 个动力学模型对吸附过程进行拟合^[28-29]。准一级和准二级动力学方程如式(5)、(6)所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (6)$$

其中, Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,h; k_1 为准一级动力学速率常数,h⁻¹; K_2 为准二级动力学速率常数,mg/(g·h)。

1.2.11 吸附剂再生实验

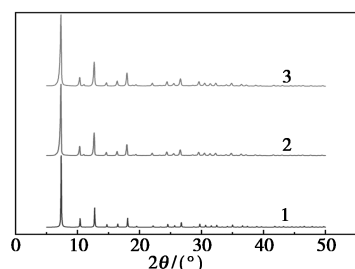
将解吸后的 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 离心回收,用

甲醇洗涤 3 次后离心得到固体产物,将固体置于 100℃ 烘箱中干燥 12 h 备用。

2 结果与讨论

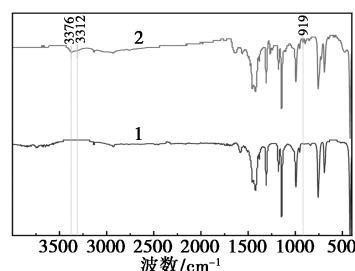
2.1 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的表征

通过 XRD、FT-IR、TG、SEM、N₂ 吸附-解吸实验表征获得 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的表征图谱,如图 2 所示。通过制备的 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的 XRD 图经过 Origin 归一化后与文献相似,说明 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 制备成功;从 FT-IR 图谱中可知,与 ZIF-8 相比,ZIF-8-NH₂ 在 3 376、3 312、919 cm⁻¹ 出现了新的特征峰,其中 3 376 cm⁻¹ 和 3 312 cm⁻¹ 的峰是—NH₂ 的对称和不对称伸缩振动峰,919 cm⁻¹ 的峰是 N—H 的弯曲和摆动振动峰,上述特征峰的出现证明—NH₂ 被成功地引入了 ZIF-8 中^[30];N₂ 吸附-解吸实验表明 ZIF-8 的比表面积为 1 130.59 m²/g、孔径为 0.75 nm,ZIF-8-NH₂ 的比表面积为 1 052.91 m²/g、孔径为 0.73 nm;TG 曲线中显示出



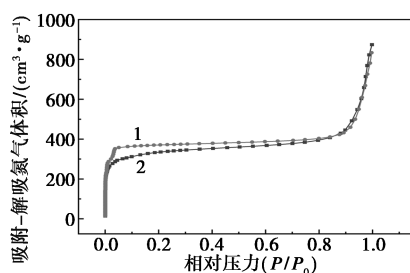
1—标准卡;2—ZIF-8;3—ZIF-8-NH₂

(a) XRD 图



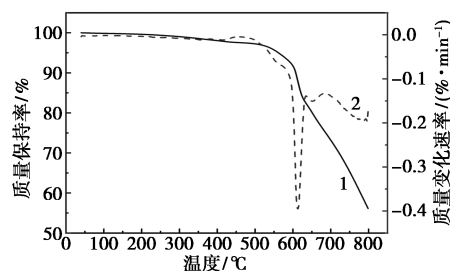
1—ZIF-8;2—ZIF-8-NH₂

(b) 红外图



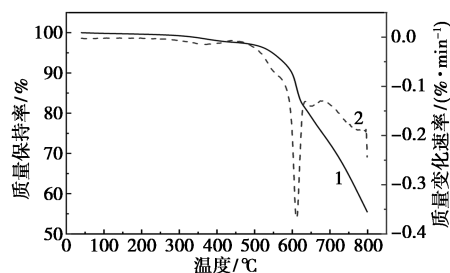
1—ZIF-8;2—ZIF-8-NH₂

(c) N₂ 吸附解吸图



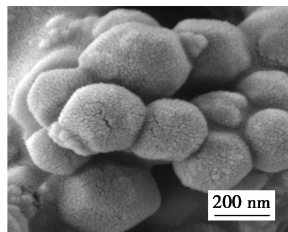
1—TG;2—DTG

(d) ZIF-8 的 TG 图

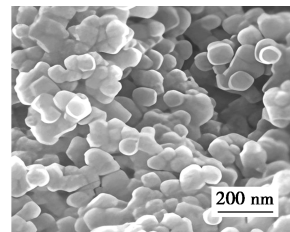


1—TG;2—DTG

(e) ZIF-8-NH₂ 的 TG 图



(f) ZIF-8 的 SEM 电镜图



(g) ZIF-8-NH₂ 的 SEM 电镜图

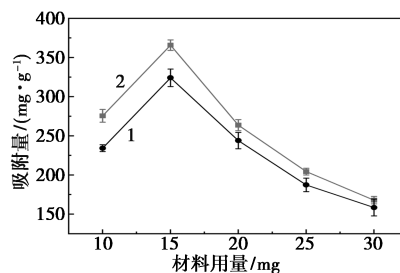
图 2 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的 XRD、FT-IR、BET、TG 和 SEM 图

合成的 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 分别在高达 613.6℃ 和 611.8℃ 时保持稳定;SEM 显示合成的 ZIF-8 具有十二面体结构,粒径约为 200 nm,ZIF-8-NH₂ 粒径约为 50 nm。

2.2 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 对总黄酮的吸附解吸研究

2.2.1 最佳吸附剂用量

吸附剂使用量对吸附量的影响如图 3 所示,



1—ZIF-8;2—ZIF-8-NH₂

图 3 吸附剂用量对吸附量的影响

2 种材料都是先升高,当吸附剂用量为 15 mg 时达到最大,ZIF-8 的最大吸附量为 324.04 mg/g,而 ZIF-8-NH₂ 的最大吸附量则为 365.73 mg/g,之后随着吸附剂用量增多,吸附量都逐渐降低。

2.2.2 最佳吸附 pH

从图 4 可以看出两种材料都在 pH 为 5.53 时基本达到最大吸附量,这时 ZIF-8 吸附量约为 309.44 mg/g,而 ZIF-8-NH₂ 达到了 378.09 mg/g。随着 pH 的升高,当 pH>7 的时候 ZIF-8 吸附量降低,而 ZIF-8-NH₂ 吸附量基本不变,推测是由于 ZIF-8-NH₂ 含有一 NH₂ 使得其耐碱性增强。

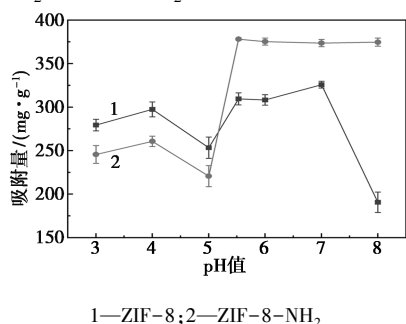
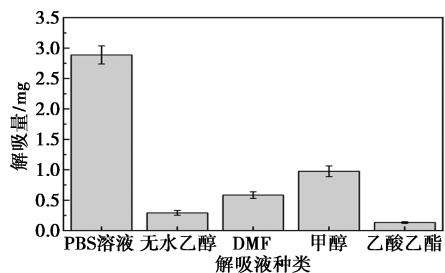


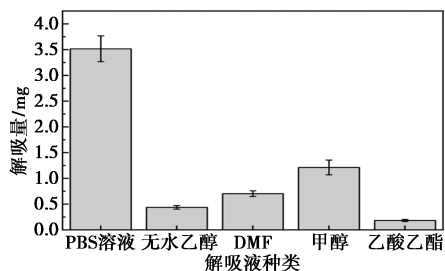
图 4 提取液 pH 对吸附量的影响

2.2.3 解吸液选择

不同解吸液的解吸量如图 5 所示,从图 5 中可以看出,无论是 ZIF-8 还是 ZIF-8-NH₂,都是在 PBS 溶液中解吸量达到最大,ZIF-8 的平均解吸量最大能达到 192.67 mg/g,而 ZIF-8-NH₂ 的平均最大解吸量能达到 234.67 mg/g。



(a) ZIF-8 的各类解吸液解吸量



(b) ZIF-8-NH₂ 的各类解吸液解吸量

图 5 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的最佳解吸液图

2.2.4 解吸时间

2 种材料在 PBS 溶液里的解吸量随着解吸时间

增加而变化,变化结果如图 6 所示,ZIF-8 在解吸时间到达 8 h 时解吸量最大,此时解吸液中平均总黄酮浓度为 0.207 mg/mL,而 ZIF-8-NH₂ 在解吸时间达到 7 h 时解吸量最大,此时解吸液中平均总黄酮浓度为 0.235 mg/mL。

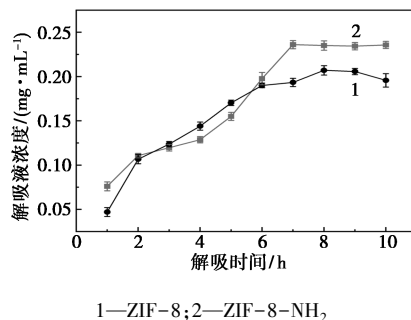


图 6 最佳解吸时间

2.2.5 解吸液体积

2 种材料在不同体积的 PBS 溶液中的解吸率如图 7 所示,从图中可以看出无论是 ZIF-8 还是 ZIF-8-NH₂ 都在解吸液为 15 mL 时解吸率达到最大,之后随着解吸液体积的增大,解吸率基本维持不变。ZIF-8 在 15 mL 解吸液中平均解吸率为 62.57%,ZIF-8-NH₂ 在 15 mL 解吸液中平均解吸率为 63.60%。

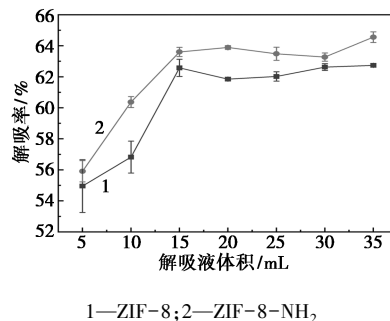
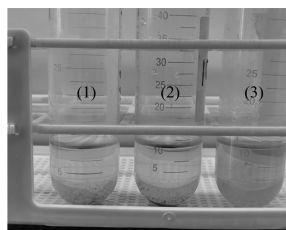
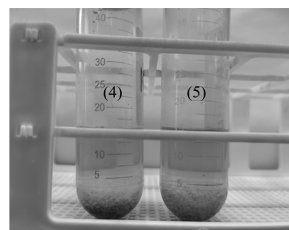


图 7 解吸液最佳体积

图 8 中展示了 2 种材料吸附后和解吸后的情形。图 8(a) 中离心管 1、2、3 分别装有的是 ZIF-8 吸附后的样品液、ZIF-8-NH₂ 吸附后的样品液和样品原液



(a) ZIF-8 吸附后的样品液、
ZIF-8-NH₂ 吸附后的
样品液和样品原液



(b) ZIF-8-NH₂ 的解吸液和
ZIF-8 的解吸液

图 8 2 种材料吸附解吸后离心管中液体样貌

品原液;图 8(b) 中离心管 4、5 分别是 ZIF-8-NH₂ 的解吸液和 ZIF-8 的解吸液。可以看出样品原液呈现出一种淡橘黄色,2 种材料吸附后的原液颜色明显变淡,而解吸液的颜色又重新变回淡橘黄色。

将解吸液旋蒸烘干,得到 ZIF-8 解吸后的产物重量为 4.2 mg,ZIF-8-NH₂ 解吸后产物重量为 4.4 mg,经计算得经 ZIF-8 纯化后总黄酮的纯度为 69.05%,ZIF-8-NH₂ 纯化后的纯度为 82.05%。

2.3 吸附动力学

ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的吸附量和时间的关系如图 9 所示,ZIF-8-NH₂ 在第 2 h 的吸附量甚至达到了总吸附量的 80%以上,但在 2 h 后降低,最终在 5 h 后趋于平缓;而 ZIF-8 在同样在达到第 5 h 后趋于平缓。2 种材料都是在第 5 h 达到吸附平衡。

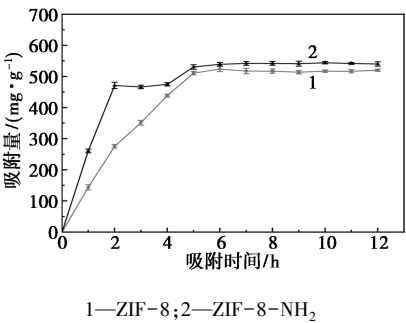


图 9 吸附量与吸附时间曲线图

利用准一级动力学参数模型和准二级动力学模型分别对 ZIF-8 实验数据进行拟合。拟合后所得到的动力学参数见表 1,由表 1 可知,准一级动力学模型能较好地拟合 ZIF-8 对总黄酮的吸附动力学过程($R^2>0.98$),拟合的理论值(533.05 mg/g)更接近实验值(523.67 mg/g)。

表 1 ZIF-8 吸附总黄酮的动力学参数

$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
	$k_1/$ (h^{-1})	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
523.67	0.40	533.05	0.9820	0.007	630.01	0.9540

同样利用准一级动力学模型和准二级动力学模型分别对 ZIF-8-NH₂ 实验数据进行拟合,结果见表 2 所示。从表 2 可以看出,准一级动力学模拟能

表 2 ZIF-8-NH₂ 吸附总黄酮的动力学参数

$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
	$k_1/$ (h^{-1})	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
541.67	0.75	540.22	0.9840	0.002	590.01	0.9711

较好地拟合 ZIF-8-NH₂ 对总黄酮的吸附动力学过程($R^2>0.98$),拟合理论值(540.22 mg/g)也更接近实验值(541.67 mg/g)。

2.4 吸附等温线

用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合实验数据,ZIF-8 的吸附等温线图如 10(a) 所示,ZIF-8-NH₂ 的吸附等温线如图 10(b) 所示,2 种材料相应实验参数分别列于表 3 和表 4 中。从图中可以看出 ZIF-8 的 Langmuir 模型 R^2 在 0.97 以上,ZIF-8-NH₂ 的 Langmuir 模型的 R^2 在 0.95 以上,都能较好地拟合等温线数据。

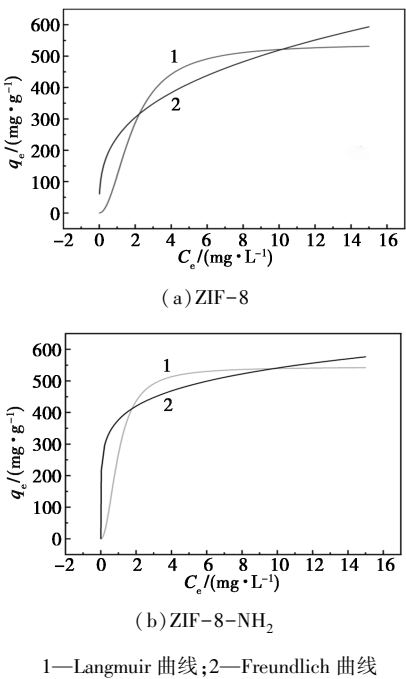


图 10 2 种材料的 Langmuir 和 Freundlich 曲线图

表 3 ZIF-8 吸附总黄酮的等温线拟合参数

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
539.91	0.29	0.97	242.11	3.02	0.84

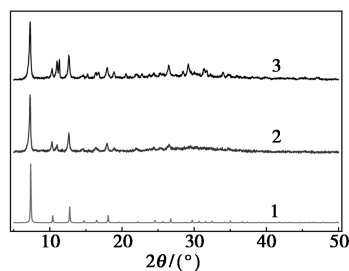
表 4 ZIF-8-NH₂ 吸附总黄酮的等温线拟合参数

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
544.08	0.98	0.95	376.57	6.36	0.92

2.5 吸附剂再生实验

吸附解吸后的材料其回收利用率也是一项重要的实际应用考虑因素之一,考察了 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 吸附总黄酮后的再生性能,将吸附解吸后的 2

种材料用水和甲醇交替清洗后,放在烘箱里烘干,对烘干后的材料进行 XRD 表征,并与最初合成材料进行比较,比较结果如图 11 所示。从图 11 中可见回收的 ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 和最初合成的 ZIF-8 以及 ZIF-8-NH₂ 的 XRD 图谱保持一致,说明这 2 种材料在吸附和解吸过程保持了良好的稳定性,表明这 2 种材料都具有较高的重复利用率。



1—标准卡;2—ZIF-8;3—ZIF-8-NH₂

图 11 2 种材料吸附解吸后的 XRD 图

3 结论

制备了两种 MOF 材料,ZIF-8 和其—NH₂ 功能化材料 ZIF-8-NH₂,并对比了这 2 种材料对红景天总黄酮的富集效果,通过 XRD、TG、SEM、BET、FT-IR、N₂ 吸附脱附实验分析表征样品,确保其合成成功。通过实验证明了添加—NH₂ 的 ZIF-8 对总黄酮的富集能力得到了提升,平均吸附量由 309.44 mg/g 提升到 378.09 mg/g。2 种材料的吸附实验得到的最优吸附条件是:初始样品浓度为 0.6 mg/mL 时,加入样品原液 10 mL, pH 5.53, 吸附剂用量为 15 mg, 吸附时间为 5 h, 吸附率 ZIF-8 为 77.36%、ZIF-8-NH₂ 为 94.52%;解吸液选择为 PBS 缓冲液 (pH = 7) 的最佳解吸条件为:ZIF-8 解吸时间为 8 h,ZIF-8-NH₂ 的解吸时间为 7 h,解吸液体积为 15 mL,经解吸后,黄酮的含量由 7.5% 分别提升到 69.05% 和 82.05%。因此能够得出结论当 ZIF-8 引入—NH₂ 后提升了其对红景天中总黄酮的富集能力,使得总黄酮含量提升了 13%,推测是—NH₂ 增强了 ZIF-8-NH₂ 和黄酮分子间的氢键作用,且引入—NH₂ 并不会影响 MOFs 材料的解吸效果。

参考文献

- [1] 刘雪滢,张珂,李欢欢,等.HPLC 法同时测定蔷薇红景天 7 个黄酮类化合物的含量[J].石河子大学学报(自然科学版),2020,38(6):773-778.
- [2] Zhang X, Xie L, Long J, et al. Salidroside: A review of its recent advances in synthetic pathways and pharmacological properties[J]. Chemico-Biological Interactions, 2021, 339: 109268.
- [3] Pu W L, Zhang M Y, Bai R Y, et al. Anti-inflammatory effects of rhodiola rosea L.: A review[J]. Biomedicine and Pharmacotherapy, 2020, 121: 109552.
- [4] Wen K, Fang X, Yang J, et al. Recent research on flavonoids and their biomedical applications[J]. Current Medicinal Chemistry, 2021, 28(5): 1042-1066.
- [5] Kopustinskiene D M, Jakstas V, Savickas A, et al. Flavonoids as anticancer agents[J]. Nutrients, 2020, 12(2): 457.
- [6] 刘宗溢,张彩虹,蒋健康,等.基于拉曼光谱结合 CNN-LSTM 深度学习方法的铁皮石斛总黄酮含量快速检测研究[J].光谱学与光谱分析,2024,44(4): 1018-1024.
- [7] 杨茹,刘聪燕,许婷,等.5 种大孔吸附树脂对淫羊藿总黄酮的吸附特性考察[J].中国实验方剂学杂志,2020,26(6): 113-120.
- [8] Suresh K, Aulakh D, Purewal J, et al. Optimizing hydrogen storage in MOFs through engineering of crystal morphology and control of crystal size[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(28): 10727-10734.
- [9] Zhang X, Chen Q, Bai X, et al. Achieving record C₂H₂/C₂H₄ separation with a metal-organic framework prepared by a scalable synthesis in water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(45): e202411744.
- [10] Chen P, He X, Pang M, et al. Iodine capture using Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs): Adsorption performance and mechanism[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(18): 20429-20439.
- [11] Abdalla W O M. Removal of humic acid by UiO-66(Zr) and MIL-100(Fe) metal-organic frameworks (MOFs) adsorption[J]. European Journal of Theoretical and Applied Sciences, 2024, 2(3): 792-808.
- [12] Zhou Z, Mukherjee S, Hou S, et al. Porphyrinic MOF film for multifaceted electrochemical sensing[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(37): 20551-20557.
- [13] Shen Y, Tissot A, Serre C. Recent progress on MOF-based optical sensors for VOC sensing[J]. Chemical Science, 2022, 13(47): 13978-14007.
- [14] Lin Y, Bu Q, Xu J, et al. Hf-MOF catalyzed meerwein-ponndorf-verley (MPV) reduction reaction: Insight into reaction mechanism[J]. Molecular Catalysis, 2021, 502: 111405.
- [15] Jia X, Xu G, Du Z, et al. Cu(BTC)-MOF catalyzed multicomponent reaction to construct 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles[J]. Polyhedron, 2018, 151: 515-519.
- [16] 郭文娟,于洁,代昭,等.金属有机骨架材料 ZIF-8 富集黄芩中黄芩苷的新方法[J].化学学报,2019,77(11): 1203-1210.
- [17] Sun Y Z. Recent advances in the application of nanomaterials for separation and enrichments of small molecule active ingredients of traditional Chinese medicine[J]. Microchemical Journal, 2024, 207: 111827.
- [18] Balouchi H, Baziari M, Dehghan A, et al. Combination of electrocoagulation and MOF adsorption systems for EBT removal from water[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(6): 1307-1317.

(下转第 111 页)

- [9] Xia F, Zhao Z F, Niu X, *et al.* Integrated pollution analysis, pollution area identification and source apportionment of heavy metal contamination in agricultural soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133215.
- [10] Wang Y, Zhu P, Li X, *et al.* Immobilization of multiple heavy metals in contaminated soil using multi-walled carbon nanotubes enhanced MICP [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522: 167716.
- [11] Suanon F, Tométin L, Chen X, *et al.* 3D electrokinetic remediation of complex contaminated soil using MnFe_2O_4 -modified biochar as auxiliary electrodes: A dual strategy for heavy metals and organochlorines removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 166824.
- [12] Xin Z, Ruan C, Wang J, *et al.* Nut shell biochar effectively repairs mixed pollution of heavy metal anions and PFAS in soil [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 118241.
- [13] Cai X, Ou R, Wu J, *et al.* Unveiling the phytoremediation potential and mechanisms of *Phyla canescens* in heavy metal-contaminated soils [J]. *Environmental Research*, 2025, 287: 123063.
- [14] Zhong Q, Zhang S, Li T, *et al.* How accompanying ions affect soil heavy metal removal by polyepoxysuccinic acid during washing? [J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140289.
- [15] Chen J, Gao Y, Xu Q, *et al.* Sulfidation-engineered magnetic LDHs/Biotite composite: Synergistic adsorption and magnetic recovery for heavy metal decontamination in soil [J]. *Chemical Engineering Science*, 2026, 321: 122685.
- [16] Zhao Y, Hui W, Wang J. Magnetically recoverable bagasse-activated carbon composite anodes for sediment microbial fuel cells: Enhanced performance in chromium-contaminated soil remediation [J]. *RSC Advances*, 2025, 15(37): 30146–30155.
- [17] Zhang Y, Zhang Y, Wu A. Design and construction of magnetic nanomaterials and their remediation mechanisms for heavy metal contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 951: 175369.
- [18] Zhao S, Zhao M, Fan X, *et al.* MoS_4^{2-} intercalated magnetic layered double hydroxides for effective removal and expedient recovery of heavy metals from soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(2): 139965.
- [19] Kim J, Kim S, Yoon I, *et al.* Selective separation of Cs-contaminated clay from soil using polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 136020.
- [20] Gong H, Tan Z, Huang K, *et al.* Mechanism of cadmium removal from soil by silicate composite biochar and its recycling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 125022.
- [21] 尹进良, 焦朋朋, 陈洪凯, 等. 磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 对矿区镉污染土壤的修复 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2025, 61(1): 136–142.
- [22] 焦朋朋, 陈洪凯, 郭双祯, 等. 磁性吸附材料在土壤重金属污染修复中的应用价值与不足 [J]. *枣庄学院学报*, 2020, 37(5): 90–97.
- [23] Wang H, Fu Y, Guo K, *et al.* Novel magnetic adsorbents based on oyster and clam shells for the removal of cadmium in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 955: 177083.
- [24] Jiao P, Jiang H, Jia G, *et al.* Remediation of cadmium-contaminated soil using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$: Removal performance and long-term stability [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2026, 22: 101141.
- [25] 刘骏龙, 欧阳光明, 聂新星, 等. 磁性固体螯合材料对农田土壤中镉去除的影响因素 [J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35(1): 11–16.
- [26] Fu H, He H, Zhu R, *et al.* Phosphate modified magnetite@ferrihydrite as an magnetic adsorbent for $\text{Cd}(\text{II})$ removal from water, soil, and sediment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142846.
- [27] 孙圆鹏, 易平, 张立志, 等. 超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 功能化材料对镉污染土壤的修复 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(6): 386–397.
- [28] 方丹丹, 张立志, 王强. 超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 [J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1523–1534. ■
- (上接第 102 页)
- [19] Wang L, Li Y A, Yang F, *et al.* $\text{Cd}(\text{II})$ -MOF: Adsorption, separation, and guest-dependent luminescence for monohalobenzenes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(17): 9087–9094.
- [20] Zhao M, Huang Z, Wang S, *et al.* Design of L-cysteine functionalized UiO-66 MOFs for selective adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ in aqueous medium [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(50): 46973–46983.
- [21] Huang X, Lin Y, Zhang J, *et al.* Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10): 1557–1559.
- [22] Wang S, Zhang S. Study on the structure activity relationship of ZIF-8 synthesis and thermal stability [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 27(5): 1317–1322.
- [23] Wang S, Cui J, Zhang S, *et al.* Enhancement thermal stability and CO_2 adsorption property of ZIF-8 by pre-modification with polyaniline [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(2): 025304.
- [24] 朱春晖, 徐荣, 任秀秀, 等. ZIF-8- NH_2 /有机硅杂化膜的制备及渗透汽化脱盐性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(11): 1239–1246.
- [25] Kurkina A V, Savel'Eva A E, Kurkin V A. Quantitative determination of total flavonoids in tagetes patula marigold flowers [J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2021, 55(2): 165–169.
- [26] 郭文娟, 张颖, 于洁, 等. Cu-NIC-TMED 富集黄芩中黄芩苷的规律及机理 [J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(2): 103–113.
- [27] 郭文娟, 朱大伟, 代昭, 等. MOFs 材料对普洱茶中总黄酮的吸附 [J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(2): 38–44.
- [28] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 等. Mg/Al 水滑石的焙烧产物吸附酸性红 88 的动力学和热力学机理研究 [J]. *化学学报*, 2011, 69(5): 529–535.
- [29] 范春辉, 张颖超, 张颖. 新型低成本吸附剂稻壳对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除行为研究 [J]. *化学学报*, 2010, 68(21): 2175–2180.
- [30] Yu S, Li S, Huang S, *et al.* Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 155–164. ■