

基于室温溶液悬浮法共价有机骨架的制备及其对茶叶中拟除虫菊酯固相微萃取的应用

余奇东¹, 张 兰^{2*}, 张文敏³, 杨江帆^{1*}

(1. 福建农林大学园艺学院, 福建 福州 350002; 2. 福州大学, 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福建 福州 350116; 3. 闽江师范高等专科学校, 化学与生物工程系, 福建 福州 350108)

摘要:拟除虫菊酯(PYs)类农药被广泛用于茶园病虫害的防治。随着国内外对进出口茶叶中农药残留限量的要求日益严格,我国迫切地需要开发能应用于检测茶叶中痕量PYs的方法。研究通过简单、温和的溶液悬浮法(SSA),在室温下制备了共价有机骨架(COF)材料TpBD,该材料具有优异的热/化学稳定性、较高的孔隙度和比表面积。通过简单物理黏附的方法,将TpBD制备成固相微萃取(SPME)纤维。将准备好的纤维应用于固相微萃取技术并与气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)联用,建立用于检测PYs的高灵敏分析方法。该方法对氟氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的富集倍数为702~2687,并表现出低的检出限(0.1~0.5 ng/L)、宽的线性范围(0.2~800 ng/L)、良好的线性关系(相关系数 ≥ 0.9991)、可接受的重复性($RSD \leq 11.0\%$, $n=3$)。将所建立的方法用于实际绿茶和乌龙茶样品中PYs残留量的检测,并成功地从实际茶样中检测出5种痕量PYs,并且具有满意的回收率(80.2%~109.5%)。实验结果表明,所建立的分析方法适用于茶叶中PYs农药残留量的分析和检测。此外,通过SSA成功地制备了TpBD材料,证实了该方法具有较好的普适性,具有简便合成其他COFs材料的潜力。

关键词:气相色谱-串联质谱;固相微萃取;共价有机骨架材料;拟除虫菊酯;茶叶

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2021)04-0349-08

Preparation of covalent organic framework based on room temperature solution-suspension approach and its application to solid-phase microextraction of pyrethroids in tea

YU Qidong¹, ZHANG Lan^{2*}, ZHANG Wenmin³, YANG Jiangfan^{1*}

(1. College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Science of Food Safety and Biology, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 3. Division of Chemical and Biological Engineering, Minjiang Teachers College, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Pyrethroids (PYs) have been widely used to control pests and prevent diseases in tea gardens. However, with the increasingly stringent pesticide testing standards in the import and export trade of tea, there is an urgent need for methods to detect trace amounts of PYs in tea. In this study, a covalent organic framework (COF) material TpBD with excellent thermal/chemical stability, high porosity, and a large specific surface area was prepared by a room-temperature solution-suspension approach (SSA). TpBD-coated solid phase microextraction (SPME) fibers were fabricated by coating the material on etched stainless-steel fibers by a simple physical coating method. The fibers were used in combination with gas chromatography-

收稿日期:2020-12-10

* 通讯联系人.E-mail:yjf3001@163.com(杨江帆);E-mail:zlan@fzu.edu.cn(张兰).

基金项目:福建省“2011协同创新中心”中国乌龙茶产业协同创新中心专项(J2015-75).

Foundation item: Collaborative Innovation Center of Chinese Oolong Tea Industry-Collaborative Innovation Center (2011) of Fujian Province (No. J2015-75).

tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) to establish a highly sensitive method for the detection of PYs. The enrichment factors of this method for cyfluthrin, cypermethrin, flucythrinate, fenvalerate, and deltamethrin were 702–2 687. The method showed low LODs (0.1–0.5 ng/L), wide linear ranges (0.2–800 ng/L), good linearities (correlation coefficients (R) ≥ 0.9991) and acceptable repeatabilities (RSD $\leq 11.0\%$, $n = 3$). Green tea and oolong tea samples were analyzed using the developed method, and trace levels of the five PYs were successfully detected. The recoveries of the spiked PYs in the real green tea and oolong tea samples were in the range of 80.2%–109.5%. Experimental results showed that the established analytical method is suitable for the determination of PY pesticides in tea. Furthermore, the TpBD material was successfully prepared by the SSA method, demonstrating that the method has good universality and excellent potential for the simple synthesis of other COF materials.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); solid phase microextraction (SPME); covalent organic frameworks (COFs); pyrethroids (PYs); tea

我国茶叶生产体量位居世界第一,但在国际市场上缺乏竞争优势,其中一个主要原因是在茶树的种植栽培过程中化学农药,特别是拟除虫菊酯(pyrethroids, PYs)类农药的滥用^[1]。PYs 会在人体内累积,扰乱生物的神经系统和内分泌系统^[2],因此,欧盟、美国、日本等组织和国家对进口茶叶制定了越来越严苛的农药检测标准,这对中国茶叶的出口贸易考验极大^[3]。因此,建立茶叶中 PYs 检测的新方法对促进我国茶业发展极其重要^[4,5]。

固相微萃取技术(SPME)作为一种绿色的样品前处理技术已被用于对 PYs 的预富集^[6]。其中,涂层材料是 SPME 方法的关键因素,直接影响建立方法的选择性、灵敏度和重现性。当前,各种纳米材料例如金属氧化物^[7]、碳氮化合物^[8]、金属有机骨架材料(MOF)^[9]等已经被探索作为新型 SPME 涂层。近年来,共价有机骨架(COFs)材料因具有高比表面积、良好的热/化学稳定性、易于合成后修饰等优点,而成为优异的吸附剂^[10,11]。PYs 是一类分子直径在 1.6 nm 左右的疏水性芳香族化合物^[12],而 β -酮烯胺 COF(TpBD)具有芳香环和疏水性的大型二维网状拓扑结构^[13,14]。考虑到 PYs 和 COFs 之间存在 π - π 相互作用和疏水效应,TpBD 可能对 PYs 具有很好的吸附效果^[15]。然而,TpBD 的制备常依赖复杂苛刻的反应条件,例如高温、高压以及冷冻脱气等^[16–18]。苛刻的合成条件限制了 TpBD 在 SPME 上的应用。因此,如何发展简便的方法合成 TpBD,并应用在 SPME 方法上引起分析领域的重视。

本实验提出通过室温溶液悬浮法(SSA)合成具

有良好结晶度、高孔隙度和优异稳定性的 TpBD。在室温条件下,反应溶液悬浮静置 3 d 合成 TpBD。将 TpBD 制成 SPME 涂层纤维,与气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)联用,经过实验条件的优化,建立了一种适用于茶树种植栽培过程中常用的 5 种 PYs 的检测方法,并考察了该方法的检出限、回收率和重复性等。最后,将所建立的分析方法用于乌龙茶和绿茶实际样品中 PYs 的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TRACE 1300/TSQ 8000 Evo 气相色谱-串联质谱联用仪、EscaLab 250Xi X-射线光电子能谱仪、Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Tecnai G2 F20 透射电子显微镜(美国 FEI 公司); JSM-6300F 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); ASAP2020 物理吸附仪(上海 Micromeritics 公司); DIL402C 热重分析仪(德国 Netzsch 公司); X'Pert Pro MPD X 射线粉末衍射仪(荷兰 Panalytical 公司)。

1,4-二氧六环(dioxane,纯度 99.5%)、乙酸(纯度 99.8%)以及标准品溴氰菊酯(deltamethrin, DEL)、氯氰菊酯(cypermethrin, CYP)、氟氰菊酯(flucythrinate, FLU)、氰戊菊酯(fenvalerate, FEN)和氟氯氰菊酯(cyfluthrin, CYF)(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)均购自中国 Aladdin 试剂有限公司;三醛基间苯三酚(Tp,纯度 98%)和联苯胺(BD,纯度 98%)购自吉林中科研伸科技有限公司;乙腈(ACN,纯度 99.5%)、甲醇(MeOH,纯度 99.5%)、四氢呋喃

(THF, 纯度 99.5%)、二氯甲烷 (DCM, 纯度 99.5%)、丙酮 (CP, 纯度 99.5%) 和乙醇 (EtOH, 纯度 99.5%) 购自中国国药试剂有限公司; 不锈钢纤维 (SSF) 购自当地的超市。实验用水均为 Milli-Q 净水器所制得的超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

用丙酮对拟除虫菊酯类农药标准品进行逐级稀释, 配制成一系列不同浓度的标准工作溶液, 供后续实验使用。

1.2 分析条件

色谱柱: TG-5MS 石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 进样口温度: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; 载气: 高纯 He (纯度 $>99.999\%$); 流速: 1.0 mL/min ; 不分流进样; 升温程序: $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min , 以 $25 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 19 min 。

离子源: EI 源; 电离能量: 70 eV ; 接口温度: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度: $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 离子源温度: $230 \text{ }^\circ\text{C}$; 采用赛默飞 TSQ 8000 Evo 三重四极杆质谱仪特有的定时-选择反应检测扫描 (Timed-SRM) 模式, 对实验数据进行采集。5 种 PYs 的其他质谱参数见表 1。

表 1 5 种拟除虫菊酯类农药的保留时间、定性离子和定量离子
Table 1 Retention times, qualitative ions, and quantitative ions of the five pyrethroids (PYs)

Compound	Retention time/min	Qualitative ions (m/z)	Quantitative ion (m/z)
Cyfluthrin (CYF)	17.49	206, 199, 226	206
Cypermethrin (CYP)	17.81	181, 152, 180	181
Flucythrinate (FLU)	19.35	199, 157, 451	199
Fenvalerate (FEN)	21.45	225, 167, 419	225
Deltamethrin (DEL)	25.45	253, 172, 181	253

1.3 TpBD 材料及其涂层纤维的制备

将已经报道^[19]的室温溶液悬浮合成亚胺类 COF (COF-LZU1) 的方法进行改进后用于合成 TpBD (见图 1a)。将 42.0 mg Tp、 56.0 mg BD 和 2.0 mL 的 1,4-二氧六环加入 10 mL 离心管中, 超声至单体完全溶解。取 $350 \mu\text{L}$ 3 mol/L 乙酸水溶液加入混合物中, 超声混匀后密封离心管, 静置于室温下 3 d , 然后离心 5 min (5000 r/min) 收集沉淀物, 并分别用 THF、DCM 和 CP 清洗至溶液呈无色, 最后在真空条件下 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 。

不锈钢丝 ($20 \text{ cm} \times 0.22 \text{ mm}$) 前端 3 cm 部分浸

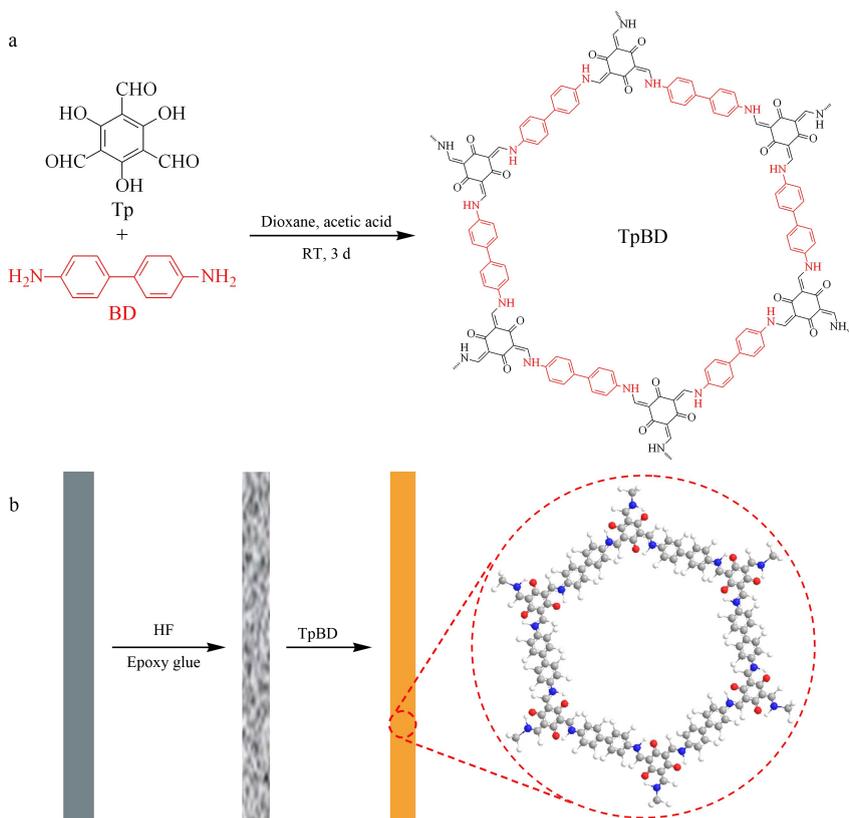


图 1 (a) 室温溶液悬浮法合成 TpBD 和 (b) 制备 TpBD-SPME 纤维的示意图

Fig. 1 Schematic illustrations for the preparation of (a) the TpBD via room-temperature solution-suspension approach (SSA) and (b) the TpBD-SPME fibers

TpBD: β -ketoenamine-linked covalent organic framework (COF); Tp: 2,4,6-triformylphloroglucinol; BD: benzidine; RT: room temperature; HF: hydrogen fluoride.

入氢氟酸(HF)中刻蚀 30 min,用去离子水超声清洗。刻蚀部分涂抹一层环氧树脂胶后垂直插入充满 TpBD 粉末的离心管中旋转几圈。该过程重复 3 次,获得所需厚度的纤维涂层(约 9 μm),最后将涂层纤维在烤箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min。TpBD-SPME 涂层纤维制备的过程见图 1b。

1.4 样品前处理

茶样取自福建农林大学,处理方法参照国家食品安全标准(GB/T 23204-2008 4.5),并略有改进。5.0 g 已粉碎茶样中加入 15.0 mL 乙腈,超声 30 min 后,离心 5 min (5000 r/min),取上清液。残渣再经 20.0 mL 乙腈提取一次,合并两次提取液,旋转干燥后溶于 2.0 mL 丙酮,储存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱,备用。

1.5 固相微萃取

SPME 萃取过程采用浸入式。取 20.0 μL 实际样品溶液,用水稀释成 20.0 mL 待测液,并置于 25 mL 血清瓶中,将 TpBD 纤维插入血清瓶中,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 具有磁力搅拌器的恒温水浴锅中萃取 30 min。萃取结束后,纤维插入 GC 进样口,在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 8 min。SPME 纤维在两次萃取间隙,在 290 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 30 min,以排除残留物质。

2 结果与讨论

2.1 SSA 制备 TpBD

通过考察不同反应时间下 TpBD 粉末 X 射线衍射(PXRD)和傅里叶变换红外(FT-IR)图谱,验证室温 SSA 是否能够合成良好结晶度的 TpBD。如图 2a 所示,TpBD 的结晶度随着反应时间的延长而

增强,反应 72 h 时拥有良好的结晶度,这在 3.3 $^{\circ}$ 和 27.4 $^{\circ}$ 出现对应(100)和(001)面的特征峰得到证明,并且与前人报道^[16-18]的相一致。从 FT-IR 图谱中可以看出,从反应 30 min 起 C=C (1596 cm^{-1})和 C-N (1289 cm^{-1})拉伸带已经出现,证实了配体发生反应,形成了 β -酮烯胺结构(见图 2b)。上述结果表明室温 SSA 3 d 就能合成 TpBD。

2.2 TpBD 及其纤维的表征

为了考察 TpBD 的化学稳定性,对浸泡在水、有机溶剂和酸碱溶液中 24 h 后的 TpBD 进行 PXRD(见图 3a)和 FT-IR(见图 3b)测试。结果表明,TpBD 在多种溶液中均能保持良好的晶型和化学结构。此外,TpBD 的热稳定性高达 350 $^{\circ}\text{C}$ (见图 3c)。经氮气吸附-脱附实验对 TpBD 的比表面积和孔隙率进行表征,TpBD 的比表面积为 230 m^2/g ,孔径尺寸为 1.64 nm(见图 3d)。较高的比表面、均一的孔道以及优异的热/化学稳定性使 TpBD 具备成为纤维涂层的条件。

通过涂层纤维的 SEM 图像可知(见图 4),一层相对均匀的片状材料包覆在不锈钢丝表面,涂层厚度约为 9 μm ,其片状结构有利于目标物在涂层中的传质。

2.3 TpBD 对 PYs 的 SPME 应用

萃取温度直接影响目标物在 SPME 纤维上的传质和吸附。本实验考察了萃取温度为 65~85 $^{\circ}\text{C}$ 时,TpBD 对 PYs 的萃取效率。由图 5a 可知,目标物的峰面积随着萃取温度而升高,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,达到最大值。但是随着后续温度的升高,萃取效率反而

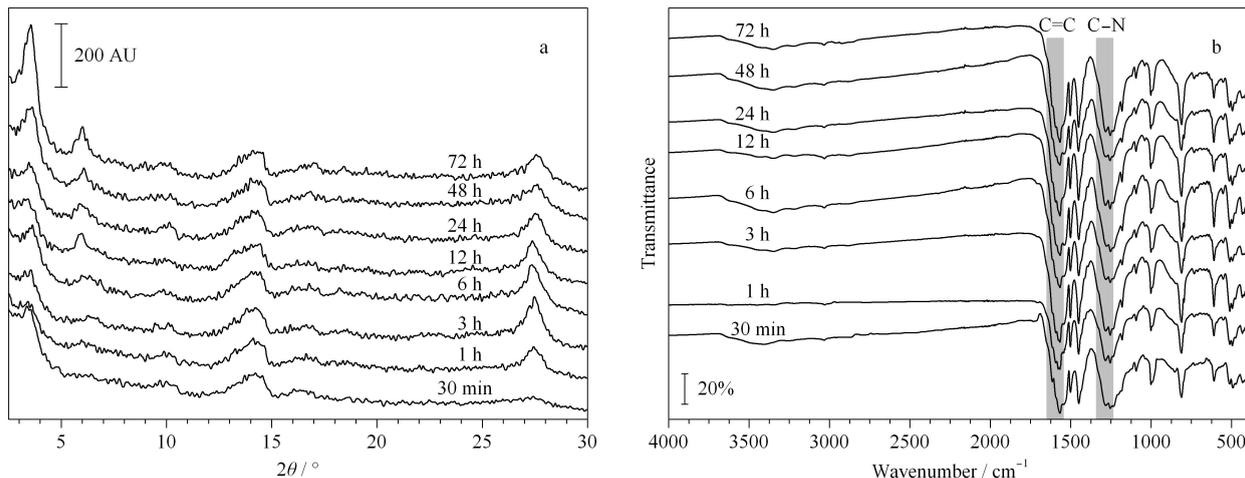


图 2 不同反应时间下 TpBD 的 (a) PXRD 和 (b) FT-IR 图谱

Fig. 2 (a) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns and (b) Fourier transform-infrared (FT-IR) spectra of TpBD with the different reaction times

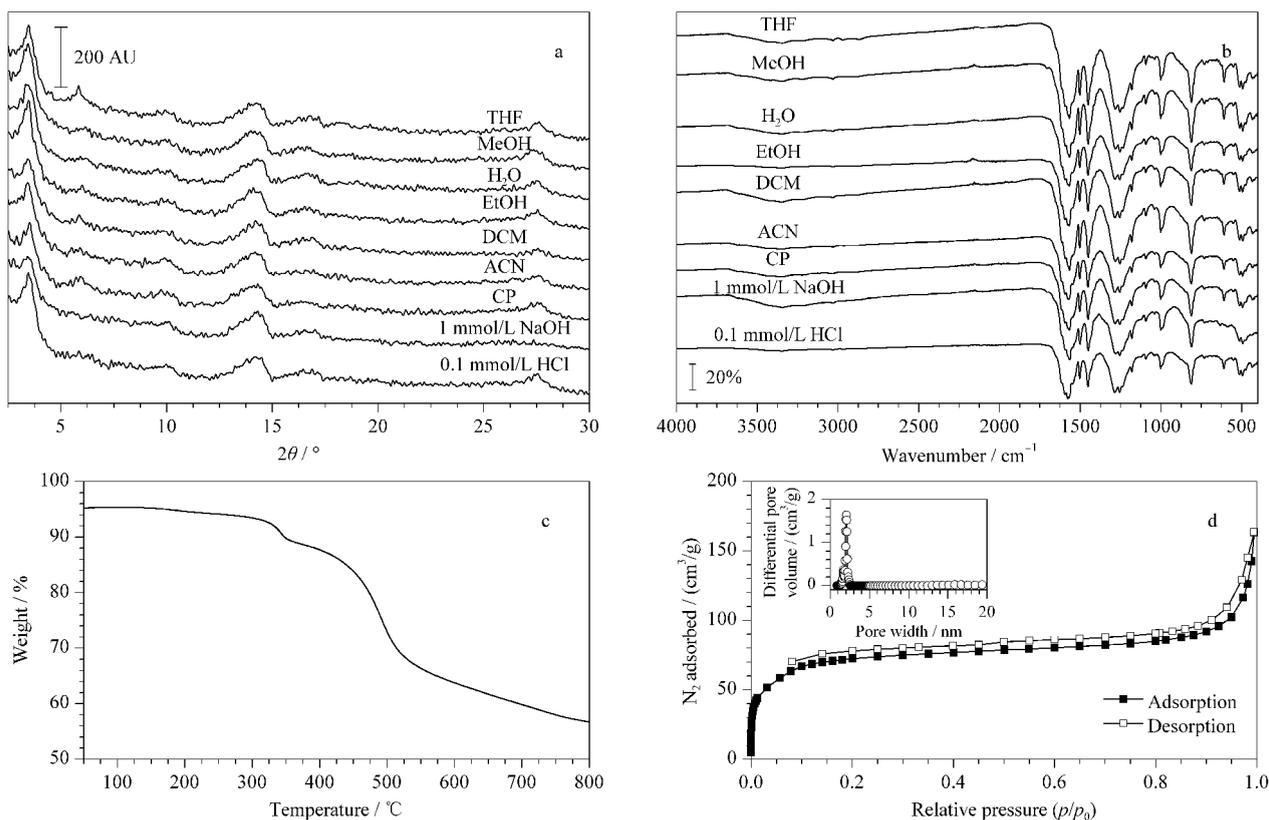


图 3 采用不同化学溶剂浸泡 24 h 后 TpBD 的 (a) PXRD 和 (b) FT-IR 谱图以及 TpBD 的 (c) 热稳定性表征图和 (d) 等温氮气吸附-脱附曲线

Fig. 3 (a) PXRD patterns and (b) FT-IR spectra of TpBD after treatment with different solvents for 24 h, and (c) thermal stability and (d) N_2 adsorption-desorption isotherms of TpBD

The inset in Fig. 3d shows the pore size distributions of TpBD.

THF; tetrahydrofuran; MeOH; methanol; EtOH; ethanol; DCM; dichloromethane; ACN; acetonitrile; CP; acetone; BET; Brunauer-Emmett-Teller surface area.

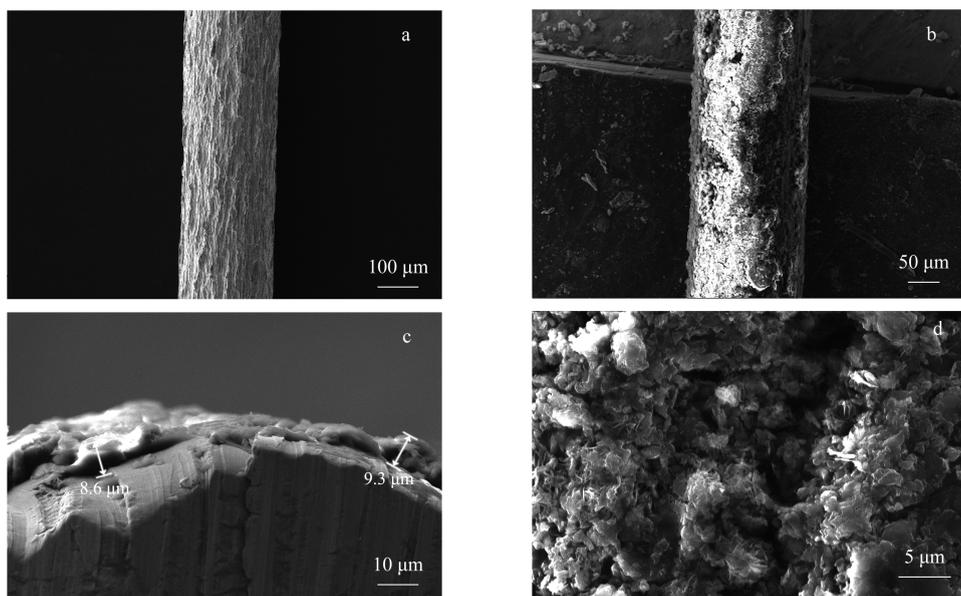


图 4 (a) 刻蚀的不锈钢纤维、(b) TpBD 涂层纤维、(c) TpBD 纤维的横截面和 (d) TpBD 材料的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of (a) the etched stainless steel fiber, (b) TpBD coated fiber, (c) the cross section of the TpBD fiber, and (d) TpBD material

下降。这可能是因为 PYs 分子的运动速率随着萃取温度的提高而增加。同时,吸附是一个放热过程,过高的萃取温度会降低萃取效率。故选 75 °C 为最佳萃取温度。

SPME 是基于吸附平衡的前处理方法,萃取效率与萃取时间呈正相关,直至达到萃取平衡。当萃取时间为 10~50 min 时,目标物的峰面积总体随着时间的增加而增加,直至 30 min 时,萃取达到平衡(见图 5b)。故选 30 min 为最佳萃取时间。

为了最大程度将目标物从纤维上解吸下来,避免遗留效应影响后续纤维的使用,优化了解吸温度和解吸时间。从图 5c 和图 5d 可知,最佳的解吸温度和时间为 280 °C 和 8 min。

2.4 方法学考察

在最佳的 SPME 条件下,对建立的 5 种 PYs 分析方法进行评估。如表 2 所示,方法对 5 种 PYs 表现出良好的线性关系(相关系数(R) ≥ 0.9991)、宽的线性范围(0.2~800 ng/L)和低的检出限(0.1~0.5 ng/L),对目标物萃取的富集倍数(EF)为 702~2 687(富集因子=目标物固相微萃取后标准曲线斜率/目标物不经任何处理直接进样所得的标准曲线斜率)。单根 TpBD 涂层纤维对 500 ng/L 的目标物溶液进行 3 次重复测定,以目标物的峰面积作为评判标准,其日内和日间相对标准偏差(RSD)分别为 3.2%~5.5% 和 4.1%~8.7%。不同批次纤维间的 RSD 值为 6.6%~11.0%。实验结果表明本方法具

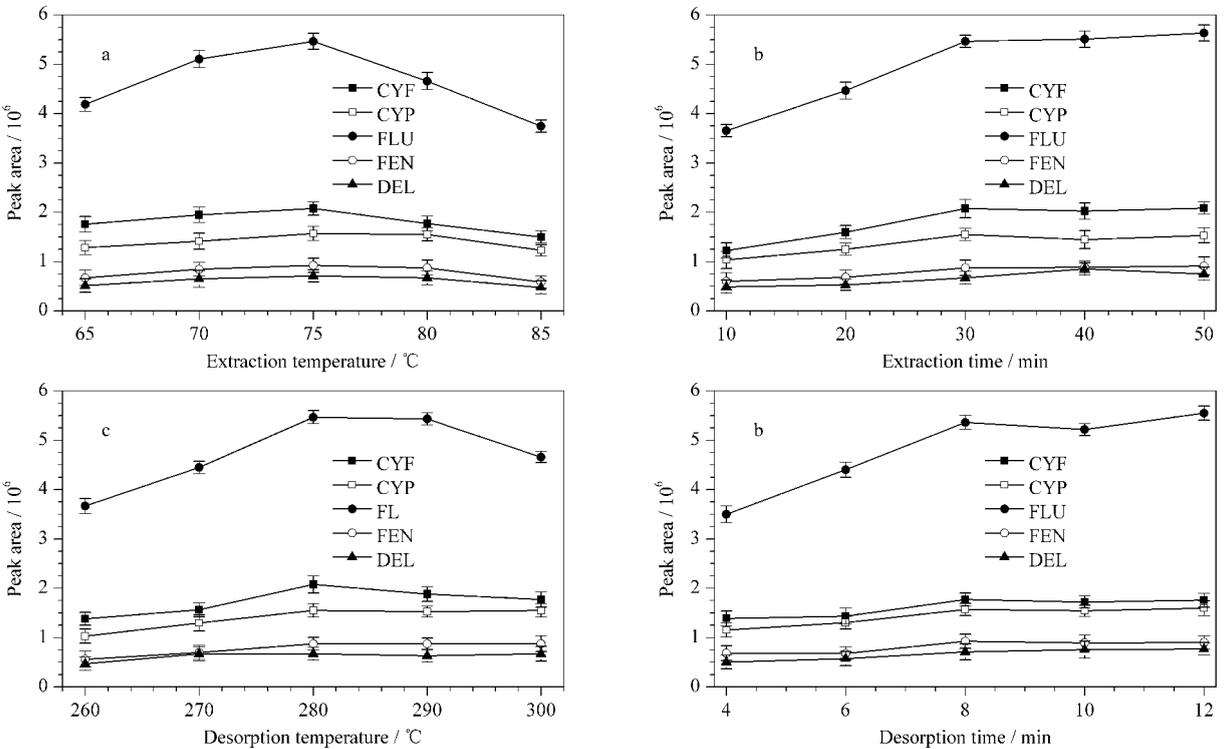


图 5 (a) 萃取温度、(b) 萃取时间、(c) 解吸温度和 (d) 解吸时间对 5 种 PYs (500 ng/L) 萃取效率的影响 ($n=3$)
 Fig. 5 Effects of (a) extraction temperatures, (b) extraction times, (c) desorption temperatures and (d) desorption times on the extraction efficiencies of the five PYs (500 ng/L) ($n=3$)

表 2 5 种 PYs 的线性范围、相关系数、检出限、精密度和富集倍数
 Table 2 Linear ranges, correlation coefficients (R), limits of detection (LODs), precisions and enrichment factors (EFs) of the five PYs

Analyte	Linear range/(ng/L)	R	LOD/(ng/L)	RSD ($n=3$)/%			EF
				Single fiber		Fibers of batch-to-batch	
				Intra-day	Inter-day		
CYF	0.2~800	0.9995	0.1	5.5	4.9	8.9	1740
CYP	0.8~800	0.9997	0.3	4.3	4.1	6.6	1513
FLU	0.5~800	0.9995	0.1	5.5	5.4	8.7	1082
FEN	1~800	0.9998	0.3	3.2	5.4	11.0	2687
DEL	1~800	0.9991	0.5	3.9	8.7	9.6	702

有良好的灵敏度、准确度和重复性。

2.5 与商业纤维和其他报道方法的比较

为了评估基于 TpBD 建立的 PYs 痕量检测方法的商业价值,对制备的纤维和 CAR/PDMS 商业纤维(75 μm) 进行比较。实验结果表明, TpBD 涂层纤维对 PYs 的萃取效果高于商业纤维。其中对 FLU 的萃取效率, TpBD 涂层是普通的商业化萃取头的 60 倍。此外,本研究中,比较 TpBD 涂层纤维第 1 次和第 120 次对 5 种 PYs 的萃取效率,其效率并未出现显著差异,表明该纤维具有优异的使用寿命。

将本方法同文献方法进行对比(见表 3),本方法具有更低的检出限和较宽的线性范围。这是因为 PYs 和 TpBD 之间的 π - π 相互作用、疏水效应和孔径选择性,使得 TpBD 对目标物具有突出的吸附能力。此外,COF 较大的比表面积也有利于范德华力对拟除虫菊酯的吸附。

表 3 本方法与其他文献方法的比较

Table 3 Comparison of the proposed method with other reported methods

Coating	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	LOD/ (ng/L)	Analytical technique	Reference
MWCNTs	1-50	120-165	GC-MS	[20]
MWCNTs/Ppy	1-10000	120-430	GC-ECD	[21]
Hydrazone COF	1-1000	110-230	GC-ECD	[15]
ZIF-90-NPC	0.3-50	100-500	GC- μ ECD	[22]
TpBD	0.0002-0.8	0.1-0.5	GC-MS/MS	this work

MWCNTs: multiwalled carbon nanotubes; Ppy: polypyrrole; ZIF: zeolitic imidazolate framework; NPC: nanoporous carbon; ECD: electron capture detector.

2.6 茶叶实际样的应用

将本方法用于绿茶和乌龙茶实际样中 5 种 PYs 的检测,并对该分析方法的回收率和精密度进行了考察。通过该方法,分别在绿茶和乌龙茶样品中检测出了 CYF(0.4 ng/L 和 0.9 ng/L)、CYP(6.4 ng/L 和 1.7 ng/L)、FLU(2.1 ng/L 和 4.5 ng/L)、FEN(2.6 ng/L 和 2.6 ng/L) 和 DEL(2.7 ng/L 和 2.5 ng/L) 的残留。此外,分别在茶叶空白样中进行加标回收试验,添加水平分别为 5、20 和 100 ng/L ,每个水平做 3 个平行样,回收率和精密数据见表 4。5 种 PYs 的平均回收率为 80.2%~109.5%,并具有良好的重复性($\text{RSD} \leq 9.5\%$)。图 6 是实际茶样和加标茶样(20 ng/L) 的色谱图。结果表明本方法适用于检测茶产品中 PYs 残留。

表 4 5 种拟除虫菊酯类农药在绿茶和乌龙茶样品中的加标回收率及精密度($n=3$)

Table 4 Recoveries and RSDs of the five PYs spiked in green tea and oolong tea samples ($n=3$)

Compound	Spiked level/ (ng/L)	Green tea		Oolong tea	
		Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %
CYF	5	92.7	8.5	82.2	8.0
	20	105.7	7.9	102.2	7.9
	100	99.6	7.8	91.4	2.9
CYP	5	81.8	9.5	88.0	9.1
	20	104.8	9.1	80.7	7.1
	100	89.8	8.2	93.5	1.2
FLU	5	94.8	7.9	105.9	5.9
	20	106.1	8.2	80.9	8.6
	100	88.1	3.0	86.5	3.2
FEN	5	92.1	7.3	89.4	5.4
	20	105.6	7.5	85.4	9.1
	100	94.7	3.2	91.4	4.2
DEL	5	109.5	6.7	107.7	7.5
	20	89.7	8.4	80.3	4.9
	100	81.4	5.3	88.3	7.8

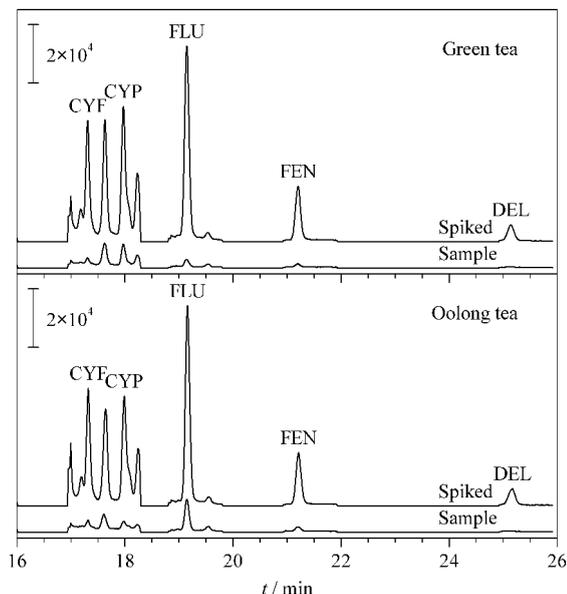


图 6 绿茶和乌龙茶样品中 5 种 PYs(20 ng/L) 的色谱图
Fig. 6 Chromatograms of the five PYs (20 ng/L) in green tea and oolong tea samples

3 结论

本实验通过合成步骤简单、反应条件温和的 SSA 合成具有优异热/化学稳定性、较高孔隙度和比表面的 TpBD。将 TpBD 作为 SPME 涂层,与 GC-MS/MS 联用,建立测定茶叶中 5 种 PYs 农药残留的分析方法。方法具有令人满意的灵敏度、回收率和重复性,适用于绿茶和乌龙茶样品中 PYs 残留的

检测。此外,通过 SSA 成功地制备了 TpBD 材料,证实了该方法具有较好的普适性,具有简便合成其他 COFs 材料的潜力。

参考文献:

- [1] Jiao H Z, Lu S Q, Hou D, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(6): 605
焦慧泽, 陆世清, 侯迪, 等. 色谱, 2019, 37(6): 605
- [2] Wang C, Yang Y, Wu N, et al. Environ Chem Lett, 2019, 17(5): 1693
- [3] Huang Y X, Meng Z J, Zhao L M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(7): 798
黄云霞, 孟志娟, 赵丽敏, 等. 色谱, 2020, 38(7): 798
- [4] Zhang W M, Feng Z M, Huang C H, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(3): 332
张文敏, 冯遵梅, 黄川辉, 等. 色谱, 2020, 38(3): 332
- [5] Xiao H J, Zhang W, Chen X Q, et al. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2015, 40(12): 27
肖海军, 张偲, 陈孝权, 等. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(12): 27
- [6] Zhang S, Yang Q, Yang X, et al. Talanta, 2017, 166: 46
- [7] Ma M G, Wei Y X, Liu H X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(6): 639
马明广, 魏云霞, 刘海霞, 等. 色谱, 2020, 38(6): 639
- [8] Han L Z, Yang Y X, Zhang J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 28
韩丽珍, 杨艺欣, 张婧, 等. 色谱, 2020, 38(1): 28
- [9] Yang C X, Yan X P. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(9): 1297
杨成雄, 严秀平. 分析化学, 2013, 41(9): 1297
- [10] Zhang S H, Yang Q, Li Z, et al. Anal Bioanal Chem, 2017, 409(13): 1
- [11] Ji W H, Guo Y S, Wang X, et al. J Chromatogr A, 2019, 1595: 11
- [12] Ji W H, Sun R H, Geng Y L, et al. Anal Chim Acta, 2018, 1001: 179
- [13] Pang Y H, Sun M, Shen X F, et al. Food Anal Methods, 2020, 13: 1938
- [14] Yue Q, Huang Y Y, Shen X F, et al. Food Chem, 2020, 318: 126507
- [15] Wu M X, Chen G, Liu P, et al. J Chromatogr A, 2016, 1456: 34
- [16] Karak S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. J Am Chem Soc, 2017, 139(5): 1856
- [17] Wang L L, Yang C X, Yan X P. Chem Plus Chem, 2017, 82(6): 933
- [18] Shinde D B, Ostwal M, Wang X, et al. Cryst Eng Comm, 2018, 20(47): 7621
- [19] Peng Y W, Wong W K, Hu Z G, et al. Chem Mater, 2016, 28: 5095
- [20] Ren D X, Sun C J, Ma G Q, et al. Int J Anal Chem, 2018, 2018: 1
- [21] Chen L B, Chen W F, Ma C H, et al. Talanta, 2011, 84(1): 104
- [22] Zhang S H, Yang Q, Yang X M, et al. Talanta, 2017, 166: 46