

doi: 10.12452/j.fxcxsb.241113524

# 基于共价有机骨架的水凝胶固相萃取 在农药检测中的应用

孙蕾<sup>1</sup>, 刘凌志<sup>2</sup>, 刘玉碟<sup>2</sup>, 沈晓芳<sup>2\*</sup>

(1. 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 食品中农药残留超标对生物多样性以及人类健康造成潜在威胁。固相萃取技术广泛应用于农药的萃取, 该方法的核心是吸附材料的选择。共价有机骨架(COFs)材料因其独特的优点在样品预处理中得到广泛的关注, 而COFs的结构决定了材料的吸附性能, 这对提高农药的萃取效果有重要作用。该研究制备了6种不同结构与性质的COFs(同一母体接枝不同官能团、具有不同带电性质、具有不同共轭结构), 在不改变COFs结构的情况下, 将其制备为COFs-海藻酸钠水凝胶(CACPs), 建立了CACPs-分散固相萃取(CACPs-dSPE)方法, 比较不同CACPs对氨基甲酸酯类、三唑类以及三嗪类农药的萃取效果。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X射线晶体衍射等方法对系列COFs以及系列CACPs的形貌、结构与性质进行表征。CACPs-dSPE结合高效液相色谱(HPLC)或紫外-可见分光光度法(UV-Vis)探究萃取效果, 并结合理论计算模拟COFs与待测物的结合情况, 探讨了不同CACPs对氨基甲酸酯类、三唑类以及三嗪类农药的吸附机理。结果表明: CACPs对不同类农药的吸附性能是由其多孔结构性质(比表面积、孔径大小)和所负载COFs的固有结构协调决定, 大的共轭结构、接枝羟基基团的COFs所制备的CACPs最有利吸附三类农药, 其中Dt-TAPB-CACPs的萃取效果最佳。这为萃取农药过程中吸附材料的选择和设计提供了理论指导。

**关键词:** 农药残留; 共价有机骨架; COFs-海藻酸钠水凝胶; 分散固相萃取(dSPE); 吸附机理

**中图分类号:** O657.72; F767.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)01-0145-10

## Solid Phase Extraction Based on Covalent Organic Framework Hydrogel and Its Application in Pesticide Detection

SUN Lei<sup>1</sup>, LIU Ling-zhi<sup>2</sup>, LIU Yu-die<sup>2</sup>, SHEN Xiao-fang<sup>2\*</sup>

(1. Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830011, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China.)

**Abstract:** Excessive pesticide residues in food pose a potential threat to biodiversity and human health. Solid phase extraction (SPE) technology is widely used in the extraction of pesticides, and the core of this method is the selection of adsorbent materials. Covalent organic frameworks (COFs) have attracted significant attention in sample pretreatment due to their unique advantages. The structure of COFs determines the material's adsorption performance, which plays a crucial role in improving pesticide extraction efficiency. In this study, six COFs with different structural properties (grafting different functional groups onto the same parent material, possessing different charged properties and conjugated structures) were prepared. To facilitate experimentation without altering the structure of the COFs, they were formulated into COFs-sodium alginate hydrogels (CACPs). A CACPs-dispersed solid-phase extraction (CACPs-dSPE) method was established to compare the extraction effects of different CACPs for carbamate, triazole, and triazine pesticides. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray crystal diffraction and other methods were used to characterise the morphology, structures and properties of the series of COFs as well as the series of CACPs. The extraction effect was investigated by CACPs-dSPE combined with high performance liquid chromatography (HPLC) or ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). By combining theoretical calculations to simulate the binding of COFs with the analyte, this study ex-

收稿日期: 2024-11-13; 修回日期: 2024-11-30

基金项目: 新疆自治区智力援疆创新拓展人才计划(小组团援疆团队计划)

\* 通讯作者: 沈晓芳, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与质量控制, E-mail: xfshen@jiangnan.edu.cn

plores the adsorption mechanism of different CACPs on carbamate, triazole, and triazine pesticides. The results showed that the optimal adsorption performance of CACPs for different types of pesticides varied, which was coordinately determined by the nature of their porous structure (specific surface area, pore size) and the intrinsic structure of the loaded COFs (size of conjugated structure, grafted groups). The CACPs prepared by COFs with large conjugated structures and grafted hydroxyl groups were most favourable for the adsorption of three types of pesticides, with Dt-TAPB-CACPs showing the best extraction effect, providing theoretical guidance for the selection and design of adsorption materials in the process of pesticide extraction.

**Key words:** pesticide residue; covalent organic frameworks; COFs-alginate hydrogel; dispersive solid phase extraction (dSPE); adsorption mechanism

现代农业高度依赖农药, 它们已成为增加粮食产量的重要方法<sup>[1]</sup>。然而, 这种广泛而长期的使用模式导致农药残留现象普遍存在, 对食品安全、人类健康和生态环境造成了不可逆的伤害。如三唑类杀菌剂对斑马鱼具有生殖毒性<sup>[2]</sup>; 氨基甲酸酯类农药是潜在的致癌物和诱变剂, 其中一些对中枢神经系统具有剧毒, 可导致头痛、记忆力减退等<sup>[3-4]</sup>。

农产品中的农药残留量通常很低, 因此, 需要建立适当的富集和分析方法来监测农药的使用情况, 而固相萃取技术已广泛应用于食品安全以及农药检测等领域, 其萃取效果取决于吸附材料。共价有机骨架(COFs)材料具有可设计、孔径可调、比表面积大、稳定性高的优点, 受到了广泛关注, 在样品前处理领域, 尤其是农兽药残留检测中有着广泛的应用潜力<sup>[5-6]</sup>。如 Du 等<sup>[7]</sup>合成了一种新型羟基功能化三维 COFs (JNU-6) 用于快速选择性 dSPE 有机磷类农药, 并结合 GC 技术实现果蔬样品中 4 种有机磷农药的痕量检测; Tan 等<sup>[8]</sup>合成的阳离子分级多孔 COF (CH-COF) 则表现出对全氟物质的优异吸附效果。然而, COFs 的高疏水性、低密度、易聚集等问题限制了其对极性物质的吸附效果。因此, 通过将 COFs 与合适的基质复合, 制备具有可操作三维宏观尺寸以及改善的亲水性复合材料是解决以上问题的可行途径。

本文选择 6 种 COFs (TpPa-1, TpPa-2, TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, TpPa-SO<sub>3</sub>H, TFP-DgCl 和 Dt-TAPB), 并与海藻酸钠制备成水凝胶 (CACPS), 探索其对三类农药 (氨基甲酸酯类、三唑类以及三嗪类农药) 的选择性, 以期对不同农药待测选择合适的吸附剂提供理论指导, 为食品安全和环境保护提供有力支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器、试剂与材料

Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国); SU8100 扫描电子显微镜 (Hitachi High-Tech, 日本); K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国); D2 PHASER X 射线衍射仪 (Bruker, 德国); Autosorb-IQ 全自动比表面及孔隙度分析仪 (Quantachrome, 美国); STA 449 F5 Jupiter 热重分析仪 (NETZSCH, 德国); e2695 高效液相色谱仪串联 2998 紫外检测器 (e2695 HPLC-DAD, Milford, USA); T9 型双光束紫外-可见光谱仪 (UV-Vis, 北京普析通用仪器有限责任公司)。

1, 3, 5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB)、2, 5-二甲氧基对苯二甲醛 (DMTA)、2, 5-二羟基对苯二甲醛 (Dt)、2-羟基苯-1, 3, 5-三甲醛 (TFP) 购自上海皓鸿生物医药科技有限公司; 2, 4, 6-三甲酰基间苯三酚 (Tp)、对苯二胺 (Pa-1)、2, 5-二甲基对苯二胺 (Pa-2)、2, 5-二氨基对苯二甲酸 (Pa-(COOH)<sub>2</sub>)、2, 5-二氨基苯磺酸 (Pa-SO<sub>3</sub>H)、1, 3-二氨基胍盐酸盐 (D<sub>gCl</sub>)、异丙威 (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, 99%)、西维因 (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, 99%)、速灭威 (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, 99%) 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 无水氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>)、海藻酸钠、四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF)、甲醇、无水乙醇、1, 4-二氧六环、乙酸、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF)、均三甲苯购自上海国药集团化学试剂有限公司; 己唑醇 (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O)、氟硅唑 (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si)、戊唑醇 (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O) 购自江苏坛墨质检科技股份有限公司; 阿特拉津 (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>, 97%)、西玛津 (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>, 98%)、氰草津 (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>, >95%) 购自麦克林生化有限公司。实验用水均为 Milli-Q 超纯水 (18.2 MΩ·cm, 25 °C)

## 1.2 系列COFs的合成

通过溶剂热法合成了TpPa-1、TpPa-2、TpPa-(COOH)<sub>2</sub>和磺化共价有机骨架TpPa-SO<sub>3</sub>H, 具体操作方法参考文献<sup>[9-11]</sup>, 合成过程见图1; 通过席夫碱反应制备了TFP-Dg<sub>Cl</sub><sup>[12]</sup>; 部分参考文献<sup>[13]</sup>合成Dt-TAPB, 具体操作为: Dt(0.1 g, 0.6 mmol)和TAPB(0.14 g, 0.4 mmol)分别溶于30 mL无水乙醇和60 mL无水乙醇中, 溶解后混合于250 mL烧杯中, 混匀后加入乙酸水溶液(1.33 mL, 6.0 mol/L)作为引发缩合反应的催化剂, 在室温下磁力搅拌辅助反应72 h。之后用无水乙醇洗涤3次, 在60 °C下真空干燥过夜, 得到黄色粉末。

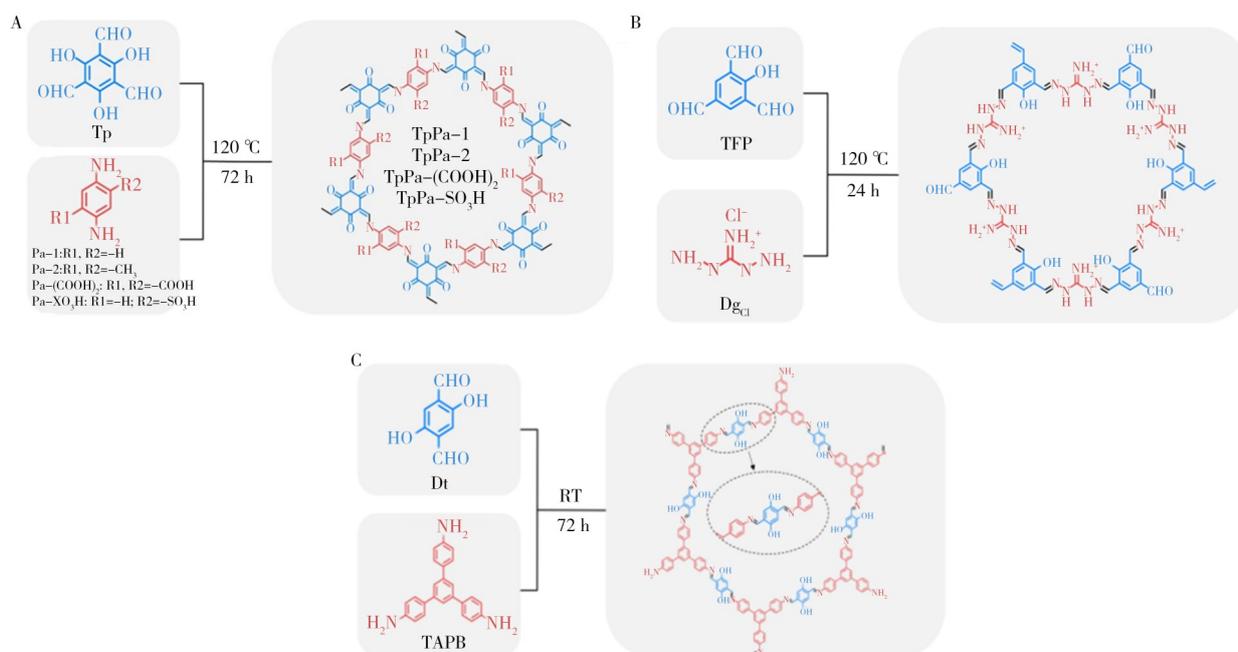


图1 系列COFs的合成过程

Fig. 1 Synthesis process of the series of COFs

A: TpPa, TpPa-2, TpPa-(COOH)<sub>2</sub> and TpPa-SO<sub>3</sub>H, B: TFP-Dg<sub>Cl</sub>, C: Dt-TAPB

## 1.3 系列CACPs的制备

CACPs的制备参考Yang等<sup>[14]</sup>的方法, 并进行优化。将25 mg COFs(TpPa-1、TpPa-2、TpPa-(COOH)<sub>2</sub>、TpPa-SO<sub>3</sub>H、TFP-Dg<sub>Cl</sub>、Dt-TAPB)分别加入1 mL 20 mg/mL海藻酸钠溶液中, 超声分散均匀; 同时将60 mg无水CaCl<sub>2</sub>溶解于10 mL 0.01 mol/L聚丙烯酸中制备固化接收溶液。将COFs-海藻酸钠混合溶液用1 mL移液枪逐滴加入固化接收溶液中, 磁力搅拌5 min使其充分固化, 定型后收集混合珠, 超纯水洗净, 冷冻干燥24 h备用。

## 1.4 dSPE程序

将经冷冻干燥的CACPs加入到10 mL标准溶液中(pH 6.0), 超声辅助萃取30 min后, 用吸水纸对表面残留溶液进行处理。将萃取后的CACPs置于5 mL离心管中, 加入0.5 mL甲醇超声洗脱15 min, 收集洗脱液, 通过0.22 μm尼龙过滤器后进行定量分析。

## 1.5 定量检测方法

采用HPLC技术对3种氨基甲酸酯类农药同时进行定量分析, 分析条件如下: 流动相: 乙腈-水(25:75, 体积比), 流速: 1 mL/min, 检测温度: 25 °C, 时间: 7 min, 检测波长: 220 nm; 三唑类农药(己唑醇、氟硅唑、戊唑醇)和三嗪类农药(阿特拉津、西玛津、氰草津)采用紫外吸收光谱法进行定量, 在220 nm处测其吸光度。

## 1.6 理论计算

通过DFT计算和Materials Studio软件的Dmol3模块, 探究了极性待测分子在不同COFs上的优化吸

附构型及吸附能。选取COFs片段构建模型,并用氢原子封端,采用GGA-PBE泛函获得最优构型。基于最优结构分析原子电荷与静电势,构建待测-COFs结合构象并优化。分别计算最优构型下的待测、COFs和待测-COFs的能量,通过以下公式计算吸附能:

$$\Delta E = E_{\text{待测-COFs}} - (E_{\text{待测}} + E_{\text{COFs}}) \quad (1)$$

式中 $E_{\text{待测-COFs}}$ 、 $E_{\text{COFs}}$ 、 $E_{\text{待测}}$ 分别为根据DFT方法计算得到的COFs吸附待测分子的能量、COFs材料的能量和待测分子的能量。

在使用Materials Studio软件的Sorption模块进行吸附模拟前,首先构建COFs晶体模型,采用Forcite模块(COMPASS力场)进行几何优化,选择智能算法运行迭代过程调整单元参数和原子坐标,调整晶胞参数,直到结构的总能量最小化,与文献报道对比,验证COFs晶体结构的成功构建。对吸附质分子同样进行几何优化,采用Sorption模块和COMPASSII力场模拟待测分子在COFs中的吸附,使用包含 $1 \times 1 \times 6$  COFs晶胞的6层结构作为吸附剂,采用Metropolis蒙特卡洛方法计算COFs框架中的客体分子吸收,设置最大吸附距离为 $10 \text{ \AA}$ ,吸附模拟的平衡和运行步骤分别为 $1 \times 10^5$ 和 $1 \times 10^6$ 次,以确保系统的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 系列COFs的形貌、结构与性质表征

**2.1.1 SEM图像分析** 通过SEM对系列COFs的形貌进行表征,结果如图2所示。由图2知:图2A中TpPa-1呈花朵状形态,可以视为其长度在微米范围内( $1 \sim 3 \mu\text{m}$ )的条片状结构的聚集;图2B中TpPa-2具有典型的网状多孔结构,其孔隙结构为目标物的吸附提供了随机通道和较大的比表面积;图2C为TpPa-(COOH)<sub>2</sub>的SEM图,结果表明其呈现由 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 条状结构组成的花簇状形态;由图2D可以看出,TpPa-SO<sub>3</sub>H呈均匀的纤维状结构<sup>[11]</sup>;图2E为TFP-Dg<sub>Cl</sub>的SEM图,图中呈现明显的叶状形态,表面光滑,长度约为 $1 \mu\text{m}$ ,且含有丰富的絮状物质<sup>[12]</sup>;图2F表明Dt-TAPB呈直径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 的圆球状结构。以上形貌表征与文献报道类似<sup>[9-11]</sup>,初步表明COFs成功合成。

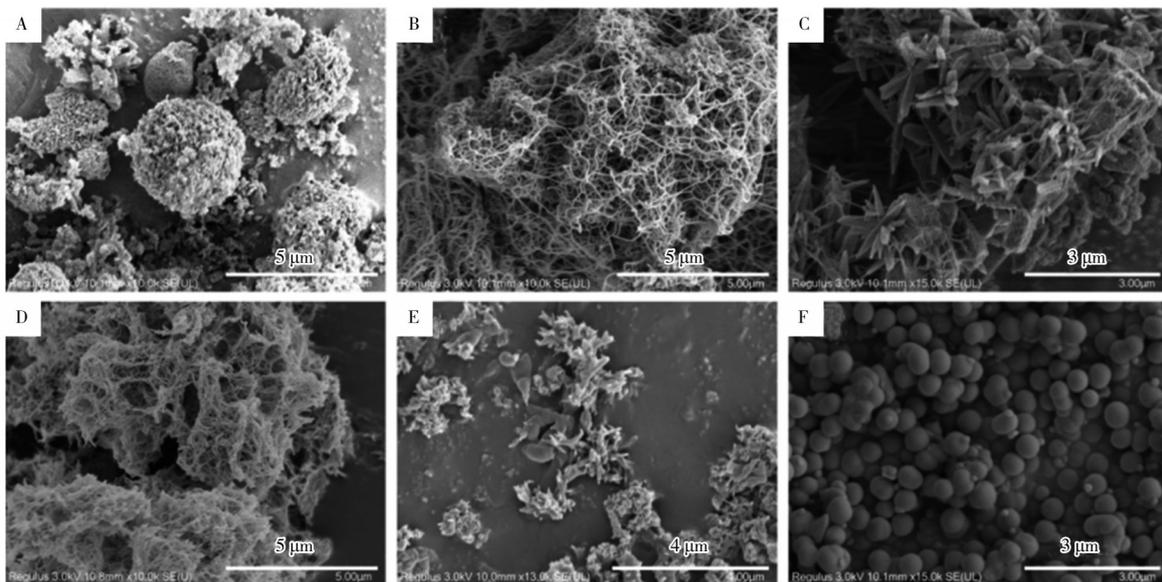


图2 系列COFs的SEM图像

Fig. 2 SEM images of a series of COFs

A: TpPa-1, B: TpPa-2, C: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, D: TpPa-SO<sub>3</sub>H, E: TFP-Dg<sub>Cl</sub>, F: Dt-TAPB

**2.1.2 FT-IR分析** 采用FT-IR对系列COFs的化合键及官能团进行表征(图3)。TpPa-1的FT-IR图谱如图3A所示,Pa-1的N-H伸展带( $3199 \sim 3374 \text{ cm}^{-1}$ )和Tp的C=O伸展带( $1640 \text{ cm}^{-1}$ )消失,证明单体完全消耗;未见O-H和C=N的特征伸展带,而在 $1578 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1255 \text{ cm}^{-1}$ 处出现强峰,分别对应于C=C和C-N伸展,表明TpPa-1的烯醇结构转化成酮结构<sup>[15]</sup>,进一步证明材料成功合成。TpPa-2的FT-IR光谱如图3B所示,在 $2910 \text{ cm}^{-1}$ 处显示一个额外的峰,来源于Pa-2的甲基基团中的C-H伸

展。在TpPa-(COOH)<sub>2</sub>的FT-IR光谱中(图3C), 1590和1250 cm<sup>-1</sup>处的强峰可归因于酮结构中C=C和C—N的伸缩振动, 表明形成了β-酮-烯胺连接<sup>[15]</sup>。1710 cm<sup>-1</sup>处的峰值对应于羧基中的C=O波段<sup>[16]</sup>, 同时, Tp中特征峰以及Pa-(COOH)<sub>2</sub>中氨基对应N—H伸展带消失(3458 cm<sup>-1</sup>和3350 cm<sup>-1</sup>), 表明单体的消耗<sup>[10]</sup>。从图3D可以看出, 合成的TpPa-SO<sub>3</sub>H在2892 cm<sup>-1</sup>、1640 cm<sup>-1</sup>、1192 cm<sup>-1</sup>和3336~3429 cm<sup>-1</sup>处的特征峰消失或减弱, 保留了1020 cm<sup>-1</sup>处对应于-SO<sub>3</sub>H的特征峰, 同时在1582 cm<sup>-1</sup>和1239 cm<sup>-1</sup>处出现了新的伸缩振动峰, 分别对应于C=C和C—N, 证明TpPa-SO<sub>3</sub>H已成功合成<sup>[17-18]</sup>。TFP-D<sub>gCl</sub>是TFP中的醛基和D<sub>gCl</sub>中的氨基发生希夫碱反应形成, TFP-D<sub>gCl</sub>的FT-IR谱图如图3E所示, 单体TFP对应的位于1688 cm<sup>-1</sup>处的C=O特征峰完全消失, D<sub>gCl</sub>中N—H相关的位于3440 cm<sup>-1</sup>和3315 cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动峰明显减弱; 同时, 在1625 cm<sup>-1</sup>处出现一个新峰, 对应于C=N拉伸振动带, 表明TFP-D<sub>gCl</sub>成功合成<sup>[12]</sup>。如图3F所示, 在Dt-TAPB的FT-IR光谱中, 1614 cm<sup>-1</sup>处的—C=N伸缩特征振动峰对应于醛与胺缩合形成席夫碱, 同时伴随单体Dt的C=O特征伸缩带(1670 cm<sup>-1</sup>)和TAPB的特征性N—H伸缩带(3205~3461 cm<sup>-1</sup>)的消失<sup>[11]</sup>, 此外, Dt-TAPB光谱中约3400 cm<sup>-1</sup>处的宽峰属于未反应的—OH<sup>[19]</sup>。以上结果表明Dt-TAPB已成功制备。

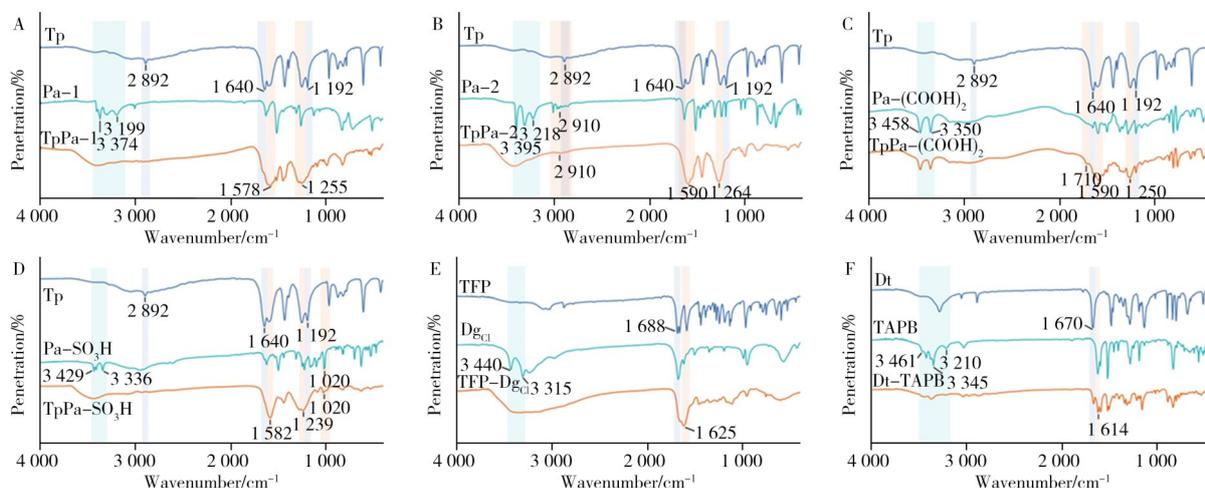


图3 系列COFs的FT-IR图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of a series of COFs

A: TpPa-1, B: TpPa-2, C: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, D: TpPa-SO<sub>3</sub>H, E: TFP-D<sub>gCl</sub>, F: Dt-TAPB

**2.1.3 XRD分析** 通过XRD进一步表征COFs的晶体结构, 结果如图4所示。图4A、B分别为TpPa-1和TpPa-2的XRD图谱, 与文献一致<sup>[9,20]</sup>, 分别在4.72°、8.28°、27.14°和4.7°、8.0°、26.6°处出现3个不同反射峰, 其分别对应于(100)、(110)和(001)平面。图4C显示TpPa-(COOH)<sub>2</sub>在2θ = 27.38°处的衍射峰, 对应于(001)平面<sup>[10]</sup>。TpPa-SO<sub>3</sub>H的XRD图谱(图4D)在2θ = 26.68°处显示出主要特征衍射峰, 对应于(001)平面<sup>[14]</sup>。TFP-D<sub>gCl</sub>的XRD图谱(图4E)在27.00°处出现了一个宽峰(20.0° ~ 40.0°), 与片状材料的(001)反射相匹配<sup>[12]</sup>, 这可能是由于TFP-D<sub>gCl</sub>中的π-π堆叠较差所致<sup>[21]</sup>。图4F展示了Dt-TAPB的XRD图谱在28.30°处出现1宽峰, 同样对应于(001)晶面。

## 2.2 系列CACPs的形貌、结构与性质表征

**2.2.1 SEM图像分析** 采用SEM表征系列CACPs的形貌和结构, 结果如图5所示。系列CACPs均呈现具有多孔空腔的层状结构, 同时可以在其层状结构中观察到对应的COFs的形貌结构, 表明COFs成功负载, 证明了系列CACPs的成功制备, 同时验证了CACPs复合策略的普适性。

**2.2.2 水凝胶CACPs的N<sub>2</sub>吸附-脱附实验** 在77 K下进行N<sub>2</sub>吸附-脱附实验, 对所制备水凝胶CACPs的多孔结构和性能进行探究, 结果见图6。根据IUPAC分类, 海藻酸钠水凝胶(ACPs)和系列CACPs的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线均呈IV型, 且均对应于H4型滞后环, 验证了ACPs和CACPs的介孔以及层状孔隙结构<sup>[22-23]</sup>。

表1为ACPs和系列CACPs的孔结构参数, 由表中可知, TpPa-2的比表面积和总孔容最高, 而

ACPs的比表面积和总孔容最低。由此可知, 掺杂COFs可以不同程度上提高海藻酸钠水凝胶(ACPs)的比表面积与总孔容, 其中掺杂TpPa-(COOH)<sub>2</sub>和Dt-TAPB的CACPs比表面积提升不显著, 可能是因为TpPa-(COOH)<sub>2</sub>、TFP-Dg<sub>Cl</sub>和Dt-TAPB的比表面积相较其他COFs而言低很多, 见表1(参考值分别为87.6 m<sup>2</sup>/g<sup>[10]</sup>、12.7 m<sup>2</sup>/g<sup>[12]</sup>和33.29 m<sup>2</sup>/g<sup>[13]</sup>), 因而对提高ACPs比表面积贡献不大。此外, 通过对比相关文献<sup>[10, 12-13]</sup>中关于COFs孔容的数据, 发现将COFs掺杂制备CACPs也可以一定程度上提高COFs的孔容, 原因可能是ACPs自身所具备的层状多孔结构提供了更多的吸附位点。由此可知, 掺杂COFs可以不同程度上提高海藻酸钠水凝胶(ACPs)的比表面积与总孔容, 其中掺杂TpPa-(COOH)<sub>2</sub>、TFP-Dg<sub>Cl</sub>和Dt-TAPB的CACPs比表面积提升不显著, 可能是因为这些CACPs的比表面积相较其他COFs而言低很多(表1), 因而对提高ACPs比表面积贡献不大。

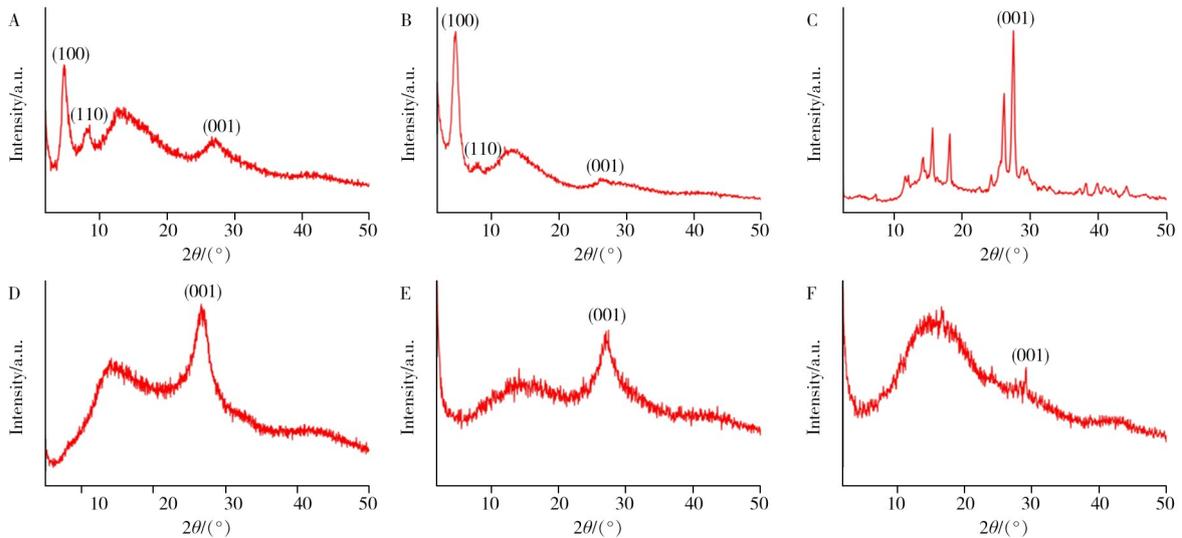


图4 系列COFs的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of a series of COFs

A: TpPa-1, B: TpPa-2, C: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, D: TpPa-SO<sub>3</sub>H, E: TFP-Dg<sub>Cl</sub>, F: Dt-TAPB

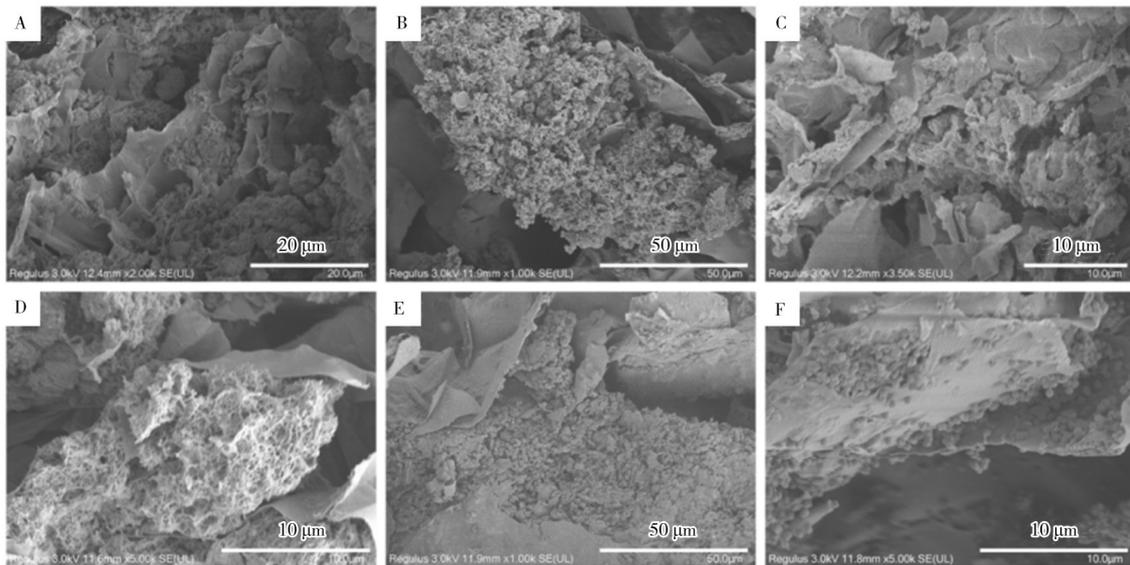


图5 系列COFs制备的CACPs的SEM图像

Fig. 5 SEM images of CACPs prepared by a series of COFs

A: TpPa-1, B: TpPa-2, C: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, D: TpPa-SO<sub>3</sub>H, E: TFP-Dg<sub>Cl</sub>, F: Dt-TAPB

表1 ACPs和系列CACPs的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of ACPs and series of CACPs

Pore structure parameters	ACPs	CACPs					
		TpPa-1	TpPa-2	TpPa-(COOH) <sub>2</sub>	TpPa-SO <sub>3</sub> H	TFP-Dg <sub>cl</sub>	Dt-TAPB
Bet surface area (cm <sup>2</sup> /g)	13.977	89.971	312.796	16.485	65.020	21.515	14.281
Most probable pore size (nm)	2.967	3.932	3.926	4.173	4.169	4.177	4.174
Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.046	0.256	0.794	0.166	0.638	0.246	0.102

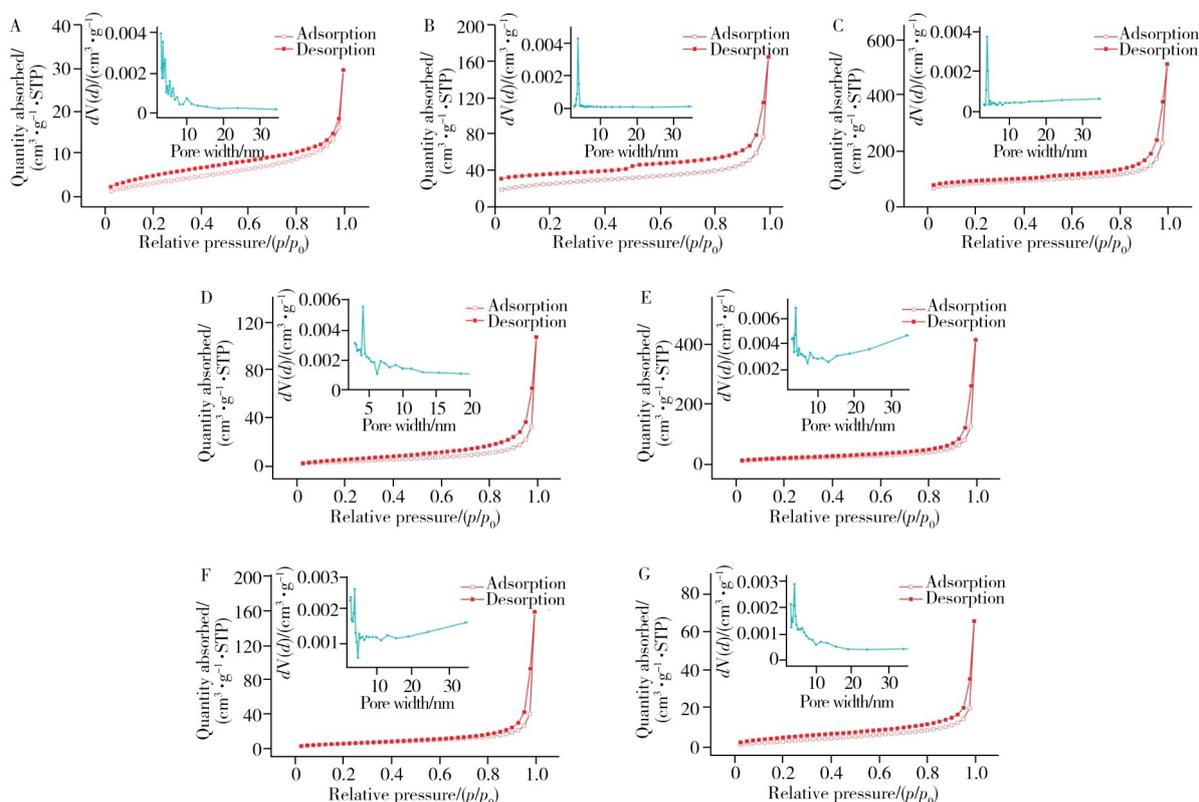


图6 ACPs和系列COFs制备的CACPs的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of CACPs prepared by ACPs and a series of COFsA: ACPs, B: TpPa-1, C: TpPa-2, D: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, E: TpPa-SO<sub>3</sub>H, F: TFP-Dg<sub>cl</sub>, G: Dt-TAPB

## 2.3 CACPs对三类常用农药的萃取效果比较与吸附机理探究

**2.3.1 萃取效果比较** 图7为CACPs对氨基甲酸酯类、三唑类以及三嗪类农药的萃取效果。图7A显示,对于氨基甲酸酯类农药,ACPs对异丙威和速灭威的萃取效果最差,可能是由于其比表面积较低以及内部结构较单一,仅由海藻酸钠-PAA链所含有的羟基提供了氢键结合位点。在萃取西维因时,ACPs的萃取效果优于TpPa-(COOH)<sub>2</sub>-CACPs和TFP-Dg<sub>cl</sub>-CACPs,可能与西维因的极性较弱进而导致其与亲水性CACPs的接触不完全有关,也可能与三者的孔径有关,其中ACPs孔径为2.967 nm,更接近目标物的分子大小,因而具有更好的萃取效果。此外,具有大比表面积的TpPa-2-CACPs也表现出良好的吸附能力,证明大比表面积有利于氨基甲酸酯类农药的吸附。除此之外,Dt-TAPB所制备的CACPs对3种氨基甲酸酯类农药均展现出最佳萃取效果,且Dt-TAPB具有更大的共轭结构,因此可认为 $\pi$ - $\pi$ 共轭在萃取氨基甲酸酯类农药的过程中起着关键作用<sup>[24]</sup>,也可能是其结构富含羟基,通过氢键作用增强了对含氧、氮的氨基甲酸酯的吸附能力<sup>[12]</sup>。

对于三唑类农药,结果如图7B,Dt-TAPB-CACPs的萃取效果最好,ACPs的萃取效果最差。而TpPa-(COOH)<sub>2</sub>-CACPs和TFP-Dg<sub>cl</sub>-CACPs的萃取效果与ACPs几乎相同,结合氮吸附结果分析,可能与其较小的比表面积有关。而Dt-TAPB-CACPs因其大共轭体系,因此萃取效果最好。对于三嗪类农药,结果与三唑类农药类似,如图7C所示。

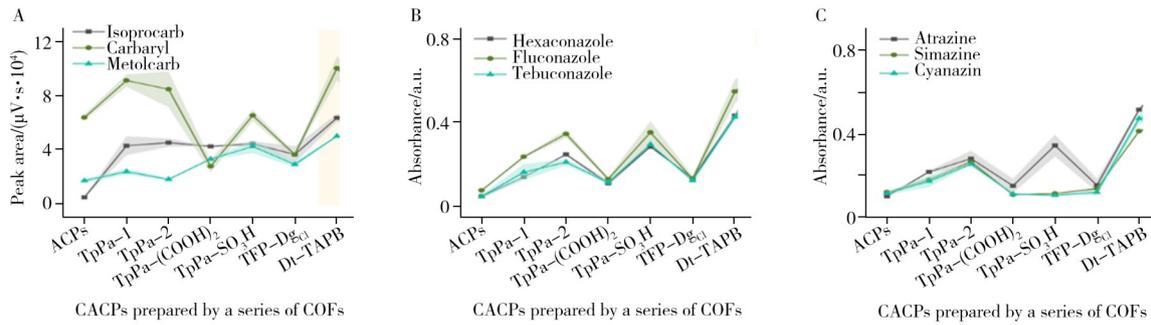


图7 CACPs对三类农药萃取效果的比较

Fig. 7 Comparison of the extraction effects of CACPs on three kinds of pesticides

A: carbamate pesticides, B: triazole pesticides, C: triazine pesticides

2.3.2 吸附机理探究 通过DFT方法分析吸附质(农兽药待测)与吸附剂(COFs)之间的相互作用机制、反应途径等<sup>[25-27]</sup>, 辅助解释COFs对待测物的吸附偏好性。首先, 对COFs和待测物质的基本性质(电荷和电势)进行分析, 确定分子电荷与静电势分布<sup>[10,28]</sup>。从每类农药中选择一种代表性物质, 对其进行结构优化与静电势分析。以氨基甲酸酯类(异丙威)、三唑类(己唑醇)和三嗪类(阿特拉津)为例, 结果如图8所示, 农药中的氨基、亚氨基和羟基的氢原子周围带正电较强, 而氮原子和氧原子则表现出强负电势。对于COFs, 选择了COFs结构的最小重复单元, 并采用氢离子封端, 优化后的构象和静电势分布见图8(D-I), 其负电区域主要集中在环己烷所连接的N原子和O原子以及苯环所接枝羟基、羧基、磺酸基、氨基上的N原子和O原子; 而正电区域则集中在这些基团内的H原子周围(较强), 且苯环上的H原子呈现较弱正电荷。基于这些静电势分布, 研究搭建了初步的吸附模型, 并进行后续的计算模拟和结构优化, 以计算吸附能并说明COFs与农兽药之间的吸附亲和力差异。

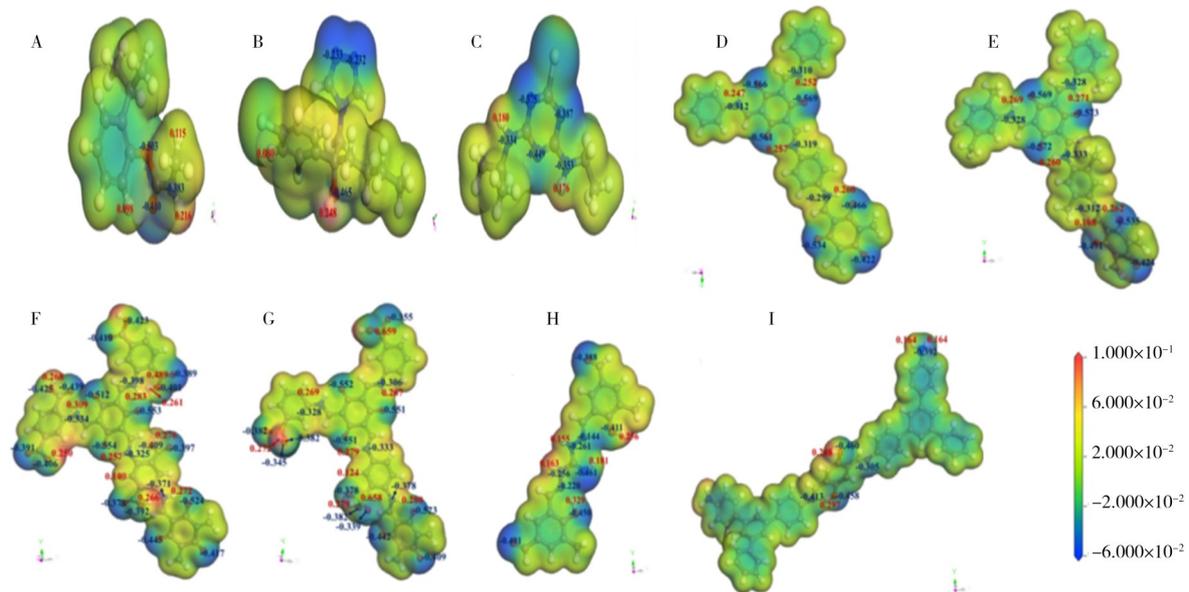


图8 不同物质的最优构象与静电势分布

Fig. 8 Optimal conformations and electrostatic potential distributions of different substances

A: isoprocarb, B: hexaconazole, C: atrazine, D: TpPa-1, E: TpPa-2, F: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, G: TpPa-SO<sub>3</sub>H, H: TFP-DgCl, I: Dt-TAPB. Blue and red represent the regions of negative and positive electric potential, respectively

通过DFT计算和Materials Studio软件的Dmol3模块, 以氨基甲酸酯类(异丙威)、三唑类(己唑醇)和三嗪类(阿特拉津)为例, 探究了极性待测分子在不同COFs上的优化吸附构型及吸附能。图9为通过Sorption模块模拟得到异丙威分子在不同COFs上的最低能量吸附构型, 异丙威分子均被吸附在COFs的通道内部, 并靠近其 $\pi$ 壁结构, 且异丙威的苯环与COFs的苯环几乎垂直, 表明 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用是主要的吸附机理之一<sup>[29]</sup>, C-H $\cdots\pi$ 相互作用对吸附做出了贡献<sup>[30]</sup>。TpPa-1和Dt-TAPB的吸附

结构分别如图9A和图9F所示，均观察到了潜在的氢键作用位点，如异丙威的羰基氧与TpPa-1骨架中的亚氨基、异丙威亚氨基上的氢与Dt-TAPB骨架中氮原子之间的相互作用。

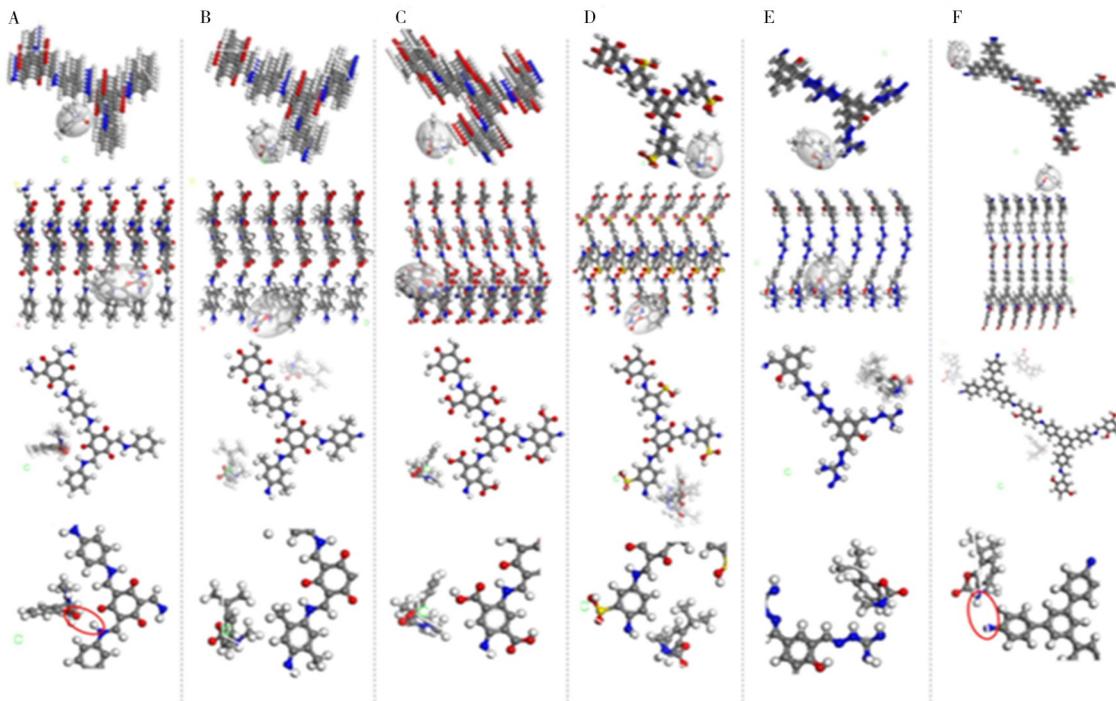


图9 系列COFs吸附异丙威的最低能量构型

Fig. 9 Lowest energy adsorption configurations of isoprocarb adsorbed on a series of COFs

A: TpPa-1, B: TpPa-2, C: TpPa-(COOH)<sub>2</sub>, D: TpPa-SO<sub>3</sub>H, E: TFP-Dg<sub>cl</sub>, F: Dt-TAPB

根据COFs吸附异丙威的平衡结构和结合能，发现所有COFs吸附异丙威时结合能均为负值，表明其吸附过程是一个放热的自发过程<sup>[31]</sup>。异丙威结构中亚氨基上的氢和TpPa-1、TpPa-2、TpPa-(COOH)<sub>2</sub>、TpPa-SO<sub>3</sub>H的同一位点(即烯醇-酮互变得到的羰基中的氧)之间的距离分别为3.233 Å、3.240 Å、1.960 Å和2.219 Å，对应的N—H···O角分别为110.590°、117.968°、150.450°和156.860°，这些结果表明异丙威与TpPa系列COFs之间形成了典型的氢键(N—H···O)<sup>[32]</sup>。吸附结合能的结果表明，随着甲基、羧基和磺酸基团的引入，TpPa对异丙威的亲水性逐渐增强<sup>[12]</sup>。此外，羧基和磺酸基的引入为TpPa每个重复结构单元引入了额外的结合位点。在TFP-Dg<sub>cl</sub>和Dt-TAPB中，也观察到了氢键的形成。结合能结果与萃取结果对比分析显示，Dt-TAPB对异丙威的吸附亲和力较好，这与实验结果相符，因而验证了COFs的固有结构(共轭结构、功能基团)在CACPs吸附目标物过程中所做出的贡献。同样的方法探究了不同COFs吸附己唑醇和阿特拉津的平衡结构和结合能，所有COFs吸附二者时结合能均为负值，说明该过程为放热过程。对于己唑醇，TpPa-(COOH)<sub>2</sub>展现出最负的结合能，即具有最强的吸附亲和力，这主要归因于其羧基基团的引入增强了COFs的电负性，进而强化了与待测物之间的静电相互作用<sup>[10,33]</sup>。同时，TpPa-(COOH)<sub>2</sub>提供了丰富的氢键位点，与己唑醇形成更多的氢键结合，进一步增强了吸附效果<sup>[31]</sup>。然而，TpPa-(COOH)<sub>2</sub>-CACPs萃取效果不佳，这可能与TpPa-(COOH)<sub>2</sub>本身较小的比表面积导致能容纳的己唑醇分子数量有限，孔径效应相对减弱有关<sup>[10]</sup>。也可能与在CACPs的制备过程中，TpPa-(COOH)<sub>2</sub>的氢键位点部分被海藻酸钠-PAA链占据，COFs表面电荷性质与静电势受到影响，进而与分析物的静电相互作用被削弱有关。COFs与阿特拉津的吸附情况与之类似。

### 3 结 论

本研究制备了6种不同结构性质的COFs，并将其分别与海藻酸钠水凝胶进行混合，成功制备了6种不同CACPs，建立了CACPs-sSPE方法，探讨了不同CACPs在固相萃取三类农药中的萃取效果。结果表明，CACPs的多孔结构性质和所负载COFs的结构性质在吸附过程中起关键作用，且CACPs对不同

农药的吸附能力的差异与其比表面积、孔径大小和所负载COFs的共轭结构大小以及其接枝基团的种类和位置有关。具有较大比表面积、适宜孔径大小和富含 $\pi$ 电子体系的COFs所制备的CACPs对农药分子表现出较好的吸附性能, 这为萃取农药过程中吸附材料的选择和设计提供了方向。

#### 参考文献:

- [1] Jia M, E Z B, Zhai F, Bing X. *Molecules*, **2020**, 25(16): 3590.
- [2] Liu L L, Fan B, Zhang Y F, Zhao M Y, Yan Z H, Li L, Zhang Z, Li M M. *J. Qual. Saf. Agro-prod.* (刘露露, 范蓓, 张艺凡, 赵梦莹, 闫志惠, 李琳, 张忠, 李敏敏. 农产品质量与安全), **2024**, (4): 21-28.
- [3] Zhang F, Zhang Y, Huang Z Q, Bai S, Xi H, Cai Q Y. *J. Instrum. Anal.* (张帆, 张莹, 黄志强, 白珊, 席慧, 蔡青云. 分析测试学报), **2019**, 38(4): 411-416.
- [4] Yao B B, Li Y, Zhang R, Yao L, Xu J X, Yan C, Wei C. *J. Future Foods*, **2024**, 4(1): 97-104.
- [5] Jiang H L, Li N, Cui L, Wang X, Zhao R S. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2019**, 120: 115632.
- [6] Qiu Y. *Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework Materials and Their Adsorption Technology for AFB<sub>1</sub> and T-2 Toxins*. Taiyuan: Shanxi Normal University (邱玉. 磁性共价有机骨架材料的合成及其对AFB<sub>1</sub>和T-2毒素的吸附技术研究. 太原: 山西师范大学), **2022**.
- [7] Du M L, Yang C, Qian H L, Yan X P. *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1673: 463071.
- [8] Tan W, Zhu L, Tian L F, Zhang H F, Peng R F, Chen K C, Zhao S L, Ye F G. *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1675: 463188.
- [9] Leng Q X, Han S, Zhai M H, Liu S W, Song Y Z. *Food Chem.*, **2023**, 416: 135855.
- [10] Wang T X, Liu W, Chen L, Li X X. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475: 146044.
- [11] Wang H P, Wang T, Ma R R, Wu K, Li H L, Feng P, Li C, Shen Y H. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2020**, 112: 122-129.
- [12] Lin Z, Jin Y, Chen Y X, Li Y L, Chen J Y, Zhuang X Q, Mo P Y, Liu H J, Chen P, Lv W Y, Liu G G. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 645: 943-955.
- [13] Lin X P, Wang X Q, Wang J, Yuan Y W, Di S S, Wang Z W, Xu H, Zhao H Y, Qi P P, Ding W. *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1101: 65-73.
- [14] Yang S L, Peng L, Sygantseva O A, Trukhina Q, Kochetygov L, Justin A, Sun D T, Abedini H, Sygantseva M A, Oveisi E, Lu G C, Queen W L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(31): 13415-13425.
- [15] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, Mane M V, Heine T, Banerjee R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(48): 19524-19527.
- [16] Li Y, Yang C X, Qian H L, Zhao X, Yan X P. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(11): 7290-7298.
- [17] Yin Z Y, Geng H B, Yang P F, Shi B B, Fan C Y, Peng Q, Wu H, Jiang Z Y. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46(52): 26550-26559.
- [18] Chandra S, Kundu T, Dey K, Addicoat M, Heine T, Banerjee R. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(5): 1489-1494.
- [19] Zhang T, Salah A, Chang S H, Zhang Z, Wang G. *Tetrahedron*, **2021**, 96: 132405.
- [20] Biswal B P, Chandra S, Kandambeth S, Lukose B, Heine T, Banerjee R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(14): 5328-5331.
- [21] Wang W, Deng S B, Ren L, Li D Y, Wang W J, Vakili M, Wang B, Huang J, Wang Y J, Yu G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(36): 30265-30272.
- [22] Han S J, Wang J, Wang L M. *Vacuum*, **2022**, 197: 110867.
- [23] Bohström Z, Lillerud K P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**, 271: 295-300.
- [24] Wang Y X, He M, Chen B B, Cao H M, Liang Y, Hu B. *Food Chem.*, **2022**, 397: 133785.
- [25] Wei D L, Li J C, Chen Z S, Liang L J, Ma J P, Wei M Z, Ai Y J, Wang X K. *J. Mol. Liquids*, **2020**, 301: 112431.
- [26] Li X D, Zhang Y, Guo J H, Yu S Q, Du D W. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44(16): 8357-8364.
- [27] Xin H L, Zhou S N, Xu S Y, Zhai W R, Liu S, Wang Z J, Lu X Q, Wei S X. *J. Mater. Sci.*, **2022**, 57(11): 6282-6292.
- [28] Zhang J, Lu T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(36): 20323-20328.
- [29] Li H Z, Yang C, Qian H L, Yan X P. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 306: 122704.
- [30] Zhuang S T, Chen R, Liu Y, Wang J L. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 385: 121596.
- [31] Guo H Y, Chen A, Zhou J H, Li Y J, He X W, Chen L X, Zhang Y K. *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1664: 462799.
- [32] Guo H Y, Chen A, Zhou J H, Li Y J, He X W, Chen L X, Zhang Y K. *J. Mol. Liquids*, **2023**, 392: 123475.
- [33] Manzetti S, Lu T. *J. Phys. Org. Chem.*, **2013**, 26(6): 473-483.

(责任编辑: 龙秀芬)