

## 共价有机框架整体材料的制备及食品安全非靶向筛查应用 ——推荐一个仪器分析综合化学实验

李薇<sup>1,\*</sup>, 许锦帆<sup>2</sup>, 张拥军<sup>1</sup>, 关英<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>天津工业大学药学院, 天津 300387

<sup>2</sup>南开大学化学学院, 天津 300071

**摘要:** 推荐了一个以实际应用为导向的本科生仪器分析综合实验: 以食品安全非靶向筛查为情景, 制备了三聚氰胺海绵(MF)与共价有机框架(COF)复合的整体材料(MF@COF), 将其应用于食品非靶向筛查的样品前处理过程。COF通过原位生长键合在廉价易得的MF表面, 能有效净化食品基质并回收化学危害因子, 同时避免二次污染。实验包含MF@COF材料的制备和表征、吸附植物色素基质、化学危害因子加标回收等内容, 以及实验课后数据处理和模型分析。实验立足于席夫碱反应、吸附等温线、动力学等基础知识, 加强学生对紫外-可见分光光度法的应用能力, 又引入COFs材料的科研前沿, 同时结合食品安全检测的实际应用, 兼具基础性、综合性和趣味性。通过实验培养学生的创新思维和实践能力, 也增强学生对分析化学的兴趣和认同感。

**关键词:** 共价有机框架; 食品安全; 吸附; 综合化学实验

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation of Covalent Organic Framework Monolithic Material for Non-Targeted Food Safety Screening: A Recommended Comprehensive Instrumental Analysis Chemistry Experiment

Wei Li<sup>1,\*</sup>, Jinfan Xu<sup>2</sup>, Yongjun Zhang<sup>1</sup>, Ying Guan<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Pharmacy, Tiangong University, Tianjin 300387, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

**Abstract:** This study recommends a practical, application-oriented comprehensive experiment in instrumental analysis for undergraduate students. Centered on non-targeted food safety screening, a covalent organic framework (COF)-based monolithic material (MF@COF composite) with melamine foam (MF) as the supporter was prepared and applied to sample pretreatment process of non-targeted analysis for food. The COF is *in-situ* grown and bonded onto the surface of the inexpensive and readily available MF, enabling effective purification of food matrices and complete recovery of chemical hazards while preventing secondary contamination. The experiment encompasses the synthesis and characterization of MF@COF, adsorption of phytochrome, recovery of chemical hazards, as well as post-experimental data processing and model analysis. Grounded in fundamental concepts such as Schiff base reaction, adsorption isotherm, and kinetics, the experiment strengthens students' proficiency in UV-visible spectrophotometry, introduces the scientific research frontier of COF materials, and integrates real-world applications in food safety analysis. Combining fundamental knowledge with comprehensive and engaging experimental design, the experiment

收稿: 2024-06-11; 录用: 2024-08-15; 网络发表: 2025-03-24

\*通讯作者, Emails: liw@tiangong.edu.cn (李薇); yingguan@nankai.edu.cn (关英)

基金资助: 国家自然科学基金(52033004); 国家自然科学基金(52273109); 国家自然科学基金(52073146)

fosters students' innovative thinking and practical skills while enhancing their interest and confidence in analytical chemistry.

**Key Words:** Covalent organic framework; Food safety; Adsorption; Comprehensive chemistry experiment

## 1 引言

综合化学实验应立足于生活和科学前沿,以科教融合创新为指导思想,基于问题导向性、功能应用性和学科交叉性进行实验教学设计<sup>[1]</sup>。本文推荐一个以食品安全非靶向筛查为情景的仪器分析综合实验,与实践应用紧密联系,将科学前沿的新材料、新技术与新方法融入本科生综合性化学实验中,不仅能提高学生对基础化学知识的掌握情况,更能激发学生的实验热情。

食品安全与人民生活健康息息相关。农药、食品添加剂、食品接触材料有害物等残留超标均会危害人民健康。非靶向分析目的是识别未知化学因子,并基于组学对不同成分进行分析或通过数据库搜索确认样品中化学物质的广谱分析方法,具有快速、全面识别食品中外源性物质信息的能力。非靶向分析不仅可以评估食品安全性,还能帮助研究人员识别新型污染物。食品基质极其复杂,化学危害物组份浓度低且随时空变化,恰当的分离富集等样品前处理步骤可以消除基质干扰,增大分析物的浓度,提高分析的灵敏度,延长仪器的使用寿命<sup>[2]</sup>。

本实验以三聚氰胺海绵(MF)作为载体,制备基于共价有机框架(Covalent organic framework, COF)的复合材料MF@COF,将其应用于食品非靶向筛查样品前处理,净化蔬菜样品中的干扰基质——植物色素。通过MF@COF的制备和结构表征,学生可初步了解COF材料的合成方法和结构特点;通过研究MF@COF吸附植物色素的过程,熟悉紫外-可见分光光度计的使用,并学习吸附动力学模型和吸附等温模型的测定方法、数据处理和拟合;在食品安全非靶向筛查的实验中完整地体验食品化学危害因子的检测过程,既贴近生活,富有趣味性,又结合标准化分析检测过程,极具专业性。本实验让学生在锻炼综合实验能力的同时,了解科研前沿动态,又能领略分析化学的魅力。

## 2 实验部分

### 2.1 实验目的

- (1) 了解COF材料的制备和应用;
- (2) 以MF@COF吸附植物色素过程为例,掌握吸附动力学模型和吸附等温模型的测量和数据处理方法;
- (3) 掌握紫外-可见分光光度计和高效液相色谱-质谱仪的使用;
- (4) 全方面体验食品非靶向筛查检测的分析过程。

### 2.2 实验原理

#### 2.2.1 共价有机框架用于基质净化的设计思路

共价有机框架是一类由C、H、O、N等轻原子构成,通过共价键连接形成的结构有序的结晶型有机多孔材料<sup>[3]</sup>。作为一种新型多孔材料,COFs具有比表面积大、稳定性强、可修饰、孔径可调节的优点,在样品前处理<sup>[4]</sup>、催化<sup>[5]</sup>、气体吸附<sup>[6]</sup>等领域有广泛的应用前景。COFs制备后多为粉末状,在样品处理后难以除去。为了解决这一问题,我们选择三聚氰胺海绵(MF)作为载体,制备基于COF的整体复合材料(MF@COF)<sup>[7]</sup>。MF表面具有丰富的氨基官能团,可以直接作为活性位点触发COF的原位生长。

本实验以*N,N,N',N'*-四(对氨基苯基)对苯二胺(TPDA)和2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛(Bpy)为单体,二者通过席夫碱反应形成亚胺键,制得COF-TPDABpy。COF-TPDABpy具有平面共轭体系且富含氮原子,可以增强骨架与色素分子之间的弱相互作用如 $\pi$ - $\pi$ 堆积、氢键、范德华力等;且异孔COF-TPDABpy孔径分别为21.7和37.3 Å (1 Å = 0.1 nm),与植物色素分子(如叶绿素、叶黄素、胡萝卜素)尺寸匹配,

可同时吸附尺寸大小不一的各类色素干扰, 适合应用于复杂体系的基质净化<sup>[8]</sup>。在MF表面上直接原位生长COF-TPDABpy (图1), 制得的MF@COF复合材料继承了MF和COF-TPDABpy的优点, 具有超轻、操作方便、稳定性好、疏水、分层级孔隙结构等优异特性。

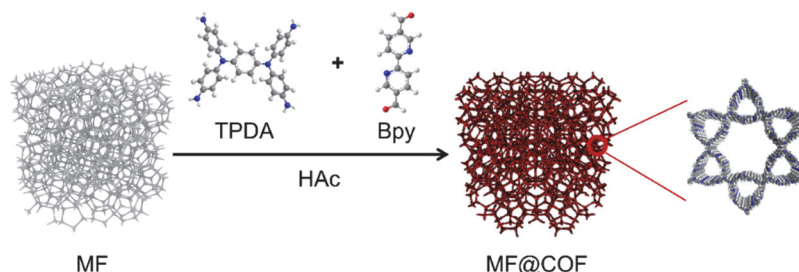


图1 MF@COF的制备示意图

### 2.2.2 食品样品前处理

在进行食品非靶向分析时, 食品样品基体复杂, 会严重干扰测定的准确性。因此, 需要合适的样品前处理技术降低基质的干扰效应。样品前处理过程要求尽可能地去除干扰基质, 同时实现潜在化学危害因子的高效回收。固相萃取技术是样品前处理的重要方法, 具有高效、试剂用量少等优点<sup>[9]</sup>。传统的固相萃取吸附剂包括C<sub>18</sub>基硅胶、碳纳米管、多孔材料。COFs材料凭借其高孔隙率、骨架结构多样等特点, 已广泛应用于食品非靶向分析样品前处理领域。

菠菜是生活中常见蔬菜, 其主要干扰基质是各种植物色素, 包括叶绿素、叶黄素和胡萝卜素。本实验使用MF@COF材料净化菠菜样品中的色素, 色素分子通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和疏水作用被MF@COF吸附。建立吸附等温模型和动力学模型, 研究MF@COF对色素的吸附行为。并从以下两个方面评估MF@COF应用于食品样品前处理的性能: ① 能否高效去除菠菜样品中的色素; ② 能否高效回收样品中的化学危害因子。

### 2.2.3 色素吸附过程的研究

使用紫外-可见分光光度法(UV-Vis)测定菠菜样品中的植物色素含量。分别测定溶液在663 nm、612 nm和445 nm处的吸光度, 根据中华人民共和国农业行业标准NY/T 3082-2017, 由式(1)计算叶绿素(包括叶绿素a和叶绿素b)含量 $\omega_1$  (mg·g<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup>; 根据中华人民共和国国家标准GB/T 21517-2008, 由式(2)计算类胡萝卜素(包括叶黄素和胡萝卜素)含量 $\omega_2$  (mg·g<sup>-1</sup>)<sup>[11]</sup>。

$$\omega_1 = (8.05 \times A_{663} + 20.29 \times A_{612}) \times V / (M \times 1000) \quad (1)$$

$$\omega_2 = (A_{445} \times V) / (M \times 2550) \quad (2)$$

其中,  $A_{663}$ 、 $A_{612}$ 和 $A_{445}$ 分别代表样品在663 nm、612nm和445 nm处的吸光度,  $V$  (mL)为溶液体积,  $M$  (g)代表蔬菜质量。本实验中每1 g菠菜样品被1 mL乙腈提取, 由此将色素含量 $\omega$ 转化为其在提取液中的浓度 $C$ 。

色素的吸附容量 $q$  (mg·g<sup>-1</sup>)和去除率 $R\%$ 由下式计算<sup>[12]</sup>:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $C_0$  (mg·L<sup>-1</sup>)和 $C_e$  (mg·L<sup>-1</sup>)分别表示色素的在菠菜提取液中的初始浓度和最终浓度;  $m$  (mg)为MF@COF的质量。

利用Langmuir和Freundlich吸附等温模型研究叶绿素在室温下的吸附平衡行为。Langmuir和Freundlich吸附等温模型方程如下<sup>[13]</sup>:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

其中,  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )表示MF@COF的吸附容量。 $q_{\max}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )表示最大吸附量。 $B$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )代表Langmuir常数,  $K_F$ 和 $n$ 都是Freundlich常数, 分别代表吸附能力及强度。实验测得 $C_e$ 和 $q_e$ 后, 分别作 $C_e/q_e-C_e$ 图和 $\ln q_e-\ln C_e$ 图, 根据是否呈线性相关判断吸附过程等温模型。

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型分析MF@COF对叶绿素的吸附动力学。准一级动力学和准二级动力学模型遵循下列方程<sup>[14]</sup>:

$$\text{准一级: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\text{准二级: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

其中,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )代表准一级动力学常数,  $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )代表准二级动力学常数,  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )分别表示平衡时和 $t$  ( $\text{min}$ )时刻的吸附容量。分别作 $\ln(q_e - q_t)-t$ 图和 $t/q_t-t$ 图, 根据拟合结果的相关系数判断吸附的动力学模型。

### 2.3 仪器与试剂

三聚氰胺海绵购买于当地超市。乙腈、1,4-二氧六环、冰醋酸(HAc)、正己烷、二甲基亚砜(DMSO)购买于天津市康科德科技有限公司, 试剂均为分析纯。TPDA和Bpy购买于吉林中科研伸科技有限公司。菠菜和韭菜由天津市当地市场购得。所用农药均购自天津农业农村部环境保护科研监测所。

实验中主要使用的仪器见表1。

表1 实验所用仪器

仪器	规格型号	制造厂商	仪器	规格型号	制造厂商
红外光谱仪	TENSOR II	德国布鲁克	紫外-可见分光光度计	Cary60	日本Agilent
X射线粉末衍射光谱仪	Rigaku SmartLab	日本理学	高效液相色谱-质谱仪	LCMS-8050	日本岛津
扫描电子显微镜	Apreo S LoVac	FEI捷克有限公司			

### 2.4 实验步骤

#### 2.4.1 MF@COF的制备

准确称取38.5 mg TPDA (0.08 mmol)和34.6 mg Bpy (0.16 mmol)于离心管中, 加入6.0 mL 1,4-二氧六环, 超声形成分散均匀的悬浊液。将洗净干燥的MF切成长 $\times$ 宽 $\times$ 高分别为 $1 \times 1 \times 1$  cm的方块, 在上述悬浊液中加入4块MF, 超声5 min后2000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涡5 min。然后加入0.6 mL HAc ( $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )催化剂, 将混合物转移至反应釜中密封, 120  $^{\circ}\text{C}$ 反应3 d。待反应釜冷却至室温后, 通过索氏提取器将得到的MF@COF依次用DMSO、1,4-二氧六环、正己烷洗涤, 60  $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6 h。

同时为了对比, 合成COF-TPDABpy粉末, 除了不添加MF外, 其他制备步骤相同。

#### 2.4.2 蔬菜色素的提取

将新鲜菠菜或韭菜的叶片切碎, 匀浆。在50 mL离心管中称取15 g蔬菜样品, 加入15 mL乙腈, 1500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 涡旋1 min, 9500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心5 min, 吸取上层绿色清液, 得到菠菜或韭菜的乙腈提取液。为了增大疏水作用和氢键作用以提高色素去除率, 再在提取液中加入等体积的水, 用于后续吸附实验。

#### 2.4.3 MF@COF吸附与洗脱菠菜色素的研究

静态吸附平衡实验: 在6个1.5 mL离心管内依次称入3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 mg的MF@COF, 用移液枪加入1 mL菠菜提取液与水的混合溶液(提取液中叶绿素原始浓度为 $148.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与水等比例混合后为 $74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 涡旋1 min, 绿色溶液变清澈透明。使用镊子夹出MF@COF, 以等比例混合的乙腈和水的混合溶液为空白, 用紫外-可见分光光度计测定溶液吸附前后的吸光度。根

据实验结果确定MF@COF的最佳使用量并计算去除率、吸附量,由(5)、(6)式作线性拟合,确定吸附等温模型。

吸附动力学研究:在5个离心管内分别称入5.0 mg MF@COF,加入1 mL菠菜提取液与水的混合溶液,于1500 r·min<sup>-1</sup>涡旋,当第3、7、10、30、60 s时,用镊子夹出MF@COF,测量溶液吸光度。求出叶绿素浓度和吸附容量后,由(7)、(8)式作线性拟合,确定吸附动力学模型,求出速率常数。

吸附后MF@COF使用有机溶剂浸泡30 s以洗脱吸附的色素,洗脱液通过UV-Vis测定吸光度,洗脱率(*E*%)由下式计算:

$$E\% = \frac{C_d V_d}{(C_0 - C_e)V} \times 100\% \quad (9)$$

其中,  $C_d$  (mg·g<sup>-1</sup>)表示洗脱液中色素浓度,  $V_d$  (mL)表示洗脱液体积。

#### 2.4.4 测定农药加标回收率

评估MF@COF保留化学危害因子的能力。在菠菜和韭菜样品中分别加入已知量(10或100 μg·L<sup>-1</sup>)的农药标准品(该步骤由教师完成),经2.4.2节的方法提取得蔬菜提取液。使用MF@COF对提取液进行样品前处理,具体用量及处理时间由学生进行2.4.3节实验后自定。在确保除尽样品中的色素后,使用高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)测定农药的回收率。每组实验平行3个样本,求出回收率的平均值和相对标准偏差(RSD)。

HPLC-MS采用正电喷雾离子源模式, C<sub>18</sub>色谱柱(ACQUITY®UPLC HSS T3 1.8 μm)规格为2.1 mm × 100 mm,柱温设定40 °C。以0.01%甲酸-2 mmol·L<sup>-1</sup>甲酸铵-水(A)和0.01%甲酸-2 mmol·L<sup>-1</sup>甲酸铵-甲醇(B)为流动相进行梯度洗脱,流速为0.35 mL·min<sup>-1</sup>,二元高压梯度洗脱程序见表2。进样量为5 μL。质谱工作参数为:雾化气体流量(N<sub>2</sub>纯度99.9%) 3 L·min<sup>-1</sup>;加热气体流量(N<sub>2</sub>纯度99.9%) 10 L·min<sup>-1</sup>;界面温度为300 °C, DL温度为250 °C,加热块温度为400 °C,干燥气体流量(N<sub>2</sub>纯度99.9%) 10 L·min<sup>-1</sup>, Ar(纯度99.9%)为碰撞气体。质谱分析采用多反应监测(MRM)模式。15种农药的质荷比、保留时间见表3<sup>[15]</sup>。

表2 梯度洗脱条件

时间(min)	流动相φ (%)		流速 (mL·min <sup>-1</sup> )	时间(min)	流动相φ (%)		流速 (mL·min <sup>-1</sup> )
	A	B			A	B	
0	90	10	0.35	9	5	95	0.35
0.5	90	10	0.35	11.50	5	95	0.35
2	40	60	0.35	11.51	90	10	0.35
5	40	60	0.35				

表3 MRM参数

农药	保留时间 (min)	质荷比( <i>m/z</i> )		农药	保留时间 (min)	质荷比( <i>m/z</i> )	
		定性离子对	定量离子对			定性离子对	定量离子对
甲胺磷	1.426	142.05/94.00	142.05/125.05	乐果	3.201	230.00/198.95	230.00/125.00
涕灭威亚砷	2.474	207.00/132.00	207.00/89.00	3-羟基-呋喃丹	3.172	220.10/163.10	220.10/107.00
涕灭威砷	2.584	240.10/148.00	240.10/166.00	马拉硫磷	4.395	331.00/127.05	331.00/125.00
灭多虫	2.788	163.05/88.00	163.05/106.05	呋喃丹	3.911	222.10/165.10	222.10/123.10
噻虫嗪	2.817	292.00/211.10	292.00/181.10	甲萘威	4.076	202.05/145.05	202.05/127.05
二正丁胺	2.724	129.95/57.10	129.95/40.95-129.95/38.95	辛硫磷	8.464	299.00/77.10	299.00/129.10
吡虫啉	3.041	256.05/175.10	256.05/209.05	哒螨灵	10.124	365.10/309.05	365.10/147.10
啶虫脒	3.175	223.10/126.05	223.10/56.10				

### 3 结果与讨论

#### 3.1 MF@COF的合成与表征

MF表面含有丰富的氨基，可以一步实现COF-TPDABpy的原位生长，简单快速的合成步骤适合本科生了解溶剂热法及框架材料的制备过程。图2a展示了MF修饰前后的照片，与亲水的MF不同，MF@COF具有很强的疏水性。将水滴于MF和MF@COF表面，水会进入MF内部，相反水滴会停留在MF@COF表面，直观的颜色与性质变化有助于提高实验兴趣，增强学习信心。通过粉末X射线衍射(PXRD)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)等手段证明了MF@COF的成功合成。在MF@COF的PXRD图谱中能清晰地观察到COF的衍射峰(图2b)，说明COF-TPDABpy在复合海绵中依然维持晶体结构，MF@COF中 $1.91^\circ$ 、 $3.30^\circ$ 、 $3.82^\circ$ 、 $5.05^\circ$ 、 $6.62^\circ$ 、 $7.64^\circ$ 和 $9.34^\circ$ 的衍射峰分别对应于COF-TPDABpy重叠堆积(AA-stacking)的(100)、(110)、(200)、(210)、(220)、(400)和(140)晶面。FT-IR谱图(图2c)显示，MF@COF含有COF-TPDABpy  $1620\text{ cm}^{-1}$ 处C=N的特征吸收峰。通过对比COF、MF和MF@COF的扫描电镜(SEM)图像(图2d-f)，可以发现COF-TPDABpy呈直径约900 nm的球形结构(图2d)。由三维(3D)交联纤维组成的MF具有光滑的表面和丰富的的大孔结构(图2e)。修饰COF后，纤维丝表面变粗糙，说明COF-TPDABpy颗粒均匀附着于MF上，同时整体材料依然保持开放的孔隙结构(图2f)。

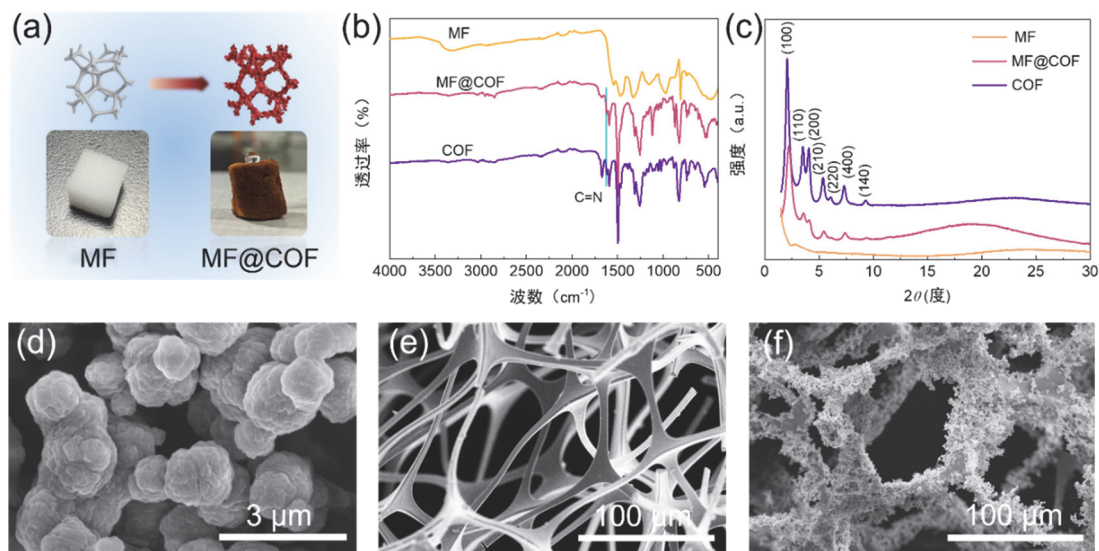


图2 MF@COF的形貌和表征

(a) MF和MF@COF的照片；(b) PXRD谱图；(c) FT-IR谱图；(d) COF、(e) MF和(f)MF@COF的SEM照片

电子版为彩图，下同

#### 3.2 MF@COF净化色素干扰

在国际标准AOAC 2007.01中，使用乙腈提取食品样品中的化学危害因子。然而，由于植物色素具有疏水性，它们在提取化学危害因子时不可避免地被共萃取而造成基质干扰。为了避免这一问题，同时实现高色素含量食品中化学危害因子的非靶向分析，我们首先探究MF@COF作为样品前处理材料净化基质的可行性。理想的非靶向分析样品前处理材料应能在高效去除干扰基质的同时尽可能多地保留化学危害因子，我们以菠菜中叶绿素和叶黄素为对象，考察MF@COF去除色素的效果，并优化吸附剂用量和吸附时间。

将提取液加入等体积水，混合均匀后加入吸附剂。如图3a、3b所示，吸附剂用量越大，净化效果越明显。使用 $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的MF@COF可去除 $>99\%$ 的叶绿素和 $>97\%$ 的叶黄素。从图3c、3d可以看出，在开始的10 s内，植物色素的去除率随时间的推移明显增加，然后达到平台。

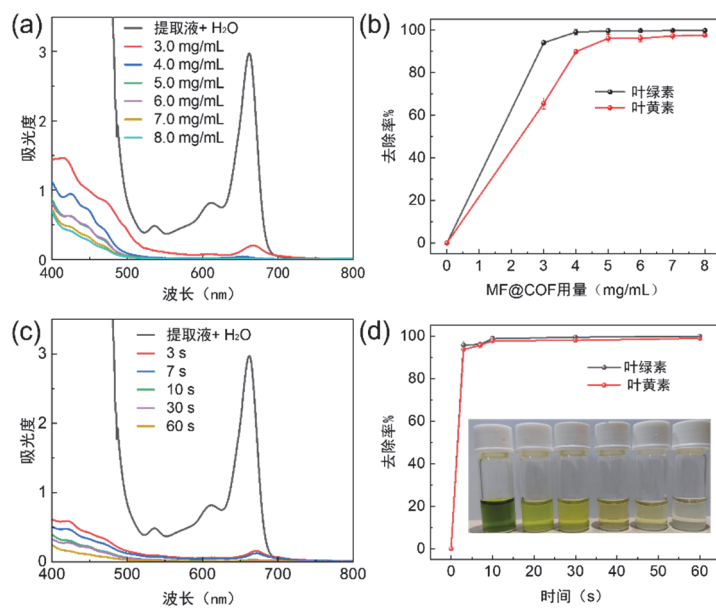


图3 MF@COF色素净化效果优化

- (a) 加入不同浓度MF@COF后溶液吸光度变化; (b) 不同浓度MF@COF的去除效率;  
(c) 使用MF@COF吸附不同时间溶液吸光度变化; (d) 不同吸附时间MF@COF的去除效率

为了揭示色素的吸附机理,以叶绿素为例,我们详细研究了相应的吸附动力学和吸附等温线模型<sup>[16]</sup>。通过MF@COF对叶绿素吸附的准一级和准二级动力学模型拟合(图4a和4b),发现实验数据更加符合准二级动力学模型拟合结果。计算得到对应的准二级速率常数 $k_2$ 分别为 $0.5771 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

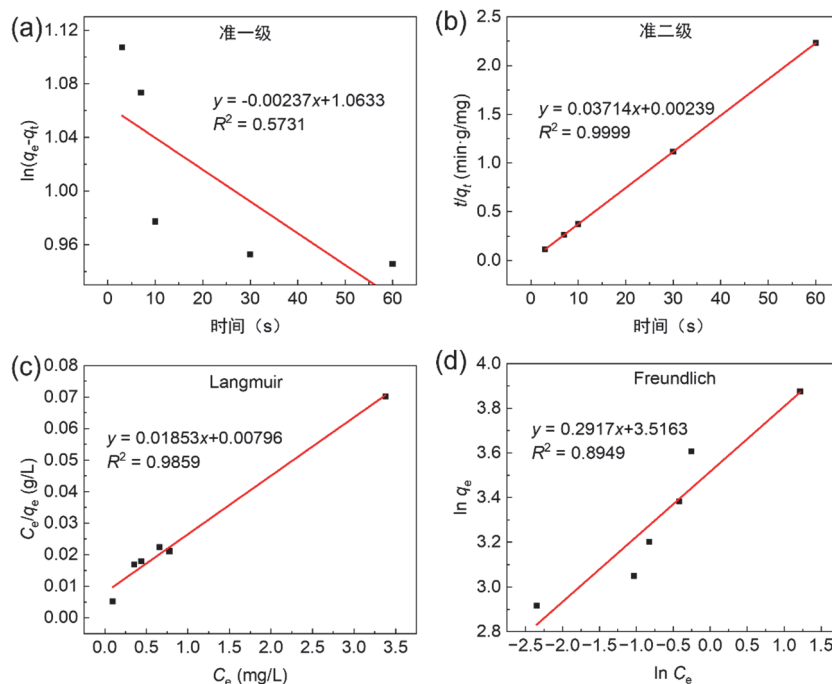


图4 MF@COF吸附模型拟合

- (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型; (c) Langmuir和(d) Freundlich吸附等温线拟合

电子版为彩图

(表4)。我们通过静态平衡吸附实验考察MF@COF对叶绿素的饱和吸附量, 并利用Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合实验数据。如图4c和4d所示, 相比于Freundlich模型, 拟合的数据更加符合Langmuir模型。通过拟合得到的MF@COF对叶绿素的理论最大吸附量( $q_{\max}$ )为 $53.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (表5), 略高于实验值 $48.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表4 MF@COF的动力学模型拟合参数

准一级		准二级	
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_2 (\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
0.00237	0.5731	0.5771	0.9999

表5 MF@COF的等温吸附模型拟合参数

Langmuir			Freundlich		
$q_{\max} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
53.97	2.328	0.9859	33.66	0.2917	0.8949

将反应结束后的溶液放置较长一段时间(2 h), 吸光度也基本保持不变。因此在实验教学中, 学生可以灵活安排测量紫外的时间, 避免使用仪器时拥堵, 不会为动力学和吸附等温线测定引入误差。同时整个吸附过程只需用镊子通过夹取MF@COF即可实现吸附过程的开始和终止, 操作简便。

使用后的MF@COF可使用有机溶剂洗脱吸附的色素, 我们比较了乙醇、甲醇、乙腈、DMF、1,4-二氧六环的洗脱能力。在这五种溶剂中, 1,4-二氧六环的洗脱率( $E\%$ )最高(图5a), 可达99.5%。通过吸附-洗脱, 学生们可通过颜色变化(图5b)直观地感受到目标物的吸附与分离, 从而根据现象总结规律。

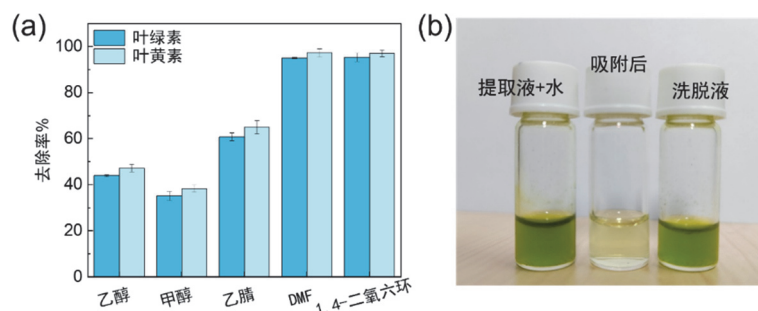


图5 色素洗脱

(a) 不同溶剂的洗脱效率; (b) 提取液使用MF@COF吸附前-吸附后-洗脱过程溶液颜色变化的照片

### 3.3 食品安全非靶向分析

证明了MF@COF快速和高效的植物色素净化能力之后, 我们继续研究其在食品样品非靶向分析中应用的能力, 在MF@COF去除色素的同时, 还测定了提取液中化学危害因子的加标回收率( $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。样品前处理是非靶向分析的关键步骤。理想的样品前处理过程应尽量去除可能干扰后续分析的基质(例如植物源性食品中的植物色素, 动物源性食品中的蛋白质和脂肪等), 同时实现化学危害的“全回收”, 即尽可能减少化学危害因子的损失。

实验中使用了2种蔬菜(菠菜和韭菜)和理化性质各异的15种代表性农药。农药包含有机磷、新烟碱、氨基甲酸酯、吡啶等多种类型。在两种蔬菜样品的实验中, 我们观察到色素基质几乎完全被净

化,同时15种农药在高低两个浓度水平的加标回收率良好(70%–120%范围)(表6)。由此可见,我们建立的方法适合于大多数农药,满足高效净化及全回收的需求。

表6 MF@COF净化后2种蔬菜样品中15种农药的加标回收率

农药	菠菜(100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		菠菜(10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		韭菜(100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		韭菜(10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)
灭多虫	98.1	1.7	101.1	1.9	96.1	3.0	94.5	1.5
甲萘威	108.8	3.4	106.1	4.1	101.9	3.5	96.7	3.2
甲胺磷	91.6	2.9	97.6	4.1	87.8	3.7	98.6	5.3
呋喃丹	101.7	1.3	106.6	1.1	92.4	0.8	97.5	2.6
涕灭威砒	89.9	1.4	102.1	1.2	104.2	2.5	106.9	4.5
3-羟基-呋喃丹	99.9	1.7	86.8	1.4	92.7	0.6	105.4	3.4
吡虫啉	107.4	2.4	101.2	1.6	110.6	1.3	88.5	1.9
啶虫脒	116.0	5.9	93.1	2.1	104.4	1.6	105.0	2.7
哒螨灵	106.0	4.6	94.1	5.2	98.2	5.0	87.3	2.9
马拉硫磷	110.0	4.9	99.0	3.8	95.0	3.4	102.5	6.9
乐果	105.7	2.1	98.8	5.3	96.7	2.8	101.4	3.7
噻虫嗪	99.6	6.4	113.6	3.1	105.6	3.3	86.6	1.4
二正丁胺	78.9	3.0	86.8	3.2	78.5	6.3	75.1	4.5
辛硫磷	93.4	3.2	115.7	2.6	112.2	0.9	86.4	5.2
涕灭威亚砒	96.4	6.7	90.7	4.5	89.5	10.6	92.5	2.3

#### 4 教学安排

通过课前预习-课堂实验-课后总结的模式开展实验教学(表7)。课堂实验中,学生分为3人一组进行实验。根据实验条件自主选择开展MF@COF的表征实验,课堂学时共10–12学时。

表7 实验教学安排

教学内容		学时	教学目标
课前预习	自主阅读文献	–	了解COFs材料、食品非靶向筛查等背景知识
课堂实验	MF@COF的制备	4	掌握COF材料的制备方法
	MF@COF的表征	2(选做)	通过结构表征了解COF的结构特点
	MF@COF吸附菠菜色素	4	掌握等温吸附与动力学的实验测定方法;熟悉UV-Vis法
	测定农药加标回收率	2	了解HPLC-MS的使用
课后总结	数据处理,撰写报告	–	学习等温吸附模型与动力学模型的数据处理过程

#### 5 结语

本实验使用孔隙丰富的MF原位生长COF-TPDABpy制备了整体材料MF@COF。通过相互联通的大/介/微孔通道使得COF的内部孔隙完全暴露,极大地增加了传质速率。合成的MF@COF作为样品前处理的固相萃取吸附剂,成功地应用于植物源性食品化学危害因子的非靶向分析。本实验既包含COF材料制备的前沿创新部分,又结合食品安全检测的实际应用情景,同时立足于动力学测量、吸附过程研究等基础知识,让学生在培养创新科研能力的同时,感受分析化学与实际生活间的紧密联系,提升对化学的认同感和社会责任感。

参 考 文 献

- [1] 王京, 李琰, 南晶, 李一峻, 邱晓航, 丁飞. 大学化学, **2024**, *39* (1), 7.
- [2] 李薇, 王晓涵, 陈燕, 唐安娜, 孔德明. 化学教育(中英文), **2023**, *44* (10), 1.
- [3] Freund, R.; Zaremba, O.; Arnauts, G.; Ameloot, R.; Skorupskii, G.; Dinca, M.; Bavykina, A.; Gascon, J.; Ejsmont, A.; Goscianska, J.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23975.
- [4] 许锦帆, 陈俊豪, 李薇, 孔德明. 分析测试学报, **2023**, *42* (10), 1381.
- [5] Chen, T.; Yu, K. F.; Dong, C. X.; Yuan, X.; Gong, X.; Lian, J.; Cao, X.; Li, M. Z.; Zhou, L.; Hu, B. W.; *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *467*, 214615.
- [6] Nguyen, H. L.; Hanikel, N.; Lyle, S. J.; Zhu, Z. H.; Proserpio, D. M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (5), 2218.
- [7] Li, W.; Jin, W. L.; Jiang, H. X.; Wang, R.; Jia, H.; Liu, J. Q.; Tang, A. N.; Zhu, L. N.; Kong, D. M. *Chem. Eng. J.* **2023**, *455*, 140900.
- [8] Li, W.; Wang, X. H.; Liu, J. Q.; Jiang, H. X.; Cao, D. X.; Tang, A. N.; Kong, D. M. *Talanta* **2023**, *265*, 124880.
- [9] 李积慧, 韩健, 陈建新. 大学化学, **2023**, *38* (8), 275.
- [10] 农业农村部. NY/T 3082-2017 水果、蔬菜及其制品中叶绿素含量的测定 分光光度法. 北京: 中华人民共和国农业部, 2017: 1-2.
- [11] 国家标准化管理委员会. GB/T 21517-2008 饲料添加剂 叶黄素. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1-6.
- [12] 黄光, 李磊, 张丁逸, 王幸泽, 黄余改, 梁文慧, 郭志芬, 矫文美. 大学化学, **2024**, *39* (8), 174.
- [13] 乔正平, 尹明大, 许先芳, 黄华珍, 闫素君, 彭慧娟, 毛宗万. 大学化学, **2018**, *33* (9), 75.
- [14] 马莎莎, 杨祖金, 张建勇. 大学化学, **2024**, *39* (8), 314.
- [15] 国家标准化管理委员会. GB 23200.121-2021 食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1-70.
- [16] Li, W.; Jiang, H. X.; Cui, M. F.; Wang, R.; Tang, A. N.; Kong, D. M. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *432*, 128705.