

基于共价有机框架修饰电极的维生素 A 和 C 的选择性检测^{*}

杨蓉婕 周璘^{*} 苏彬^{*}

(浙江大学化学系 杭州 310058)

摘要 电极界面的设计与调控, 对于实现复杂样品中待测物质的准确分析具有重要意义. 用 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)分别与对苯二甲醛(PDA)和溴取代对苯二甲醛(BrPDA)缩聚, 在液/液界面上制备了两种亲疏水性不同的共价有机框架(COF)膜, 并将其转移到氧化铟锡玻璃(ITO)电极上, 研究了疏水性的维生素 A (VA)和亲水性的维生素 C (VC)在两种 COF 修饰电极上的电化学响应. 结果显示, TAPB-BrPDA COF/ITO 电极表面较为疏水, 在排阻 VC 的同时可对 VA 进行选择性的电化学检测, 线性范围为 5~100 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 1.32 $\mu\text{mol/L}$. 而 TAPB-PDA COF/ITO 电极则恰好相反, 可排阻 VA 而对 VC 有较好的选择性, 电化学检测的线性范围为 5~200 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 1.35 $\mu\text{mol/L}$. 因此, 两种电极可用于维生素复合片中 VA 和 VC 的定量测定, 回收率分别达到 104%和 101%.

关键词 共价有机框架; 电化学分析; 维生素; 结构调控; 选择性

Selective Detection of Vitamins A and C based on Covalent Organic Framework Modified Electrodes^{*}

Yang, Rongjie Zhou, Lin^{*} Su, Bin^{*}

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract The engineering and regulation of electrode interfaces are of great significance for accurate analysis of specific analyte in complex samples. Covalent organic frameworks (COF), as a class of crystalline polymers formed precisely and periodically by building blocks, have provoked exponential interest due to their pre-designable and adjustable pore sizes, hydrophobicity, geometry and so on. Therefore, varying the structures of monomers is able to modulate the molecular permeability of COF and achieve selective detection of different analytes. In this work, the polycondensation reaction between the amine monomer, namely 1,3,5-tris(4-aminophenyl) benzene (TAPB), and two different aldehyde monomers, namely terephthalaldehyde (PDA) and 2,5-dibromoterephthalaldehyde (BrPDA), at the liquid/liquid interface was conducted to prepare continuous and uniform imine-linked covalent organic framework (COF) membranes. The membranes were subsequently transferred onto the surface of indium tin oxide (ITO) glass electrodes and then the electrochemical responses of hydrophobic vitamin A (VA) and hydrophilic vitamin C (VC) at two COF modified electrodes were investigated. Due to the existing of Br groups on the pore walls of TAPB-BrPDA COF, it is hydrophobic with a contact angle of 122°, while the TAPB-PDA COF membrane is hydrophilic with a contact angle of 73°. The electrochemical responses of two COF modified electrodes towards hydrophobic VA and hydrophilic VC were studied in 1 mol/L NaCl solution. The results of cyclic voltammetry revealed that TAPB-BrPDA COF could prohibit effectively the permeability of VC whereas allow that of VA, eventually achieving the selective electrochemical detection of the latter with a detection linear range of 5~100 $\mu\text{mol/L}$ and a limit of detection at 1.32 $\mu\text{mol/L}$. In contrast, TAPB-PDA COF/ITO electrode can reject the access of VA whereas permit that of VC, thus showing good electrochemical selectivity toward VC and yielding a linear detection range of 5~200 $\mu\text{mol/L}$ and a limit of detection at 1.35 $\mu\text{mol/L}$. Finally, two electrodes were successfully used for the quantitative determination of VA and VC in multi-vitamin tablets with recoveries of 104% and 101%, respectively. This work constitutes a step in the surface engineering of electrodes by COF to realize pre-designed composition and functions and thus excellent selectivity towards specific molecules.

Keywords covalent organic framework; electrochemical analysis; vitamin; structure control; selectivity

1 引言

维生素是生物体必需的营养物质之一^[1], 它包括水

溶性维生素(如维生素 B 族和维生素 C 等)和脂溶性维生素(如维生素 A、维生素 D₂、维生素 D₃、维生素 E、维

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: subin@zju.edu.cn

Received April 27, 2023; published June 25, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22125405, 22074131, 21874117) and the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFB2204903).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. 22125405, 22074131, 21874117)和国家重点研发计划(No. 2019YFB2204903)资助.

生素 K₁ 和维生素 K₂ 等), 在维持机体正常的生长、代谢和发育中发挥着重要作用. 大多数的维生素不能在体内直接合成, 只能从食物或保健品中获取. 如果摄入不足, 可能会引发多种疾病, 如夜盲症、坏血症、骨质疏松症和佝偻症^[2-3]; 而如果摄入过量, 则可能导致高血压、肺栓塞、消化系统疾病和骨骼硬化症, 严重时甚至会危害生命, 因此, 对食物或保健品中的维生素含量进行准确的检测具有重要意义. 目前, 常用的检测方法有高效液相色谱^[4-6]、毛细管电泳^[7-8]、荧光检测法^[9-11]和电化学分析法^[12-14]. 其中, 电化学分析法是使维生素在电极上发生电化学氧化或还原反应, 产生的电流可以反映维生素在溶液中的浓度, 具有操作简单、成本低廉和重现性好等优点. 但是, 大多维生素具有电化学活性, 且氧化峰或还原峰的位置相近, 相互之间会产生干扰. 因此, 采用电化学法测定维生素含量时, 需要解决电极的选择性问题, 以实现单一维生素的准确、可靠的定量分析.

分子印迹技术是一种常用的提高电化学分析特异性的方法^[15-19], 但该技术可能存在模板分子去除不完全、分析物与孔穴的结合能力差以及分子扩散受限等问题, 影响电极的检测性能. 除此之外, 在电极上修饰纳米材料也可以提高电极的选择性^[20-21]. 纳米孔的尺寸、亲疏水性或带电性质均影响着孔内的传质过程, 只有那些性质与孔道“相匹配”的物质才可以进孔, 其它物质会被排阻在孔道之外, 这就是分子选择渗透性^[22-23]. 例如, 具有垂直有序孔道的、孔径为 2.3 nm 的二氧化硅纳米孔薄膜, 既可以通过尺寸筛分作用, 排斥大分子, 又可以利用孔壁表面带负电的硅羟基, 排斥阴离子. 因此, 该纳米孔薄膜可实现小尺寸的阳离子的选择性渗透. 同时, 得益于该纳米孔薄膜的高孔隙率, 其分子通量远高于市售透析膜^[22]. 进一步地, 将二氧化硅纳米孔薄膜修饰在氧化铟锡(ITO)玻璃电极表面, 当纳米孔内充满疏水性的胶束——十六烷基三甲基溴化铵时, 该电极可以通过疏水作用选择性检测疏水分子视黄醇; 而去除胶束之后, 纳米孔薄膜暴露出孔壁上的硅羟基而变得亲水, 因此可以检测亲水性的维生素 C (VC)^[21]. 由此可见, 在电极表面修饰纳米材料, 可以利用纳米孔的分子选择性, 实现特定小分子的电化学分析.

作为一种新兴的纳米多孔材料, 共价有机框架(COF)是一种分子通过强共价作用力连接而成的晶体聚合物, 具有孔隙率高、孔道高度有序、结构可被预先设计以及功能可调等优点, 在分离^[24-29]、催化^[30-32]、光电^[33-35]、储能^[36-38]、药物递送^[39-41]和传感^[42-45]等领域具有广泛的应用. 与其它纳米材料相比, COF 的种类丰富, 活性位点多, 有时甚至不需要复杂的后修饰步骤, 仅通过改变单体结构, 就可以满足不同分离分析的需求. 另外, 二维 COF 还具有孔道互相对齐的层状结构, 有利于分子的扩散. 目前, COF 的分子选择渗透性主要被应用在水处理领域. 例如, Banerjee 课题组^[46]以三醛基间苯

三酚和 5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶为单体, 在液/液界面上制备了孔径为 2.5 nm, 厚度为 2.1 μm 的 COF 薄膜, 将其转移到大孔聚酯基底膜上后, 可用于染料分离测试. 基于尺寸选择性, 使用该复合膜实现了溶液中尺寸较大酸性品红和罗丹明 B 分子及尺寸相对较小的刚果红分子的分离. 除了孔径之外, COF 的带电性质也可以影响分子选择性, 例如, 马和平课题组^[47]同样以三醛基间苯三酚为醛基单体, 而胺基单体采用溴化乙锭, 通过自上而下法制备了 COF 薄膜. 由于溴化乙锭是一种季铵盐, 因此 COF 的孔道带正电. 当阴离子染料(如甲基橙、荧光素钠和高锰酸钾)进入孔道时, 由于 COF 带正电的孔壁与染料之间存在静电吸引力, 染料会取代 COF 骨架上的 Br⁻, 被固定在孔壁上, 不能继续向前扩散, 这也导致后面的染料不能再进入孔道. 于是在孔径和静电力的双重作用下, 阴离子染料几乎不能进孔, 排阻率高达 98%, 而小分子中性染料的渗透过程几乎不会受到阻碍(排阻率仅为 20%). 从以上研究可以看出, 将 COF 修饰在电极表面, 通过改变 COF 的结构, 有望实现不同物质的电化学分析. 近年来, 基于 COF 的电化学传感器已被广泛报道^[48], 例如, 利用 COF 的比表面积大和活性位点丰富的特点, 负载大量的酶^[49]或信号分子^[50], 能够显著提高电化学检测的灵敏度. 然而, 仅通过调控 COF 的孔道结构, 利用 COF 固有的分子选择渗透性, 实现不同物质的电化学检测的研究依然较少.

近期, 我们课题组^[51]发展了一种液/液界面电化合成法, 在室温、常压下制备了三种具有不同表面功能的自支撑 COF 膜, 并将其用于分子渗透实验, 分别实现了基于尺寸选择性、亲疏水选择性和电荷选择性的分子分离. 在本工作中, 我们选取其中一种疏水型 COF 膜 TAPB-BrPDA 和一种亲水性 COF 膜 TAPB-PDA, 将其从液/液界面上转移到 ITO 电极表面(图 1). 由于 TAPB-BrPDA COF 的孔壁富含 Br 基团, 表面较为疏水, 致使疏水性分子维生素 A (VA)能够穿过其孔道, 到达电极表面, 并发生电化学氧化反应; 而亲水性分子 VC 则被排阻. 因此, TAPB-BrPDA COF/ITO 电极可以选择性地检测 VA. 而 TAPB-PDA COF 刚好相反, 其亲水性的孔道会排阻 VA, 而不影响 VC 向电极表面的扩散. 因此, TAPB-PDA COF/ITO 电极可以选择性地检测 VC. 基于以上特点, 两种电极成功地实现了对市售维生素复合片中的 VA 和 VC 的准确测定, 回收率分别达到了 104% 和 101%.

2 结果与讨论

2.1 COF 的表征

通过扫描电子显微镜(SEM), 对两种 COF 膜进行形貌表征. 从图 S1a 和 S1c(见支持信息)中的 SEM 表面图可以看出, 两种 COF 膜均匀致密, 没有明显的裂纹. 图

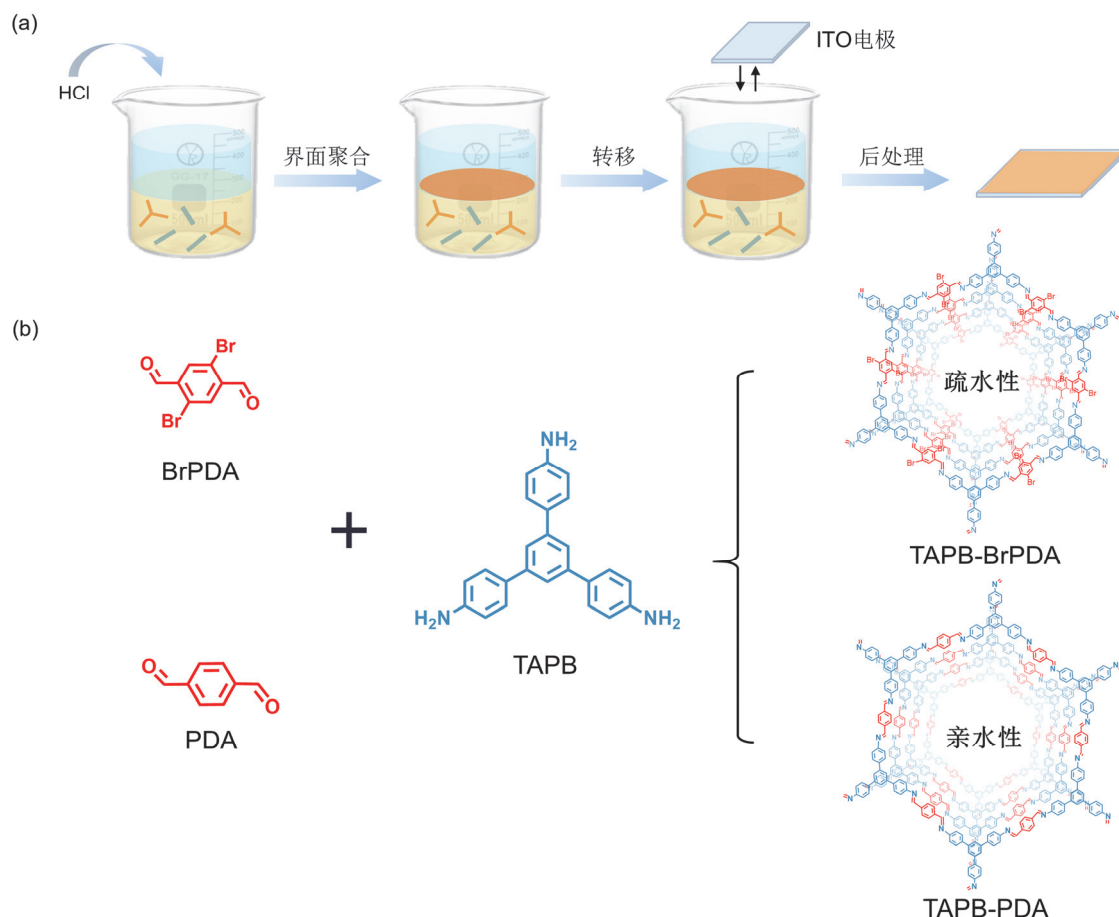


图1 (a)通过液/液界面聚合法制备 COF 膜并将其转移到 ITO 电极表面及(b) BrPDA、PDA、TAPB、TAPB-BrPDA COF 和 TAPB-PDA COF 的结构

Figure 1 (a) Synthesis of COF membrane through liquid/liquid interfacial polymerization and then transfer of the membrane onto ITO electrode and (b) structures of BrPDA, PDA, TAPB, TAPB-BrPDA COF and TAPB-PDA COF

S1b 和 S1d(见支持信息)中的 SEM 截面图显示, TAPB-BrPDA 和 TAPB-PDA COF 膜的厚度分别为 760 nm 和 1.8 μm . 使用 X 射线衍射分析(XRD), 探测 COF 内部的晶体结构. 如图 2a 和 2e 所示, 两种 COF 的实验图谱(黑线)与通过 Material Studio 软件模拟出的 AA 堆积的图谱(红线)相比, 衍射峰位置和相对强度都吻合, 表明两种 COF 均具有良好的晶体结构. 另外, TAPB-BrPDA COF 和 TAPB-PDA COF 分别在 2θ 为 2.87° 和 2.84° 处呈现出高强度且尖锐的 XRD 峰, 其可归因于(100)平面的衍射, 表明了 COF 具有高结晶度. 通过氮气吸附-脱附实验, 对两种 COF 膜的比表面积及孔隙进行分析发现, TAPB-BrPDA COF 膜(图 2b 和 2c)和 TAPB-PDA COF 膜(图 2f 和 2g)的 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积分别达到了 703 和 492 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径主要分别分布在 2.3 和 2.5 nm. 最后, 通过接触角测量, 对两种 COF 膜的表面亲-疏水性进行表征. 如图 2d 和 2h 所示, TAPB-BrPDA COF 的接触角为 122° , 证实了其疏水的特性; 而 TAPB-PDA COF 膜的接触角为 73° , 是一种亲水膜.

2.2 两种 COF 修饰电极对 VA 和 VC 的选择性

图 S2(见支持信息)为 ITO 电极分别在含有 100 $\mu\text{mol/L}$ VA 或 100 $\mu\text{mol/L}$ VC 的溶液中的循环伏安响应. 可以看出, VA 和 VC 均可在 ITO 电极上发生电化学氧化, 氧化峰电位分别为 0.9 和 0.4 V. 两者有重叠, 说明 ITO 电极对两种分子不具有选择性. 而在 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极上, 仅有 VA 可以发生电化学氧化反应(图 3a), 表明致密且疏水的 TAPB-BrPDA COF 膜有效地排阻了亲水的 VC. 图 S3(见支持信息)展示了 VA 的氧化峰电流随电位扫描速度的增大而逐渐增大, 且与扫速呈线性关系, 说明 VA 在 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极表面发生的是吸附控制的电化学反应. 据此我们可以推测, TAPB-BrPDA COF 通过疏水相互作用吸附 VA, 并将其限域在了孔道内. 相比之下, 如图 3b 所示, 在 TAPB-PDA COF/ITO 电极上, 仅 VC 可以发生电化学氧化反应, 而疏水性分子 VA 被有效排阻. 当电位扫描速度从 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, VC 的氧化峰电位向正

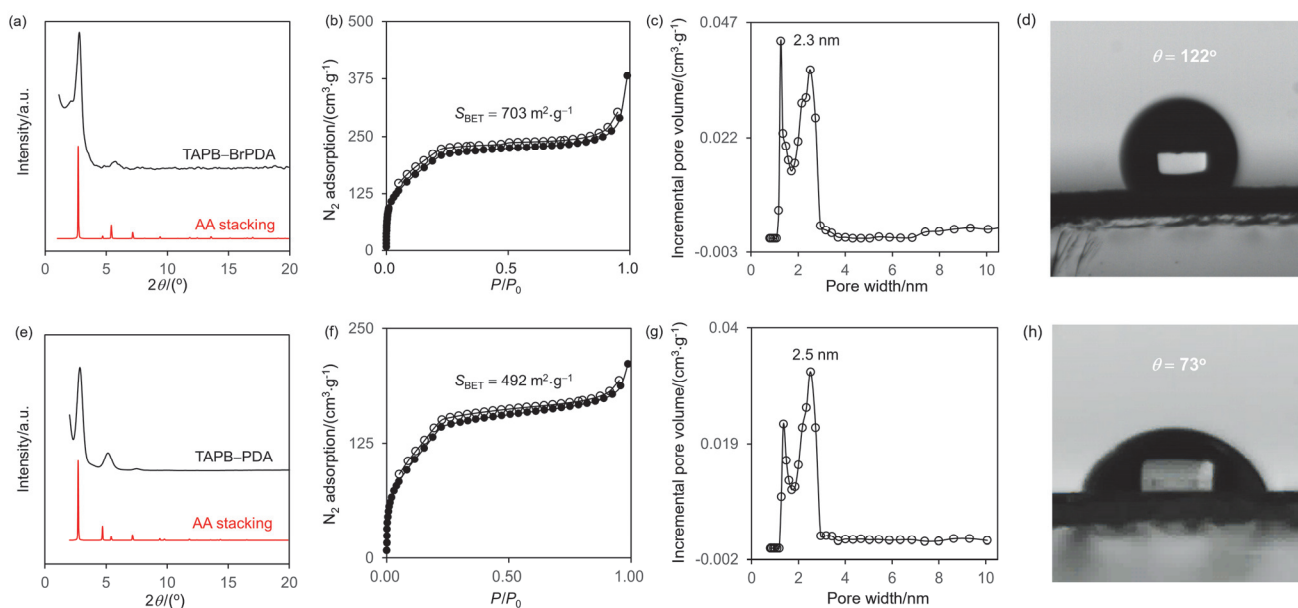


图2 TAPB-BrPDA COF膜(a, b, c, d)和TAPB-PDA COF膜(e, f, g, h)表征

(a, e) COF的X射线衍射(XRD)图谱, 黑线为实际测量图谱, 红线为用Material Studio软件模拟出的AA堆积的图谱. (b, f)在77 K下测量的氮气吸附-脱附等温曲线以及计算出的Brunauer-Emmett-Teller比表面积(S_{BET}). (c, g)孔径分布图. (d, h)接触角测量图像

Figure 2 Characterization of TAPB-BrPDA COF membrane (a, b, c, d) and TAPB-PDA COF membrane (e, f, g, h)

(a, e) X-Ray diffraction (XRD) patterns of COF. Black curves represent the experimental patterns, while red curves represent the AA stacking pattern simulated by Material Studio software. (b, f) Nitrogen sorption isotherms measured at 77 K and the calculated Brunauer-Emmett-Teller surface area (S_{BET}). (c, g) Pore size distribution profiles. (d, h) Images of contact angle measurement

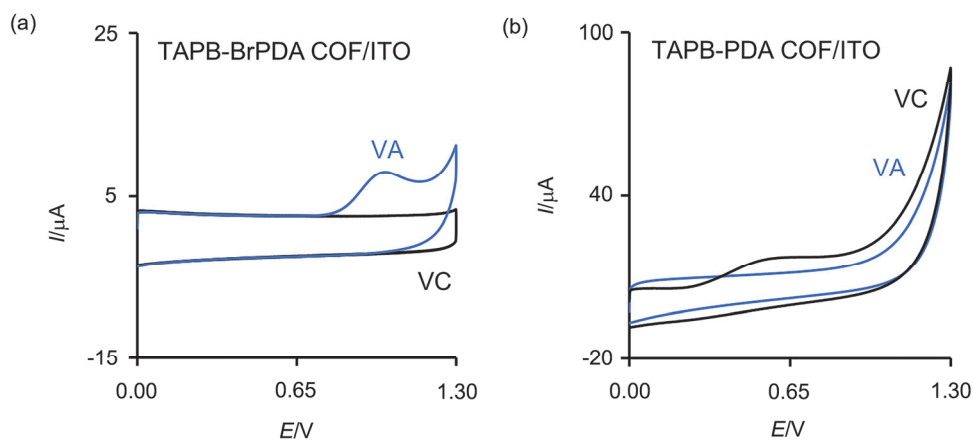


图3 TAPB-BrPDA COF/ITO电极(a)和TAPB-PDA COF/ITO电极(b)分别在含有100 μmol/L VC(黑线)或100 μmol/L VA(蓝线)的1 mol/L NaCl溶液中的循环伏安响应(电位扫描速度为100 mV·s⁻¹)

Figure 3 CVs of TAPB-BrPDA COF/ITO (a) and TAPB-PDA COF/ITO electrode (b) obtained in 1 mol/L NaCl solution containing 100 μmol/L VC (black curve) or 100 μmol/L VA (blue curve), respectively (scan rate was 100 mV·s⁻¹)

电位移动, 且氧化峰电流与扫速的平方根呈线性关系(图S4, 见支持信息), 说明VC在电极表面发生的是扩散控制的电化学反应。

此外, 由于食物和保健品中的物质种类丰富, 故在开发维生素检测电极时, 还需要考察电极的抗干扰能力。分别以TAPB-BrPDA COF/ITO电极和TAPB-PDA COF/ITO电极为工作电极, 在含有维生素B₁(VB₁)、维生素B₂(VB₂)、维生素B₆(VB₆)、维生素B₁₂(VB₁₂)、维生素E(VE)、胆碱、烟酰胺和泛酸钙的1 mol/L NaCl溶液中进行循环伏安测试, 结果如图S5(见支持信息)所

示。可以看出, 在-0.4 V~1.2 V的电位窗口内, 所有的亲水性分子均无法在TAPB-BrPDA COF/ITO电极上产生明显的电化学反应。然而, 疏水性分子VE可以在该电极上发生电化学氧化, 故该电极无法区分VA和VE。相反, 在TAPB-PDA COF/ITO电极上, VC的氧化电流强度显著高于其他干扰物质的氧化电流强度, 说明该电极对VC具有良好的选择性。

之后, 采用方波伏安法(SWV), 用TAPB-BrPDA COF/ITO电极和TAPB-PDA COF/ITO电极分别对VA和VC进行定量分析。图4a为TAPB-BrPDA COF/ITO

电极在不同浓度的 VA 溶液中的 SWV 曲线叠加图. 可以看出, 在浓度为 5~100 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内, VA 的氧化峰电流与浓度呈现良好的线性关系, 检出限($S/N=3$)为 1.32 $\mu\text{mol/L}$ (图 4b). 同理, 图 4c 为 TAPB-PDA COF/ITO 电极在不同浓度的 VC 溶液中的 SWV 曲线叠加图, 在浓度为 5~200 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内, VC 的氧化峰电流与浓度呈现良好的线性关系, 检出限($S/N=3$)为 1.35 $\mu\text{mol/L}$ (图 4d). 上述结果证明了两种 COF 修饰电极对 VA 和 VC 优异的电分析性能, 这可以归因于其垂直有序的二维孔道和较高的孔隙率, 有利于待测分子从本体溶液向电极表面的扩散过程.

2.3 测定市售维生素复合片中的 VA 和 VC

为了评价 COF 修饰电极的实际用途, 用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极和 TAPB-PDA COF/ITO 电极分别检测市售维生素复合片中的 VA 和 VC 的含量.

首先, 用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极对样品中的 VA 进行检测. 如图 5a 中的黑线所示, 该电极的 SWV 响

应在电位为 0.89 V 处显示出一个氧化峰. 向样品中额外加入 50 $\mu\text{mol/L}$ VA 后, 该电位处的氧化电流增大了 5%(图 5a 中的红线), 说明此处的氧化峰可能对应于 VA 的氧化. 然而, 该氧化电流值大约为 6.227 μA , 根据图 4b 所示的标准曲线, 推算出 VA 浓度为 510 $\mu\text{mol/L}$, 远高于根据标示值算出的 VA 的浓度(52.4 $\mu\text{mol/L}$), 可能是由于样品中存在的其它疏水性维生素, 例如维生素 D₂ 和维生素 E, 对 VA 的测定产生了干扰. 考虑到维生素 D₂ 的标示值只有 VA 的 1/10, 不太可能对 VA 的检测造成近 10 倍的干扰, 因此造成 VA 检测值偏大的物质很可能是维生素 E (VE).

由于 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极不能分离同为疏水性分子的 VA 和 VE, 因此采用标准加入法, 对样品中的 VA 进行准确测定. 将样品用 1 mol/L NaCl 溶液稀释 10 倍后, 加入一系列已知浓度的 VA, 用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极进行 SWV 测试. 如图 5b 所示, 随着 VA 浓度的升高, SWV 曲线中的氧化峰电流不断增大, 且与

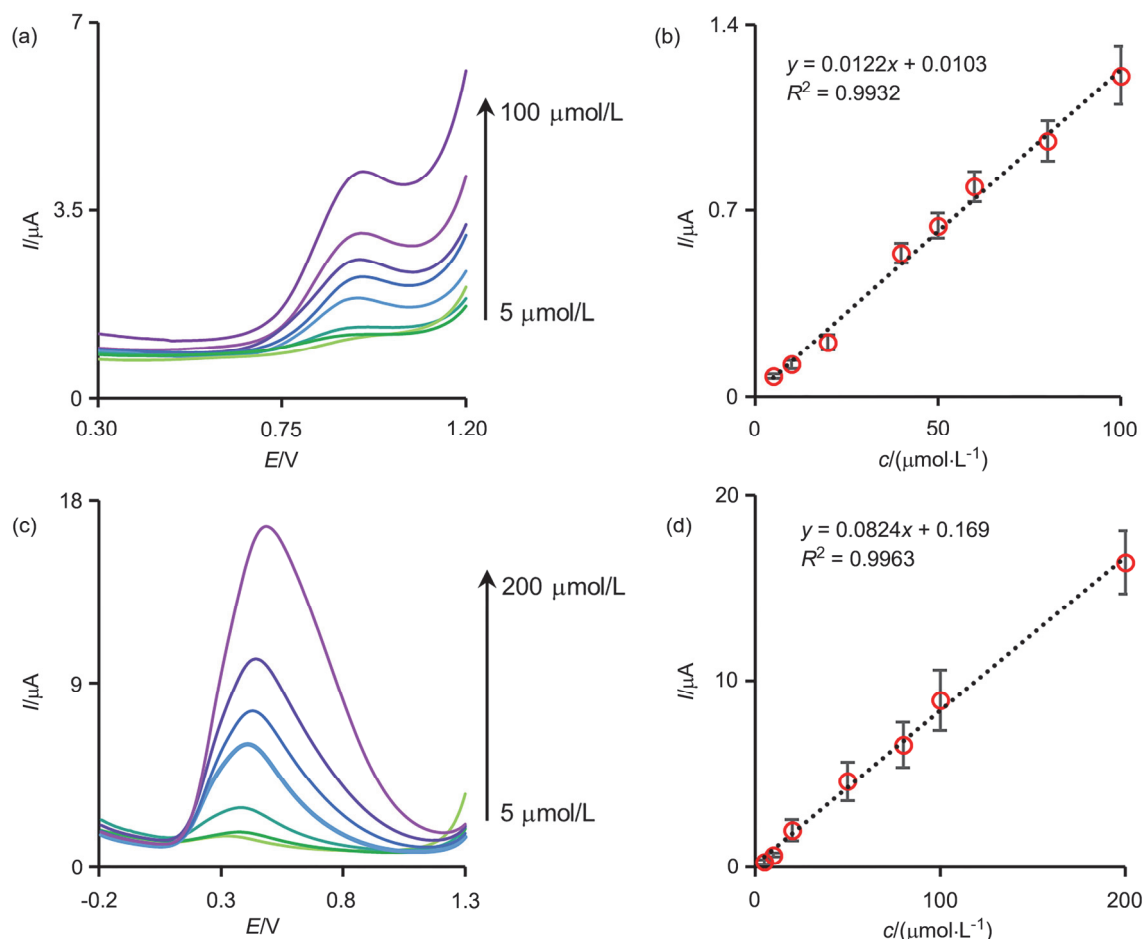


图 4 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极(a)和 TAPB-PDA COF/ITO 电极(c)在不同浓度的 VA (a)或 VC (c)溶液中的 SWV 响应(电解质溶液为 1 mol/L NaCl)及(b, d)SWV 曲线中的氧化峰电流与 VA (b)或 VC (d)浓度的线性关系($n=3$)

Figure 4 SWV responses of TAPB-BrPDA COF/ITO electrode (a) and TAPB-PDA COF/ITO electrode (c) obtained in solutions containing different concentrations of VA (a) or VC (c) (The electrolyte solution was 1 mol/L NaCl) and (b, d) linear relationship between the oxidation peak currents in SWV curves and the concentrations of VA (b) or VC (d) ($n=3$)

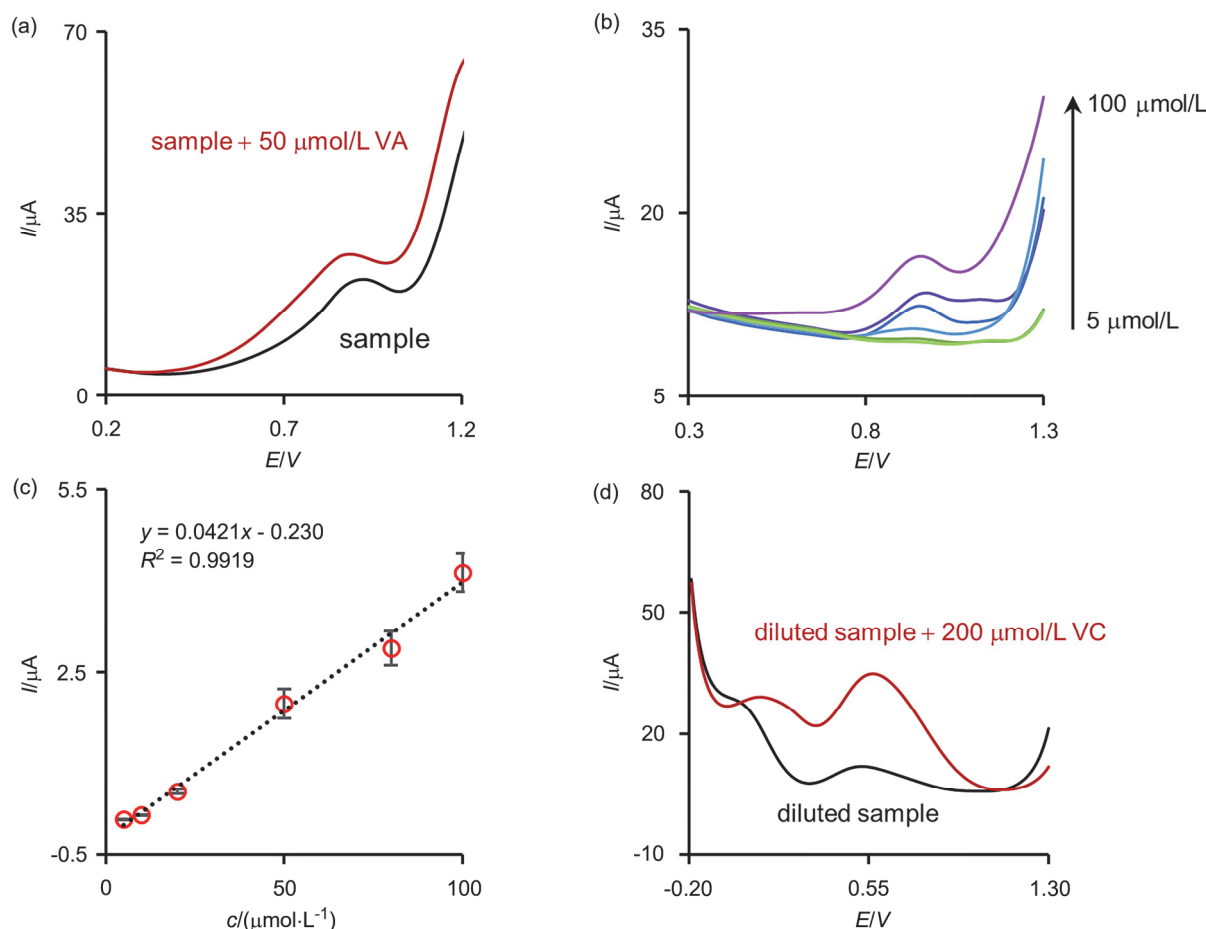


图5 (a)向样品中加入 50 $\mu\text{mol/L}$ VA 前(黑线)和后(红线), TAPB-BrPDA COF/ITO 电极在溶液中的 SWV 响应、(b)向稀释了 10 倍的样品中添加不同浓度的 VA, 用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极测得的 SWV 曲线叠加图、(c)图(b)中的 SWV 曲线的氧化峰电流与添加的 VA 浓度的线性关系($n=3$)及(d)将样品用 1 mol/L NaCl 溶液稀释 50 倍后, 用 TAPB-PDA COF/ITO 电极测定 VC(黑线和红线分别代表向稀释后的样品中加入 200 $\mu\text{mol/L}$ VC 前和加入后的 SWV 响应)

Figure 5 (a) SWV responses of TAPB-BrPDA COF/ITO electrode obtained in sample before (black curve) and after (red curve) the addition of 50 $\mu\text{mol/L}$ VA, (b) the superimposed SWV curves of TAPB-BrPDA COF/ITO electrode obtained in the solution with the addition of different concentrations of VA after diluting the sample 10 times, (c) linear dependence of the oxidation peak currents of SWV curves in Figure (b) on the added VA concentrations ($n=3$) and (d) TAPB-PDA COF/ITO electrode was used to detect VC in the solution after diluting the sample 50 times with 1 mol/L NaCl solution (The black and red curves represent SWV responses obtained before and after the addition of 200 $\mu\text{mol/L}$ VC, respectively)

加入的 VA 浓度呈线性关系(图 5c). 将拟合得到的直线外延, 当 $y=0$ 时, 直线与 x 轴的交点就是稀释了 10 倍的样品中的 VA 浓度, 为 5.45 $\mu\text{mol/L}$. 故原样品中 VA 的浓度为 54.5 $\mu\text{mol/L}$. 与标示值相比, 回收率为 104%.

之后, 将样品用 1 mol/L NaCl 溶液稀释 50 倍, 用 TAPB-PDA COF/ITO 电极对其中的 VC 进行检测. 如图 5d 中的黑线所示, 在电位为 0.53 V 处出现一个氧化峰. 向溶液中加入 200 $\mu\text{mol/L}$ VC 后, 电流增大了 274%(图 5d 中的红线), 说明此处的氧化峰对应于 VC 的氧化. 此外, 如前所述, 由于 TAPB-PDA COF/ITO 电极对 VC 具有较高的选择性(图 S5), 因此该氧化峰仅来源于 VC 的电化学氧化. 将氧化电流值(4.911 μA)代入标准曲线(图 4d), 推算出稀释了 50 倍的样品溶液中的 VC 浓度为 57.5 $\mu\text{mol/L}$, 故原样品中的 VC 的浓度为 2.88 mmol/L. 与依据标示值算出的 VC 浓度(2.84 mmol/L)相比,

TAPB-PDA COF/ITO 电极的回收率为 101%.

表 1 总结了 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极和 TAPB-PDA COF/ITO 电极在检测维生素复合片中的 VA 和 VC 时表现出的分析性能. 可以看出, 两种电极的回收率均接近 100%, 相对标准偏差(R.S.D.)值较小, 说明该分析方法具有可靠性. 然而, 当存在其它的脂溶性维生素时, 仅用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极无法对 VA 进行直接定量, 只能采用标准加入法. 因此, 如何合理地设计 COF 结构, 以区分性质相似的维生素, 需要更进一步的研究.

3 结论

综上所述, 本工作用 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)分别和对苯二甲醛(PDA)和溴取代对苯二甲醛(BrPDA)进行缩聚反应, 通过液/液界面聚合法制备了具有高机

表1 电化学检测维生素复合片中的 VA 和 VC

Table 1 Electrochemical detection of VA and VC in a multivitamin tablet

分析物	数据来源	含量	回收率/%	R.S.D./%
VA	标示值	52.4 $\mu\text{mol/L}$	104	7.1
	本工作	54.5 $\mu\text{mol/L}$		
VC	标示值	2.84 mmol/L	101	7.6
	本工作	2.88 mmol/L		

机械强度的疏水型 TAPB-BrPDA COF 膜和亲水型 TAPB-PDA COF 膜, 并将它们转移到了 ITO 电极上. 基于两种 COF 表面性质的差异, 两种修饰电极分别对疏水性分子 VA 和亲水性分子 VC 具有选择性, 可进行电化学定量分析. 其中, TAPB-BrPDA COF/ITO 电极对 VA 的检测线性范围为 5~100 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 1.32 $\mu\text{mol/L}$; TAPB-PDA COF/ITO 电极对 VC 的检测线性范围达到了 5~200 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 1.35 $\mu\text{mol/L}$. 之后, 用两种电极对市售维生素复合片中 VA 和 VC 的测定. TAPB-PDA COF/ITO 电极可以排除其它亲水性维生素的干扰, 能够对 VC 进行直接测定, 回收率达到了 101%. 然而, 在用 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极检测 VA 时, 受到了疏水性分子 VE 的干扰, 因此, 通过标准加入法实现了对 VA 的分析, 回收率为 104%. 这项工作初步展示了 COF 的结构和功能可调优势在电化学分析中的应用, 未来可对 COF 进一步后修饰, 以实现对结构或性质相似的物质的直接电化学分析.

4 实验部分

4.1 COF 膜的液/液界面制备

参考文献[51], 采用液/液界面电化学合成法制备具有高机械强度的 COF 膜. 首先, 将 0.125 mmol TAPB (43.93 mg)、0.188 mmol BrPDA (54.74 mg) 和 0.125 mmol 四(4-氯苯基)硼酸四甲基铵(TMATPBCl) (66.40 mg) 溶解于 25 mL 二氯乙烷(DCE)中, 将 0.0125 mmol 四甲基氯化铵(TMACl) (1.37 mg) 和 2 μL 浓 HCl 溶解于 25 mL 水中, 然后将水溶液缓慢加在 DCE 溶液的顶部. 室温下静置反应 1 d, 即可在界面处形成具有高机械强度的 TAPB-BrPDA COF 膜. 用同样的方法又制备了 TAPB-PDA COF 膜.

4.2 COF 膜修饰 ITO 电极

4.2.1 ITO 电极的清洗

用玻璃切割器将 ITO 电极切成 2.5 cm $\times$ 5 cm 的尺寸, 将其放入 1 mol/L NaOH 的乙醇溶液中浸泡 2 h, 然后在超声波清洗器中超声 1 h. 取出电极, 用去离子水冲洗后, 依次在丙酮、乙醇和超纯水中超声 20 min, 最

后用氮气吹干备用.

4.2.2 COF 膜修饰 ITO 电极

由于通过液/液界面电化学合成法制备的 COF 膜有足够的机械强度, 因此易于转移到 ITO 电极上, 不会产生裂纹. 如图 1a 所示, 将在液/液界面上制备完成的 COF 膜用镊子捞出, 放入无水乙醇中清洗, 以除去吸附在膜内的 DCE 和未反应的单体. 之后转移到 ITO 电极表面, 得到 COF/ITO 电极. 室温晾干后, 将其放在加热板上, 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h, 使 COF 膜与 ITO 电极牢固地贴合在一起. 采用此方法依次制备了 TAPB-BrPDA COF/ITO 电极和 TAPB-PDA COF/ITO 电极.

4.3 市售维生素复合片的处理

市售维生素复合片购于杭州民生健康药业股份有限公司, 各种维生素的标示值如表 S1 所示. 取一片维生素复合片, 用研钵研成粉末, 加入少量甲醇, 超声 20 min 后, 用 1 mol/L NaCl 溶液定容至 50 mL, 再超声 20 min. 将悬浊液置于离心机中, 8000 r/min 下离心 3 min, 弃去沉淀, 对上清液(文中称上清液为样品)进行电化学检测(检测实物图如图 S6 所示, 见支持信息).

References

- [1] Johnson, L. E. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1995**, 35, 149.
- [2] Berry, W. T.; Darke, S. J. *Practitioner* **1968**, 201, 305.
- [3] Darnton Hill, I. *Curr. Dev. Nutr.* **2019**, 3, nzz075.
- [4] Petteys, B. J.; Frank, E. L. *Clin. Chim. Acta* **2011**, 412, 38.
- [5] Vidović, S.; Stojanović, B.; Veljković, J.; Pražić Arsić, L.; Roglić, G.; Manojlović, D. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1202, 155.
- [6] Woollard, D. C.; Bensch, A.; Indyk, H.; McMahon, A. *Food Chem.* **2016**, 197, 457.
- [7] Dziomba, S.; Kowalski, P.; Bączek, T. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1267, 224.
- [8] Wang, X.; Li, K.; Yao, L.; Wang, C.; Van Schepdael, A. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, 147, 278.
- [9] Li, C.; Yang, Q.; Wang, X.; Arabi, M.; Peng, H.; Li, J.; Xiong, H.; Chen, L. *Food Chem.* **2020**, 319, 126575.
- [10] Wang, M.; Liu, Y.; Ren, G.; Wang, W.; Wu, S.; Shen, J. *Anal. Chim. Acta* **2018**, 1032, 154.
- [11] Yang, K.; Wang, Y.; Lu, C.; Yang, X. *J. Lumin.* **2018**, 196, 181.
- [12] Kumar, M.; Kumara Swamy, B. E.; Reddy, S.; Zhao, W.; Chetana, S.; Gowrav Kumar, V. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, 835, 96.
- [13] Wahyuni, W. T.; Putra, B. R.; Marken, F. *Analyst* **2020**, 145, 1903.
- [14] Yao, S.; Li, G.; Liu, Y.; Wei, S.; Wang, H.; Huang, X.; Luo, Z. *Sens. Actuators, B* **2018**, 274, 324.
- [15] Deepa, J. R.; Anirudhan, T. S.; Soman, G.; Sekhar, V. C. *Microchem. J.* **2020**, 159, 105489.
- [16] Kuceki, M.; de Oliveira, F. M.; Segatelli, M. G.; Coelho, M. K. L.; Pereira, A. C.; da Rocha, L. R.; de Cássia Mendonça, J.; Tarley, C. R. T. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 818, 223.
- [17] Prasad, B. B.; Singh, R.; Singh, K. *Sens. Actuators, B* **2017**, 246, 38.
- [18] Sun, G.; Wang, P.; Ge, S.; Ge, L.; Yu, J.; Yan, M. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, 56, 97.
- [19] Tonelli, D.; Ballarin, B.; Guadagnini, L.; Mignani, A.; Scavetta, E. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 7149.
- [20] Li, W.; Ding, L.; Wang, Q.; Su, B. *Analyst* **2014**, 139, 3926.
- [21] Yan, F.; Su, B. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 11001.
- [22] Yang, Q.; Lin, X.; Su, B. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 10252.
- [23] Zhou, Z.; Guo, W.; Xu, L.; Yang, Q.; Su, B. *Anal. Chim. Acta* **2015**, 886, 48.
- [24] Oh, H.; Kalidindi, S. B.; Um, Y.; Bureekaew, S.; Schmid, R.; Fischer, R. A.; Hirscher, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 13219.
- [25] Qian, H. L.; Yang, C. X.; Yan, X. P. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12104.
- [26] Zhou, W.; Wei, M.; Zhang, X.; Xu, F.; Wang, Y. *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces* **2019**, *11*, 16847.
- [27] Fang, J.; Zhao, W.; Zhang, M.; Fang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 186 (in Chinese). (方婧, 赵文娟, 张明浩, 方千荣, 化学学报, **2021**, *79*, 186.)
- [28] Li, J.; Xiao, Y.; Shui, F.; Yi, M.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhang, L.; You, Z.; Yang, R.; Yang, S.; Li, B.; Bu, X. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2445.
- [29] Wang, Z.; Liu, Y.; Wang, Y.; Fang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 37 (in Chinese). (王自陶, 刘耀祖, 王钰杰, 方千荣, 化学学报, **2022**, *80*, 37.)
- [30] Bhadra, M.; Kandambeth, S.; Sahoo, M. K.; Addicoat, M.; Balaraman, E.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6152.
- [31] Li, H.; Pan, Q.; Ma, Y.; Guan, X.; Xue, M.; Fang, Q.; Yan, Y.; Valtchev, V.; Qiu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14783.
- [32] Zhang, J.; Han, X.; Wu, X.; Liu, Y.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8277.
- [33] Chen, L.; Furukawa, K.; Gao, J.; Nagai, A.; Nakamura, T.; Dong, Y.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9806.
- [34] Cui, W.; Li, F.; Xu, R.; Zhang, C.; Chen, X.; Yan, R.; Liang, R.; Qiu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684.
- [35] Li, N.; Wang, C.; Chen, L.; Ye, C.; Peng, Y. *Molecules* **2022**, *27*, 6732.
- [36] Cao, D.; Lan, J.; Wang, W.; Smit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4730.
- [37] Qiu, X.; Huang, J.; Yu, C.; Zhao, Z.; Zhu, H.; Ke, Z.; Liao, P.; Chen, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206470.
- [38] Xu, F.; Xu, H.; Chen, X.; Wu, D.; Wu, Y.; Liu, H.; Gu, C.; Fu, R.; Jiang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6814.
- [39] Benyettou, F.; Das, G.; Nair, A. R.; Prakasam, T.; Shinde, D. B.; Sharma, S. K.; Whelan, J.; Lalatonne, Y.; Traboulsi, H.; Pasricha, R.; Abdullah, O.; Jagannathan, R.; Lai, Z.; Motte, L.; Gándara, F.; Sadler, K. C.; Traboulsi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18782.
- [40] Fang, Q.; Wang, J.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zhuang, Z.; Zheng, J.; Guo, H.; Qiu, S.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8352.
- [41] Mitra, S.; Sasmal, H. S.; Kundu, T.; Kandambeth, S.; Illath, K.; Díaz, D.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4513.
- [42] Ascherl, L.; Evans, E. W.; Gorman, J.; Orsborne, S.; Bessinger, D.; Bein, T.; Friend, R. H.; Auras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15693.
- [43] Liang, H.; Wang, L.; Yang, Y.; Song, Y.; Wang, L. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *193*, 113553.
- [44] Ma, X.; Pang, C.; Li, S.; Xiong, Y.; Li, J.; Luo, J.; Yang, Y. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *146*, 111734.
- [45] Haotian, R.; Zhu, Z.; Cai, Y.; Wang, W.; Wang, Z.; Liang, A.; Luo, A. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1524 (in Chinese). (浩天瑞霖, 朱子煜, 蔡艳慧, 王微, 王祯, 梁阿新, 罗爱芹, 化学学报, **2022**, *80*, 1524.)
- [46] Dey, K.; Pal, M.; Rout, K. C.; Kunjattu, H. S.; Das, A.; Mukherjee, R.; Kharul, U. K.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13083.
- [47] Zhang, W.; Zhang, L.; Zhao, H.; Li, B.; Ma, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13331.
- [48] Wang, L.; Xie, H.; Lin, Y.; Wang, M.; Sha, L.; Yu, X.; Yang, J.; Zhao, J.; Li, G. *Biosens. Bioelectron.* **2022**, *217*, 114668.
- [49] Han, Y.; Lu, J.; Wang, M.; Sun, C.; Yang, J.; Li, G. *J. Electroanal. Chem.* **2022**, *920*, 116576.
- [50] Lu, J.; Wang, M.; Han, Y.; Deng, Y.; Zeng, Y.; Li, C.; Yang, J.; Li, G. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 5055.
- [51] Yang, R.; Liu, S.; Sun, Q.; Liao, Q.; Xi, K.; Su, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11778.

(Zhao, C.)