

文章编号 1672-6634(2023)04-0074-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022120004

共价有机框架修饰聚苯胺纤维膜材料制备 与电化学传感检测 Pb^{2+}

赵昌湧¹, 谢心琪¹, 万守昊¹, 金传玉¹, 赵利民¹, 闫冰^{1,2}

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 同济大学 化学与工程学院, 上海 200092)

摘要 Pb^{2+} 是一种较常见的重金属污染物, 对人体免疫力和中枢神经系统危害极大。因此, 开发出高灵敏性、有选择性的 Pb^{2+} 检测方法具有重要的意义。以静电纺丝法制备出的聚苯胺纤维为基质, 利用后修饰法在聚苯胺表面复合生长聚酰亚胺类共价有机框架材料(COFs), 从而得到复合电极材料。基于具有良好导电性的聚苯胺基底与具有多孔结构和有机功能基团的共价有机框架材料的协同作用机制, 复合电极材料实现对 Pb^{2+} 的选择性电化学检测, 检出限为 1.55 nmol/L。该方法为拓展 COFs 材料的在电化学检测中的应用提供一种新的思路和方法。

关键词 电化学检测; 共价有机框架材料; 重金属离子; 静电纺丝

中图分类号 TB34

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Covalent Organic Framework Modified Polyaniline Electrospun Nanofiber Membrane for Electrochemical Detecting of Pb^{2+}

ZHAO Changyong¹, XIE Xinqi¹, WAN Shouhao¹, JIN Chuanyu¹,
ZHAO Limin¹, YAN Bing^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract As a common heavy metal ions contaminant, Pb^{2+} is very harmful to human immunity and central nervous system. Therefore, it is significance to develop a highly sensitive and selective Pb^{2+} detection method. Herein, polyaniline fibers were firstly obtained through electrospinning method, and then a polyimide type covalent organic framework materials were grown on the surface of obtained polyaniline fibers, and the composite electrode materials were prepared. The materials integrated the good conductivity of polyaniline and the porosity of covalent organic framework materials, which showed good selective electrochemical detection of Pb^{2+} with a detection limit of 1.55 nmol/L. This method provides a new idea and method for expanding the application of COFs materials in electrochemical detection.

收稿日期: 2022-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51904148); 山东省自然科学基金项目(ZR2022MB128); 聊城大学大学生科技创新项目(CXCY2021032); 山东省大学生科技创新项目资助

通讯作者: 赵利民, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 光电功能材料, E-mail: zhaolimin@lcu.edu.cn.

Key words electrochemical detection; covalent organic framework; heavy metal ions; electrospinning method

1 引言

随着社会和经济的发展,重金属离子(如 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等)污染也日趋严重。由于其具有毒性大,难以生物降解等特点,即使微量的重金属离子也会对大脑、肾脏、血液、神经和其他器官造成严重损害。水中重金属离子超标已逐渐成为严重的环境问题,日益引起人们的关注^[1-5]。其中, Pb^{2+} 是一种较常见的重金属污染物,它可与人体蛋白质结合导致相关酶失活,对免疫力和中枢神经系统危害极大^[6-8]。世界卫生组织和环境保护署规定饮用水中 Pb^{2+} 的最高限量为 0.010 mg/L。因此,开发出高灵敏性、有选择性的微量重金属离子检测方法,对环境修复和公众健康具有重要意义^[9-11]。

目前,常用的重金属离子检测方法有 X 射线荧光光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱以及电感耦合等离子体质谱法等。然而,这些方法存在样品在运输过程中可能被污染、前处理过程复杂、检测成本高、需要专业测试人员以及昂贵的仪器等问题^[12-16]。与传统的检测方法相比,电化学分析法更加便捷和经济,从而在微量重金属离子检测中显示出独特的优势。微分脉冲溶出伏安法(DPASV)作为电化学检测中灵敏度最高的方法之一,具有简单、灵敏度高、速度快、可实现在线监测等优点,在提高灵敏度的同时能够显著降低检测限,因而在微量重金属离子检测中具有极为广阔的应用前景^[17-21]。

目前,多种具有高比表面积和高导电性的材料,如碳纳米管、石墨烯、量子点以及纳米金属氧化物等,已被用于提高电化学传感器的性能。然而,由于孔径不可调和难以以后修饰等因素导致暴露活性位点少,进而限制了这类材料在电化学传感中的进一步应用^[22-25]。多孔材料因其孔径规则可调、比表面积高、活性位点多等优点被广泛应用于电极材料的制备。共价有机框架(COFs)材料是一种由 C、N、O 等基于共价键连接的新型多孔材料,因其具有规则可控的孔隙结构、高比表面积和化学性质可调等优点,而受到越来越多的关注并应用于能源存储、气体吸附、催化和光电领域^[26-29]。Zhu 及其合作者采用自下而上生长的方法,在液/液界面上制备了卟啉基共价有机框架(TAPP-COF)薄膜,并将其作为光电正极材料应用于 Pb^{2+} 检测^[30]。Huang 及其合作者制备出球形 COFs(HRP- Ab_2 -Au-COF)纳米复合材料,COF 表面修饰的金纳米颗粒不仅为二抗(Ab_2)提供了负载平台,而且提高了 COF 的导电性,进而实现了对肌钙蛋白的高灵敏检测^[31]。但是,COFs 内在的低导电性限制了其在电化学传感中进一步应用。

为提高 COFs 导电性,拓展其在电化学传感中的应用,本文首先通过调整加速电压和转筒速率等工艺参数,采用静电纺丝技术制备出形貌均一同时具有良好导电性的聚苯胺纤维。进而利用席夫碱反应通过溶液生长方法,在聚苯胺表面复合生长聚酰亚胺类共价有机框架材料,从而得到聚苯胺/聚酰亚胺类 COFs 复合材料。制备的 COFs 具有良好的多孔结构,同时含有三嗪基团和亚胺基团,能够与 Pb^{2+} 配位。当 COFs 吸附 Pb^{2+} 后,引起 COFs 电学性能的改变;同时,制备的聚苯胺基底是一种良好的有机导电材料。基于二者的协同作用,实现对 Pb^{2+} 的高灵敏电化学检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

静电纺丝设备(BM-2020 型,深圳通力微纳公司);电化学工作站(Gamry1010,美国);X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8);场发射扫描电子显微镜(Merlin Compact,德国蔡司);X 射线光电子能谱(赛默飞 Escalab 250,美国);热分析仪(耐驰 STA-449,德国);全自动比表面分析仪(BEL MAX,日本);傅里叶变换红外光谱仪(IS50, Thermo Fisher Scientific,美国)。

聚苯胺,聚乙烯醇,1,4-二氧六环,对甲基苯磺酸均为分析纯,自上海麦克林试剂公司购入;2,4,6-三甲

酰间苯三酚(TFP)和三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAPT)从吉林中科研伸科技有限公司购入。所有试剂未再次提纯,直接使用。

2.2 实验方法

2.2.1 静电纺丝法制备聚苯胺纤维。磁力搅拌下,把质量浓度为 10% 的聚乙烯醇水溶液加入到质量浓度为 25% 的聚苯胺的 N, N-二甲基甲酰胺溶液中,80 °C 恒温搅拌 10 h,直至两种溶液完全混合。冷却至室温后,静置保存 2 h,得到黑色、具有一定黏度的前驱体溶液。

把前驱体溶液加入到注射器中,连接设备正负极,调节针头和纺丝纸的距离为 7 cm,纺丝角度为 90°,滑台移动速度 30 mm/s,移动距离 40 mm,设置电压为 25 kV,推胶速度为 0.6 mL/h 进行纺丝操作,得到 PANI 纤维膜。

2.2.2 TFP-TAPT/PANI 复合纤维材料的制备。分别将 0.064 g TFP 加入到 1 mL 的 1,4-二氧六环中,0.10 g TAPT 和 0.17 g 对甲基苯磺酸加入 2 mL 的 1,4-二氧六环形成溶液后涂抹在制备的 PANI 纤维上。然后,把纤维卷曲、干燥,放入水热反应釜内衬中,再加入 3 mL 1,4-二氧六环。密封后,120 °C 反应 3 d,得到复合材料。把复合膜材料浸泡在四氢呋喃中放置 24 h,然后 50 °C 干燥 10 h,得到在聚苯胺表面生长 COFs 的复合材料,标记为 TFP-TAPT/PANI(如图 1 所示)。

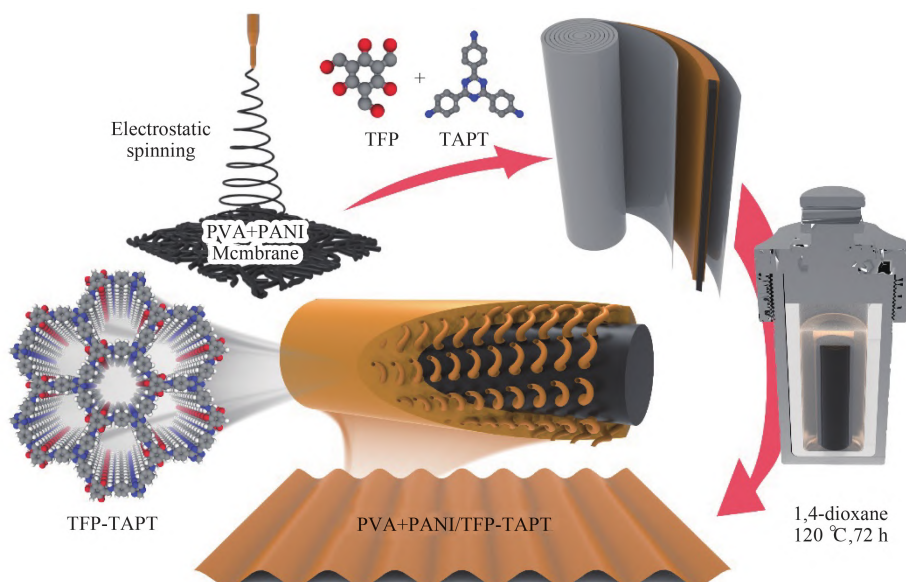


图 1 TFP-TAPT/PANI 复合材料制备示意图

2.2.3 TFP-TAPT/PANI/CPE 电极制备。将 220 μL 液体石蜡加入到盛有 200 mg 石墨粉的玛瑙研钵中,再加入不同质量的 TFP-TAPT/PANI(相比石墨粉,质量分数从 0~9%),充分研磨得到颗粒均匀的浆状物,再将其装填到直径为 2 mm 的管状聚四氟乙烯腔体中,插入铜导线,即制成碳糊电极。使用前,将电极用滤纸打磨,使其表面至平整。使用前在 0.10 mol/L 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH}=7.4$)中以 100 mV/s 扫速在 0~1.2 V 之间循环扫描,直至得到稳定的循环伏安曲线为止。

2.2.4 电化学检测 Pb^{2+} 。以甘汞电极和铂丝分别为参比电极和对电极,采用 DPASV 在三电极体系中测试。缓冲液为 HAc-NaAc 体系($\text{pH}=6.0$),富集电压为 -1.0 V,富集时间 300 s,扫描范围: -1.0~0.6 V。

3 结果与讨论

3.1 TFP-TAPT/PANI 结构表征

图 2(a, b)为静电纺丝法制备的 PANI/PVA 纤维的扫描电子显微镜(SEM)图,可见纤维直径在 200 nm 左右,没有断裂,并且表面存在褶皱。图 2(c, d)为在纤维表面生长了 TFP-TAPT COFs 的 SEM 图,在低倍数下[图 2(d)]可见纤维表面已经负载大量 COFs,部分 COFs 形成团聚体,高倍数下[图 2(c)]可

见不规则颗粒状的 COFs 生长并布满纤维表面。

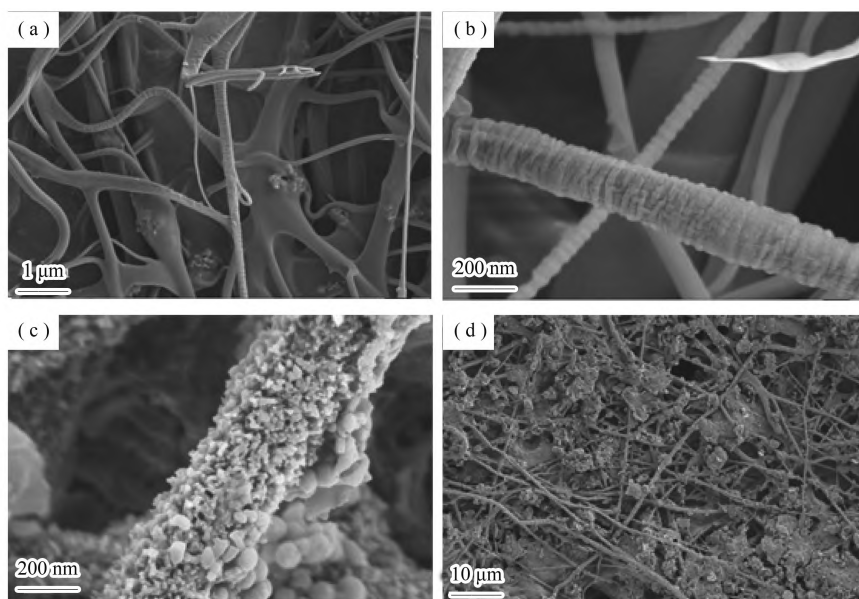


图2 (a, b)PANI 纤维膜和(c, d)TFP-TAPT/PANI 扫描电子显微镜图

图3(a)为 PANI 纤维膜和 TFP-TAPT/PANI 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,聚苯胺膜在 25° 有明显的衍射峰,对应着 PANI 的(200)晶面。该峰形较宽,说明形成的膜结晶性不好,存在短程有序但长程无序的结构。当在其表面生长 COFs(TFP-TAPT)后,在 2θ 为 5.8° 和 10.0° 处出现明显的衍射峰,分别对应 TFP-TAPT 的(100)和(110)晶面,与文献中 TFP-TAPT 的衍射峰一致^[32]。图3(b)为 PANI 纤维膜和 TFP-TAPT/PANI 的傅立叶红外光谱图。从图中可以看出,在 PANI 表面生长 COFs 后, 1620 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰明显增强,这是 COFs 中芳香族三嗪环中 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰;同时,在 1450 cm^{-1} 处出现芳香性 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1503 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰,证明了在 PANI 膜上生长了 COFs^[31]。

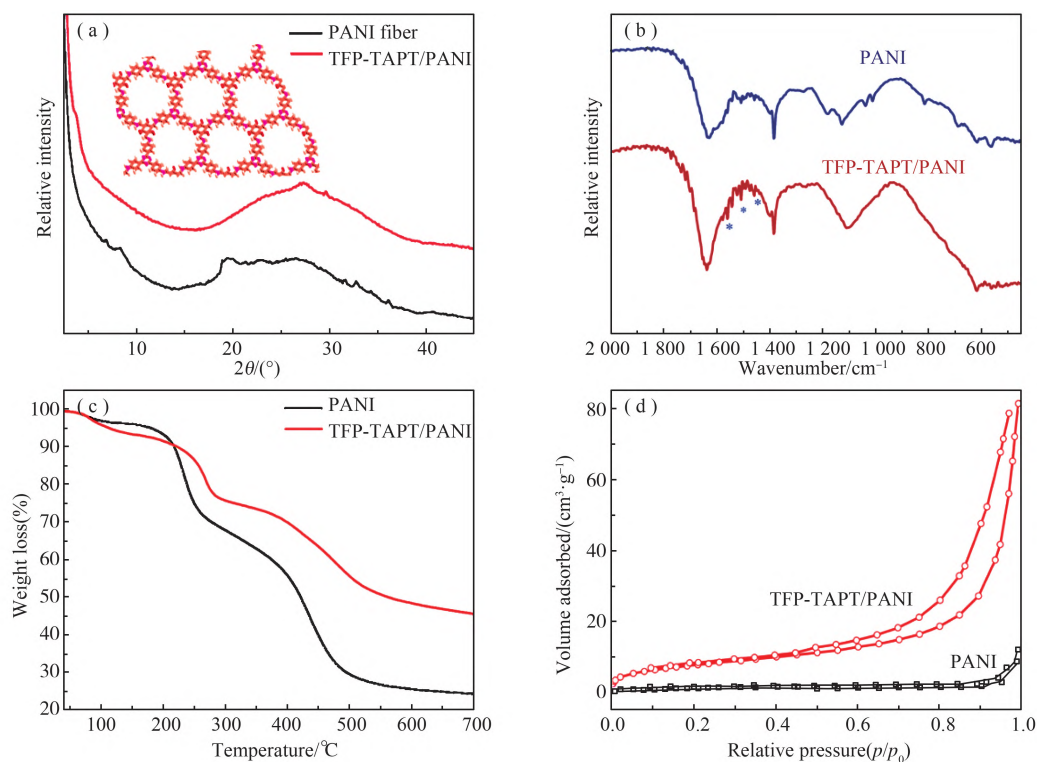


图3 PANI 纤维膜和 TFP-TAPT/PANI 复合材料的(a)X 射线衍射图;(b)傅立叶红外光谱图;
(c)热重分析图和(d) N_2 吸附-脱附曲线图

图 3(c) 是 PANI 纤维膜和 TFP-TAPT/PANI 的热重分析图。通过 TGA 曲线可以发现, PANI 纤维膜在 200~250 °C 有一个明显的质量损失, 这主要是结合水和电纺过程中加入的聚乙烯醇的损耗; 在 400~500 °C 之间发生的质量损失主要是由于聚苯胺主链的分解; 500 °C 以后, 达到稳定。当在纤维膜上生长 COFs 后, 可以发现, 由于 COFs 的加入, 在两个阶段的质量损失度均有所下降; 同样的, 在 500 °C 以后复合纤维膜的质量达到稳定。从图中还可以看出, 复合膜的热稳定性(245 °C) 略高于 PANI 膜(204 °C)。图 3(d) 为 PANI 纤维膜和 TFP-TAPT/PANI 在 77 K 时的 N_2 吸附-脱附等温曲线。由于少量微孔的存在, PANI 膜呈现出 I 型吸附等温线的特征, 其比表面积为 $4.58 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当与 COFs 形成复合材料后, 在中等压力区吸附量缓慢增加, 在脱附支中出现了滞后现象, 表明其吸附等温线呈现出 I 和 IV 型的混合特征, 这主要是由于具有规则孔径结构的 COFs 引起的。TFP-TAPT/PANI 的比表面积为 $28.29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是未复合前的 6 倍。

为进一步研究复合纤维膜的结构和化学环境, 图 4 给出了 TFP-TAPT/PANI 的 X 射线光电子能谱图。从全谱图[图 4(a)]中可以观察到 C、N 和 O 的 1s 特征峰, 说明复合材料是由三种元素组成。通过分峰拟合, N 1s 可以分解成 398.5 和 400.1 eV 两个峰, 分别对应于 C-NH₂ 和三嗪环中的 C=N 键[图 4(b)]。C 1s 峰呈现出明显的小峰, 分别对应于苯环中的 C=C/C-C(284.4 eV)、亚胺中 C-N 以及框架中的 C=O(286.1 eV) 和三嗪环中的 C=N(288.6 eV) 键, 见图 4(c)^[33,34]。如图 4(d) 所示, O 1s 在 531.8 eV 的峰主要来自框架材料中的 O。

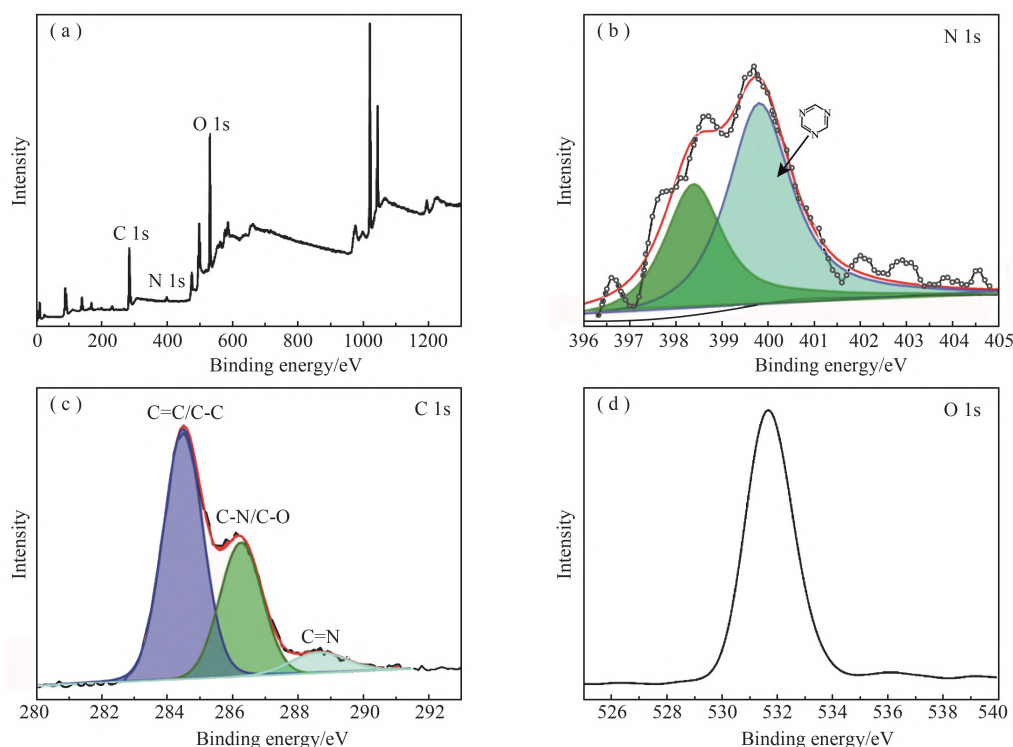


图 4 TFP-TAPT/PANI 复合材料的 X 射线光电子能谱图: (a) 总图; (b) N 1s; (c) C 1s; (d) O 1s

3.2 TFP-TAPT/PANI 对 Pb^{2+} 的检测

采用微分脉冲阳极溶出伏安法考察材料对溶液中的 Pb^{2+} 电化学响应性能。如图 5(a) 所示, 纯 CPE 电极(不含复合材料)在 0.3 V 电位处呈现出较小的响应峰; 而 TFP-TAPT/PANI/CPE 电极在 0.5 V 电位处显示出较强的电流响应信号, 峰电流为 1.48 mA。这可能一方面因为复合膜材料中 PANI 纤维保持了材料的导电性, 另一方面, TFP-TAPT 特殊的有机框架结构增加了复合材料的比表面积和对 Pb^{2+} 的吸附能力。为进一步优化实验条件, 测试了富集电位和富集时间对峰电流的影响。图 5(b) 为富集时间固定为 300 s, TFP-TAPT/PANI 掺杂量为 7%, Pb^{2+} 浓度 0.7 mol/L 时, 在 -0.5~-1.2 V(vs. SCE) 范围内改变富集电位所得到的电位-电流图。可见, 随着富集电位的增大, 峰电流逐渐增大; 但是, 富集电位在 -1.0 V 以后, 峰

电流的增大趋势明显减缓。因此,选择 -1.0 V 做为富集电位。固定富集电位为 -1.0 V (vs. SCE),COFs掺杂量为7%, Pb^{2+} 浓度 0.7 mol/L ,利用DPSPV法在 $100\sim 600\text{ s}$ 内测试了富集时间对 Pb^{2+} 响应电流的影响。如图5(c)所示,随着富集时间的延长,峰电流随之增大;在 300 s 时达到 30 mA 左右,随后峰电流增大趋势减缓,因此,选择 300 s 做为富集时间。为进一步研究TFP-TAPT/PANI含量对 Pb^{2+} 传感性能的影响,图5(d)显示了不同含量的TFP-TAPT/PANI所对应的峰电流值。从图中可以看出,当电极中TFP-TAPT/PANI掺杂量为7%时,峰电流达到最大。因而,选择掺杂量7%的电极材料做为优化后的测试条件。

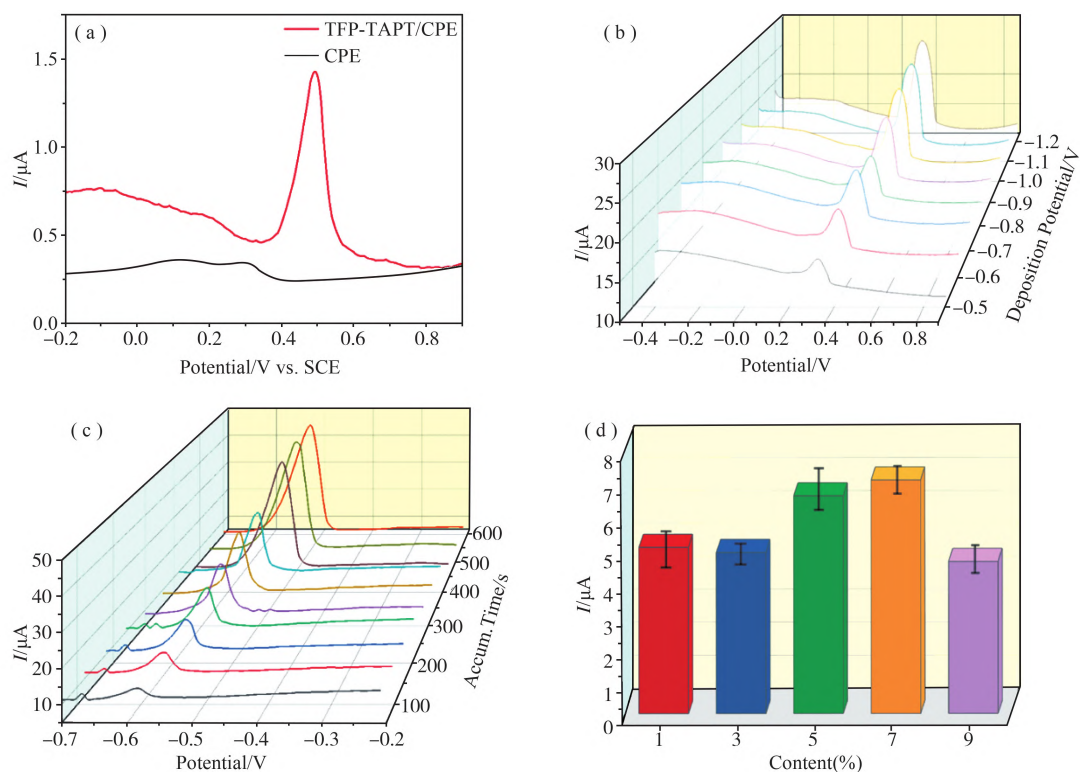


图5 (a)TFP-TAPT/PANI/CPE和CPE的微分脉冲溶出伏安曲线图;不同(b)富集电压和(c)富集时间的曲线图;(d)TFP-TAPT/PANI含量对电流信号的影响

为了进一步研究复合材料对 Pb^{2+} 的检测灵敏度,在优化后的测试条件下,以 Pb^{2+} 浓度为变量,采用DPASV法进行了 Pb^{2+} 浓度梯度实验。如图6(a)所示, Pb^{2+} 的峰电流随着其浓度的增大而增加,同时峰电流所对应的电位向高电压方向移动,这可能是由于复合材料中的TFP-TAPT含有的有机基团对 Pb^{2+} 的吸附所致。图6(b)给出了 Pb^{2+} 浓度与峰电流的关系曲线,从图中可以看出,在低浓度区和高浓度区,峰电流与浓度呈现良好的线性关系,这与文献中一致^[35]。在低浓度区($10\sim 300\text{ nmol/L}$),对应的线性方程为: $I = 5.5C + 13.55$,对应的 R^2 为 0.9852 ;在高浓度区($1\,000\sim 7\,000\text{ nmol/L}$),对应的线性方程为: $I = 1.4C + 20.65$,对应的 R^2 为 0.9880 ,根据IUPAC规定($S/N=3$),检出限为 1.55 nmol/L 。该检测限低于大部分文献所报道的方法,能够满足国家饮用水标准中对水体 Pb^{2+} 的检测要求。COFs的高比表面积和丰富的-C-N-CO-有机基团为复合电极材料提供充足的电化学活性位点,而聚苯胺的良好导电性有助于信号的传递和接收,提高其电化学响应强度,增强 Pb^{2+} 检测能力。

为进一步研究电极的选择性和适用性,在含 10 mmol Pb^{2+} 的HAc-NaAc缓冲溶液中进行竞争实验,探讨了干扰金属离子对 Pb^{2+} 检测的影响。如图6(c)所示,与无干扰信号的 Pb^{2+} 的相比,干扰离子(Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+})对 Pb^{2+} 的测定影响较小。这些结果表明,TFP-TAPT/PANI/CPE具有良好的选择性,可以有效地测定 Pb^{2+} 。

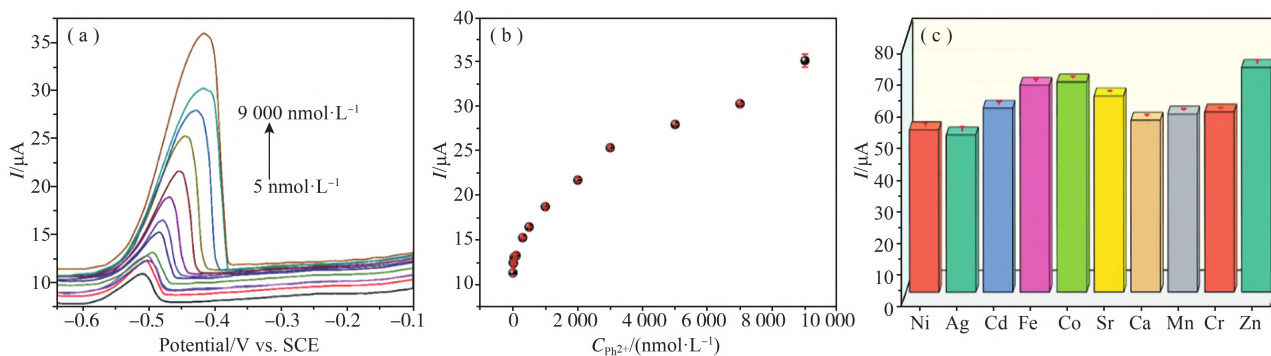


图6 (a)不同 Pb^{2+} 浓度的 DPASV 曲线;(b)浓度-电流曲线和(c)干扰离子对电流信号影响

4 结论

以静电纺丝法制备出的聚苯胺纤维为基质,利用后修饰法在聚苯胺表面复合生长聚酰亚胺类共价有机框架材料,从而得到 TFP-TAPT/PANI 复合材料。复合材料能够综合聚苯胺基底的良好导电性和共价有机框架材料的多孔性和功能基团,从而实现对 Pb^{2+} 的选择性电化学检测。峰电流与浓度呈现出良好的线性关系,检出限为 1.55 $nmol/L$ 。该方法为拓展 COFs 材料的在电化学检测中应用提供一种新的思路和方法。

参 考 文 献

- [1] 江来, 吴棒, 郭欣, 等. 生物炭应用于修复重金属污染的湖泊底泥[J]. 水处理技术, 2022, 48(4): 24-29.
- [2] 邱素艳, 俞熙仁, 董一帆, 等. 基于聚乙烯吡咯烷酮功能化磁性氧化石墨烯固相萃取鸡饲料中 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Cd(II)$ 和 $Pb(II)$ 离子[J]. 分析测试学报, 2022, 41(2): 242-248.
- [3] 薛晨怡, 刘林佳, 王婷, 等. 荧光法检测重金属铅离子的研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(7): 1039-1051.
- [4] 王卓群, 邱少芬, 孙瑞莲. 有机改性天然矿物钝化土壤重金属研究进展[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(11): 101-108.
- [5] 刘爱荣, 李季, 王伟, 等. 纳米零价铁处理含重金属工业废水研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(4): 1278-1291.
- [6] 刘宁, 赵国, 刘刚. 土壤铅和镉溶出伏安法检测中影响因素及其削弱方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2021, 37(18): 232-243.
- [7] ZHAI H, WANF Y, YIN J, et al. Electrochemiluminescence biosensor for determination of lead(II) ions using signal amplification by $Au@SiO_2$ and tripropylamine-endonuclease assisted cycling process[J]. Microchimica Acta, 2022, 189(9): 1-11.
- [8] 孙延慧, 齐有嘴, 申优, 等. 基于 RGO-Au-ZIF-8 复合材料的电化学传感器制备及其在铅离子和铜离子同时检测中的应用[J]. 化学学报, 2020, 78(2): 147-154.
- [9] 张诗洋, 朋小康, 廖松义, 等. 用于分离重金属离子的聚苯胺改性氧化石墨烯复合膜[J]. 材料导报, 2021, 35(18): 18030-18034.
- [10] ZHANG Y, QIN Y, JIAO L, et al. Atomically thin bismuthene nanosheets for sensitive electrochemical determination of heavy metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1235: 340510.
- [11] TAHA T A, MEHANEY A, ELSAYED H A. Detection of heavy metals using one-dimensional gyroidal photonic crystals for effective water treatment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 285: 126125.
- [12] 徐斌. 原子吸收光谱法在测定水中重金属离子的应用[J]. 中国医疗器械信息, 2019, 25(21): 28-29+32.
- [13] 吴倩, 毕洪梅, 韩晓军. 重金属离子的电化学检测研究进展[J]. 分析化学, 2021, 49(3): 330-340.
- [14] 贾璐璐, 冯小燕, 田玉婷, 等. 食物中重金属检测方法的研究进展[J]. 实用预防医学, 2022, 29(9): 1148-1153.
- [15] 牛延菲, 张晓南, 徐怡, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定大枣中 7 种重金属及有害元素及健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1760-1765.
- [16] 卢玉曦, 张立红, 唐丽丽, 等. 在线衍生高效液相色谱法测定酱油中 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 的含量[J]. 分析测试学报, 2017, 36(3): 418-421.
- [17] 利健文, 黄象金, 韦寿莲. 壳聚糖-超高纯单壁碳纳米管修饰电极检测 Pb^{2+} [J]. 化学研究与应用, 2020, 32(5): 813-818.
- [18] ALBISHRI H M, El-Hady D A. Hyphenation of enzyme/graphene oxide-ionic liquid/glassy carbon biosensors with anodic differential pulse stripping voltammetry for reliable determination of choline and acetylcholine in human serum[J]. Talanta, 2019, 200: 107-114.
- [19] YU X L, HE Y. Application of Box-Behnken designs in parameters optimization of differential pulse anodic stripping voltammetry for lead(II) determination in two electrolytes[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-8.
- [20] 彭灿伟, 汪莉, 陈受惠. 二维片层卟啉基共价有机框架材料修饰电极用于污水中汞离子的高灵敏检测[J]. 分析化学, 2022, 50(3):

356-364.

- [21] 缪金伟. 基于多肽的电化学传感器在蛋白质检测中的应用的研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(11): 1330-1335.
- [22] 杨振宇, 沈子函, 徐光青, 等. N 掺杂 TiO_2 纳米管阵列的制备及光电化学检测性能的研究[J]. 功能材料, 2022, 53(10): 10022-10031.
- [23] 白静, 朱冰. 三维氮掺杂石墨烯分子印迹传感器在联苯菊酯检测中的应用[J]. 分析科学学报, 2022, 38(5): 658-662.
- [24] 张琬, 卫潇, 李雅倩, 等. 钙钛矿量子点在荧光分析检测中的应用[J]. 化学通报, 2022, 85(11): 1312-1321.
- [25] 郝亚超, 张崇, 王文涛, 等. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的电化学检测[J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1190-1195.
- [26] 于歌, 汪成. 共价有机框架在传感中的研究进展[J]. 有机化学, 2020, 40(6): 1437-1447.
- [27] 田立亮, 张玮琦, 解政, 等. 催化层掺杂共价有机框架材料提升高温聚电解质膜燃料电池性能[J]. 物理化学学报, 2021, 37(9): 226-232.
- [28] 把明芳, 陕绍云, 余箫剑, 等. 对富氮 COFs 改性提高 CO_2 捕获性能的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(10): 63-69.
- [29] 桂波, 程远朋, 汪成. 三维共价有机框架的后合成修饰[J]. 中国科学:化学, 2022, 52(2): 142-149.
- [30] FENG S, YAN M, XUE Y, et al. Electrochemical immunosensor for cardiac troponin I detection based on covalent organic framework and enzyme-catalyzed signal amplification[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(40): 13572-13579.
- [31] ZHAO C, ZHANG L, WANG Q, et al. Porphyrin-based covalent organic framework thin films as cathodic materials for "on-off-on" photoelectrochemical sensing of lead ions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 20397-20404.
- [32] GOMES R, BHAUMIK A. A new triazine functionalized luminescent covalent organic framework for nitroaromatic sensing and CO_2 storage[J]. RSC advances, 2016, 6(33): 28047-28054.
- [33] LI Y, GUO X, LI X, et al. Redox-active two-dimensional covalent organic frameworks(COFs) for selective reductive separation of valence-variable, redox-sensitive and long-lived radionuclides[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 132(10): 4197-4204.
- [34] LIAO Y, WANG H, ZHU M, et al. Efficient supercapacitor energy storage using conjugated microporous polymer networks synthesized from Buchwald-Hartwig coupling[J]. Advanced materials, 2018, 30(12): 1705710.
- [35] 张翠忠, 连欢, 杨薇, 等. 混合气凝胶负载铋纳米粒子的电化学传感器检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} [J]. 分析化学, 2022, 50(8): 1233-1242.

(责任编辑:蒲锡鹏)