

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021070703

刘威, 周绍岩, 贾琼. 有机整体柱的改性及在环境污染物分析方面的应用[J]. 环境化学, 2022, 41(7): 2375-2388.

LIU Wei, ZHOU Shaoyan, JIA Qiong. Modification of organic monolithic column and its application in environmental pollutant analysis[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (7): 2375-2388.

## 有机整体柱的改性及在环境污染物分析方面的应用<sup>\*</sup>

刘威<sup>1</sup> 周绍岩<sup>1 \*\*</sup> 贾琼<sup>2 \*\*</sup>

(1. 长春中医药大学药学院, 长春, 130017; 2. 吉林大学化学学院, 长春, 130012)

**摘要** 由于环境中污染物含量多为痕量, 且样品基质具有复杂性, 因此针对环境中污染物, 开发快速灵敏的分析方法非常有意义。整体柱的改性是通过将功能材料修饰于整体柱中, 以改善其性能, 在环境污染物分析中展现巨大的潜力和应用前景。本文介绍了整体柱改性的材料和改性方法, 综述了改性整体柱在环境污染物方面的应用, 并对改性整体柱用于环境污染物方面存在的问题及未来发展趋势进行了总结和展望。

**关键词** 改性整体柱, 环境污染物, 环境分析。

## Modification of organic monolithic column and its application in environmental pollutant analysis

LIU Wei<sup>1</sup> ZHOU Shaoyan<sup>1 \*\*</sup> JIA Qiong<sup>2 \*\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun, 130017, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, China)

**Abstract** Due to the majority of traces of pollutants in the environment and the complexity of the sample matrix, it is of great significance to develop a method to separate and enrich pollutants in the environment rapidly and sensitively. The modified monolithic column improves its performance by modifying functional materials in the monolithic column, showing great potential and application prospects in the analysis of environmental pollutants. This article introduces the modified materials and methods of the monolithic column, reviews the application of the modified monolithic column in environmental pollutants, and summarizes the problems and future development trends of the modified monolithic column in environmental pollutants and outlook.

**Keywords** modified monolithic column, environmental pollutants, environmental Analysis.

随着社会工业化和产业化的发展, 环境污染物不断蓄积及流动, 使水质及土壤环境中的污染物通过生物链逐渐集聚成高浓度, 对人类的健康存在危害, 扰乱自然生态循环。目前污染物类型分类较多, 形态多样化, 主要包括农药残留、芳烃及类似物、抗生素及重金属等几类, 由于在环境中污染物含量多为痕量, 而且样品基质的复杂性, 采用常规检测仪器已达不到对环境污染物分析的要求, 因此对实际样品中目标物的分析方法提出了更高的要求。

有机聚合物整体柱 (polymer monolithic column) 是采用一种通过光引发或者热引发将单体、致孔

2021年7月7日收稿(Received: July 7, 2021).

\* 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放课题 (sklssm202020) 资助。

Supported by Open Project of State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University (sklssm202020).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0431-86172211, E-mail: colored-glaze@163.com; E-mail: jiaqiong@jlu.edu.cn

剂、和引发剂等物质聚合而成的,具有连续多孔结构的整体材料。整体柱骨架均匀,具有双连续多孔结构,通透性良好,传质阻力小且易于功能化改性等诸多的优异特性,在环境、食品、生物医药等诸多领域被广泛应用<sup>[1-4]</sup>。

整体柱作为第四代色谱,具有很多优异性能。但同时也存在一些缺点,进而影响其在实际样品分析中的应用。具体总结如下:①聚合物整体柱孔结构的调控:聚合反应过程中单体与交联剂比例、致孔剂比例、交联剂的选择及反应温度的设定等因素都对整体柱孔径的均一性具有一定影响;②聚合物在有机溶剂中的溶胀致使机械稳定性差,影响材料的孔隙度进而影响小分子物质的扩散;③聚合物整体柱的比表面积小、柱容量较低;④样品基质的复杂性限制了整体柱的应用范围。因此如何解决上述问题,是有机聚合物整体柱面临的挑战。近年来整体柱改性已成为整体柱方向的研究热点,改性后的整体柱能够有效改善其本来的性能,如纳米材料改性的整体柱能提高机械稳定性<sup>[5]</sup>;离子液体改性的整体柱能有效改善其孔结构,增加渗透性<sup>[6]</sup>;大环化合物改性的整体柱能增加其比表面积<sup>[7]</sup>等。现存的改性材料种类繁多,根据目标分析物有针对性地改性整体柱,才能提高整体柱的特异性识别。

目前已有文章对改性整体柱在蛋白质方面的应用进行了评述,本课题组<sup>[8]</sup>评述了基于整体柱的糖基化蛋白质分离富集方法的研究进展。李子凌等<sup>[9]</sup>评述了纳米材料掺杂聚合物整体柱的构筑及在样品前处理领域的应用。但有关改性有机整体柱在环境污染物方面应用的综述还未见报道。本文系统评述了纳米材料、金属有机骨架、共价有机骨架、大环化合物、离子液体等改性的整体柱在环境污染物方面的应用,并提出了应用中存在的问题及未来的发展趋势进行了展望。

## 1 改性整体柱的材料和改性剂 (Modified materials and modifiers of monolithic columns)

### 1.1 纳米材料

经纳米材料改性的聚合物整体柱制备得到的杂化整体柱。其中的无机组分不仅能够有效提升材料的富集能力,还可以明显改善整体柱的机械性能,制备得到更稳固的聚合物骨架<sup>[10-12]</sup>。目前,应用于整体柱研究的纳米材料主要有碳纳米材料、硅纳米材料、无机金属或金属氧化物纳米粒子等。

#### 1.1.1 碳纳米材料

自碳纳米管、石墨烯、纳米金刚石等新型碳纳米材料问世以来,被广泛应用于分析化学及相关领域<sup>[13-16]</sup>。

碳纳米管(CNTs)是一种一维的纳米材料,通过折叠石墨烯片成折叠结构,它的长度决定它的性质,将碳纳米管引用到有机聚合物中可以增加其粘度、机械性能、有效吸附面积。CNTs具有比表面积大、吸附容量高、热稳定性强且能与芳香族、不饱和化合物等产生 $\pi-\pi$ 堆积效应等特点,CNTs改性的整体柱对芳香族化合物显示出明显的亲和力。Zhao等<sup>[17]</sup>采用一步原位聚合法合成了单壁碳纳米管(SWCNTs)掺杂的聚(苯乙烯-二乙烯基苯)毛细管电色谱整体固定相,成功用于芳香族化合物的分离,改性后的整体柱孔直径平均值97.1 nm,比表面积平均值 $604.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,重复性良好。

纳米金刚石是直径小于100 nm的金刚石颗粒,具有导热性好、硬度高、比表面积大、化学惰性好等独特性质。作为典型的纳米碳材料,纳米金刚石表面存在多种范德华力,彼此之间相互作用,导致纯净的纳米金刚石粉末易聚集,并形成较大的颗粒。为增加其在溶剂中的分散性,通常需要采用一定方法对纳米金刚石进行改性。目前,多采用共价法修饰纳米金刚石<sup>[18]</sup>。Wei等<sup>[19]</sup>制备了以羟基纳米金刚石为单体的杂化整体柱,用于HPLC的固定相,并对小分子进行分离,与未加纳米金刚石的聚合物整体柱进行对比,纳米金刚石杂化整体柱的结构更加均匀,热稳定性、机械稳定性增强,改性后的材料能够对酸性、碱性及中性化合物进行有效分离,并达到了较为理想的分离效果。

氧化石墨烯(GO)具有超高的比表面积、较强的稳定性,同时还含有丰富的羟基、羧基、环氧基等含氧官能团,决定了它能溶解在许多溶剂中,更适用于基质复杂的环境污染物的分离富集研究。Li等<sup>[6]</sup>合成了掺有GO的聚(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)杂化整体柱,以深溶剂与离子液体为二元绿色致孔剂,该整体柱表现高的渗透性、均质性,以烷基苯酮和烷基苯来评估其性能,柱效达147000块·m<sup>-1</sup>,是未掺杂GO整体柱的两倍。

### 1.1.2 硅纳米材料

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是由硅元素和氧元素构成的一种具有三维立体结构的纳米级网状材料。通过硅原子上连接有不同性质的功能基团,为POSS作为改性材料融入整体柱提供了可能性。近年来,基于POSS材料改性的新型整体柱,因其机械稳定性、pH稳定性和热稳定性均有明显增强,已受到色谱领域研究者的广泛关注<sup>[20-22]</sup>。Zhang等<sup>[23]</sup>通过光引发自由基聚合反应在7 min内制备了新型离子液体功能化的POSS杂化毛细管整体固定相。以甲基丙烯酸酯取代的多面低聚倍半体硅氧烷(POSS-MA)为交联剂,离子液体1-丁基-3-乙烯基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(VBIMNTF<sub>2</sub>)为功能单体,安息香双甲醚(DMPA)为光引发剂制备而成的整体柱已成功用于烷基苯、酚、苯胺和稠环芳烃等不同类型物质的快速分离,最高柱效可达到98000块·m<sup>-1</sup>(图1)。

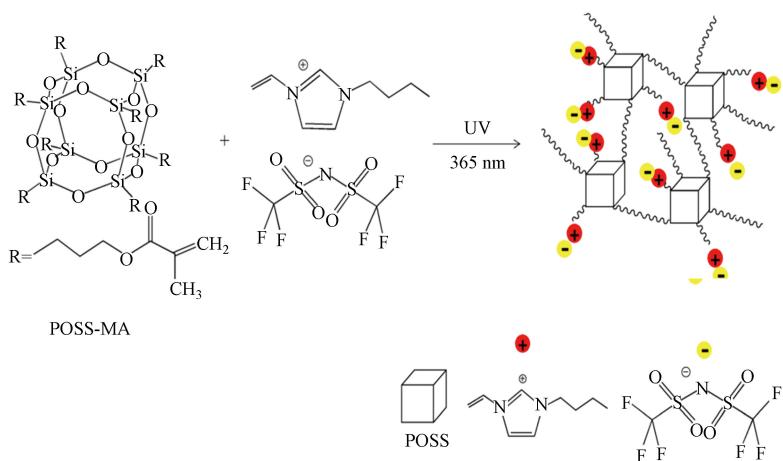


图1 POSS-VBIMNTF<sub>2</sub>杂化整体柱的示意图

Fig.1 Schematic preparation of the POSS-VBIMNTF<sub>2</sub> hybrid monolithic column

### 1.1.3 金属与氧化物纳米粒子

金属纳米材料因其比表面积大、生物相容性好等特性修饰整体柱,能改善其分离效果,增加吸附容量。Khalil等<sup>[24]</sup>采用紫外线诱导自由基聚合法合成了金纳米粒子修饰的聚(N-丙烯酰氨基琥珀酰亚胺-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,合成的整体柱用于分离硝基酚异构体,金纳米颗粒的引入,既增加了目标物的吸附位点,又不影响整体柱的渗透性。Monica等<sup>[25]</sup>合成金纳米粒子(AuNPs)修饰的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱。AuNPs的加入不仅增加了整体柱的比表面积,同时增强对小分子的吸附力。Pang等<sup>[26]</sup>采用原位法合成了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子掺杂的聚(乙烯基咪唑-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,以整体柱为分离富集段,与HPLC联用检测水及土壤中的磺脲类农药,检出限分别达到0.030—0.15 μg·L<sup>-1</sup>、0.30—1.5 μg·kg<sup>-1</sup>,该方法已成功地应用于环境水和土壤样品中低浓度磺脲类物质的监测,其回收率和精确度均良好。

## 1.2 金属有机骨架

金属-有机骨架化合物(MOFs)是一类以金属离子或金属簇为配位中心,与含氧或氮的有机配体通过配位作用形成的多功能多孔材料。它具有较大的比表面积,极佳的多孔性,较为统一的孔径,表面基团可修饰并且结构有多样性等特点。MOFs与整体柱相结合,既解决了MOFs因较小的粒径和不规则的形貌导致的高柱压,在线固相萃取受限等问题,同时整体柱在制备过程中聚合方式难以控制如颗粒堆积、孔道不均匀等问题也得到很好的解决。由于MOFs结构的多样性和其对应的独特性能,在整体柱的改性领域受到越来越多的关注<sup>[27-30]</sup>。Yusuf等<sup>[31]</sup>制备了ZIF-8掺杂的聚(甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,并将其用于骨架异构体及异丁烷/异丁烯气体混合物的分离。由于ZIF-8拥有均匀柔韧的窄六元环孔窗(0.34 nm)及稳定的结构,不仅增强了小分子物质在孔道中的传质,同时也增强固定相和待分离组分间的相互作用,比表面积、分离度及分离效率得到明显的提高。Zhang等<sup>[32]</sup>采用共聚法合成了新的镧系金属有机框NKU-1引入的聚(甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,在CEC模式下分离烷基苯、多环芳烃、苯胺、萘四类小分子化合物,该整体柱具有良好的渗透

性,有效塔板数达  $210000 \text{ 块} \cdot \text{m}^{-1}$ ,柱效明显提高.

### 1.3 共价有机骨架

共价有机骨架(COF)材料是由有机小分子通过共价键连接而成的新型晶体有机多孔材料。COF具有密度低,稳定性好、比表面积大、孔道均匀、结构可控、孔隙率大等特点,使得该材料在气体储存和分离<sup>[33–36]</sup>、传感<sup>[37]</sup>、催化<sup>[38]</sup>、药物运输<sup>[39]</sup>、吸附<sup>[40–42]</sup>等方面表现出潜在的应用价值。它与整体柱结合,可有效解决 COF 因不规则、大孔径导致的柱压高、柱效低的问题,同时也增加了整体柱对于小分子的结合位点。

Yan课题组<sup>[43]</sup>合成了甲基丙烯酸键合COF整体柱,并用于多环芳烃、酚类化合物、苯胺类、非甾体抗炎类药物和苯并噻吩等小分子化合物的分离,与未引入COF的甲基丙烯酸整体柱相比,3D-COF改性的整体柱在反相色谱模式下表现出增强的疏水性、 $\pi$ - $\pi$ 共轭、氢键作用。接着,Yan课题组<sup>[44]</sup>首次采用正交试验优化合成了三维共价有机框架(3D-COF)掺杂的聚(甲基丙烯酸-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,并作为HPLC色谱柱(图2),以苯为测试分子评估该色谱柱性能,相比于未掺杂3D-COF甲基丙烯酸整体柱,所制备的3D-COF掺杂整体柱的理论塔板数提高了至少2倍,速率理论模型中的涡流扩散项、分子扩散项、传质阻力项均明显降低。以乙腈,乙腈/水(50/50,V/V),甲醇,甲醇/水(50/50,V/V)为流动相,流速控制在0.2—5 mL·min<sup>-1</sup>内,线性范围良好。以甲醇/水(50/50,V/V)为流动相,柱压达2170 psi未出现固定相坍塌,表现出良好的机械稳定性。由于3D-COF的引入,该整体柱成功实现了烷基苯、多环芳烃等小分子及小分子同分异构体的分离,展现了COF在HPLC分离方面的应用潜力。

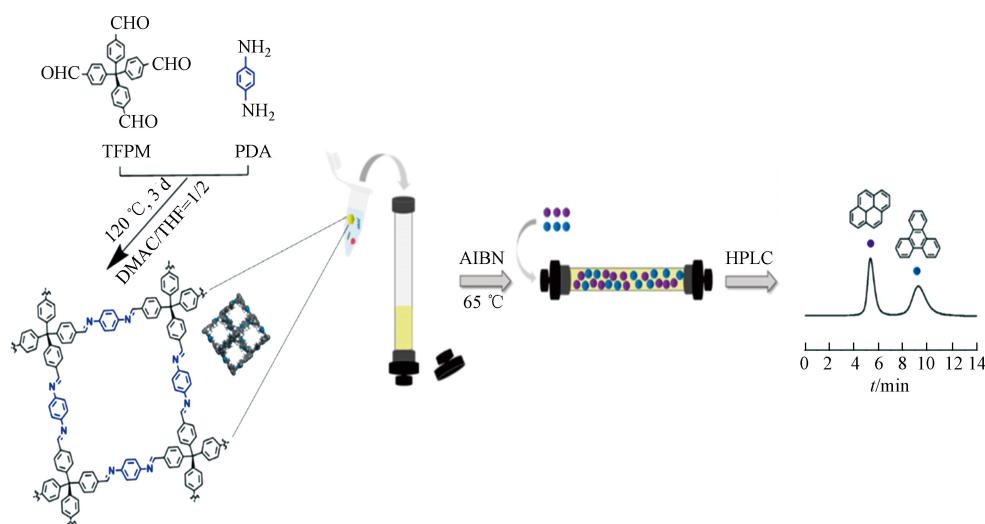


图2 三维共价有机骨架并入整体柱用于高效液相色谱柱的制备

Fig.2 Preparation of a 3D-COF Monolithic Column for HPLC

### 1.4 大环化合物

大环化合物是人工合成的一类多齿配体,冠醚、环糊精、葫芦脲、柱芳烃等是大环化合物的典型代表,它们不但含有丰富的活性基团(如羧基、羟基),而且还具有特殊的空腔结构,可包含客体分子形成主客体化合物。

Ye课题组<sup>[45]</sup>基于巯基-烯点击化学一锅法制备了 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)掺杂的多功能整体柱。在毛细管液相色谱模式下,对芳香类物质、塑料成分、手性药物进行分离,该整体柱显现出良好的通透性、机械稳定性、热稳定性,并包含了反相作用、手性拆分、主-客体包含多重色谱作用机制。本课题组<sup>[46]</sup>制备了葫芦脲修饰的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱,成功用于分离富集水环境中痕量芳香硝基爆炸物。

### 1.5 离子液体

离子液体(IL)是一种呈液体状态的熔融盐,具有如绿色环保、低蒸汽压、高热稳定性以及对极性和非极性物质优良的溶解性等特性,因此离子液体已被广泛地应用于分析化学领域<sup>[47–50]</sup>。由于离子液

体是由有机阳离子、无机或有机阴离子组成内部结构,故其可以通过亲水、疏水、阴离子交换、氢键和 $\pi-\pi$ 络合等相互作用与分析物结合,完成对目标组分的选择性分离,提高萃取效果。同时,带有特殊官能团的IL也可以作为聚合物整体材料的功能性单体或其他改性材料的连接媒介。Mao等<sup>[51]</sup>采用一步原位聚合法合成离子液体改性的毛细管电色谱整体固定相。以离子液体1-烯丙基甲基咪唑氯化物( $\text{AlMeIm}^+\text{Cl}^-$ )与苯乙烯为双功能单体,EDMA为交联剂, $\text{AlMeIm}^+\text{Cl}^-$ 提供了阴离子交换基团,苯乙烯提供疏水及芳香基团, $\text{AlMeIm}^+\text{Cl}^-$ 与苯乙烯相似的共轭结构显示出明显的协同作用,对中性物质、酸性物质及苯酚的分离效果较好,最高柱效达 $2.70\times 10^5$ 块·m<sup>-1</sup>,改性后的整体柱具有良好的渗透性及机械性能。Wang等<sup>[52]</sup>采用原位聚合法合成了HPLC整体固定相,相比于乙醇为致孔剂的同种整体柱,以离子液体BMIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>为致孔剂及反应媒介的整体柱,其孔结构有了明显的改善,渗透性好、低背压、传质速率快、更适合小分子分离。结果表明,IL是制备聚合物整体柱的潜在有效成孔剂,该整体柱有望成为替代HPLC的分离工具。

## 1.6 功能试剂

除了上述常见的功能材料对整体柱改性外,目前还存在一些功能试剂使整体柱表面生成带有羧基、氨基或巯基等基团,改性后的整体柱利用功能基团与金属离子的配位作用或静电作用对金属元素进行分析。Hu课题组<sup>[53]</sup>选取四乙氧基硅烷(TEOS)和3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)作为硅前体和有机官能团结单体,采用溶胶-凝胶法合成带有巯基官能团的杂化整体柱,作为SPME萃取装置分离富集饮用水和天然水中的As(III)、As(V)、Se(IV)、Se(V),实验结果显示,As(III)可快速、定量地在巯基杂化整体柱上进行保留,总分析时间不超过15min,检测限为0.21μg·L<sup>-1</sup>,富集倍数达到50倍。该课题组在后续的工作中,利用N-(β-氨基)-γ-氨丙基三乙氧基硅烷作为功能化试剂,合成带有氨基官能团的杂化整体柱<sup>[54]</sup>,用于分离富集饮用水及湖水中的As(III)、As(V),回收率和重现性良好,该方法在复杂基质砷的含量测定中具有潜在的应用价值。

## 2 改性整体柱的方法 (Method of modifying monolithic column)

有机整体柱制备方法简单、表面化学性质易调控,研究者多采用简单掺杂、化学改性、枝接等方法,合成不同种类的整体柱固定相,实现对多种复杂样品的分离分析(表1)。

表1 改性整体柱的制备方法的优缺点比较

Table 1 the advantages and disadvantages of the preparation methods for the modified monolithic column

方法 Methods	优势 Advantages	缺点 Disadvantages	参考文献 Ref.
简单掺杂	直接参与聚合反应,操作方便	需要优化预聚液的配比、改性材料分布不均等缺点	[6, 17, 23, 26, 31–32, 46, 51–52, 61, 75, 77, 82–83, 85, 98]
化学改性	不会影响整体柱的渗透性,无需重新优化预聚液的配比	要求整体柱表面具有可改性的功能基团	[19, 53–56, 62, 69, 70, 90]
枝接	无需重新优化预聚液的配比	对整体柱的孔径和渗透性会有一定程度的影响	[24–25, 78]

### 2.1 简单掺杂

简单掺杂即将功能单体掺入整体柱的预聚液中,直接参与聚合反应。Yan课题组<sup>[44]</sup>采用正交试验优化了合成条件,将适当比例等的甲基丙烯酸、二甲基乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇6000溶解在二甲基亚砜中,获得均匀、稳定的溶液,在最佳的反应温度下合成了3D-COF改性的聚甲基丙烯酸整体柱。该改性方法操作方便,也是最常用的方法,但要想得到最优的整体柱往往需要对聚合物合成中所用到的各项材料其配比进行重新的优化。本课题组的Zheng<sup>[46]</sup>等首先合成了葫芦[6]脲(CB[6]MR),然后通过优化加入整体柱中各物质的比例,将最佳比例的单体、交联剂、致孔剂、CB[6]MR超声混匀后加热,通过葫芦脲自组装成一种单轮烷,即葫芦脲改性的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱。

### 2.2 化学改性

化学改性是通过化学反应将改性试剂键合于整体柱表面上。该方法对整体柱的渗透性不会产生明显影响,故无需重新优化预聚液中各项之间的配比,但对整体柱表面提出了更高的要求,即需可供改性

的活性基团。由于GMA自身所具有的活性环氧基团能够与巯基、氨基发生反应，故常作为单体对整体柱进行后修饰聚合，用于后续新改性材料的引入。化学改性可通过两种途径进行：一种将改性材料与单体通过化学反应等方式连接到一起，随后再加入其他交联剂、致孔剂等共同聚合；另一种将改性材料修饰上烯基等活性功能基团，再与单体、交联剂共聚合。本课题组<sup>[55]</sup>首先将ZnO纳米粒子与甲基丙烯酸室温下搅拌2 h，使ZnO纳米粒子表面的—OH与甲基丙烯酸上的—COOH充分反应生成甲基丙烯酸锌复合物。然后将其与交联剂、致孔剂、引发剂超声混匀加热反应后制得ZnO纳米粒子改性的聚(甲基丙烯酸-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱。Enrique等<sup>[56]</sup>将乙烯基键合在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面合成了乙烯基功能化Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子(VMNPs)，然后将不同含量的VMNPs与单体、交联剂等聚合物溶液混匀，制备了乙烯基Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱。

### 2.3 枝接

枝接是将试剂分子像树枝一样结合在整体柱的孔表面，其原理与化学改性类似，不同的是枝接采用的试剂分子结构常常比较大，同时对整体柱的孔径和渗透性会有一定程度影响。因此，可根据整体柱本身的骨架结构和实际需要，选择合适的方法将所需的功能基团接枝在整体柱表面。Khalil等<sup>[24]</sup>采用紫外光照射原位聚合制备了聚(N-丙烯酰氧基琥珀酰亚胺-CO-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，随后通过置换N-羟基丁二酰亚胺留下的基团进行乙二胺的表面接枝，从而为孔提供了亲水性和螯合性双重表面特性。含氨基的整体材料用作支持金纳米颗粒(GNPs)的多功能平台，GNPs通过预先形成的Au<sup>0</sup>纳米颗粒或Au<sup>3+</sup>前体盐络合，合成了GNPs修饰的整体柱。Monica等<sup>[25]</sup>首先采用原位聚合法合成了聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，然后通过回流将氨接枝在整体柱表面，最后将氨功能化的整体柱与GNPs搅拌20 h，制得GNPs粘附的整体柱。

## 3 改性整体柱在环境污染物方面的应用 (Application of modified monolithic column in environmental pollutants)

### 3.1 改性整体柱在有机小分子方面的应用

#### 3.1.1 农药残留

农药的使用可以提高农作物的产量和质量，但农药残留将对水体及土壤等环境产生污染，危害人们的身体健康。近年来改性整体柱用于农药的分离富集，均取得令人满意的结果<sup>[57–60]</sup>。

Monica等<sup>[25]</sup>合成金纳米粒子(AuNPs)修饰的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，以此整体柱为分离富集装置，用于饮用水及复杂基质的环境水样中噬菌酯和百菌清两种杀菌剂的检测，由于AuNPs与氨基的共价吸附作用，该整体柱对噬菌酯和百菌清具有高度的选择性，可重复利用，方法检出限低至0.05 μg·L<sup>-1</sup>。Pang等<sup>[26]</sup>原位合成了基于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子的聚(乙烯基咪唑-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体毛细管微萃取柱(MCMC)。MCMC与电磁线圈缠绕在一起，通过改变磁场强度获得最佳的萃取效率。磁性增强管内固相微萃取(MB-MR)与传统的管内固相微萃取(IT-SPME)相比，萃取率从36.8%—58.1%提高到82.6%—94.5%。建立了MB-MR在线结合HPLC/DAD定量分析水和土壤样品中的痕量磺脲类农药的方法，该方法已成功地应用于监测环境水和土壤样品中磺脲类农药的含量，回收率和精确度均令人满意。Enrique等<sup>[56]</sup>制备了乙烯基功能化Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子掺杂的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，用于9种有机磷农药及7种烷基苯的分析，结果显示有效塔板数达到130000块·m<sup>-1</sup>。Jin等<sup>[61]</sup>采用原位聚合法一步合成了GO掺杂的聚(甲基丙烯酸-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，将其作为富集段，与HPLC联用成功用于环境水样中氨基甲基类农药的检测。GO的嵌入使整体柱的网络骨架中有许多的大孔和中孔渠道，增加整体柱的比表面积，再者GO中的羟基和羧基能够和目标物中的氨基和羰基发生作用，从而萃取效率明显提高了。Cala等<sup>[62]</sup>合成了羧化MWNTs修饰的聚(丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，成功用于分离富集环境水中的三嗪类农药。文中对比了不同种类的CNTs(羧化的SWCNTs、氧化的SWCNTs)修饰的整体柱的萃取效率，结果显示羧化SWNTs修饰的整体柱对目标农药的吸附量最大。同时文中还对比了以往文献中报道的甲基丙烯酸整体柱用于农药分离富集的方法，该方法在检出限、精密度、回收率等方面都优于以往的方法。

### 3.1.2 芳香烃及类似物

多环芳烃、苯胺、酚是广泛分布于环境中的几类重要的有机污染物。多环芳烃参与机体的代谢作用，具有致畸、致癌、致突变和生物难降解的特性<sup>[63–64]</sup>。苯胺的毒性很高，少量苯胺就能引起中毒，而且苯胺通过皮肤、呼吸道和消化道可进入人体，从而破坏血液。酚对神经系统、泌尿系统、消化系统均有毒害作用。针对分析芳香烃及类似物的改性整体柱研究越来越多。其中 CNTs 和聚合物整体柱结合在一起，可融合 CNTs 和整体柱的双重分离优势，对具有苯环结构的小分子化合物有良好的分离效果。Zhao 等<sup>[17]</sup> 将 SWCNTs 嵌入到聚(苯乙烯-二乙烯基苯)上，成功用于芳香族化合物的分离。由于 CNTs 具有较大横纵比，在溶剂中容易产生相互团簇限制其应用。研究者开发了多种方法，如原位聚合法<sup>[65]</sup>、表面修饰法<sup>[66]</sup>、第三方介质辅助分散法<sup>[67]</sup> 等，以改善其分散性能。Liu 课题组<sup>[6]</sup>，开发了一种由离子液体(ILs)和融合低共熔溶剂(DESs)组成的二元绿色致孔剂，SWCNTs 在致孔剂中具有良好的分散稳定性，制备了聚(甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯-SWCNTs)整体柱，以烷基苯类似物为分析物对整体柱进行色谱性能评价，并把整体柱应用于多环芳烃和非甾体抗炎药类似物的分离分析中，显示出良好的分离度，初步扩大了该整体柱的应用范围。同时，以绿色溶剂 ILs/DESs 为二元致孔剂制备的整体柱具有良好的通透性和分离能力<sup>[68]</sup>。Stuart 等<sup>[69]</sup> 首先将甲基丙烯酸缩水甘油酯氨基化，然后通过化学切割，有效增大 MWCNTs 的比表面积，在 MWCNTs 表面引入缺陷，即为 MWCNTs 羧基化提供活性位点，羧基化的 MWCNTs 通过静电作用吸附在整体柱的孔表面上，MWCNTs 的加入使整体柱柱效从 1800 块·m<sup>-1</sup> 增加到 35000 块·m<sup>-1</sup>，将 MWCNTs 粘附的整体柱用于苯等小分子的分离，柱效达 44000 块·m<sup>-1</sup>。Ganewatta 等<sup>[70]</sup> 将羟基化的 MWCNTs 吸附、共价到聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱单体上，成功用于分离烷基苯、甲苯衍生物、苯胺化合物、苯酚和聚芳族五类化合物。

MOFs 具有内部孔道丰富、比表面积大、孔道可调节、吸附能力强等优点。MOFs 改性的整体柱可明显提高色谱柱对小分子化合物的分离效能<sup>[71–73]</sup>。Yan 课题组<sup>[74]</sup> 合成 UiO-66 掺杂的聚(甲基丙烯酸-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，成功用于多环芳烃、苯胺类、苯酚类、萘替代物等小分子的 HPLC 色谱分离。此外，该课题组<sup>[75]</sup> 采用原位共聚法合成 MIL-101(Cr) 掺杂的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，将合成的整体柱连接至 HPLC 六通阀的 1,4 位，取代原有定量环，建立 SPE 与 HPLC 联接在线检测水中酚类化合物的方法，该方法线性、精密度良好，检出限低，富集因子(EF)结果在 71—127 之间，为水中酚类化合物的富集和检测提供了有效方法。Liu 课题组<sup>[32]</sup> 制备了金属有机骨架 NKU-1 改性的聚(甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)毛细管整体柱、纳米分子筛材料 MCM-41 共聚的聚(甲基丙烯酸丁酯-二甲基乙二醇丙烯酸酯)毛细管整体柱，对烷基苯类似物、多环芳烃类似物、苯胺类似物、萘环取代类似物等小分子均具有良好的分离度及柱效，最高理论塔板数达 210000 块·m<sup>-1</sup>。

其他材料改性的整体柱也同样适用于芳香烃及类似物的检测。Ye 课题组<sup>[76]</sup> 制备了十八烷硫醇金纳米颗粒功能化的毛细管电色谱整体固定相，成功用于烷基苯的分离。此外，该课题组<sup>[77]</sup> 以 1-乙烯基-3-十八烷基咪唑溴酸盐、二甲基乙二醇丙烯酸酯为共聚单体，季戊四醇四巯基乙酸醋为交联剂，利用巯基-烯点击反应，制备了一种新型的咪唑基聚合物整体柱，在毛细管液相色谱模式下，成功用于烷基苯、多环芳烃、乙基苯、苯乙烯、苯酚类、苯胺类和芳香酸类物质的分离。Zhao 等<sup>[78]</sup> 通过原位聚合法在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球表面合成了聚二乙烯基苯(PDVB)整体柱，合成的磁性纳米掺杂的整体柱具有较大的比表面积和相对均匀的多孔结构。气相色谱模式下，对苯和甲苯进行分离评价其色谱性能，实验结果显示分离度良好，柱效分别为 4481 块·m<sup>-1</sup> 和 9216 块·m<sup>-1</sup>(图 3)。Mao 等<sup>[51]</sup> 合成了以 4-乙烯基联苯和离子液体为功能单体，以二甲基乙二醇丙烯酸酯为交联剂的一种新型的毛细管电色谱整体固定相，成功用于分离湖水样品中的苯酚。

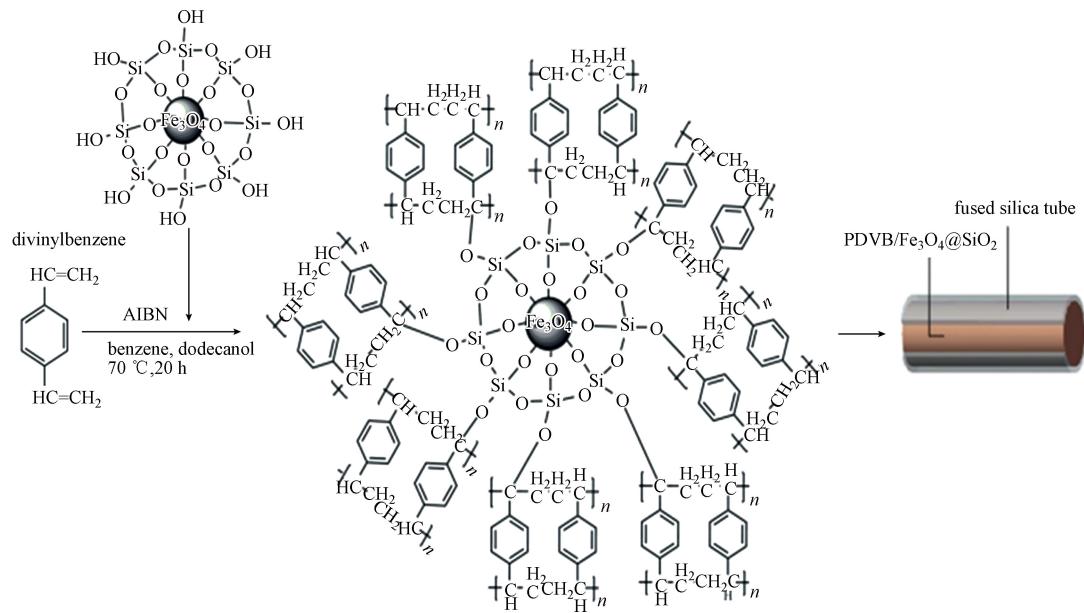


图 3 掺杂 PDVB 整体柱的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒的合成方案

Fig.3 synthesis scheme of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles incorporated PDVB monolithic column

### 3.1.3 抗生素

抗生素的使用会导致病原微生物产生耐药性，使得抗生素能杀死细菌的有效剂量不断增加。由于我国在医用、饲用、农用和工业生产中抗生素滥用，导致抗生素对于环境污染日趋严重，因此对环境中抗生素进行监测非常有意义<sup>[79–80]</sup>。Lirio 等<sup>[27]</sup>通过微波辅助聚合的(MIL-53(Al))改性有机聚合物整体柱，作为固相微萃取吸附剂，成功用于萃取河水中痕量的青霉素。聚合物与分析物之间不仅存在静电作用力，而且还可以归因于 MIL-53(Al)独特的呼吸作用，MOF 改性整体柱在固相微萃取中作为吸附剂具有广阔的应用前景，不仅适用于青霉素，而且适用于其他亲水性化合物。本课题组<sup>[55]</sup>制备了 ZnO 纳米粒子改性的聚(甲基丙烯酸-二甲基乙二醇丙烯酸酯)整体柱，作为萃取柱与 HPLC 联用，成功用于检测环境中的四种氟喹诺酮抗生素(氧氟沙星、环丙沙星、依诺沙星、培氟沙星)。Ahmed 等<sup>[81]</sup>利用超声波振动细胞模型 VCX 130，强大的超声力会破坏表面的碳纤维网络，并造成 SWCNT 顶端或侧壁上的缺陷，使其均匀分散在去离子水中作为致孔剂，制备了包裹 SWCNT 的聚甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯整体柱，成功应用于抗炎药物，抗真菌药，多巴胺拮抗剂，抗炎药物，抗真菌药，多巴胺拮抗剂等十二种药物外消旋体的手性分离。Lyu 等<sup>[82]</sup>合成了 MIL-53(Al)掺杂的固相萃取整体柱，成功用于水中的非甾体抗炎药(酮洛芬，芬布芬和芬太尼)的萃取。掺入 MIL-53(Al)的整体柱足够稳定，可进行 120 次萃取循环，而不会明显降低萃取效率。Shih 等<sup>[83]</sup>对比了两种金属有机骨架 MIL-101(Cr) 和 MIL-53(Al)掺杂的有机整体柱作为管内固相微萃取吸附剂，对磺酰胺类药物进行萃取。磺酰胺类物质能够被完全吸附在 MIL-101(Cr)掺杂的聚合物整体柱上，但由于存在强路易斯酸碱相互作用以及可能的多种洗脱途径而难以解吸。而 MIL-53(Al)掺杂的整体柱的一维通道孔形态可为磺酰胺的转移提供更快的途径。管内固相微萃取技术与高度稳定的 MIL-53(Al)-聚合物吸附剂相结合，已成功用于九种磺酰胺类抗生素分离富集，这种新型的杂化 MIL-53(Al)-聚合物克服了传统吸附剂通常遇到的缺点—溶胀和龟裂，可重复使用至少 30 次，而不会显著降低萃取率。这项研究可以进一步为环境样品中药物及污染物等的分析提供新方法。

### 3.1.4 其他污染物

由于全氟磺酸类污染物特殊的全氟化学结构特点，致使其具有很高的稳定性、不易降解，可随食物链的传递在生物体内累积，具有遗传毒性、神经毒性、内分泌干扰作用等多种毒性，被列为持久性环境污染物家族的新成员<sup>[84]</sup>。Xiong 等<sup>[85]</sup>以甲基丙稀酸-1H,1H-全氟代辛酯为单体，首次制备了 POSS 基质的含氟杂化整体柱。建立了以制备的含氟杂化整体柱为液相色谱固定相，与质谱联用检测全氟磺酸类污染物的方法。与之前文献报道的含氟整体柱相比，机械稳定性更好。

### 3.2 改性整体柱在重金属分析方面的应用

环境中的重金属是不可降解的,会随着食物链进入人体,对人类的健康造成危害。元素的毒性不仅与其浓度有关,还与它的具体形态相关<sup>[86~88]</sup>。如在自然界中广泛存在的砷元素,无机砷的毒性要比有机砷大好多倍,环境水体中主要以As(Ⅲ)和As(Ⅴ)两种无机砷形态存在,其中As(Ⅲ)的毒性要远远大于As(Ⅴ)。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有分析速度快、选择性好、灵敏度高、线性范围宽、能进行多元素检测等优点被广泛应用于元素形态及价态分析<sup>[89]</sup>。但当实际样品分析时,若存在待测元素含量为痕量/超痕量而低于仪器的检出限难以测定、复杂样品基质所造成的基本效应、质谱干扰及元素形态的识别等一系列问题时,ICP-MS则不适用于元素的直接测定,因此开发一种能够快速、简便富集环境样品中元素及其形态的前处理技术非常必要。整体柱作为一种分离富集介质被广泛应用于样品前处理中。目前,针对无机元素分析的整体柱种类有限,Hu课题组<sup>[53, 90~91]</sup>制备了系列羧基、巯基、氨基功能基团改性的整体柱用于分离富集环境水中的痕量元素及元素形态分析。该课题组<sup>[92]</sup>利用四乙氧基硅烷和3-巯丙基三甲氧基硅烷作为共聚前体,通过溶胶-凝胶法制备了含巯基的有机-无机杂化整体柱,随后将注射器中针头的部分被合成的巯基整体柱所替代,作为固相微萃取装置,与ICP-MS联用,检测环境中As(V),该方法用于现场快速富集天然水样中As(V),减少了水样搬运工作量,避免了储运过程导致的砷形态的改变。随后,该课题组<sup>[91]</sup>在此基础上,对巯基整体柱的制备进行了改进与优化,即用NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(10%, V/V)代替了碱性较强的NaOH溶液,在非常规的三元弱碱性溶剂体系下,通过一步法合成了巯基功能化的杂化整体柱。该整体柱材料可以在As(V)的存在下,选择性地吸附As(Ⅲ),成功用于富集环境水中的As(Ⅲ)。接着,该课题组<sup>[93]</sup>采用简单的烷基试剂合成了新型羧基杂化整体柱,实现了对无机铬和锑形态的同时快速分离分析。与巯基材料相比,该材料的优势在于可以通过HNO<sub>3</sub>(10%, V/V)这种温和的溶剂来洗脱目标分析物,对环境友好。此外,该课题组<sup>[94]</sup>首次制备一种新型的巯基、氨基双官能团杂化整体柱,用于As(Ⅲ)和As(Ⅴ)的同时分析,并提出一种基于螯合作用而非氧化作用的洗脱剂,对As(Ⅲ)和As(Ⅴ)进行分步洗脱,成功用于无机砷形态的分析。最后,该课题组<sup>[95~96]</sup>采用二元致孔剂制备了一种新型的氨基、羧基双官能团杂化整体柱,通过针式SPME方法现场对样品进行预处理,与检测器联用成功实现了无机铬元素的在线分析。

甲基汞是有机汞中的烷基汞类,因分子个头小,所以有更强的穿透能力进入人体,对其人体的神经系统造成不可逆的损伤<sup>[97]</sup>。Ma等<sup>[98]</sup>合成了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>掺杂的二乙烯基苯杂化整体柱,作为固相萃取装置,与在线热脱附技术结合,成功用于水体中的甲基汞的检测,甲基汞的检出限低至0.09 ng·L<sup>-1</sup>,该方法对实际样品中痕量的甲基汞检测具有良好的可靠性及有效性。

## 4 总结与展望 (Summary and outlook)

目前通过纳米材料、金属有机骨架、共价有机骨架、离子液体、大环化合物等改性的整体柱表现出明显的优势,并在环境复杂样品的多种污染物检测中得到了良好的验证,但仍有一些方面有待改进:(1)改性整体柱作为样品前处理方法分析环境的污染物,多数是水环境中的,样品前处理相对简单,对于土壤、大气等环境中污染物的检测未必适合;适合小分子分析的改性毛细管电色谱整体柱种类较多,但大多停留在对确定目标物的分析,缺乏在实际样品中的应用研究。(2)对于实际样品分析,仅停留在固相萃取小柱、毛细管电色谱固定相、液相/气相色谱固定相等模式,如能实现现场快速检测,大大增加了整体柱的实用性,整体柱会有更好的发展前景。

## 参考文献 (References)

- [1] WANG R, WAN T F, LI W Q, et al. Schiff base network-1 incorporated monolithic column for in-tube solid phase microextraction of antiepileptic drugs in human plasma [J]. *Talanta*, 2021, 226: 122098.
- [2] ZHENG H J, LI X Q, JIA Q. Design of pH-responsive polymer monolith based on cyclodextrin vesicle for capture and release of myoglobin [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5909~5917.
- [3] LIU X L, HE M, CHEN B B, et al. Monolithic capillary microextraction combined with ICP-MS for the determination of TiO<sub>2</sub> NPs in environmental water samples [J]. *Talanta*, 2019, 197: 334~340.
- [4] ZHANG H W, LI K, LIANG Z X, et al. Development of a monolithic polymer pipette for solid-phase extraction of liquiritigenin in rat

- plasma [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(6): 723-726.
- [5] CHEN J L, LU T L, LIN Y C. Multi-walled carbon nanotube composites with polyacrylate prepared for open-tubular capillary electrochromatography [J]. *Electrophoresis*, 2010, 31(19): 3217-3226.
- [6] LI X X, ZHANG L S, WANG C, et al. Green synthesis of monolithic column incorporated with graphene oxide using room temperature ionic liquid and eutectic solvents for capillary electrochromatography [J]. *Talanta*, 2018, 178: 763-771.
- [7] CHEN L, DANG X P, AI Y H, et al. Preparation of an acryloyl  $\beta$ -cyclodextrin-silica hybrid monolithic column and its application in pipette tip solid-phase extraction and HPLC analysis of methyl parathion and fenthion [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(18): 3508-3514.
- [8] 温雪, 郑海娇, 张扬, 等. 基于整体柱的糖基化蛋白质分离富集方法的研究进展 [J]. *分析化学*, 2020, 48(1): 13-21.  
WEN X, ZHENG H J, ZHANG Y, et al. Progress in monolithic column-based separation and enrichment of glycoproteins [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(1): 13-21(in Chinese).
- [9] 李子凌, 李娜, 赵腾雯, 等. 纳米材料掺杂聚合物整体柱的构筑及在前处理领域的应用 [J]. *色谱*, 2021, 39(3): 229-240.  
LI Z L, LI N, ZHAO T W, et al. Fabrication of nanomaterials incorporated polymeric monoliths and application in sample pretreatment [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(3): 229-240(in Chinese).
- [10] LI W J, ZHOU X, TONG S S, et al. Poly(N-isopropylacrylamide-co-N, N'-methylene bisacrylamide) monolithic column embedded with  $\gamma$ -alumina nanoparticles microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of synthetic food dyes in soft drink samples [J]. *Talanta*, 2013, 105: 386-392.
- [11] RAINER M, SONDEREGGER H, BAKRY R, et al. Analysis of protein phosphorylation by monolithic extraction columns based on poly(divinylbenzene) containing embedded titanium dioxide and zirconium dioxide nano-powders [J]. *Proteomics*, 2008, 8(21): 4593-4602.
- [12] TOBAL K, GUERRE O, ROLANDO C, et al. Metal nanoparticle-based polymer a monolithic columns dedicated to the specific trapping of phosphopeptides [J]. *Molecular & Cellular Proteomics*, 2006, 5(10): S278-S278.
- [13] TAKHISTOV P. Electrochemical synthesis and impedance characterization of nano-patterned biosensor substrate [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 19(11): 1445-1456.
- [14] HE F J, LIU S Q. Detection of *P. aeruginosa* using nano-structured electrode-separated piezoelectric DNA biosensor [J]. *Talanta*, 2004, 62(2): 271-277.
- [15] GUO W L, LI E Z, WANG H D. Study on MnO<sub>2</sub> nanomaterials catalyze electrogenerated chemiluminescence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 662: 68-71.
- [16] LIU X, CHENG H M, CUI P. Catalysis by silver nanoparticles/porous silicon for the reduction of nitroaromatics in the presence of sodium borohydride [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 695-701.
- [17] ZHAO H Y, WANG Y Z, CHENG H Y, et al. Fabrication of single-walled carbon nanohorns incorporated a monolithic column for capillary electrochromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40(16): 3343-3350.
- [18] CHAMBERS S D, HOLCOMBE T W, SVEC F, et al. Porous polymer monoliths functionalized through copolymerization of a C60 fullerene-containing methacrylate monomer for highly efficient separations of small molecules [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(24): 9478-9484.
- [19] WEI A L, DONG P P, CUI B J, et al. A composite monolithic column fabricated with functionalized nanodiamond and its application in separation of small molecules [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(2): 373-380.
- [20] MA C, MA S J, CHEN Y, et al. Fast fabrication and modification of polyoctahedral silsesquioxane-containing monolithic columns via two-step photo-initiated reactions and their application in proteome analysis of tryptic digests [J]. *Talanta*, 2020, 209: 120526.
- [21] CHEN R, ZHAO F, LI X, et al. D-2-allylglycine embedded imidazolium-bridged polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid monolithic column for efficient separation of both small molecules and macromolecules [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1609: 460491.
- [22] SHEN Y F, YUAN F F, LIU X Y, et al. Synergistic effect of organic-inorganic hybrid monomer and polyhedral oligomeric silsesquioxanes in a boronate affinity monolithic capillary/chip for enrichment of glycoproteins [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(12): 1-9.
- [23] ZHANG B Y, LEI X Y, DENG L J, et al. Ultrafast preparation of a polyhedral oligomeric silsesquioxane-based ionic liquid hybrid monolith via photoinitiated polymerization, and its application to capillary electrochromatography of aromatic compounds [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(7): 1-9.
- [24] KHALIL A M, GEORGIADEOU V, GUERROUACHE M, et al. Gold-decorated polymeric monoliths: *In-situ* vs ex-situ immobilization strategies and flow through catalytic applications towards nitrophenols reduction [J]. *Polymer*, 2015, 77: 218-226.
- [25] CATALÁ-ICARDO M, GÓMEZ-BENITO C, SIMÓ-ALFONSO E F, et al. Determination of azoxystrobin and chlorothalonil using a methacrylate-based polymer modified with gold nanoparticles as solid-phase extraction sorbent [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(1): 243-250.

- [26] PANG J L, SONG X C, HUANG X J, et al. Porous monolith-based magnetism-reinforced in-tube solid phase microextraction of sulfonylurea herbicides in water and soil samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1613: 460672.
- [27] LIRIO S, LIU W L, LIN C L, et al. Aluminum based metal-organic framework-polymer monolith in solid-phase microextraction of penicillins in river water and milk samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1428: 236-245.
- [28] MAO Z K, BAO T, LI Z T, et al. Ionic liquid-copolymerized monolith incorporated with zeolitic imidazolate framework-8 as stationary phases for enhancing reversed phase selectivity in capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1578: 99-105.
- [29] DING M, YANG L M, ZENG J H, et al. Orderly MOF-assembled hybrid monolithic stationary phases for nano-flow HPLC [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(24): 15757-15765.
- [30] PANG X Y, LIU H Y, YU H, et al. Monolithic column prepared with UiO-66-2COOH MOF as monomer for enrichment and purification of ursolic acid in plants by online solid-phase extraction [J]. *Chromatographia*, 2020, 83(9): 1121-1131.
- [31] YUSUF K, BADJAH-HADJ-AHMED A Y, AQEL A, et al. Monolithic metal-organic framework MIL-53(Al)-polymethacrylate composite column for the reversed-phase capillary liquid chromatography separation of small aromatics [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(5): 880-888.
- [32] ZHANG L S, DU P Y, GU W, et al. Monolithic column incorporated with lanthanide metal-organic framework for capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1461: 171-178.
- [33] LEE G Y, LEE J, VO H T, et al. Amine-functionalized covalent organic framework for efficient SO<sub>2</sub> capture with high reversibility [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 557.
- [34] DUAN K, WANG J, ZHANG Y T, et al. Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 588-595.
- [35] SHAN M X, SEOANE B, ROZHKO E, et al. Azine-linked covalent organic framework (COF)-based mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>Separation [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(41): 14467-14470.
- [36] FAN H W, MUNDSTOCK A, GU J H, et al. An azine-linked covalent organic framework ACOF-1 membrane for highly selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16849-16853.
- [37] GAO Q, LI X, NING G H, et al. Highly photoluminescent two-dimensional imine-based covalent organic frameworks for chemical sensing [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2018, 54(19): 2349-2352.
- [38] ZHANG Y, HU H, JU J, et al. Ionization of a covalent organic framework for catalyzing the cycloaddition reaction between epoxides and carbon dioxide [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(3): 485-493.
- [39] BAI L Y, PHUA S Z F, LIM W Q, et al. Nanoscale covalent organic frameworks as smart carriers for drug delivery [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2016, 52(22): 4128-4131.
- [40] LI Y, YANG C X, YAN X P. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2017, 53(16): 2511-2514.
- [41] SUN Q, AGUILA B, PERMAN J, et al. Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(7): 2786-2793.
- [42] LI N, WU D, HU N, et al. Effective enrichment and detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples based on magnetic covalent organic framework hybrid microspheres [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(13): 3572-3580.
- [43] LIU L H, YANG C X, YAN X P. Methacrylate-bonded covalent-organic framework monolithic columns for high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1479: 137-144.
- [44] LIU X, YANG C, QIAN H L, et al. Three-dimensional nanoporous covalent organic framework-incorporated monolithic columns for high-performance liquid chromatography [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 5437-5443.
- [45] ZHANG P, WANG J N, YANG H G, et al. Facile one-pot preparation of chiral monoliths with a well-defined framework based on the thiol–ene click reaction for capillary liquid chromatography [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 24835-24842.
- [46] ZHENG H J, LI Z, ZHANG J C, et al. Preparation of cucurbit[6]uril-modified polymer monolithic column for microextraction of nitroaromatics [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 5850-5857.
- [47] WILL C, HUELSMANN R D, MAFRA G, et al. High-throughput approach for the *in situ* generation of magnetic ionic liquids in parallel-dispersive droplet extraction of organic micropollutants in aqueous environmental samples [J]. *Talanta*, 2021, 223: 121759.
- [48] TASHAKKORI P, TAĞAÇ A A, MERDIVAN M. Fabrication of montmorillonite/ionic liquid composite coated solid-phase microextraction fibers for determination of phenolic compounds in fruit juices by gas chromatography and liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1635: 461741.
- [49] KONIECZNA K, YAVIR K, KERMANI M, et al. The new silica-based coated SPME fiber as universal support for the confinement of ionic liquid as an extraction medium [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 252: 117411.
- [50] ORAZBAYEVA D, KOZIEL J A, TRUJILLO-RODRÍGUEZ M J, et al. Polymeric ionic liquid sorbent coatings in headspace solid-

- phase microextraction: A green sample preparation technique for the determination of pesticides in soil [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 104996.
- [51] MAO Z K, CHEN Z L. Monolithic column modified with bifunctional ionic liquid and styrene stationary phases for capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1480: 99-105.
- [52] WANG J F, JIANG X Y, ZHANG H, et al. Preparation of a porous polymer monolithic column with an ionic liquid as a porogen and its applications for the separation of small molecules in high performance liquid chromatography [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(18): 7879-7888.
- [53] LI P, ZHANG X Q, CHEN Y J, et al. A sequential solid phase microextraction system coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation of inorganic arsenic [J]. *Anal Methods*, 2014, 6(12): 4205-4211.
- [54] ZHENG F, HU B. Novel bimodal porous N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane-silica monolithic capillary microextraction and its application to the fractionation of aluminum in rainwater and fruit juice by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(1): 9-18.
- [55] LIU D, MA J T, JIN Y, et al. Preparation of a monolith functionalized with zinc oxide nanoparticles and its application in the enrichment of fluoroquinolone antibiotics [J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(1): 134-140.
- [56] CARRASCO-CORREA E J, RAMIS-RAMOS G, HERRERO-MARTÍNEZ J M. Hybrid methacrylate monolithic columns containing magnetic nanoparticles for capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1385: 77-84.
- [57] LI W B, WU F L, DAI Y W, et al. Poly (octadecyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) monolithic column for hydrophobic in-tube solid-phase microextraction of chlorophenoxy acid herbicides [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1678.
- [58] LIANG G H, GUO X J, TAN X C, et al. Molecularly imprinted monolithic column based on functionalized  $\beta$ -cyclodextrin and multi-walled carbon nanotubes for selective recognition of benzimidazole residues in *Citrus* samples [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 1285-1294.
- [59] WU J Y, MEI M, HUANG X J. Fabrication of boron-rich multiple monolithic fibers for the solid-phase microextraction of carbamate pesticide residues in complex samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(4): 878-887.
- [60] SUN B, WANG C P, WANG Q, et al. Preparation of acryloyl  $\beta$ -cyclodextrin organic polymer monolithic column and its application in solid-phase microextraction and HPLC analysis for carbofuran and carbaryl in rice [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(12): 3847-3855.
- [61] JIN T T, LI F, CHENG J, et al. Polymer monolithic column containing embedded graphene oxide sheets for sensitive determination of carbamate insecticides by HPLC [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 543-551.
- [62] FRESCO-CALA B, CÁRDENAS S, VALCÁRCEL M. Improved microextraction of selected triazines using polymer monoliths modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(1): 465-474.
- [63] 马涛, 孔继婕, 韩孟书, 等. 环境中硝基多环芳烃的污染现状及其毒性效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2430-2440.  
MA T, KONG J J, HAN M S, et al. Review on the pollution status and toxicity effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2430-2440 (in Chinese).
- [64] 马雪柔, 魏建建, 马德华, 等. 臭氧化芳香族化合物中生物毒性的演变规律研究 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 1111-1122.  
MA X R, WEI J J, MA D H, et al. Evolution of biotoxicity during the ozonation of aromatics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(3): 1111-1122 (in Chinese).
- [65] YAÑEZ-MACIAS R, HERNANDEZ-HERNANDEZ E, GALLARDO-VEGA C A, et al. Covalent grafting of unfunctionalized pristine MWCNT with Nylon-6 by microwave assist *in situ* polymerization [J]. *Polymer*, 2019, 185: 121946.
- [66] WU Y D, DHAMODHARAN D, WANG Z A, et al. Effect of electrophoretic deposition followed by solution pre-impregnated surface modified carbon fiber-carbon nanotubes on the mechanical properties of carbon fiber reinforced polycarbonate composites [J]. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 195: 108093.
- [67] CHOKKAREDDY R, REDHI G G. A facile electrochemical sensor based on ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes for isoniazid detection [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 75(12): 1638-1646.
- [68] ZHANG L S, ZHAO Q L, LI X X, et al. Green synthesis of mesoporous molecular sieve incorporated monoliths using room temperature ionic liquid and deep eutectic solvents [J]. *Talanta*, 2016, 161: 660-667.
- [69] CHAMBERS S D, SVEC F, FRÉCHET J M J. Incorporation of carbon nanotubes in porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(18): 2546-2552.
- [70] GANEWATTA N, EL RASSI Z. Monolithic capillary columns consisting of poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) and their diol derivatives with incorporated hydroxyl functionalized multiwalled carbon nanotubes for reversed-phase capillary electrochromatography [J]. *The Analyst*, 2018, 143(1): 270-279.
- [71] LEUBNER S, BENGTSSON V E G, SYNNATSCHKE K, et al. Synthesis and exfoliation of a new layered mesoporous Zr-MOF comprising hexa- and dodecanuclear clusters as well as a small organic linker molecule [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(37): 15995-16000.

- [72] 马学林, 韩利民, 张晓勇, 等. 多响应锆基金属有机框架荧光传感器对 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子和有机小分子的识别 [J]. *有机化学*, 2020, 40(9): 2938-2948.
- MA X L, HAN L M, ZHANG X Y, et al. A highly stable multi-response zirconium(IV) metal-organic frameworks for fluorescence sensing of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and organic small molecules [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2020, 40(9): 2938-2948(in Chinese).
- [73] MORADI E, RAHIMI R, SAFARIFARD V. Ultrasound-assisted preparation nanostructures of  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ -MOF: Highly selective and sensitive luminescent sensing of THF small molecule and  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 288: 121397.
- [74] FU Y Y, YANG C X, YAN X P. Incorporation of metal-organic framework UiO-66 into porous polymer monoliths to enhance the liquid chromatographic separation of small molecules [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2013, 49( 64) : 7162-7164.
- [75] 杨成雄, 杨雪清, 严秀平. 金属-有机骨架MIL-101(Cr)掺杂聚合物整体柱的制备及其用于酚类化合物的在线固相萃取 [J]. *色谱*, 2019, 37(8): 824-830.
- YANG C X, YANG X Q, YAN X P. Preparation of metal-organic framework MIL-101(Cr) incorporated polymer monolithic column for on-line solid-phase extraction of phenols [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(8): 824-830(in Chinese).
- [76] 叶芳贵, 陆俊宇, 王圆, 等. 金纳米粒子修饰毛细管硅胶整体柱的制备及其电色谱性能研究 [J]. *分析化学*, 2011, 39(3): 341-345.
- YE F G, LU J Y, WANG Y, et al. Preparation and characterization of gold nanoparticle-modified silica monolith for capillary electrochromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(3): 341-345(in Chinese).
- [77] ZHANG P, YANG H G, CHEN T, et al. Facile one-pot preparation of a novel imidazolium-based monolith by thiol-ene click chemistry for capillary liquid chromatography [J]. *Electrophoresis*, 2017, 38(22/23): 3013-3019.
- [78] ZHAO A X, XU Z Q, MA L Y, et al. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles incorporated polymer monolithic column for gas chromatography [J]. *Chromatographia*, 2018, 81(7): 1043-1051.
- [79] 杨振兴, 李烨莹, 叶芳芳, 等. 抗生素废水处理技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(1): 57-61.
- YANG Z X, LI Y Y, YE F F, et al. Summary of progress in antibiotics wastewater treatment technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(1): 57-61(in Chinese).
- [80] REN Z X, XU H H, WANG Y W, et al. Combined toxicity characteristics and regulation of residual quinolone antibiotics in water environment [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128301.
- [81] AHMED M, YAJADDA M M A, HAN Z J, et al. Single-walled carbon nanotube-based polymer monoliths for the enantioselective nano-liquid chromatographic separation of racemic pharmaceuticals [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360: 100-109.
- [82] LYU D Y, YANG C X, YAN X P. Fabrication of aluminum terephthalate metal-organic framework incorporated polymer monolith for the microextraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1393: 1-7.
- [83] SHIH Y H, WANG K Y, SINGCO B, et al. Metal-organic framework-polymer composite as a highly efficient sorbent for sulfonamide adsorption and desorption: Effect of coordinatively unsaturated metal site and topology [J]. *Langmuir*, 2016, 32(44): 11465-11473.
- [84] 梁宇, 马安周, 宋茂勇, 等. 全氟辛烷磺酸生物降解研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2020, 47(8): 2536-2549.
- LIANG Y, MA A Z, SONG M Y, et al. Advances in biodegradation of perfluorooctane sulfonate(PFOS) [J]. *Microbiology China*, 2020, 47(8): 2536-2549(in Chinese).
- [85] XIONG X Y, YANG Z H, LI Y X, et al. Preparation of a polyhedral oligomeric silsesquioxane-based perfluorinated monolithic column [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1304: 1087-1091.
- [86] 吕亚宁, 宋伟, 沈贵兰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定果汁饮品中砷、硒与铬元素的无机形态 [J]. *分析测试学报*, 2018, 37(9): 1087-1091.
- LV Y N, SONG W, SHEN G L, et al. Simultaneous determination of inorganic speciations of As, Se and Cr in juice drinks by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2018, 37(9): 1087-1091(in Chinese).
- [87] 谷善勇, 骆骄阳, 刘好, 等. 铬元素及其形态分析研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(23): 4622-4631.
- GU S Y, LUO J Y, LIU H, et al. Research progress of chromium and its speciation analysis [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2018, 43(23): 4622-4631(in Chinese).
- [88] 张伟, 黄良民. 海洋生物体内砷含量及其形态研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(1): 41-53.
- ZHANG W, HUANG L M. Advances of arsenic contents and different species in marine organisms [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(1): 41-53(in Chinese).
- [89] 张莉, 吴大付, 张安邦. ICP-AES用于金莲花的无机元素初级形态分析及其溶出特征性研究 [J]. *光谱实验室*, 2011, 28(2): 739-742.
- ZHANG L, WU D F, ZHANG A B. Study on primary elemental speciation analysis and extracting characteristics of *Trollius chinensis*

by ICP-AES [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(2): 739-742(in Chinese).

- [90] ZHAO L Y, ZHU Q Y, ZHANG X Q, et al. Preparation and analytical application of novel thiol-functionalized solid extraction matrices: From mesoporous silica to hybrid monolithic capillary column [J]. *Talanta*, 2018, 189: 517-526.
- [91] ZHAO J C, ZHU Q Y, ZHAO L Y, et al. Preparation of an aptamer based organic-inorganic hybrid monolithic column with gold nanoparticles as an intermediary for the enrichment of proteins [J]. *The Analyst*, 2016, 141(16): 4961-4967.
- [92] ZHENG F, HU B. Dual silica monolithic capillary microextraction (CME) on-line coupled with ICP-MS for sequential determination of inorganic arsenic and selenium species in natural waters [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(8): 1051.
- [93] ZHAO L Y, FEI J J, LIAN H Z, et al. Simultaneous speciation analysis of chromium and antimony by novel carboxyl-functionalized hybrid monolithic column solid phase microextraction coupled with ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1693-1700.
- [94] ZHAO L Y, ZHU Q Y, MAO L, et al. Preparation of thiol- and amine-bifunctionalized hybrid monolithic column via “one-pot” and applications in speciation of inorganic arsenic [J]. *Talanta*, 2019, 192: 339-346.
- [95] SUN Y L, ZHAO L Y, LIAN H Z, et al. Carboxyl-functionalized hybrid monolithic column prepared by “thiol-ene” click reaction for noninvasive speciation analysis of chromium with inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1137: 85-93.
- [96] ZHAO L Y, FEI J J, LIAN H Z, et al. Development of a novel amine- and carboxyl-bifunctionalized hybrid monolithic column for non-invasive speciation analysis of chromium [J]. *Talanta*, 2020, 212: 120799.
- [97] 陈绍占, 刘丽萍, 张妮娜, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定食用菌中无机汞和甲基汞 [J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(10): 1122-1126.
- CHEN S Z, LIU L P, ZHANG N N, et al. HPLC-ICP-MS determination of inorganic mercury and methylmercury in edible fungi [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis)*, 2020, 56(10): 1122-1126(in Chinese).
- [98] MA R R, CAO F F, LIU B Z, et al. Synthesis of divinylbenzene polymer/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid monolithic column for enrichment and online thermal desorption of methylmercury in real samples [J]. *Talanta*, 2015, 138: 138-143.