基于新型分离介质的痕量物质萃取富集与高灵敏检测技术

白立改¹, 乔晓强^{1,2}, 苑亚楠¹, 闫宏远^{1,2,3*}

1. 药物化学与分子诊断教育部重点实验室, 河北大学药学院, 保定 071002

2. 河北省分析科学技术重点实验室, 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

3. 河北省公共卫生安全重点实验室, 河北大学公共卫生学院, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: yanhy@hbu.edu.cn

收稿日期: 2021-06-10; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-09-07

国家自然科学基金(编号: 82073605, 21974034, 81803287)和河北省自然科学基金重点项目(编号: B2018201270)资助

摘要 复杂基质中痕量组分的萃取富集与高灵敏检测一直是分析化学领域的难点和热点问题, 涉及环境污染监测、食品药品安全分析、生物样品检测等领域, 与人类健康息息相关. 高灵敏检测通常需要对痕量目标组分进行萃取分离、净化、富集等前处理后才能实现. 因此, 样品前处理技术在痕量物质检测中具有重要地位. 大部分样品前处理技术的核心是分离介质的选择与优化, 分离介质的功能基团组成和形貌结构等理化性质直接影响着其吸附和萃取性能. 本文主要综述了目前颗粒型和整体型两大类分离介质的研究进展及基于新型分离介质的萃取富集与高灵敏检测技术, 并归纳了其在环境分析、食品分析、生物分析和医药分析领域中的应用.

关键词 颗粒型分离介质, 整体型分离介质, 痕量物质, 样品前处理, 高灵敏检测

1 引言

随着生命科学、环境科学、食品科学等领域的深入发展, 分离分析科学面临着越来越多的复杂体系中痕量组分萃取富集与高灵敏检测困难的问题^[1~3]. 由于痕量目标物质含量低, 加之样品基质干扰严重, 导致检测灵敏度低、无法准确定量, 因此复杂样品中痕量组分的准确灵敏检测始终是分离分析领域面临的难题^[4~6]. 基于此, 对复杂样品进行前处理, 实现痕量物质的选择性分离和富集对于痕量物质的高灵敏检测具有重要意义^[7~13]. 分离介质的性能对于样品前处理效果

至关重要, 是萃取分离技术的核心^[14~18]. 传统的分离介质主要存在吸附作用力单一、易受样品基质干扰、富集效果不明显、可重复利用性差等不足^[9,19~21]. 近年来发展了多种新型分离介质并应用于痕量物质的萃取和富集, 从很大程度上解决了上述问题, 为实现痕量物质的高灵敏检测提供了支持.

近年来, 用作分离介质的材料种类繁多, 其分类依据也各不相同, 为使读者更加直观、清晰地了解分离介质, 本文基于其外部形貌和特点, 将近年来出现的分离介质分为颗粒型和整体型两大类加以阐明(表1), 详细地综述了这两大类分离介质及基于新型分离介质

引用格式: Bai L, Qiao X, Yuan Y, Yan H. The extraction, enrichment, and highly sensitive determination techniques based on new separation media. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1230–1247, doi: [10.1360/SSC-2021-0141](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0141)

表 1 不同分离介质的性能

Table 1 The properties of different separation media

分离介质		特点与性能
颗粒型	碳基分离介质	化学性质稳定、比表面积大、通常具有多孔结构或较薄的片层结构、吸附传质速率快
	硅基分离介质	化学性质稳定、机械强度高、耐高温、易于功能化修饰丰富吸附作用力种类
	树脂分离介质	具有多孔立体网状结构、机械强度高、成本低、种类多、目标物适用范围广
	有机框架分离介质	结构功能可设计、比表面积大、孔径可调、吸附容量高
	分子印迹分离介质	化学性质稳定、具有结构预定性、吸附选择性高
整体型	有机整体分离介质	种类多、制备简单、可设计性强、网络骨架结构均匀
	无机整体分离介质	机械强度高、网络骨架结构均匀、流阻较低、适用pH范围窄
	杂化整体分离介质	机械强度高、通透性好、溶剂耐受强、pH适用范围广
	复合整体分离介质	可同时具有两种及以上分离介质的优点, 官能团种类多、吸附作用力丰富

的痕量物质萃取富集和高灵敏检测技术, 并介绍了其在环境分析、食品分析、生物分析和医药分析等领域中的应用现状. 最后, 对目前新型分离介质开发和高灵敏检测技术的发展前景进行了展望.

2 颗粒型分离介质

颗粒型分离介质根据基质不同可分为碳基分离介质、硅基分离介质、树脂分离介质、有机框架分离介质、分子印迹分离介质和其他新型分离介质6类, 具有种类丰富、比表面积大、吸附容量高和传质速率快等优点.

2.1 碳基分离介质

碳基分离介质是一种主要由碳原子以 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化形式组成的具有不同形貌结构和理化性质的材料, 包括零维、一维、二维和三维碳基分离介质^[22]. 碳基分离介质具有稳定的化学性质和大的比表面积等特点, 已广泛应用于分离、催化、储能等各个领域^[23]. 碳基分离介质主要具有以下优点: 比表面积大, 可提供较多的吸附位点; 材料表面易于活化修饰, 可丰富其吸附作用力; 具有多孔结构或较薄的片层结构, 传质速率快.

零维碳基分离介质是指在空间中的三个维度尺寸均为纳米级别, 主要包括富勒烯、碳点等^[24]. 其中, 碳点是尺寸在10 nm以下类似球型的分散状碳颗粒, 具有明显的荧光性能, 由南卡罗来纳大学Scrivens等^[25]于2004年发现. 碳点具有光学性质好、原料来源广且成

本低廉、生物相容性良好和易于功能化修饰等优势, 已广泛应用于生化分析、食品安全、环境监测等诸多领域^[26]. 西北农林科技大学王建龙等^[27]结合碳点和 MFe_2O_4 纳米粒子表面官能团的阳离子取代作用以及 MoS_2 高比表面积的优势, 采用一锅溶剂热合成法制备了 MFe_2O_4 ($M=Mn, Co$)- MoS_2 -碳点纳米复合分离介质. 与常规分离介质相比, 该分离介质具有吸附容量大(588.24~660.67 mg/g)、易磁分离、可回收利用等优点. 吉林大学卢革宇等^[28]通过溶剂热可控聚合法制备得到可高效发射红光的N掺杂碳点, 结合乙酰胆碱酯酶介导的多巴胺聚合和有机磷农药对该酶的抑制作用, 构建了可用于有机磷农药超灵敏分析的碳点/多巴胺比率探针(图1), 为环境和生物样品中有机磷农药的高灵敏分析提供了新思路.

一维碳基分离介质是指在空间有两个维度尺寸处于纳米级别的碳基材料, 主要包括碳纳米管和碳纳米纤维等. 碳纳米管是由Iijima^[29]于1991年发现, 碳纳米管作为分离介质, 具有大的比表面积、稳定的化学性质, 主要通过 π - π 和疏水作用萃取目标化合物, 适用于吸附分离大部分带有共轭结构的化合物. 太平洋西北国家实验室Grate等^[30]采用简单过滤-剥离法制备了具有大比表面积($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$)的单壁碳纳米管形成的片层薄纸并将其作为分离介质, 在加热至460℃的热解吸附浓缩器中对有机蒸气进行吸附分离, 与广泛使用的Tenax多孔聚合物相比, 对甲乙酮、甲苯和甲基磷酸二甲酯具有更高的亲和力和吸附能力(Tenax: 0.4~1 mg/g; 碳纳米管: 37.1~68.8 mg/g). 由于碳纳米管吸附作用力较单一, 其作为分离介质应用于复杂体系中目标组分

图1 N掺杂碳点的合成及荧光传感平台设计^[28] (网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of N-doped carbon dots and design of fluorescence sensing platform ^[28] (color online).

的分离分析时应用受限. 因此, 近年来通过修饰或者改性向碳纳米管引入配位、分子尺寸排阻、氢键、静电吸附等作用力, 增加其吸附作用力种类^[31]. 马来西亚理科大学Yahaya等^[32]制备了具有丰富吸附作用力(氢键、 π - π 、疏水作用)且可重复回收利用(10次以上)的硫醇功能化磁性碳纳米管分离介质, 比常规吸附剂具有更快的传质速率(2 min内完成目标物的萃取). 碳纳米纤维在分离领域通常被制备成三维复合材料作为分离介质, 解决其不易分离的问题. 扬州大学高杰峰等^[33]通过在聚二甲基硅氧烷泡沫上均匀修饰碳纳米纤维, 制备了具有超疏水性的柔性泡沫复合材料, 碳纳米纤维可提高材料表面粗糙度和疏水性, 对氯仿吸附量高达850%, 显著高于以往文献中报道的方法(158%~760%)^[34,35].

二维碳基分离介质是指在空间有一个维度尺寸处于纳米级别的碳基材料, 主要包括石墨烯、石墨炔、石墨化氮化碳(g-C₃N₄)等. 石墨炔于2004年由曼彻斯特大学Geim和Novoselov^[36]从石墨中分离得到, 是一种由sp²杂化碳原子组成的二维平面结构的碳基材料, 比碳纳米管具有更大的比表面积(理论值2630 m²/g), 而且导电性好、化学性质稳定、机械性能好, 广泛应用于各领域. 目前, 主要通过化学氧化还原法制备石墨炔, 制备过程分为氧化、剥离、还原三步. 剥离石墨过程中需要大量溶剂以及超声波等处理, 而且通常采用强氧化剂将其转化成氧化石墨炔以促进剥离, 制备过程繁琐, 重现性不好, 不利于批量生产. 美国莱斯

大学Tour、Yakobson和C-Crete科技公司的Shahsavari等^[37]合作采用廉价的焦耳热闪蒸技术将任何碳源(如煤、石油焦、生物炭、炭黑、废弃食品等)在1 s内实现克级的石墨烯制备, 意味着石墨烯的量产制备实现了突破性的进展. 为了实现痕量物质的快速萃取和分离, 哈尔滨工业大学于永生等^[38]制备了一种可高效去除重金属离子的磁性石墨烯, 该分离介质主要通过螯合和离子交换作用吸附分离目标离子, 对Cd(II)和Pb(II)的吸附量可达128.2~385.1 mg/g, 显著优于文献中报道的磁性碳材料(2.88~20.1 mg/g)^[39]和磁性环糊精材料(27.7~64.5 mg/g)^[40], 经12次重复使用后, 对重金属离子的去除效率仍可达到95%. 为了进一步解决石墨烯吸附作用力单一的问题, 河北大学闫宏远等^[41~44]采用硫-烯点击化、活性可控自由基聚合等反应开发了一系列离子液体、聚离子液体、低共熔溶剂功能化石墨烯材料(图2), 向材料中引入了氢键、离子交换、静电吸附等多重吸附作用力, 可显著提高石墨烯的萃取富集能力和选择性, 同时也增加了石墨烯复合材料的分散稳定性. 表面修饰所起的支撑作用, 避免了片层的聚集, 萃取性能和净化效果显著优于Silica、NH₂、C₁₈、SCX等商业化吸附剂. 此外, 中国科学院李玉良等^[45]在2010年成功合成了石墨炔, 它是由1,3-二炔键将苯环共轭连接形成二维平面网络结构, 是继富勒烯、碳纳米管、石墨烯之后, 一种新的全碳二维平面结构材料. 石墨炔作为分离介质目前主要应用于气体小分子的吸附和分离领域, 卡尚大学Reisi-

图 2 离子液体功能化石墨烯的制备示意图^[41] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of the synthesis of ionic liquid functionalized graphene [41] (color online).

Vanani等^[46]开发了一种Sc和Cr双原子共修饰的石墨炔,并研究了其吸附性能,单原子或双金属原子修饰的石墨炔比未经修饰的石墨炔的吸附能力提高了3~12倍.石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种近似石墨烯的二维平面片层结构材料,由3-s-三嗪环为基本结构单元连接而成的堆叠式二维共轭结构,赋予了g-C₃N₄特殊的化学和热稳定性、良好的生物相容性和较大的比表面积.江苏大学王坤等^[47]采用原位沉淀法制备了g-C₃N₄/Fe₃O₄纳米复合分离介质,由于含氮基团的存在及其高度离域的共轭体系,可通过氢键、 π - π 、疏水和静电相互作用吸附分离27种真菌毒素,且吸附性能优于C₁₈、PSA等商业化吸附剂.

三维碳基分离介质是指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的碳基材料.多孔碳作为典型的三维碳基分离介质具有丰富的孔隙结构、大的比表面积、良好的电导率、高的孔隙率和稳定的化学性质^[48].英国爱丁堡大学Knox等^[49]于1986年提出采用硬模板法制备多孔碳材料(比表面积为450~600 m²/g,孔隙率约为80%).为了克服硬模板法较难制备可控有序介孔孔道结构的难题,巴西米纳斯吉拉斯联邦大学de Carvalho Teixeira等^[50]开发了一种以嵌段共聚物F127为软模板且无须溶剂的介孔碳制备方法,比表面积>640 m²/g,且孔道有序,可作为分离介质应用于新型污染物的吸附分离.青岛大学赵修松

等^[51]以纤维素为原料,采用喷雾干燥法制备了同时含有微孔、介孔和大孔的分级孔结构多孔碳吸附剂,比表面积可高达1259.4 m²/g,对甲基橙的吸附容量达337.8 mg/g,该方法制备的多孔碳显著高于已报道的其他多孔碳吸附剂(135.8~284.1 mg/g).

由于前驱体种类繁多,且方法也不尽相同,因此如何制备得到具有理想性质的碳基分离介质是一个重要问题,开发更多的前驱体,抑或对其进行功能化修饰,都是可尝试的途径.此外,碳基分离介质的毒性也是在对其进行研究时值得注意的一个方面.

2.2 硅基分离介质

二氧化硅是一种无机固体材料,具有化学性质稳定、机械强度高和耐高温等优点.二氧化硅微球具有均一的微米级粒径,主要通过硅羟基进行吸附和分离.为了提高二氧化硅微球的分离性能,通常对其进行修饰,以满足当前复杂样品分离分析的要求.河北大学乔晓强等^[52]利用Sonogashira偶联反应将共轭微孔聚合物修饰于二氧化硅微球表面,得到了具有超疏水质性的核壳结构分离介质.复旦大学杨芃原等^[53]通过点击化学反应将嘌呤毒素修饰于二氧化硅微球表面,用于快速富集和捕获识别细胞和组织中的新生蛋白质,实现了3500多个新生蛋白质的鉴定,具有实时识别、高特异性的特点.介孔硅由于具有规则的孔道结构、大

的比表面积、高的孔隙率, 因此作为分离介质具有更高的吸附容量和更快的传质速率. 河北大学闫宏远等^[54]在低共熔溶剂中制备了一种双功能化有序介孔硅, 该材料不仅保留了介孔硅自身的优点, 而且同时含有亲水和疏水两种功能基团, 增加了吸附剂作用力种类(图3); 他们又通过烯丙基-3-丙基三乙氧基硅烷咪唑氯化物离子液体与正硅酸四乙酯的一步“共缩聚”反应, 合成了具有毛线团形貌的离子液体功能化有序介孔硅分离介质, 引入离子交换、静电吸附和 π - π 作用等吸附作用力, 具有广泛的应用前景^[55].

二氧化硅材料形式单一, 制备方法简单, 可通过后修饰塑造其表面形貌并改变其性质, 但这同时也对其操作及条件的精细可控性提出了更高要求. 此外, 还需关注介孔硅的后修饰引起的毛细作用被弱化的问题, 因为这将降低该类材料的吸附力.

2.3 树脂分离介质

吸附树脂是一类具有多孔立体结构的高分子聚合物^[56]. 根据单体的不同可分为苯乙烯类、酚醛类、脲醛类、氯乙烯类等, 作为分离介质已广泛应用于食品安全分析、药物分离纯化等领域. 上海师范大学李和兴等^[57]提出了一种直接制备伯胺功能化有序介孔酚醛树脂的方法, 合成的酚醛树脂具有有序的介孔结构、较大的比表面积($495 \text{ m}^2/\text{g}$)、丰富的氨基和羟基,

对六价铬具有较高的吸附容量(125 mg/g)和选择性. 河北大学闫宏远等^[58-62]采用间苯三酚、3-氨基苯酚、3-巯基苯酚等新型单体和乙醛酸、乌洛托品等绿色低毒交联剂, 制备得到了一系列亲水共聚树脂, 如新型花椰菜状间苯三酚-乙醛酸树脂材料(图4)、吸附作用力丰富的离子液体功能化3-氨基苯酚-乙醛酸树脂材料、蓬松多孔的3-氨基苯酚-尿素-乙二醛树脂等, 并将其作为分离介质应用于食品安全分析和生物样品检测领域. 该方法可避免甲醛等致畸致癌试剂的使用, 为绿色低毒树脂制备提供了新策略.

合成树脂的单体来源广泛, 可根据不同应用目的获得具有相应特点的树脂分离介质, 引入如离子交换、体积排阻、吸附、分配等作用机制, 适应不同分离需求, 因此, 此类材料在分离领域具有较为广阔的应用前景.

2.4 有机框架分离介质

金属有机框架(MOFs)是通过金属离子或者金属簇和有机配体通过配位键连接在一起形成的具有永久孔隙的多孔三维晶体材料. 自亚利桑那州立大学Yaghi等^[63]在20世纪90年代报道MOF材料以来, 由于其具有比表面积大、孔径可调、结构功能可设计、制备简单等优点, 已广泛应用于分离、化学传感和生物成像等领域^[64-68]. 近年来, 具有二维结构的MOFs纳米片和

图3 双功能化有序介孔硅制备示意图^[54] (网络版彩图)

Figure 3 Schematic illustration of the synthesis of bifunctional ordered mesoporous silica ^[54] (color online).

MOFs膜、功能化的MOFs复合材料和介孔MOFs不断涌现, 满足了其不同领域的应用. 南京师范大学古志远等^[64]采用自下而上法制备了二维MOFs纳米片, 其单层厚度仅为1.2 nm. 通过调节二维MOFs纳米片中有有机配体的疏水作用和相邻金属簇之间的距离, 可以选择性地吸附单磷酸化肽. 西南大学袁若等^[69]在MOFs的微孔中引入甲苯胺蓝, 然后在MOFs表面固定DNA Y型结构, 制备了一种基于功能化MOFs的比率型传感器, 为三磷酸腺苷的高灵敏检测提供了新的策略. 中国科学院兰州化学物理研究所邱洪灯和西北师范大学刘秀辉等^[70]合作, 在纳孔石墨烯(NG)表面原位生长MOFs材料, 制备得到MOFs/NG复合材料, 合成过程无需溶剂和添加剂, 具有产率高、绿色环保等优点(图5). 该材料表面具有丰富的二维/三维孔道和大量羧基官能团, 可实现不同尺寸的稀土离子的选择性分离. 华东师范大学周天舒等^[71]采用疏水性的羧基功能化离子液体修饰Zr-MOFs, 制备了离子液体功能化磁性Zr-MOFs分离介质, 可以选择性地萃取环境水中的氟喹诺酮类抗生素, 为多功能MOFs复合分离介质的制备提供了新的策略.

共价有机框架(COFs)是有机配体(通常含有H、C、O、B、N等轻质元素)通过共价键连接而成的一类二维或者三维的多孔晶型聚合物材料. 与MOFs相比, COFs可避免引入金属离子带来的毒性问题. 2005年, 密歇根大学Yaghi等^[72]制备了COF-1和COF-5两种多孔COFs材料, 为稳定、有序的多孔晶型材料的制备提供了新方法和新思路. 与传统晶体材料相比, COFs具有化学性质稳定、结晶度高、比表面积大和易于功能化修饰的优点^[73~76]. 吉林大学方千荣和法国诺曼底大学Valtchev等^[77]合作, 通过采用羟基功能化的COFs后修饰方式制备了羧基官能化三维COFs材料(3D-COFs), 制备的3D-COFs具有结晶度高、化学稳定性好、比表面积大(1077 m²/g)等优点, 将其应用于镧系离子的萃取分离, 对Nd³⁺具有较好的选择性, 为COFs功能化提供了一种通用方法, 促进了COFs在分离领域的应用和发展. 福州大学张兰等^[78]在室温下制备了粒径可控的球形COFs, 该材料具有比表面积大、疏水和介孔孔道均一等特点, 可实现疏水性多肽的高选择性富集, 同时对大分子蛋白具有排阻效应. 江南大学严秀平等^[79]制备了一种不可逆酰胺键连接的COFs, 其氢

图4 花椰菜状间苯三酚-乙醛酸树脂制备示意图^[58] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic illustration of the synthesis of cauliflower-like phloroglucinol-glyoxylic acid resin ^[58] (color online).

图5 原位合成MOF/NG复合材料示意图^[70] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic illustration of *in situ* synthesis of MOF/NG composites ^[70] (color online).

键作用和配位作用使其对金呈现出较快的吸附速率(10 s 达到吸附平衡)和较高的吸附容量(1124 ± 10 mg/g)。

尽管有机框架材料作为分离介质已经展现了一定的优势,但由于其制备过程复杂、对反应条件要求较高、较难得到晶型良好的产品等弊端,其特殊的性能还未得到充分发挥,通过深入研究,对其制备条件进行简化和优化,将能促进该类材料的进一步应用。

2.5 分子印迹分离介质

分子印迹聚合物(MIPs)是采用化学合成方法制备的一种模拟抗原抗体特异性结合的高分子聚合物,具有结构预定性、特异选择性和化学稳定性等优点^[80-82]。MIPs的制备方法主要有自由基聚合法和溶胶-凝胶法等^[83,84]。传统的自由基引发方式主要有热引发、光引发和冷冻凝胶印迹等,这些方法存在聚合程度不可控的缺点,导致印迹层厚度不均一、印迹位点包埋严重的问题。可控/活性自由基聚合方法制备的MIPs具有均一可控的印迹层,且得到的分子印迹层较薄,因此,该类MIPs具有较高的特异选择性和较快的传质速率等优点。河北大学闫宏远等^[85]采用活性可控自由基聚合法,在氧化石墨烯表面成功制备了均匀的聚离子液体分子印迹层,较薄的片层厚度(8 nm)有利于对目标物的快速吸附识别(10 s内就可达到吸附容量的90%),在快速检测方面具有较好的应用潜力(图6)。

溶胶-凝胶法制备MIPs是利用溶胶-凝胶过程将模板引入到无机网络结构中,可以有效地增加MIPs的机械强度,对目标物具有较好的亲和性^[83]。树脂的制备类似于溶胶-凝胶过程,将分子印迹技术与亲水树脂制备工艺结合制备的亲水分子印迹树脂,可以显著提高MIPs在水相中的识别能力^[86]。河北大学郭志峰等^[87]将分子印迹技术与亲水脲醛树脂结合,制备了亲水印迹脲醛树脂,用于选择性萃取分离山豆根中的苦参碱。河北大学闫宏远等^[86]将分子印迹技术与亲水酚醛树脂结合,制备了亲水印迹酚醛树脂,能够特异性地萃取牛奶中的磺胺类药物,提高了MIPs的水相识别能力。闫宏远等^[88,89]又相继制备了亲水印迹脲醛整体树脂和凹凸棒石/亲水印迹整体树脂复合材料,解决了颗粒型分离介质填充不均匀影响萃取效率的问题。中国科学院烟台海岸带研究所陈令新等^[90]以无毒的葡萄糖制备的碳球为基底、天然绿色无毒可降解的壳聚糖为功

图6 聚离子液体分子印迹石墨烯的制备示意图^[85] (网络版彩图)

Figure 6 Scheme illustration of synthesis of polymeric ionic liquid-molecularly imprinted graphene ^[85] (color online).

能单体,结合多模板分子印迹技术制备了绿色环保的亲水MIPs,对果汁中的B族维生素具有较好的特异识别性,该方法为绿色亲水MIPs的开发提供了新思路。

分子印迹材料是提升分离介质对目标物选择性的最有效途径之一。分子印迹分离介质通常作为样品前处理技术的吸附剂,而吸附作用通常只发生于吸附剂的表面,因此,提升表面印迹技术的印迹效率,避免模板泄漏,将能进一步提升分子印迹分离介质的吸附性能。

2.6 其他新型分离介质

Janus分离介质是一类同时具有两个或者两个以上不同物理化学性质表面区域的材料,由1991年de Gennes首次提出。随着各种形貌、功能化Janus材料的开发,Janus材料由于具有独特的各向异性特征在吸附分离、分子识别、生物传感和药物递送等领域广泛应用^[91-93]。复旦大学赵东元等^[94]结合溶剂挥发诱导自组装和选择性功能化方法,制备了Janus介孔非对称复合薄膜材料。该材料具有比表面积大、有序的不对称双介孔结构和丰富的氨基和羧基等官能团,可以同时实现混合气体中碱性和酸性气体的定量检测。东北大学徐章润等^[95]采用离心微流控芯片法制备了Janus微粒,

可以同时实现葡萄糖和胆固醇的可视化检测, 可应用于血液样品无干扰检测. 中国科学院苏州生物医学工程技术研究所董文飞等^[96]采用溶胶-凝胶法制备了荧光磁性纳米棒, 进一步用大肠杆菌抗体修饰制备了磁性介孔荧光Janus纳米材料, 该材料具有快速的磁响应能力、强荧光特性和细菌靶向特性, 可以特异性地识别和测定牛奶等复杂样品中的大肠杆菌.

异质多孔微球是将两种物理化学性质相反的亲水、疏水单体同时引入到油-水界面聚合体系, 通过对油-水界面的反应动力学进行调控, 得到化学组成可调的异质多孔微球材料, 其在油水分离、吸附、色谱分离等领域具有广阔的应用前景^[97]. 中国科学院理化技术研究所王树涛等^[97]通过水包油乳液界面, 制备了亲水/疏水异质纳米孔聚合物微球, 可以在不同极性体系下特异性地吸附糖肽, 为新型分离介质制备提供了新方法, 有望应用于生物大分子的分离分析. 该课题组^[98]进一步通过双乳液界面聚合法, 制备了异质多孔聚合物微球, 制备的多孔材料同时具有微孔、介孔和大孔孔道, 此外由于外表面和孔道内部带负电的羧酸层的存在, 可实现相近尺寸、不同电荷蛋白质的快速分离, 在生物大分子分离领域具有较好的应用潜力.

MXene是一类具有二维层状结构的金属碳/氮化物. 2011年, 美国德雷克塞尔大学Gogotsi等^[99]采用氢氟酸选择性刻蚀具有六方晶体结构的纳米层状化合物MAX相中的A原子层制备得到(A主要为IIIA和IVA主族元素). 由于具有独特的理化性质, MXene在催化、吸附、分离等领域广泛应用^[100~102]. 香港理工大学郝建华等^[103]开发了一种基于热辅助电化学蚀刻的绿色方法合成MXene, 可避免有毒试剂氢氟酸的使用, 具有大规模制造和应用的前景. 华南理工大学王海辉和德国汉诺威大学Caro等^[104]采用具有高长径比的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片构建了高度规整的MXene膜, 对水和有机体系中的7种抗生素具有较好的分离能力, 分离机理主要是基于分子大小的选择性分离. 得到的MXene膜的溶剂透过性比其他大多数的聚合物纳滤膜高一个数量级, 显著提高了分离效率. 深圳大学张晗和哈尔滨工业大学李迎春等^[105]合作将MXene与微流控技术结合, 制备了一种微流控电化学传感芯片, 无需对血样进行前处理就可以实现全血中肾功能指标的在线检测, 有效提高了分析效率.

上述新型分离介质各具特色, 为不同样品的分离

和检测提供了更多的选择, 同时也为新型复合材料的开发提供了思路.

3 整体型分离介质

与颗粒型分离介质相比, 整体分离介质出现较晚, 可分为有机、无机、有机-无机杂化以及掺杂各种纳米结构材料的复合整体分离介质, 具有制备简单、易于修饰、内部结构均匀和良好的多孔性等优点.

3.1 有机整体分离介质

有机整体分离介质是一种利用有机聚合方法形成的连续床层. 根据单体种类可分为甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、苯乙烯类、树脂类等^[106~108]. 引发方式包括热引发^[107]、光引发^[108]等. 通过调整预聚溶液中单体、交联剂、致孔剂的种类和配比, 可对有机整体材料的孔结构、渗透率、比表面积等参数进行调控, 制备方法简单、省时省力, 尤其是采用“一锅法”时, 可大大减少工作量. 河北大学刘海燕等^[109]和白立改等^[110]采用过氧化苯甲酰/*N,N*-二甲基苯胺为氧化还原引发体系制备了孔隙结构均匀的聚甲基丙烯酸酯类和聚丙烯酰胺类整体分离介质, 该分离介质以大孔结构为主, 渗透率均 $\geq 6.90 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, 具有反应温度低、反应时间短的优点. 中国科学院大连化学物理研究所邹汉法等^[108]通过紫外引发, 采用“一锅法”制备了基于巯基丙烯酸酯的整体分离介质, 其大孔结构丰富, 孔隙率可达75.6%, 渗透率为 $1.65 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, 整个反应过程仅需5 min. 尽管通过光引发制备有机整体材料的条件仍需深入探索, 但因其反应时间短、可有效提高工作效率, 因此具有很好的研究价值.

有机整体分离介质的单体种类丰富, 可根据样品基质及目标组分的性质“量身定制”专属性整体分离介质, 在复杂样品中痕量组分萃取、富集及高灵敏检测方面展现了独特优势. 有机整体分离介质具有多维孔结构, 生物样品(如血浆)中蛋白质分子较大, 更易进入大孔, 又因其具有复杂的三维结构, 空间位阻较大, 很难与吸附剂大孔表面的功能基团产生有效的相互作用, 因此不易被吸附剂保留. 目标组分通常为小分子化合物, 容易进入介孔中, 与分离介质表面丰富的作用位点产生相互作用, 从而易被吸附保留. 河北大学白立改等^[111]通过在有机整体分离介质中引入咪唑基离子液

体制备了同时含有微孔、介孔和大孔结构的整体固相萃取吸附剂,具有较高的比表面积($212.53\text{ m}^2/\text{g}$)和孔隙率(70.41%),材料中咪唑基团的N原子和己基可分别与甾体药物分子(倍他米松、甲基炔诺酮、哈西奈德、二丙酸倍氯米松和丙酸睾酮)形成氢键和疏水作用,从而提升整体分离介质的选择吸附能力。该课题组还制备了以丙烯酸-2-苯氧基乙酯为单体的苯基整体分离介质^[112],主要通过氢键和疏水作用吸附薯蓣皂苷,而血浆中的蛋白质等大分子则更易通过整体分离介质中的大孔而不被吸附或较早被洗脱,由此实现了在去除血浆基质的同时对其中的微、痕量组分进行萃取和分离。广西科技大学冯军等^[113]以甲基丙烯酸丁酯为单体制备了内部结构和孔径均匀、通透性良好的有机整体分离介质,将其作为固相萃取吸附剂,可实现桑叶中多酚物质的高效快速分离。有机整体材料作为分离介质,具有制备方法简单、通透性好、孔结构可调、易于后修饰等诸多优势,在复杂样品痕量组分分离分析中发挥了重要作用。但其仍存在一定的不足,主要表现为易溶胀或收缩、比表面积相对较小、吸附量相对不高、制备重复性较差等,因此仍需从反应机理方面进行深入研究,对其反应过程进行调控。

3.2 无机整体分离介质

无机整体分离介质主要是指无机硅胶整体材料,它是在有机整体分离介质基础上,基于溶胶-凝胶技术制备而得。无机整体分离介质一般具有微米级通孔和纳米级中孔,通孔的存在使其具有较好的渗透性,中孔则提供了较大的比表面积和丰富的作用位点,允许动力学直径在2~50 nm的分子通过,保证了整体柱和样品的相互作用和选择性^[114,115]。无机硅胶整体分离介质具有较高的机械强度和均匀的网络骨架结构,流阻较低,可适用于不同组成的流动相条件以及流动相梯度变化。由于无机硅胶整体分离介质具有亲水性,通常用于极性化合物的萃取和富集。与有机整体分离介质相比,无机整体分离介质存在适用pH范围窄、制备过程较复杂,而且在后续干燥过程中易产生开裂和弯曲变形,需要对制备条件进行严格控制等缺点。

意大利东皮埃蒙特大学Bisio等^[116]使用改进的溶胶-凝胶法,在水浴陈化后采用氨水进一步催化硅胶的Ostwald熟化,合成了一种质地均匀、比表面积大($850\text{ m}^2/\text{g}$)的介孔二氧化硅整体分离介质,在水中的机

械和结构相对稳定,且制备过程中节约试剂和时间,易回收,可用于水中有机污染物罗丹明B的吸附萃取。除以上形式外,东京大学Kato等^[117]通过控制凝胶化温度以及催化熟化反应的温度和时间来分别控制通孔和中孔尺寸,制备了一种具有双峰孔形貌的圆盘硅胶整体分离介质,并采用金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+})对制备的圆盘固相萃取分离介质进行活化,用于捕获并富集纳米药物盐酸阿霉素脂质体和注射用两性霉素B脂质体。这是首项将硅胶整体分离介质与二价离子结合用于纳米药物富集的研究。法国里昂第一大学Espina-Benitez等^[118]进一步简化了固相萃取的形式,采用溶胶-凝胶法在毛细管的入口处局部合成一小段硅胶整体分离介质,然后采用光接枝方法制备了一种硼酸盐亲和硅胶整体微型化系统,实现了尿液中儿茶酚胺类药物的分离。该方法节约原料、方便快捷,可在干扰物存在的情况下富集目标组分,且可重复使用70次以上。无机硅胶整体材料由于通透性好、机械强度高、不易堵塞等优点,作为固相萃取吸附剂在复杂样品前处理中展现了一定优势。但无机硅胶整体材料制备过程复杂、作用机理单一的劣势,限制了其发展,因此,硅胶整体材料制备过程的简化以及后修饰是充分发挥其性能、拓展其应用的有效途径。

3.3 杂化整体分离介质

有机-无机杂化分离介质通常是指由有机材料和无机材料通过化学键(通常是共价键)连接而成的材料,其结合了有机和无机整体分离介质的优点^[119]。机械强度高、通透性好、溶剂耐受强、pH适用范围广,在复杂样品痕量组分萃取富集中展现出一定优势。武汉大学邢钧等^[120]一步合成了含有 C_{18} 官能团的咪唑硅氧烷离子液体,随后采用溶胶-凝胶法制备了具有疏水作用、诱导效应、 π - π 相互作用的杂化整体分离介质,显著提升了其对多环芳烃的萃取性能。福州大学吴晓苹等^[121]制备了离子液体杂化两性离子聚合物毛细管微萃取柱,其具有孔径大和良好的生物相容性,展现出萃取效率高、渗透性好、传质速率快的特点。此外,在聚合反应中引入离子液体作为共聚单体,能够提高整体分离介质的机械稳定性,提升结构均匀性以及丰富吸附作用机制。与传统的 C_8 或 C_{18} 色谱柱相比,咪唑类离子液体产生的多重相互作用机制使色谱柱表现出不同的分离选择性。河北大学乔晓强等^[122]以二烯基咪唑类

离子液体为交联剂和有机功能化试剂, 采用多面体低聚倍半硅氧烷甲基丙烯酸酯取代物一步聚合, 制备了一种新型周期性咪唑类桥联杂化整体分离介质(图7). 该整体分离介质比表面积达到 $478\text{ m}^2/\text{g}$, 对酚类、多环芳烃、核苷等均表现出优异的分离效率, 柱效达到151000理论塔板/米. 该课题组又进一步制备了氨基酸后修饰的离子液体杂化整体分离介质^[123], 该整体分离介质具有离子交换/反相混合模式保留特性, 对4种疏水性卤代苯进行分离的柱效可达134000理论塔板/米, 对亲水性化合物氨基硫脲、烯丙基硫脲和硫脲的分离柱效可达137000理论塔板/米, 其较高的柱效对于提高检测灵敏度十分有利. 该离子液体杂化整体分离介质合成方法为制备杂化整体分离介质提供了一种新思路.

除离子液体功能化杂化整体分离介质外, 南京大学练鸿振等^[124]以正硅酸乙酯和 N -(β -氨基乙基)- γ -氨基三乙氧基硅烷为原料制备了一种氨基功能化杂化整体分离介质, 首次将有机-无机杂化整体毛细管柱应用于复杂体系中超痕量 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Au(III) 和 Pb(II) 的分离. 洛阳理工学院张少文等^[125]通过琼脂糖氧化物和四甲氧基硅烷反应, 然后通过开环、“硫醇-烯”点击反应和脱水反应修饰酰胺基团, 制备了一种酰胺修饰的琼脂糖-二氧化硅杂化整体分离介质, 其不仅具有丰富的酰胺基团, 而且具有良好渗透性的多孔结构, 对莱克多巴胺具有良好的选择性. 河北大学刘海燕等^[126]以改性的纳米金刚石和1-十二烯为共聚单体, 制备了一种杂化整体分离介质, 并将其用于食物油中 β -谷甾醇的在线富集纯化, 具有吸附量高、选择性好、制备方法

简单等优点.

杂化整体分离介质可同时展现多种作用力, 具有多重作用机制, 应用多样化是该材料的一大特点, 但这同时也限制了其对目标物的特异选择性. 如何调控某一作用机制在不同条件下发挥主要作用, 是此类材料面临的一个重要问题.

3.4 复合整体分离介质

复合整体分离介质是指由两种或两种以上性质不同的物质混合而成的多相整体分离介质, 混合形式包括掺杂、包埋等. 该类分离介质集各项分离介质的优势于一体, 在高效萃取富集复杂样品中的痕量物质方面具有独特优势^[127]. 复合整体分离介质的制备方法与以上整体分离介质制备方法基本相同, 只是在其基础上通过化学或物理修饰引入新分离介质, 增加官能团进而丰富作用力. 巴伦西亚大学Herrero-Martínez等^[128]比较了两种新型硼酸盐亲和整体分离介质, 第一种是将甲基丙烯酸缩水甘油酯经聚-3-巯基丙基甲基硅氧烷(PMPMS)改性, 然后通过硫-烯点击反应连接4-乙烯基苯基硼酸(VPBA)合成; 第二种材料是将金纳米粒子分别与PMPMS和VPBA复合而成. 所得的两种复合分离介质均能够选择性富集糖肽, 效果良好. 河北大学刘海燕等^[129]以 $\text{C}=\text{C}$ 改性的MOF(UIO-66- NH_2)和 N -羟甲基丙烯酸酰胺为单体, 通过原位聚合法制备了MOF复合整体分离介质, 可显著提高复合分离介质的稳定性. 此外, 该课题组^[130]还将片状的氧化石墨烯镶嵌在1-辛烯和三甘醇二甲基丙烯酸酯的聚合物中制备了复合整体分离介质, 通过结构位阻作用可进一步提

图7 新型周期性咪唑类桥联杂化整体分离介质合成示意图^[122] (网络版彩图)

Figure 7 Synthesis diagram of novel periodic imidazolium-bridged hybrid monolithic separation medium ^[122] (color online).

高复合分离介质稳定性. 河北大学白立改等^[131]将制备的花瓣状边缘卷曲的卟啉基COFs引入到多孔有机聚合物(POPM)的制备中, 得到两种具有较大比表面积和多维孔结构的POPM/COFs整体复合分离介质, 对中草药和血浆中的吡啶类生物碱具有较好的选择性和富集能力. 桂林理工大学阮贵华等^[132]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 为嵌入物合成了一种新型的整体复合分离介质, 具有 π - π 、氢键和静电等作用力, 表现出较强的萃取能力和较高的柱容量.

复合整体分离介质还可针对分析样品进行改性, 调整其对不同组分的选择性. 复合整体分离介质经修饰可具有大的比表面积以及可调节的孔径, 而且大量的官能团还可提供多种保留机制(疏水、亲水、偶极-偶极、静电、 π - π 等). 北京工业大学汪夏燕等^[133]研制了一种新型氧化石墨烯-三甲基-2-甲基丙烯酸酯乙基氯化铵-二氧化钛复合整体分离介质, 其对生物样品中磷酸化肽具有较好的亲和力. 武汉大学冯钰铮等^[134]合成了氧化锆/二氧化硅($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$)复合毛细管整体分离介质, 对顺式二醇类化合物具有良好的选择富集性能. 与硼酸盐基亲和整体柱相比, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 亲和整体柱的萃取量提高了2个数量级, 可在生理pH (6.5~7.5)下使用. 因此, 复合整体分离介质可以根据所需性能进行改性, 增加分离介质的活性位点, 提高其在复杂样品分离分析中的萃取性能, 并拓展其应用范围.

复合整体分离介质结合了新兴材料的优点, 可以根据所需性能进行改性, 增加分离介质的活性位点, 提高其在复杂样品分离分析中的萃取性能, 并拓展其应用范围. 但同时也不可避免地存在制备过程复杂、掺杂不均匀、材料易流失等问题. 因此, 探求复合整体材料制备的新技术, 将为简化其制备程序并提升其结构均匀性和稳定性提供重要支持.

4 应用

4.1 新型分离介质在环境分析中的应用

环境样品中的污染物含量低, 检测困难, 建立基于新型分离介质的准确灵敏的分析方法对环境监测具有重要意义. 广东省科学院测试分析研究所杨运云等^[135]开发了一种基于COFs的固相微萃取探针, 具有孔道尺寸选择、氟-氟、氢键、静电和疏水作用, 对全氟化合物的富集倍数可达105~4538倍, 与常压敞开式电离质

谱联用, 其检测限低至0.02~0.8 ng/L, 可实现环境水中全氟化合物直接、快速、灵敏准确检测. 厦门大学黄晓佳等^[136]开发了一种基于有机整体柱的多通道便携式管尖固相微萃取装置(图8), 整体柱表面的硫脲基团可与金属离子形成配位作用, 表面的极性基团可与农药分子形成氢键作用和偶极-偶极相互作用, 实现农药和金属离子的快速吸附-解吸附. 结合液相色谱和原子吸收光谱法, 农药的检测限为0.36~1.2 ng/L, 金属离子的检测限为0.061~0.40 ng/L, 同时可实现农药和金属离子的高灵敏检测, 该方法为现场快速采样检测提供了一种新思路. 河北大学闫宏远等^[137]以离子液体修饰的磁性石墨烯为分离介质, 发展了一种快速磁性固相萃取技术. 该磁性分离介质可与目标物分子之间形成丰富的吸附作用力(π - π 、疏水相互作用和静电相互作用), 萃取过程仅需5 min, 进一步结合高效液相色谱法, 可实现环境水中三嗪类除草剂的简单、快速和高灵敏检测, 其检测限低至0.09~0.15 ng/L. 波兰比亚威斯托克技术大学Godlewska-Żyłkiewicz等^[138]开发了巯基功能化的介孔硅分离介质, 其与Pd(II)之间可形成配位作用, 结合固相萃取法和电感耦合等离子体质谱检测, 可应用于环境水中Pd(II)离子的检测, 其检测限低至0.2 ng/L, 实现了环境水中痕量Pd(II)离子的灵敏检测. 华东师范大学周天舒等^[71]采用离子液体功能化Zr-MOFs为磁性固相萃取吸附剂, 利用氢键作用、 π - π 作用、Lewis酸-碱相互作用和静电作用吸附分离氟喹诺酮类

图8 基于有机整体柱的多通道便携式管尖固相微萃取装置示意图^[136] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of highly permeable monolith-based multichannel in-tip microextraction apparatus ^[136] (color online).

抗生素, 进一步结合高效液相色谱法, 实现了环境水中氟喹诺酮类抗生素的简单、高选择性和高灵敏检测, 其富集倍数为450~500倍, 检测限低至0.02 $\mu\text{g/L}$, 萃取过程仅需10 min.

4.2 新型分离介质在食品分析中的应用

近年来, 食品安全问题频发, 如植物激素滥用、农药残留超标、食品非法添加剂的使用等, 严重危害人类健康. 基于新型分离介质开发复杂食品基质中痕量有害物质的分离分析方法在食品分析领域中发挥了重要的作用. 北京工商大学李国梁等^[139]基于新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpDA})$ 分离介质开发了磁性固相萃取-液相色谱法, 利用该分离介质与目标物之间形成的 π - π 和氢键作用分离富集果蔬样品中微量植物激素, 该方法检出限可达4.68~7.51 ng/mL , 实现了植物激素的高灵敏检测. 江南大学严秀平等^[140]基于新型COFs分离介质, 结合固相微萃取涂层的高富集能力和气相色谱串联质谱的高灵敏度, 实现了水产品中多氯联苯的高灵敏检测. 由于该新型COFs分离介质可与目标物之间形成 π - π 和疏水作用, 该方法的富集因子可达4471~7488, 检测限低至0.07~0.35 ng/L . 洛阳理工学院张少文等^[125]以制备的酰胺和琼脂糖改性的二氧化硅复合整体分离介质为吸附剂, 结合管内固相微萃取和高效液相色谱-紫外检测, 应用于猪肉样品中莱克托巴胺的选择性分离和高灵敏分析, 该方法仅需25 μL 洗脱剂即可

实现目标物的充分洗脱, 检出限可达0.64 ng/g . 河北大学闫宏远等^[42]基于离子液体功能化石墨烯开发了一种小型化快速超声辅助分散滤头萃取方法. 该方法结合了离子液体功能化石墨烯丰富的吸附作用力(氢键、离子交换、静电吸附等)和超声辅助分散滤头萃取方法简便快速的优点, 整个萃取过程仅需要8~10 min, 吸附剂用量仅为2 mg, 检测限为1.00~1.25 ng/g , 实现了苯脲类植物激素的快速、低耗、准确检测. 河北大学乔晓强等^[141]基于新型ILI-01 MOFs材料修饰的二氧化硅分离介质制备了新型亲水作用机理的液相色谱分析柱, 实现了奶粉中非法添加剂三聚氰胺的无干扰性定量分析, 分离效果显著优于常规氨基色谱柱, 在食品检验领域具有良好的应用潜力. 吉林大学卢革宇等^[28]构建的碳点/多巴胺比率探针, 对有机磷农药检测限可低至0.025~0.125 pg/mL , 实现了苹果、大米等食品中有机磷农药的超灵敏分析.

4.3 新型分离介质在生物分析中的应用

在生物分析方面, 新型分离介质材料主要用于与生命过程和现象相关的生物活性物质, 如外泌体、蛋白质、肽段以及DNA等的分离和富集. 河北大学乔晓强等^[142]以ILI-01 MOFs材料为基底, 通过进一步键合Anti-Tim4抗体制备了新型Tim4@ILI-01免疫亲和分离介质(图9), ILI-01 MOFs材料的非特异性吸附仅0.7%, 外泌体捕获效率达到85%, 比金标准超离心法提高

图9 Tim4@ILI-01免疫亲和分离介质制备(a)及用于外泌体的分离富集及下游分析(b)^[142] (网络版彩图)

Figure 9 Tim4@ILI-01 immunoaffinity separation medium preparation (a) and the separation and enrichment of exosomes and downstream analysis (b)^[142] (color online).

了5.2倍。华东理工大学张凌怡等^[143]设计合成了具有Zr-O、Ti-O以及氨基的双功能磁性MOFs复合分离介质,其可通过Zr-O和Ti-O团簇吸附磷酸化肽段,通过氨基的亲水作用吸附糖基化肽段,对磷酸化肽段和糖基化肽段均具有较强的亲和力,结合高灵敏质谱检测,该方法仅需0.5 mg大鼠脑样品,即可同时富集鉴定141个N-连接糖基化肽段和918个磷酸化肽段,展示了其在蛋白质组学分析方面的应用前景。南京师范大学古志远等^[68]制备的二维MOF纳米片对单磷酸化肽表现出独特的富集能力和选择性,将其作为分散固相萃取吸附剂,结合质谱检测,检测限可达到0.4 fmol/ μ L,在磷酸化蛋白质组学研究中表现出巨大潜力。南京大学刘震等^[144]开发了基于分子印迹聚合物的血浆免疫夹心法,结合表面增强拉曼光谱检测手段,实现了复杂生物样品中微量糖蛋白促红细胞生成素的快速、超灵敏检测,检测灵敏度可达 2.9×10^{-14} M,整个分析时间仅需30 min,该方法在生化研究领域具有广阔的应用前景。美国爱荷华州立大学Anderson等^[145]制备了一种含有丰富羧基和卤离子的固相微萃取涂层,可通过静电作用和离子交换作用高效萃取富集信使RNA,避免传统RNA提取方法中有机溶剂的使用和繁琐耗时的多次离心步骤,为RNA纯化富集提供了一种新策略。

4.4 新型分离介质在医药分析中的应用

随着人们对医药领域的关注,疾病标志物检测、体内药物分析和药物活性成分分离分析日益成为人们关注的焦点。近年来,新型分离介质应用于医药分析领域中痕量组分的萃取检测研究报道日益增加。河北大学吕运开等^[146]采用溶胶-凝胶法制备了一种MOF固相微萃取涂层,其通过疏水和尺寸选择等作用对醛类化合物具有较好的选择性,富集倍数可达300~10000倍,作者结合气相色谱法建立了肺癌患者呼出气中5种醛类生物标志物的高灵敏检测方法(检测限为0.61~0.84 μ g/L),为肺癌的早期诊断提供了新思路。华东师范大学赵庆彪等^[147]制备了磁性氧化石墨烯吸附剂,可利用 π - π 、疏水作用等吸附分离药物分子,萃取时间仅需10 min,结合高效液相色谱-质谱检测,实现了尿液中8种精神活性药物的快速准确检测。武汉大学冯钰琦等^[148]制备了一种具有强阳离子交换作用的杂化整

体分离介质,结合毛细管内固相微萃取技术和高效液相色谱法,可实现尿液中抗抑郁药物的灵敏检测,检测限低至0.7~1.4 ng/mL,该方法为药代动力学分析提供了一种新策略。伊朗伊斯兰阿扎德大学Zeeb等^[149]制备了一种具有强 π - π 作用的新型氧化石墨烯/Fe₃O₄@聚硫堇(GO/Fe₃O₄@PTh)纳米复合分离介质,结合磁性分散固相萃取和高效液相色谱法对人血浆中氯苯那敏进行了灵敏检测,与常规的高效液相色谱法、毛细管电泳和分光光度法相比,该检测方法的检测限提高了约一个数量级。法国里昂大学Espina-Benitez等^[118]采用自制的硼酸盐亲和硅胶整体微型化系统,利用硼酸盐和作用实现了尿液中儿茶酚胺类药物的萃取检测,具有样品用量少(小于2 μ L)和灵敏(检测限为4.8~9.5 ng/mL)等优点。深圳大学张晗和哈尔滨工业大学李迎春等^[105]合作开发了一种基于MXene微流控电化学传感芯片,实现了全血中尿酸、肌酐和尿素的直接在线连续检测,该方法具有简单快速的特点,为实时了解血液透析的程度提供了一种新策略。

5 总结与展望

新型分离介质的开发及痕量物质高灵敏检测技术近年来得到飞速发展,在环境、食品、生物和医药等领域展现出广阔的应用前景。随着分离分析科学领域对分离技术要求的日益提高,复杂样品中痕量组分的萃取净化富集和高灵敏检测技术还存在如下亟待解决的问题:(1)通过化学改性或物理掺杂等方式对分离介质进行修饰,在充分发挥其自身优异性能的基础上增加吸附作用力,以得到对金属离子、小分子、生物大分子等不同目标物具有高效识别性能的新型分离介质;(2)高特异选择性、大比表面积和快传质速率的新型分离介质亟需开发,使表面提供更多的特异识别位点,实现复杂体系中特定目标物的高选择性吸附与识别;(3)开发简便快速低耗的小型化/微型化样品前处理技术,对实现复杂体系中痕量组分的高效萃取富集仍需努力;(4)基于新型分离介质进一步开发快速自动化在线样品前处理方法及高灵敏检测技术,拓展其在环境分析、食品分析、生物分析和医药分析领域的应用,实现复杂基质中痕量组分的高通量分析。

参考文献

- 1 Hanhauser E, Bono Michael S. J, Vaishnav C, Hart AJ, Karnik R. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 2646–2657
- 2 Kishikawa N, El-Maghrabey M, Nagamune Y, Nagai K, Ohya K, Kuroda N. *Anal Chem*, 2020, 92: 6984–6992
- 3 Brown KA, Tucholski T, Alpert AJ, Eken C, Wesemann L, Kyrvasilis A, Jin S, Ge Y. *Anal Chem*, 2020, 92: 15726–15735
- 4 Soylak M, Ozalp O, Uzcun F. *Trends Environ Anal Chem*, 2021, 29: e00109
- 5 Mohammadi R, Hezarjaribi M, Ramasamy DL, Sillanpää M, Pihlajamäki A. *Chem Eng J*, 2021, 407: 126494
- 6 Yang S, Song Y, Ma Q, Cheng H, Wang Y, Liu J. *Anal Chim Acta*, 2020, 1133: 30–38
- 7 Chen L, He Y, Lei Z, Gao C, Xie Q, Tong P, Lin Z. *Talanta*, 2018, 181: 296–304
- 8 Li N, Du J, Wu D, Liu J, Li N, Sun Z, Li G, Wu Y. *TrAC Trends Anal Chem*, 2018, 108: 154–166
- 9 Hashemi B, Zohrabi P, Shamsipur M. *Talanta*, 2018, 187: 337–347
- 10 Tang F, Yu QW, Yuan BF, Feng YQ. *TrAC Trends Anal Chem*, 2017, 86: 172–184
- 11 He XM, Liang XC, Chen X, Yuan BF, Zhou P, Zhang LN, Feng YQ. *Anal Chem*, 2017, 89: 9712–9721
- 12 Gao C, Bai J, He Y, Zheng Q, Ma W, Lei Z, Zhang M, Wu J, Fu F, Lin Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 13735–13741
- 13 Reddy AVB, Moniruzzaman M, Aminabhavi TM. *Chem Eng J*, 2019, 358: 1186–1207
- 14 Zhang B, Xu G, Li L, Wang X, Li N, Zhao RS, Lin J. *Chem Eng J*, 2018, 350: 240–247
- 15 Xie J, Zhong G, Cai C, Chen C, Chen X. *Talanta*, 2017, 169: 98–103
- 16 Yao J, Sun N, Deng C. *TrAC Trends Anal Chem*, 2018, 99: 88–100
- 17 You PY, Li FC, Liu MH, Chan YH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 9841–9849
- 18 Azizi A, Bottaro CS. *J Chromatogr A*, 2020, 1614: 460603
- 19 Maya F, Palomino Cabello C, Frizzarin RM, Estela JM, Turnes Palomino G, Cerdà V. *TrAC Trends Anal Chem*, 2017, 90: 142–152
- 20 Lu W, Wang X, Wu X, Liu D, Li J, Chen L, Zhang X. *J Chromatogr A*, 2017, 1483: 30–39
- 21 Deng ZH, Wang X, Wang XL, Gao CL, Dong L, Wang ML, Zhao RS. *Microchim Acta*, 2019, 186: 108
- 22 Smith SC, Rodrigues DF. *Curr Alzheimer Reson*, 2015, 91: 122–143
- 23 Hu X, Sun A, Mu L, Zhou Q. *TrAC Trends Anal Chem*, 2016, 80: 416–428
- 24 Long C, Jiang Z, Shangguan J, Qing T, Zhang P, Feng B. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126848
- 25 Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, Scrivens WA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12736–12737
- 26 Chen J, Gong Z, Tang W, Row KH, Qiu H. *TrAC Trends Anal Chem*, 2021, 134: 116135
- 27 Wang J, Zhang W, Yue X, Yang Q, Liu F, Wang Y, Zhang D, Li Z, Wang J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3893–3900
- 28 Li H, Su D, Gao H, Yan X, Kong D, Jin R, Liu X, Wang C, Lu G. *Anal Chem*, 2020, 92: 3198–3205
- 29 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 30 Zheng F, Baldwin DL, Fifield LS, Anheier NC, Aardahl CL, Grate JW. *Anal Chem*, 2006, 78: 2442–2446
- 31 Li W, Shi Y. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 118: 652–665
- 32 Nasir ANM, Yahaya N, Zain NNM, Lim V, Kamaruzaman S, Saad B, Nishiyama N, Yoshida N, Hirota Y. *Food Chem*, 2019, 276: 458–466
- 33 Guo Z, Long B, Gao S, Luo J, Wang L, Huang X, Wang D, Xue H, Gao J. *J Hazard Mater*, 2021, 402: 123838
- 34 Shi X, Lan Y, Peng S, Wang Y, Ma J. *ACS Omega*, 2020, 5: 14232–14241
- 35 Abdelhafeez IA, Zhou X, Yao Q, Yu Z, Gong Y, Chen J. *ACS Omega*, 2020, 5: 4181–4190
- 36 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 37 Luong DX, Bets KV, Algozeeb WA, Stanford MG, Kittrell C, Chen W, Salvatierra RV, Ren M, McHugh EA, Advincula PA, Wang Z, Bhatt M, Guo H, Mancevski V, Shahsavari R, Yakobson BI, Tour JM. *Nature*, 2020, 577: 647–651
- 38 Bao S, Yang W, Wang Y, Yu Y, Sun Y. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120914
- 39 Ohno M, Hayashi H, Suzuki K, Kose T, Asada T, Kawata K. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 359: 407–412
- 40 Badruddoza AZM, Shawon ZBZ, Tay WJD, Hidajat K, Uddin MS. *Carbohydrate Polym*, 2013, 91: 322–332
- 41 Zhang H, Wu X, Yuan Y, Han D, Qiao F, Yan H. *Food Chem*, 2018, 265: 290–297
- 42 Yuan Y, Han Y, Han D, Yang C, Yan H. *Food Control*, 2020, 118: 107417

- 43 Yuan Y, Han Y, Yang C, Han D, Yan H. *Microchim Acta*, 2020, 187: 387
- 44 Li M, Yang C, Yan H, Han Y, Han D. *J Chromatogr A*, 2020, 1631: 461568
- 45 Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- 46 Darvishnejad MH, Reisi-Vanani A. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126749
- 47 Ma S, Pan LG, You T, Wang K. *J Agric Food Chem*, 2021, 69: 4874–4882
- 48 Yu F, Bai X, Liang M, Ma J. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126960
- 49 Knox JH, Kaur B, Millward GR. *J Chromatogr A*, 1986, 352: 3–25
- 50 Silva RCF, Sevenini Pinto P, de Carvalho Teixeira AP. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127219
- 51 Sun B, Yuan Y, Li H, Li X, Zhang C, Guo F, Liu X, Wang K, Zhao XS. *Chem Eng J*, 2019, 371: 55–63
- 52 Yu C, Liang M, Yue X, Tian K, Liu D, Qiao X. *J Chromatogr A*, 2020, 1631: 461539
- 53 Huang Y, Zhang Q, Yang L, Lin L, Xie J, Yao J, Zhou X, Zhang L, Shen H, Yang P. *Anal Chem*, 2021, 93: 6403–6413
- 54 Li Z, Jia J, Wang M, Zhang H, Yan H, Qiao F. *J Chromatogr A*, 2017, 1529: 50–56
- 55 Si R, Han Y, Wu D, Qiao F, Bai L, Wang Z, Yan H. *Talanta*, 2020, 207: 120247
- 56 Xu Z, Zhang Q, Fang HHP. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2003, 33: 363–389
- 57 Wang K, Yang L, Li H, Zhang F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 21815–21821
- 58 Wang M, Nie H, Han D, Qiao X, Yan H, Shen S. *Food Chem*, 2019, 295: 259–266
- 59 Xie Y, Wang M, Chen X, Wang S, Han D, Han Y, Yan H. *Anal Chim Acta*, 2019, 1061: 122–133
- 60 Li P, Lu Y, Cao J, Li M, Yang C, Yan H. *J Chromatogr A*, 2020, 1623: 461192
- 61 Lu Y, Li P, Yang C, Han Y, Yan H. *J Chromatogr A*, 2020, 1623: 461214
- 62 Wang M, Han Y, Qiao F, Yan H. *J Agric Food Chem*, 2020, 68: 8447–8454
- 63 Yaghi OM, Li G, Li H. *Nature*, 1995, 378: 703–706
- 64 Fan B, Zhou H, Wang Y, Zhao Z, Ren S, Xu L, Wu J, Yan H, Gao Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 37793–37803
- 65 Xiao JD, Jiang HL. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 356–366
- 66 Yang J, Yang YW. *Small*, 2020, 16: 1906846
- 67 Ding M, Flaig RW, Jiang HL, Yaghi OM. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2783–2828
- 68 Xiao J, Yang SS, Wu JX, Wang H, Yu X, Shang W, Chen GQ, Gu ZY. *Anal Chem*, 2019, 91: 9093–9101
- 69 Wu C, Wang S, Luo X, Yuan R, Yang X. *Chem Commun*, 2020, 56: 1413–1416
- 70 Wu J, Li Z, Tan H, Du S, Liu T, Yuan Y, Liu X, Qiu H. *Anal Chem*, 2021, 93: 1732–1739
- 71 Lu D, Qin M, Liu C, Deng J, Shi G, Zhou T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 5357–5367
- 72 Côté AP, Benin AI, Ockwig NW, O’Keeffe M, Matzger AJ, Yaghi OM. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 73 Liu X, Huang D, Lai C, Zeng G, Qin L, Wang H, Yi H, Li B, Liu S, Zhang M, Deng R, Fu Y, Li L, Xue W, Chen S. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 5266–5302
- 74 Huang N, Wang P, Jiang D. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16068
- 75 Segura JL, Mancheño MJ, Zamora F. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5635–5671
- 76 Zeng Y, Zou R, Zhao Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 2855–2873
- 77 Lu Q, Ma Y, Li H, Guan X, Yusran Y, Xue M, Fang Q, Yan Y, Qiu S, Valtchev V. *Angew Chem*, 2018, 130: 6150–6156
- 78 Ma W, Zheng Q, He Y, Li G, Guo W, Lin Z, Zhang L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18271–18277
- 79 Qian HL, Meng FL, Yang CX, Yan XP. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17607–17613
- 80 Chen L, Wang X, Lu W, Wu X, Li J. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2137–2211
- 81 BelBruno JJ. *Chem Rev*, 2019, 119: 94–119
- 82 Pan J, Chen W, Ma Y, Pan G. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 5574–5587
- 83 Lofgreen JE, Ozin GA. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 911–933
- 84 Zhou T, Ding L, Che G, Jiang W, Sang L. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 114: 11–28
- 85 Yuan Y, Nie H, Yin J, Han Y, Lv Y, Yan H. *Food Chem*, 2020, 313: 126155
- 86 Lv T, Yan H, Cao J, Liang S. *Anal Chem*, 2015, 87: 11084–11091
- 87 Guo Z, Zhang L, Song C, Zhang X. *Analyst*, 2011, 136: 3016–3022

- 88 Cao J, Yan H, Shen S, Bai L, Liu H, Qiao F. *Anal Chim Acta*, 2016, 943: 136–145
- 89 Cao J, Wang M, Han D, Qiao F, Yan H. *Food Chem*, 2019, 297: 124974
- 90 Ostovan A, Ghaedi M, Arabi M, Yang Q, Li J, Chen L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 4140–4150
- 91 Zhang Z, Sui X, Li P, Xie G, Kong XY, Xiao K, Gao L, Wen L, Jiang L. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8905–8914
- 92 Zhang J, Grzybowski BA, Granick S. *Langmuir*, 2017, 33: 6964–6977
- 93 Yang HC, Xie Y, Hou J, Cheetham AK, Chen V, Darling SB. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801495
- 94 Wang R, Lan K, Chen Z, Zhang X, Hung CT, Zhang W, Wang C, Wang S, Chen A, Li W, Xu X, Zhao D. *Matter*, 2019, 1: 1274–1284
- 95 Sun XT, Zhang Y, Zheng DH, Yue S, Yang CG, Xu ZR. *Biosens Bioelectron*, 2017, 92: 81–86
- 96 Chang Z, Wang Z, Shao D, Yue J, Lu M, Li L, Ge M, Yang D, Li M, Yan H, Xu Q, Dong W. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 260: 1004–1011
- 97 Song Y, Li X, Fan JB, Kang H, Zhang X, Chen C, Liang X, Wang S. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803299
- 98 Song Y, Fan JB, Li X, Liang X, Wang S. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900391
- 99 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- 100 Anasori B, Lukatskaya MR, Gogotsi Y. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16098
- 101 Pang J, Mendes RG, Bachmatiuk A, Zhao L, Ta HQ, Gemming T, Liu H, Liu Z, Rummeli MH. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 72–133
- 102 Ng VMH, Huang H, Zhou K, Lee PS, Que W, Xu JZ, Kong LB. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 3039–3068
- 103 Pang SY, Wong YT, Yuan S, Liu Y, Tsang MK, Yang Z, Huang H, Wong WT, Hao J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9610–9616
- 104 Li Z, Wei Y, Gao X, Ding L, Lu Z, Deng J, Yang X, Caro J, Wang H. *Angew Chem*, 2020, 132: 9838–9843
- 105 Liu J, Jiang X, Zhang R, Zhang Y, Wu L, Lu W, Li J, Li Y, Zhang H. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807326
- 106 García Schejtman SD, Igarzabal CIA, Martinelli M. *Eur Polym J*, 2018, 106: 102–111
- 107 Qiu S, He Z, Zhong D, Cai D, Lu X. *Qual Safety Inspect Test*, 2020, 30: 96–98 (in Chinese) [邱姗姗, 何梓荣, 钟东玲, 蔡丹燕, 卢小燕. 质量安全与检验检测, 2020, 30: 96–98]
- 108 Bai J, Wang H, Ou J, Liu Z, Shen Y, Zou H. *Anal Chim Acta*, 2016, 925: 88–96
- 109 Wang H, Liu H, Guo B, Lan D, Pang X, Yan H, Han D, Guo H, Bai L. *Food Chem*, 2019, 278: 594–600
- 110 Peng S, Bai L, Wang L, Sun F, Liu H, Yan H. *Anal Biochem*, 2020, 591: 113555
- 111 Pang X, Bai L, Lan D, Guo B, Wang H, Liu H, Ma Z. *Chromatographia*, 2018, 81: 1391–1400
- 112 Peng S, Bai L, Shi X, Li M, Wang L, Sun F, Liu H. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412: 473–480
- 113 Li X, Xu Z, Li L, Cheng H, Feng J. *J Instrum Anal*, 2019, 38: 805–810 (in Chinese) [李晓慧, 徐志辉, 李利军, 程昊, 冯军. 分析测试学报, 2019, 38: 805–810]
- 114 Xu L, Fang X, Wen Y, Hu S, Zhang Y, Long T. *J Wuhan Univ (Sci Ed)*, 2021, 67: 81–86 (in Chinese) [徐兰英, 方迅, 文艺蒙, 胡爽, 张亚楠, 龙涛. 武汉大学学报(理学版), 2021, 67: 81–86]
- 115 Wang W, Sun T, Yang J. *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2016, 43: 7–14 (in Chinese) [王伟伟, 孙堂强, 杨俊佼. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43: 7–14]
- 116 Miglio V, Zacccone C, Vittoni C, Braschi I, Buscaroli E, Golemme G, Marchese L, Bisio C. *Molecules*, 2021, 26: 1316
- 117 Watanabe A, Karasawa K, Murayama S, Sano Y, Takagi M, Yamamoto E, Murata S, Kato M. *J Chromatogr A*, 2018, 1564: 224–227
- 118 Espina-Benitez MB, Randon J, Demesmay C, Dugas V. *J Chromatogr A*, 2017, 1494: 65–76
- 119 Zhao LY, Zhu QY, Zhang XQ, Chen YJ, Mao L, Lian HZ, Hu X. *Talanta*, 2018, 189: 517–526
- 120 Zhang N, Wan X, Song X, Huang L, Zheng J, Xing J. *Chem J Chin Univ*, 2017, 38: 1033–1039 (in Chinese) [张娜, 万昕, 宋旭燕, 黄龙, 郑京京, 邢钧. 高等学校化学学报, 2017, 38: 1033–1039]
- 121 Lei X, Cui J, Wang S, Huang T, Wu X. *J Chromatogr A*, 2020, 1623: 461175
- 122 Qiao X, Zhang N, Han M, Li X, Qin X, Shen S. *J Sep Sci*, 2017, 40: 1024–1031
- 123 Zhou Y, Duan L, Huang Y, Liu Y, Wang L, Qiao X. *J Anal Test*, 2021, doi: 10.1007/s41664-021-00171-2
- 124 Fei J, Zhao L, Wu X, Cui X, Min H, Lian H, Chen Y. *Microchim Acta*, 2020, 187: 356
- 125 Peng C, Zhang S, Wu C, Feng Y, Zhao D, Wang X, Bai Z. *Food Chem*, 2021, 355: 129662
- 126 Cui B, Liu H, Yu H, Pang X, Yan H, Bai L. *Food Anal Methods*, 2019, 12: 697–704
- 127 Masini JC, do Nascimento FH, Vitek R. *Trends Environ Anal Chem*, 2021, 29: e00112
- 128 Mompó-Roselló Ó, Vergara-Barberán M, Lerma-García MJ, Simó-Alfonso EF, Herrero-Martínez JM. *Microchem J*, 2021, 164: 106018

- 129 Zhang M, Liu H, Han Y, Bai L, Yan H. *J Chromatogr B*, 2020, 1159: 122343
- 130 Cui B, Guo B, Wang H, Zhang D, Liu H, Bai L, Yan H, Han D. *Talanta*, 2018, 186: 200–205
- 131 Sun F, Bai L, Li M, Yu C, Liu H, Qiao X, Yan H. *J Pharm Anal*, 2020, doi: 10.1016/j.jppha.2020.12.006
- 132 Du F, Sun L, Tan W, Wei Z, Nie H, Huang Z, Ruan G, Li J. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411: 2239–2248
- 133 Zhao S, Wang S, Yan Y, Wang L, Guo G, Wang X. *Talanta*, 2019, 192: 360–367
- 134 Jiang HP, Chu JM, Lan MD, Liu P, Yang N, Zheng F, Yuan BF, Feng YQ. *J Chromatogr A*, 2016, 1462: 90–99
- 135 Hou YJ, Deng J, He K, Chen C, Yang Y. *Anal Chem*, 2020, 92: 10213–10217
- 136 Chen L, Wang Z, Pei J, Huang X. *Anal Chem*, 2020, 92: 2251–2257
- 137 Zhang H, Yuan Y, Sun Y, Niu C, Qiao F, Yan H. *Analyst*, 2018, 143: 175–181
- 138 Leśniewska B, Arciszewska Z, Wawrzyńczak A, Jarmolińska S, Nowak I, Godlewska-Żyłkiewicz B. *Talanta*, 2020, 217: 121004
- 139 Li N, Wu D, Li X, Zhou X, Fan G, Li G, Wu Y. *Food Chem*, 2020, 306: 125455
- 140 Guo JX, Qian HL, Zhao X, Yang C, Yan XP. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 13249–13255
- 141 Dai Q, Ma J, Ma S, Wang S, Li L, Zhu X, Qiao X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 21632–21639
- 142 Zhang L, Wang H, Zhao G, Li N, Wang X, Li Y, Jia Y, Qiao X. *Anal Chem*, 2021, 93: 6534–6543
- 143 Pan Y, Zhang C, Xiao R, Zhang L, Zhang W. *Anal Chim Acta*, 2021, 1158: 338412
- 144 Tu X, Muhammad P, Liu J, Ma Y, Wang S, Yin D, Liu Z. *Anal Chem*, 2016, 88: 12363–12370
- 145 Nacham O, Clark KD, Varona M, Anderson JL. *Anal Chem*, 2017, 89: 10661–10666
- 146 Yu LQ, Wang LY, Su FH, Hao PY, Wang H, Lv YK. *Microchim Acta*, 2018, 185: 307
- 147 Lu Q, Guo H, Zhang Y, Tang X, Lei W, Qi R, Chu J, Li D, Zhao Q. *Talanta*, 2020, 206: 120212
- 148 Cai J, Zhu GT, He XM, Zhang Z, Wang RQ, Feng YQ. *Talanta*, 2017, 170: 252–259
- 149 Daryakenary MA, Zeeb M. *RSC Adv*, 2017, 7: 53210–53218

The extraction, enrichment, and highly sensitive determination techniques based on new separation media

Ligai Bai¹, Xiaoqiang Qiao^{1,2}, Yanan Yuan¹, Hongyuan Yan^{1,2,3*}

¹ Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis of Ministry of Education, College of Pharmaceutical Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China

² Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

³ Key Laboratory of Public Health Safety of Hebei Province, College of Public Health, Hebei University, Baoding 071002, China

*Corresponding author (email: yanhy@hbu.edu.cn)

Abstract: The extraction, enrichment, and highly sensitive determination of trace components in complex matrices has always been a difficult and hot issue in the field of analytical chemistry, involving environmental pollution monitoring, food and drug safety analysis, and biological sample determination, which is related to human health closely. It is necessary to extract, separate, purify, and enrich trace target components in order to achieve highly sensitive and accurate determination. Therefore, sample pretreatment technique is a key procedure in the analysis of trace components. The core of most sample pretreatment techniques is the selection and optimization of separation medium, and the physical and chemical properties, such as the functional group composition and morphology structure of the separation medium, have important effects on its adsorption and extraction performance. This review summarizes the current progress of two major types of separation media, granular separation medium and monolithic separation medium, and the extraction, enrichment, and highly sensitive determination techniques based on new separation media, as well as their applications in the fields of environmental analysis, food analysis, biological analysis and pharmaceutical analysis.

Keywords: granular separation medium, monolithic separation medium, trace component, sample pretreatment, highly sensitive determination

doi: [10.1360/SSC-2021-0141](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0141)