

金属-有机骨架材料在分离分析中的应用进展

李晋成, 刘欢, 张静, 吴立冬, 宋恽*

(中国水产科学研究院质量与标准研究中心, 北京 100141)

摘要: 金属-有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一类近年来引起研究人员广泛关注和重视的新型多孔有机-无机杂化材料。因结合了有机和无机两种材料, MOFs 材料呈现出了优于有机或无机材料的独特性能, 如高度发达的孔隙结构、超大的比表面积和良好的化学稳定性等, 这些优良性能使其具备了在分析化学中广泛应用的潜力。目前, MOFs 材料已经在催化、吸附、药物输送、分离分析等领域被大量研究。本文综述了近几年金属-有机骨架材料在分离分析中的研究进展, 介绍了常见的 MOFs 材料的种类及合成方法, 重点总结了其在萃取分离、气相色谱固定相和液相色谱固定相中的应用研究, 并对其今后的发展进行了展望。

关键词: 金属-有机骨架材料; 分离分析; 评述

Application of metal organic frameworks in separation and analysis

LI Jin-Cheng, LIU Huan, ZHANG Jing, WU Li-Dong, SONG Yi*

(Quality and Standard Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China)

ABSTRACT: Metal-organic frameworks (MOFs) are a novelty class of organic-inorganic hybrid materials. Since being proposed, MOFs materials have been obtaining more and more attentions of researchers in recent years. Because of the combination of the properties of organic materials and inorganic materials, MOFs materials have better performances, such as highly developed pore structure, large specific surface area, excellent chemical stability, and so on. These materials provide excellence properties suitable for analytical chemistry. At the moment, MOFs have been applied in the field of catalysis, adsorption, separation, and so on. This paper reviewed the progress on MOFs for the separation and analysis in the past few years. Common MOFs materials and their synthesis methods were introduced. The focusing points were the application of MOFs materials as extraction separation materials, stationary phase in gas chromatography and stationary phase in liquid chromatography. Finally, the future application of MOFs materials in separation and analysis was given.

KEY WORDS: metal organic frameworks; separation and analysis; review

1 引言

金属-有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)

是由含氧或氮的有机金属配体与金属离子自组装而形成的一类具有周期性网状结构的多孔配位聚合物^[1]。MOFs 的命名最早由 Yaghi 于 1995 年提出^[2]。MOFs 材料的发现不

基金项目: 中国水产科学研究院院部中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2013C005)、现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(CARS-49)

Fund: Supported by the Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Chinese Academy of Fishery Sciences (2013C005) and the Modern Agro-industry Technology Research System (CARS-49)

*通讯作者: 宋恽, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与管理。E-mail: songyi@gmail.com

*Corresponding author: SONG Yi, Researcher, Quality and Standard Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China. E-mail: songyi@gmail.com

仅给材料科学的发展注入了巨大的活力,同时也给新型的分离分析技术提供了新的思路^[3]。2014年,汤森路透与中科院文献情报中心联合发布《2014研究前沿》报告中更是将功能性 MOFs 列为化学与材料科学领域排列第一的热点研究前沿。

MOFs 之所以引起人们的广泛关注,在于其集合了无机和有机材料的优点,具有合成方法多样、比表面积大、孔道和化学性质可调等优点^[4]。人们发现 MOFs 的时间虽晚,但是研究进展却非常迅速。近 20 年,关于 MOFs 的应用研究报道大量涌现,并正在催化^[5,6]、传感^[7]、药物输送^[8]和分离分析^[9]等领域持续推进。

本文根据 MOFs 的研究现状,从常见 MOFs 的种类与合成和分离分析中应用两个方面对 MOFs 最新研究进展进行了综述,重点总结了分离分析中的应用研究进展。

2 MOFs 种类与合成

到目前为止,人们已合成的 MOFs 材料种类非常多,改变有机金属配体或金属离子的种类,即可合成不同种类的 MOFs^[10]。可以作为 MOFs 材料的有机金属配体和金属离子的种类非常多,且配位方式众多,所以 MOFs 材料的种类非常多。根据 MOFs 材料的配体结构大致可以分为三类^[11]:由羧酸类配体组成的 MOFs 材料,如奥斯陆大学(Universitetet i Oslo, UiO)系列^[12]、网状金属-有机骨架材料(isoreticular metal-organic frameworks, IRMOFs)^[13]、来瓦希尔骨架材料(materials of institute lavoisier frameworks, MILs)系列^[14]和香港科技大学(Hongkong University of Science and Technology, HUST)系列等;由含氮的杂环配体组成的 MOFs 材料,如类沸石咪唑酯骨架结构材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)系列^[15];由环糊精(cyclodextrin, CD)等生物分子配体组成的 MOFs 材料,如 CD-MOFs 系列^[16]。MOFs 材料的合成一般是有机金属配体与金属离子自组装而形成的,根据合成条件的不同,大致可以分为水热合成法、溶剂热合成法、超声波辅助法、微波辅助法、常温常压合成法和机械力合成法等。其中最常用的是水热合成法和溶剂热合成法。一些常见的 MOFs 及

其合成方法详见表 1。

3 MOFs 在分离分析中的应用

由于未经处理样品具有基质复杂、干扰物质多、目标化合物含量低等特点,给目标化合物检测带来了一定的困难^[22]。因此,富集及分离一直是目标化合物检测的关键步骤。而发展目标化合物的高效富集和分离方法的关键在于能否发展并应用对目标化合物选择性好、吸附容量高的分离分析材料。近年来,随着社会的发展和经济的需要,为了满足日益提高的目标化合物检测研究方面的要求,高吸附容量、高选择性的新型材料已经成为目标化合物检测研究的热点之一,如 MOFs 材料^[23]。在国内外学者的不断努力下,MOFs 材料在分离分析中的应用得到了飞速的发展,如萃取分离、气相色谱固定相、液相色谱固定相等。

3.1 萃取分离

相对于传统的 C-18 硅胶颗粒、碳纳米管和石墨烯等材料,MOFs 材料具有一些优越的结构特点可以使其在萃取分离中的应用潜力更广阔:多孔结构的大比表面积使富集吸附的接触点增多;多孔结构更利于目标物在 MOFs 材料表面吸附;可以通过优化有机配体结构提高萃取选择性;可以通过 π - π 作用、范德华力、氢键作用与目标分子作用,从而提高吸附效果。当其萃取有机物时,因 MOFs 比表面积大,吸附容量高,萃取完成后将萃取相洗脱,即可实现痕量目标化合物的萃取分离。目前在萃取分离中应用最多的是具有水稳定性、溶剂稳定性和热稳定性好的 MOFs 材料,如 ZIFs 系列和 MILs 系列。

3.1.1 ZIFs 在萃取分离中的应用

ZIFs 系列是一类由具有四面体配位能力的 Zn、Cu 或 Co 原子和咪唑配体自组装形成的类似沸石结构的 MOFs 材料。这类材料的化学和热稳定性良好。Ge 等^[24]发展了以 ZIF-8 为吸附剂的微固相萃取(micro-solid phase extraction, μ -SPE)方法,并应用于萃取环境水样中的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),萃取效果明显优于商品化吸附剂 C₁₈和 C₈。Ge 等^[25]又以 ZIF-8 为 μ -SPE

表 1 常见的 MOFs 及其合成方法
Table 1 Common MOFs and their synthesis method

合成方法	常见 MOFs	特点
水热/溶剂热合成法	IRMOFs、MILs	反应时间较短,在室温下不能溶解的反应物可以在该合成条件下溶解,产率高且晶型好。但是合成条件较为苛刻,需将反应物置于高压反应釜中高温条件下制备,难以批量合成 ^[17] 。
超声波辅助法	MOF-5、MOF-74	反应条件简单,可得到纳米级的晶体 ^[18] 。
常温常压合成法	ZIF-8、MOF-5、MOF-74	将反应液置于容器中室温搅拌即可,操作简单,生成的晶体粒径均匀且尺寸小 ^[19] 。
机械力合成法	ZIF-8	可在室温且无溶剂的条件下进行,反应速率快 ^[20] 。
微波辅助法	MOF-5、MIL101	反应速率快,产率低 ^[21] 。

吸附剂, 采用超声辅助乳化微萃取-涡流辅助多孔膜保护微固相萃取法富集和检测环境水样中的 PAHs 和酸性药物。Chang 等^[26]采用层层涂覆的方法制备了 ZIF-8 纳米晶涂覆的固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)纤维, 发展了以 ZIF-8 为涂层的 SPME 方法, 并应用到石油样品和入血清样品中挥发性直链烷烃的高选择性测定中。Yu 等^[27]将 ZIF-90 通过酰胺缩合反应的方法共价键合到 SPME 纤维表面, 并应用到水样中极性酚类内分泌干扰物的萃取分离中。南开大学严秀平等^[28]将 ZIF-8 作为固相萃取固定相, 建立了环境水样和牛奶中四环素抗生素的在线固相萃取-液相色谱质谱联用检测法, 方法的富集因子为 35~61 倍, 检测限为 1.5~8.0 $\mu\text{g/L}$ 。

3.1.2 MILs 在萃取分离中的应用

MILs 系列是以法国科学家 Ferey 为首的 Lavoisier 小组为代表设计合成的由镧系金属或过渡金属与二羧酸类配体配位而成的一系列 MOFs 材料, 普遍具有良好的化学稳定性和热稳定性。Huo 等^[29]通过原位磁化方法得到磁性功能化 MIL101, 应用于快速磁固相萃取环境水样中的 PAHs。Chen 等^[30]通过环氧树脂胶黏合的方法制备了 MIL-53(Al)涂层的 SPME 纤维, 并应用于水样中 16 种 PAHs 的固相微萃取。中山大学李攻科等^[31]将 MIL-101(Cr)作为固相萃取固定相, 建立了尿液中萘普生及其代谢物的在线固相萃取-液相色谱联用检测法, 方法的富集因子为 290~295 倍, 检测限为 0.034~0.011 $\mu\text{g/L}$ 。Li 等^[32]则将 MIL-101(Cr)作为固相萃取固定相与实时直接分析质谱法(direct analysis in real time mass spectrometry, DART-MS)联用, 环境水样中的三嗪类除草剂经 MIL-101(Cr)富集后, 洗脱液采用 DART-MS 进行分析, 方法的富集因子为 103~181 倍, 检测限为 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ 。Zhai 等^[33]将 MIL-101(Cr)应用于分散微固相萃取 (Dispersive micro-solid-phase extraction) 中, 建立了化妆品中甲泼尼松等 12 种激素的高效液相色谱检测方法, 检测限为 0.36~0.91 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 气相色谱固定相

由于 MOFs 材料具有高比表面积和高孔隙率的优点, 且可以通过 π - π 作用、配位作用与目标分子作用, 是理想的 GC 固定相材料, 但是需要注意的是作为 GC 固定相的 MOFs 材料必须热稳定性良好。Yoon 等^[34]报道了以 Co 和 2,4-吡啶二羧酸形成的新颖 MOFs 材料 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pdc})_2(\mu_3\text{-OH})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,4-pdc=pyridine-2,4-dicarboxylic acid dianion, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}_2)_2$ -2,4), 并将其作为气相色谱固定相分离气体混合物(H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4), 取得了很好的效果。南开大学严秀平等^[35]在这领域做了大量的优秀工作, 他们将 MIL-101(Cr)经动态涂渍在毛细管内壁修饰一层 0.4 μm 固定相, 并应用到二甲苯异构体和乙苯的分离分析中, 柱效可达 3800 块/m。在随后的研究中, 先后

将 ZIF-7、ZIF-8、UiO-66、MOF-5、IRMOF-1 和 IRMOF-3 等 MOFs 材料应用到气相色谱固定相中, 取得了很好的分离效果^[36-39]。Xie 等^[40]采用动态涂渍方法在气相色谱柱表面固定一层用于手性分离的 MOFs $\text{Co}(\text{D-Cam})_{1/2}(\text{bdc})_{1/2}(\text{tmdpy})$ (D-Cam = D-camphoric acid; bdc = 1,4-benzenedicarboxylate; tmdpy = 4,4'-trimethylenedipyridine), 实现了香茅醛、柠檬烯等化合物的手性分离, 柱效可达 3100 块/m。

MOFs 材料能够应用于同分异构体、同系物、手性化合物等性质非常相近的气态有机化合物的分离分析中, 主要是因为 MOFs 材料具有多孔结构, 能够在分离过程中能够起到分子筛的作用。

3.3 液相色谱固定相

液相色谱凭借其高效、快捷、高灵敏度等优点, 已经在各行各业得到了广泛应用, 并成为食品安全等领域中复杂混合物分离所不可缺少的分析手段。同时, 由于色谱固定相的发展, 使色谱柱分离分析复杂化合物的能力进一步提高。近年来, MOFs 材料的发展, 特别是具有机械强度高、溶剂稳定和热稳定等优点的 MOFs 材料的发展, 为目标化合物的分离分析提供了新的思路。目前在液相色谱中应用最多的是热稳定和溶剂稳定性良好的 MILs 系列和 UiO 系列的 MOFs 材料。

南开大学严秀平等^[41]将 MIL-101(Cr)作为液相色谱固定相并应用到二甲苯异构体、二氯甲苯异构体、氯甲苯异构体和乙苯、苯乙烯混合物等非极性化合物的分离中, 得到了很好的分离效果。严秀平等^[42]进一步通过调节流动相实现了硝基苯酚、氨基苯酚、萘酚异构体、磺胺二甲嘧啶和磺胺在 MIL-101(Cr)作为液相色谱固定相的色谱柱上基线分离。最近, 严秀平等^[43]发现 MIL-101(Cr)作为液相色谱固定相的色谱柱还可以用于富勒烯类化合物的分离, C_{60} 和 C_{70} 能在 3 min 中内实现基线分离。Alaerts 等则将 MIL-47 和 MIL-53 引入液相色谱固定相中, 做了一系列工作。他们先后将 MIL-47 和 MIL-53 作为液相色谱固定相的色谱柱应用到乙苯、二甲苯异构体、乙苯异构体等烷基芳香烃类化合物^[44, 45]、烯烃、乙苯、苯乙烯、烷基苯和二氯苯等烷基化合物^[46-48]的分离分析中。Zhao 等^[49]将 UiO-66 作为液相色谱固定相, 实现了萘和屈等取代苯基化合物的正相分离及多环芳烃的反相分离。最近 Yan 等制备了 Silica-UiO-66 复合材料, 并被用于氯苯和多环芳烃的液相色谱固定相分离, 柱效可达 9990 块/m。除了 MILs 和 UiO 系列的 MOFs 材料, Ahmad 等^[50]曾将 HKUST-1 和 MOF-5 作为液相色谱固定相, 并应用到苯、乙苯、苯乙烯、萘、菲、芘、1,3,5-三苯基苯等化合物的分离中。最近, Bao^[51]在室温条件下通过液相外延生长的方法在毛细管内表面修饰一层 HKUST-1, 并应用于甲苯、乙苯、苯乙烯等取代苯化合物的毛细管液相色谱分离, 柱效高达 150000 块/m。

4 展望

自从 MOFs 材料被发现至今, 在萃取分离、气相色谱固定相和液相色谱固定相等领域均已取得了很大进展, 展现出了巨大的应用潜力。但是由于具有良好机械强度、热稳定性和溶剂稳定性的 MOFs 材料的种类仍然有限, 且合成成本比较昂贵, 限制了其应用范围, 直接导致了 MOFs 材料在分离分析领域未能广泛普及。随着相关研究的不断深入, MOFs 材料凭借其独特的优势必将在分离分析中广泛应用, 发展成为一种常规且强有力的分离分析材料。

参考文献

- [1] Zhu QL, Xu Q. Metal-organic framework composites [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5468–5512.
- [2] Yaghi OM, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a macroporous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1995, 78: 703–706.
- [3] Li JR, Sculley J, Zhou HC. Metal organic frameworks for separations [J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 869–932.
- [4] Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [5] Dhakshinamoorthy A, Asiric AM, Garcia H. Catalysis by metal-organic frameworks in water [J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 12800–12814.
- [6] Dai H, Xia B, Wen L, *et al.* Synergistic catalysis of AgPd@ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 57–62.
- [7] He L, Liu Y, Liu J, *et al.* Core-shell noble-metal@metal-organic-framework nanoparticles with highly selective sensing property [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3741–3745.
- [8] Xing L, Zheng H, Cao Y, *et al.* Coordination polymer coated mesoporous silica nanoparticles for pH-responsive drug Release [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 6433–6437.
- [9] Yusuf K, Aqel A, AlOthman Z. Metal-organic frameworks in chromatography [J]. *J chromatogr A*, 2014, 1348: 1–16.
- [10] Zhang Z, Zaworotko MJ. Template-directed synthesis of metal-organic materials [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5444–5455.
- [11] 姜宁, 邓志勇, 王公应, 等. 金属有机框架材料的制备及在吸附分离 CO₂ 中的应用 [J]. *化学进展*, 2014, 26(10): 1645–1654.
Jiang N, Deng ZY, Wang GY, *et al.* Preparation of metal-organic frameworks and application for CO₂ adsorption and separation [J]. *Prog Chem*, 2014, 26(10): 1645–1654.
- [12] Žunkoviča E, Mazaja M, Mali G, *et al.* Structural study of Ni- or Mg-based complexes incorporated within UiO-66-NH₂ framework and their impact on hydrogen sorption properties [J]. *J Solid State Chem*, 2015, 225: 209–215.
- [13] Alesaadi SJ, Sabzi F. Hydrogen storage in a series of Zn-based IRMOFs studied by Sanchez-Lacombe equation of state [J]. *Int J Hyd Energ*, 2014, 39(36): 21076–21082.
- [14] Zi GL, Yan ZY, Wang YX, *et al.* Catalytic hydrothermal conversion of carboxymethyl cellulose to value-added chemicals over metal-organic framework MIL-53(Al) [J]. *Carbohydr Polym* 2015, 115: 146–151.
- [15] Cao FL, Sun YX, Wang L, *et al.* Kinetic effects in predicting adsorption using the GCMC method - using CO₂ adsorption on ZIFs as an example [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(52): 27571–27581.
- [16] Liu ZC, Stoddart JF. Extended metal-carbohydrate frameworks [J]. *Pure Appl Chem*. 2014, 86(9): 1323–1334.
- [17] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309, 2040–2042.
- [18] Khan NA, Jung SH. Facile syntheses of metalorganic framework Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ under ultrasound [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30(12): 2921–2926.
- [19] Gu ZY, Jiang JQ, Yan XP. Metal-organic-framework-based tandem molecular sieves as a dual platform for selective microextraction and high-Resolution gas chromatographic separation of n-alkanes in complex matrixes [J]. *Anal Chem*, 2011, 83(13): 5093–5100.
- [20] Pichon A, Lazuen-Garaya A, James SL. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework [J]. *Cryst Eng Comm*, 2006, 8, 211–214.
- [21] Zhao ZX, Li XM, Huang SS, *et al.* Adsorption and diffusion of benzene on chromium-based metal organic framework MIL-101 synthesized by microwave irradiation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50 (4): 2254–2261.
- [22] Chen Y, Guo Z, Wang X, *et al.* Sample preparation [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1184(1–2): 191–219.
- [23] Van de Voorde B, Bueken B, Denayer J, *et al.* Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16):5766–5788.
- [24] Ge D, Lee HK. Water stability of zeolite imidazolate framework 8 and application to porous membrane-protected micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples original research article [J]. *J Chroma A*, 2011, 1218(47): 8490–8495.
- [25] Ge D, Lee HK. Zeolite imidazolate frameworks 8 as sorbent and its application to sonication-assisted emulsification microextraction combined with vortex-assisted porous membrane-protected micro-solid-phase extraction for fast analysis of acidic drugs in environmental water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1257(1): 19–24.
- [26] Chang N, Gu ZY, Wang HF, *et al.* Metal-organic frameworks based tandem molecular sieve as a dual platform for selective microextraction and high resolution gas chromatographic separation of n-Alkanes in complex matrixes [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 7094–7101.
- [27] Yu LQ, Yan XP. Covalent bonding of zeolitic imidazolate framework-90 to functionalized silica fiber for solid-phase microextraction [J]. *Chem Commun*. 2013, 49(21): 2142–2144.
- [28] Yang XQ, Yang CX, Yan XP, *et al.* Zeolite imidazolate framework-8 as sorbent for on-line solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of tetracyclines in water and milk samples [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 134: 28–33.
- [29] Huo SH, Yan XP. Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. *Analyst*, 2012, 137(15): 3445–3451.
- [30] Chen XF, Zhang H, Wang X, *et al.* Metal-organic frameworks MIL-53(Al) as SPME adsorbents to determine 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2012, 137(22): 5411–5419

- [31] Hu YL, Song CY, Liao J, *et al.* Water stable metal-organic framework packed microcolumn for online sorptive extraction and direct analysis of naproxen and its metabolite from urine sample [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1294: 17–24.
- [32] Li XJ, Xing JW, Chang CL, *et al.* Solid-phase extraction with the metal-organic framework MIL-101(Cr) combined with direct analysis in real time mass spectrometry for the fast analysis of triazine herbicides [J]. *J Sep Sci*, 2014, 37(12): 1489–1495.
- [33] Zhai Y, Li N, Lei L, *et al.* Dispersive micro-solid-phase extraction of hormones in liquid cosmetics with metal-organic framework [J]. *Anal Method*, 2014, 6: 9435-9445.
- [34] Yoon JW, Jung SH, Hwang YK, *et al.* Gas-sorption selectivity of CUK-1: a porous coordination solid made of cobalt(II) and pyridine-2,4-dicarboxylic acid [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1830–1834.
- [35] Gu ZY, Yan XP. Metal-organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1477–1480.
- [36] Chang N, Gu ZY, Yan XP. Zeolitic imidazolate framework-8 nanocrystal coated capillary for molecular sieving of branched alkanes from linear alkanes along with high-resolution chromatographic separation of linear alkanes [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13645-13647.
- [37] Chang N, Yan XP. Exploring reverse shape selectivity and molecular sieving effect of metal-organic framework UiO-66 coated capillary column for gas chromatographic separation [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1257:116–124.
- [38] Gu ZY, Jiang JQ, Yan XP. Fabrication of isorecticular metal-organic framework coated capillary columns for high-resolution gas chromatographic separation of persistent organic pollutants [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 5093–5100.
- [39] Fan L, Yan XP. Evaluation of isostructural metal-organic frameworks coated capillary columns for the gas chromatographic separation of alkane isomers [J]. *Talanta*, 2012, 99: 944–950.
- [40] Xie S, Zhang X, Zhang Z, *et al.* A 3-D open-framework material with intrinsic chiral topology used as a stationary phase in gas chromatography [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(10): 3407-3412.
- [41] Yang CX, Yan XP. Metal-organic framework MIL-101(Cr) for high-performance liquid chromatographic separation of substituted aromatics [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 7144–7150.
- [42] Fu YY, Yang CX, Yan XP. Control of the coordination status of the open metal sites in metal-organic frameworks for high performance separation of polar compounds [J]. *Langmuir*, 2012, 28: 6794–6802.
- [43] Yang CX, Chen YJ, Wang HF, *et al.* High-performance separation of fullerenes on metal-organic framework MIL-101 (Cr) [J]. *Chem Eur J*, 2011, 17: 11734–11737.
- [44] Alaerts L, Kirschhock CEA, Maes M, *et al.* Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(IV) terephthalate MIL-47 [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4293–4297.
- [45] Alaerts L, Maes M, Giebler L, *et al.* Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53 [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14170–14178.
- [46] Alaerts L, Maes M, Jacobs PA, *et al.* Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 2979–2985.
- [47] Alaerts L, Van der Veen MA, Jacobs PA, *et al.* Metal-organic frameworks as high-potential adsorbents for liquid-phase separations of olefins, alkylnaphthalenes and dichlorobenzenes [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 2903–2911.
- [48] Maes M, Vermoortele F, Alaerts L, *et al.* Separation of styrene and ethylbenzene on metal-organic frameworks: analogous structures with different adsorption mechanisms [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15277–15285.
- [49] Zhao W, Zhang C, Yan Z, *et al.* separations of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons using normal- and reverse-phase high performance liquid chromatography with UiO-66 as the stationary phase [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1370: 121-128.
- [50] Ahmad R, Wong-Foy AG, Matzger AJ. Microporous coordination polymers as selective sorbents for liquid chromatography [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 11977–11979.
- [51] Bao T, Zhang J, Zhang W, *et al.* Growth of metal-organic framework HKUST-1 in capillary using liquid-phase epitaxy for open-tubular capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1381: 239-246.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李晋成, 助理研究员, 主要研究方向为水产品中药物及其他有害物质残留检测技术开发。

E-mail: lijc@cafs.ac.cn



宋 悒, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全研究。

E-mail: songyi@cafs.ac.cn