

手性金属有机骨架修饰毛细管硅胶整体柱的制备 及其用于手性药物的分离

宋睿科^{1,2}, 廖 淦², 林佳丽², 吴家莲², 黄 露^{2*}

(1. 福州大学化工学院, 福建 福州 350108; 2. 闽江学院材料与化学工程学院, 福建 福州 350108)

摘要:金属有机骨架材料(MOFs)是一类由金属离子(或金属簇)和有机配体组成的晶体结构化合物。手性 MOFs 作为一种新型的色谱手性分离材料,已被成功用于拆分手性对映体,表现出良好的手性拆分性能。该研究制备了一种可用于加压毛细管电色谱的手性金属有机骨架修饰毛细管硅胶整体柱。首先,合成了手性金属有机骨架(钴-甘氨酸-L-谷氨酸,Co-L-GG),接着将 Co-L-GG 作为手性功能单体通过一步原位聚合法制备手性毛细管整体柱。制备手性毛细管整体柱的最佳条件:Co-L-GG 用量为 5 mg,聚乙二醇用量为 0.96 mg,四甲氧基硅烷用量为 3.6 mL,甲基三甲氧基硅烷用量为 0.4 mL。其次,研究了分离条件对手性药物拆分的影响。在外加电压为-20 kV、流动相为乙腈-20 mmol/L 磷酸氢二钠(80:20, v/v)的条件下,3 min 内拆分了 6 种手性药物,其中氨氯地平、氟伐他汀和色氨酸达到了基线分离。所制备的手性毛细管整体柱表现出良好的重复性和稳定性。最后,使用 AutoDock 进行分子对接,并借助 Discovery Studio 对分子对接结果进行分析。结果显示,Co-L-GG 与手性药物对映体间的结合自由能差越大,对映体选择性因子越大,然而,这并不一定导致分离度的增加。Co-L-GG 中富含伯胺、仲胺和羰基,使其具有对映体识别能力。该研究表明,手性金属有机骨架可用作手性功能单体制备手性毛细管整体柱,在手性化合物的分离和分析中具有广阔的应用前景。

关键词:手性金属有机骨架;硅胶毛细管整体柱;手性拆分;识别机理;分子对接;加压毛细管电色谱

中图分类号:O658

文献标识码:A

Preparation of chiral metal organic framework modified silica monolithic capillary column and its application in enantioseparations of chiral drugs

SONG Ruike^{1,2}, LIAO Gan², LIN Jiali², WU Jialian², HUANG Lu^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Metal organic frameworks (MOFs) are crystalline compounds composed of metal ions (or metal clusters) and organic ligands. Chiral MOFs have been successfully utilized as novel materials for the separation of chiral enantiomers by chromatography, demonstrating excellent chiral separation performance. In this study, a chiral MOF-modified silica monolithic capillary column was used for pressurized capillary electrochromatography. First, a chiral MOF (Coglycyl-L-glutamic acid, Co-L-GG) was synthesized. This MOF was then used to prepare a chiral capillary monolithic column via a one-step in situ polymerization method. The optimal conditions for preparing the chiral capillary monolithic column were determined as follows: Co-L-GG amount, 5 mg; polyethylene glycol amount, 0.96 mg; tetramethoxysilane dosage, 3.6 mL; trimethoxymethylsilane dosage, 0.4 mL. Next, the effects of the separation conditions on the separation of chiral drugs were investigated. Under the conditions of an applied voltage of -20 kV

收稿日期:2024-02-01

* 通讯联系人.E-mail:luhuang@mju.edu.cn.

基金项目:福建省自然科学基金项目(2021J011018);福州市科技项目(2021SG042).

Foundation item: Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2021J011018); Fuzhou Science and Technology Project (No. 2021SG042).

and a mobile phase consisting of acetonitrile and 20 mmol/L disodium hydrogen phosphate (80 :20, v/v), six chiral drugs were separated within 3 min, with baseline separation achieved for amlodipine, fluvastatin, and tryptophan. Moreover, the prepared chiral capillary monolithic column exhibited good reproducibility and stability. Finally, molecular docking studies were conducted using AutoDock to explore the chiral recognition mechanism, and the results were analyzed using Discovery Studio. The results indicated that larger differences in binding free energy between Co-L-GG and the enantiomers of the chiral drugs were correlated with higher enantioselectivity factors. However, this correlation did not necessarily lead to an increase in resolution. Co-L-GG, which is enriched with primary amines, secondary amines, and carbonyl groups, demonstrated enantiomeric recognition capability. In conclusion, this study demonstrates that chiral MOFs can be effectively used as chiral functional monomers to prepare chiral monolithic capillary columns, highlighting their significant potential for the separation and analysis of chiral compounds. The comprehensive exploration of the synthesis, characterization, and applications of these MOFs will help provide valuable insights into the development of advanced separation technologies.

Key words: chiral metal organic frameworks (CMOF); silica monolithic capillary column; chiral separation; recognition mechanism; molecular docking; pressurized capillary electrochromatography (pCEC)

随着手性药物的蓬勃发展,手性研究已经成为化学、材料、生物等学科的研究热点。金属有机骨架材料(MOFs)是一类由金属离子(或金属簇)和有机配体组成的晶体结构化合物。它们的结构特点是金属离子通过有机配体形成网络状的结构,形成大量的孔隙和通道。目前,MOFs已被广泛用于催化应用^[1,2]、药物输送^[3,4]、传感器^[5,6]、分离富集^[7,8]。手性MOFs作为一种新型的手性分离材料,已被成功用于液相色谱^[9,10]、气相色谱^[11]、毛细管电色谱^[12,13]拆分手性对映体,且表现出良好的手性拆分性能。

加压毛细管电色谱(pCEC)是一种结合了毛细管电泳和高效液相色谱特点的混合分离技术。该方法效率高,已广泛用于复杂混合物的分离分析。手性毛细管色谱柱是pCEC手性分离分析的核心。根据固定相的制备方法,手性毛细管色谱柱可以分为3种类型:开管柱、填充柱和整体柱。与其他手性毛细管色谱柱相比,手性毛细管整体柱有很多优点,如柱效高、柱容量大,而且无需烧结柱塞。研究人员通常采用一步原位聚合法制备手性毛细管整体柱。常

用的手性功能单体包括各种 β -环糊精衍生物^[14-16]、纤维素^[17]、胃蛋白酶^[18,19]、手性共价有机骨架^[20]、分子印迹聚合物^[21]等。

目前,非手性MOFs已被证明可以辅助手性毛细管整体柱拆分手性对映体^[18],然而手性MOFs在手性毛细管整体柱的应用尚未见报道。另外,尽管已有许多研究涉及手性分离,但对于手性固定相的对映体识别机理仍然缺乏清晰地描述^[20]。本文将手性金属有机骨架用作手性功能单体制备手性金属有机骨架修饰毛细管硅胶整体柱(CMOF-SMCC)。首先,合成金属有机骨架钴-甘氨酸-L-谷氨酸(Co-L-GG),通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和粉末X射线衍射(PXRD)对Co-L-GG进行表征。然后,将Co-L-GG直接引入聚合过程,通过扫描电子显微镜(SEM)对制备的CMOF-SMCC进行表征。为实现最佳分离效果,探讨了手性毛细管整体柱的制备条件和pCEC分离条件对CMOF-SMCC手性拆分能力的影响。并将制备得到的CMOF-SMCC应用于多种手性药物的对映体分离。最后,采用AutoDock进行分子

引用本文:宋睿科,廖淦,林佳丽,吴家莲,黄露. 手性金属有机骨架修饰毛细管硅胶整体柱的制备及其用于手性药物的分离. 色谱, 2024, 42(11): 1087-1093.

SONG Ruike, LIAO Gan, LIN Jiali, WU Jialian, HUANG Lu. Preparation of chiral metal organic framework modified silica monolithic capillary column and its application in enantioseparations of chiral drugs. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(11): 1087-1093.

对接,并利用 Discovery Studio 对分子对接结果进行分析,旨在阐明 CMOF-SMCC 的手性识别机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用 FTIR(8400s,日本岛津)和 PXRD(Smart-Lab,日本理学)对 Co-L-GG 进行结构表征。采用 SEM(SU-8010,日本日立)对毛细管整体柱进行表征。所有 pCEC 实验均在 TriSep® 3000 eHPLC(Unimicro, USA)上进行。

四甲氧基硅烷(TMOS, 98%)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS, 98%)、甲醇($\geq 99.9\%$)、甘氨酸-L-谷氨酸(L-GG, 98%)、四水醋酸钴(99.5%)、聚乙二醇(PEG, M_r 20000)、尿素(99%),其他试剂和药品均为分析纯,以上均购于上海阿拉丁有限公司;外消旋药物标准品氨氯地平($\geq 99.9\%$)、班布特罗(99.7%)、苯丙氨酸($\geq 99.9\%$)、氟伐他汀(97.3%)、氯苯那敏(99.7%)、色氨酸($\geq 99.9\%$)购于中国食品药品检定研究院;实验用水为超纯水。石英毛细管(75 μm I.D. $\times$ 365 μm O.D.)购自河北永年锐沣色谱器件有限公司。

1.2 Co-L-GG 的合成

如图 1 所示,在文献[22]的基础上合成 Co-L-GG。在 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中依次加入 150 mg 四水醋酸钴、120 mg L-GG、12 mL 水和 12 mL 甲醇,搅拌溶解并超声 20 min 后,将该反应釜密封置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 2 h。自然冷却至室温,得到

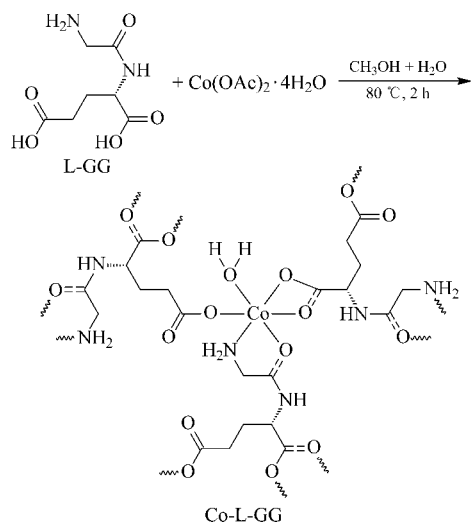


图 1 Co-L-GG 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of co-glycyl-L-glutamic acid (Co-L-GG)

粉紫色针状晶体 Co-L-GG,最后用无水乙醇洗涤 5 次,真空干燥后保存备用。

1.3 CMOF-SMCC 的制备

石英毛细管依次用 1 mol/L 盐酸、去离子水、1 mol/L 氢氧化钠溶液、去离子水、甲醇冲洗 30、10、30、10、10 min,然后氮气吹干备用。将 0.96 g PEG、0.90 g 尿素和 10 mL 0.01 mol/L 乙酸水溶液在冰浴中搅拌至溶解后滴加 3.6 mL TMOS 和 0.4 mL MTMS,搅拌 45 min 后得到硅溶胶。取 1 mL 硅溶胶加入 5 mg Co-L-GG,继续在冰浴中搅拌 5 min,得到紫色硅溶胶。然后将紫色硅溶胶注入毛细管至一定长度,两端用橡皮塞封口,置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 超恒温水浴锅中反应 20 h。取出后去掉两端橡皮塞,放入 250 $^{\circ}\text{C}$ 气相色谱仪进行 25 h 热处理,最后用甲醇冲洗 30 min。

1.4 pCEC 的操作条件

使用水或乙醇配制 1 mg/mL 手性药物母液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,稀释至特定浓度后进样。所有溶液采用 0.22 μm 尼龙膜进行过滤,并通过超声波脱气。CMOF-SMCC 的有效长度为 25 cm,总长度为 50 cm。流动相为乙腈-20 mmol/L 磷酸二氢钠(80:20, v/v)。外加电压为 -20 kV,流速为 0.05 mL/min,检测波长为 214 nm,进样量为 5 μL ,反压阀 1.72 MPa。

1.5 分子对接

由于手性识别位点只存在于 Co-L-GG 结构上,我们将整体柱材料简化为 Co-L-GG 进行分子对接。利用 ChemOffice 软件构建 Co-L-GG 和手性药物的三维分子模型。Co-L-GG 作为受体分子,手性药物作为配体分子。用 Avogadro 软件优化初始结构。随后利用 AutoDock 探究受体与配体分子之间的相互作用。基于受体和配体分子中所有原子类型的相互作用势,采用 Lamarckian 遗传算法结合基于网格的能量评估方法计算出晶格盒(1.99 nm $\times$ 5.45 nm $\times$ 1.20 nm,晶格间距 0.0375 nm)。总共进行了 100 次独立运行。在分子对接完成后,选择结合自由能最显著的配合物作为进一步分析的最优构型。

2 结果与讨论

2.1 Co-L-GG 和 CMOF-SMCC 的表征

首先,利用 FTIR 对 Co-L-GG 和 CMOF-SMCC 进行表征,结果见图 2a。在 Co-L-GG 的红外光谱图中,1 655 cm^{-1} 处的吸收峰由仲酰胺 C=O 的伸缩

振动产生;1577 cm^{-1} 处的吸收峰由仲酰胺-NH 的弯曲振动产生。在含有 Co-L-GG 和不含 Co-L-GG 的整体聚合物的红外光谱图中,在 1500 ~ 1700 cm^{-1} 范围内观察到的新波段应归因于仲酰胺 C=O 的伸缩振动峰和仲酰胺-NH 的弯曲振动峰,表明 Co-L-GG 已成功修饰到硅胶整体柱上。理论上,由于 Co-L-GG 有羰基官能团,羰基能与硅醇发生醇酯化反应,生成硅醚。因此,Co-L-GG 是通过化学修饰而不是物理修饰的方式进入硅胶毛细管整体柱。

其次,利用 PXRD 对 Co-L-GG 进行测试。如图 2b 所示,合成的 Co-L-GG 的 PXRD 谱图在 $5^\circ \sim 45^\circ$ 范围内有 13.2、15.7、16.8、18.4、19.0、20.0、21.1、21.4、22.7、23.6、26.0、31.8、38.9、41.5 等特征峰,与文献[22]报道的数据基本一致。上述 FTIR 和 PXRD 结果均表明 Co-L-GG 已成功合成。最后,通过 SEM 对 CMOF-SMCC 的横截面进行表征。如图 2c 和图 2d 所示,可以观察到完整均匀的整体柱基体,微球连续,孔隙致密,且整体基质很好地附着在毛细管内壁上。上述结果说明 Co-L-GG 已修饰到硅胶整体柱中,CMOF-SMCC 制备成功。

2.2 制柱条件的优化

为了找到制备 CMOF-SMCC 的最佳条件,以氨

氯地平为拆分对象,对 Co-L-GG 的用量、PEG 的用量以及 TMOS 与 MTMS 的比例进行了优化。

首先,制备了 Co-L-GG 用量分别为 2、5 和 8 mg 的 CMOF-SMCC。实验结果表明,随着 Co-L-GG 用量的增大,柱压逐渐增大。当 Co-L-GG 用量为 2 mg 和 8 mg 时,CMOF-SMCC 没有手性拆分效果;Co-L-GG 用量为 5 mg 时,氨氯地平得到了较好的拆分(见附图 S1, www.chrom-China.com)。

其次,考察了 PEG 用量分别为 0.80、0.88、0.96 和 1.00 g 时 CMOF-SMCC 的拆分效果。当 PEG 用量为 0.80、0.88 和 1.00 g 时,CMOF-SMCC 没有手性拆分效果;PEG 用量为 0.96 g 时,氨氯地平得到了较好拆分(见附图 S2)。

最后,在 TMOS 与 MTMS 总用量为 4 mL 的基础上,探讨了 TMOS 与 MTMS 的体积比对 CMOF-SMCC 手性拆分效果的影响。当不加入 MTMS 时,CMOF-SMCC 没有手性拆分效果;而 TMOS 与 MTMS 的体积比为 3:1、5:1 和 9:1 时,随着体积比的增大,氨氯地平的分离度越来越大(见附图 S3)。

综上所述,制备 CMOF-SMCC 的最佳条件如下:Co-L-GG 用量为 5 mg, PEG 用量为 0.96 mg, TMOS 用量为 3.6 mL, MTMS 用量为 0.4 mL。

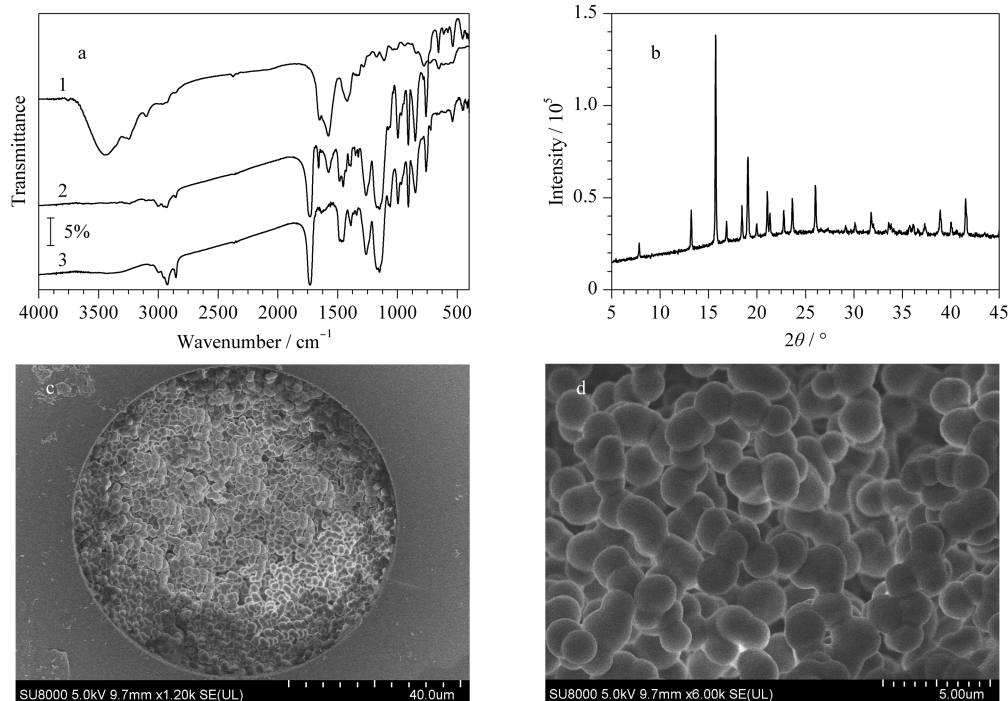


图 2 Co-L-GG 和 CMOF-SMCC 的表征

Fig. 2 Characterizations of Co-L-GG and chiral metal organic framework modified silica monolithic capillary column (CMOF-SMCC)

a. infrared spectra of (1) Co-L-GG, (2) monolithic polymer with Co-L-GG and (3) monolithic polymer without Co-L-GG; b. powder X-ray diffraction pattern of Co-L-GG; c and d. scanning electron microscope images of CMOF-SMCC.

2.3 手性药物的拆分

为了找到拆分手性药物的最佳条件,以氨氯地平为拆分对象,对进样端外加电压、流动相组成进行了优化。

首先,考察了外加电压分别为-5、-10、-15 和 -20 kV 时 CMOF-SMCC 的拆分效果。随着外加电压绝对值的增大,氨氯地平的分离度越来越大(见附图 S4)。这是因为所加电压为负电压,电渗流方向与流动相运行方向相反,随着电压绝对值的增加,电渗流增大,氨氯地平对映体受到电渗流的作用力也变大,因而降低了氨氯地平对映体的表观淌度,使出峰时间稍有延长,分离度得到提高。由于-20 kV 是仪器所能施加的最小负电压,因此选择-20 kV 作为外加电压。

其次,考察了不同体积比的乙腈与磷酸二氢钠溶液(20 mmol/L)作为流动相时 CMOF-SMCC 的拆分效果。当乙腈体积分数低于 60% 时,样品出峰时间过快导致对映体无法很好拆分;当乙腈体积分数为 100% 时,CMOF-SMCC 没有任何手性拆分效果;而当乙腈体积分数为 80% 时,对映体获得了很好的拆分(见附图 S5)。

综上,拆分氨氯地平的最好条件如下:外加电压为-20 kV,流动相为乙腈和 20 mmol/L 磷酸氢二钠(80:20, v/v)。

在上述拆分条件下,选择不同的手性药物(班布特罗、苯丙氨酸、氟伐他汀、氯苯那敏、色氨酸)作为目标分析物考察了 CMOF-SMCC 的手性选择性。实验结果如图 3 所示,在 3 min 内,氨氯地平得到了基线拆分,氟伐他汀、色氨酸、班布特罗、氯苯那敏和苯丙氨酸得到了部分拆分。上述结果证实了 CMOF-SMCC 的手性分离能力。

以氨氯地平为被测物,以保留时间和分离度的 RSD 值评价 CMOF-SMCC 的重复性和稳定性(见附表 S1)。可以看出,日内、日间、柱间的 RSD 值分别为 2.6%~4.1%、2.8%~4.6%、3.4%~5.8%。此外,CMOF-SMCC 在进样 100 针以后仍然维持良好的分离度和峰形。上述结果表明 CMOF-SMCC 具有良好的稳定性和重复性。

2.4 手性识别机理

为了揭示 CMOF-SMCC 对手性药物的识别机理,采用分子对接研究了 Co-L-GG 与分离度较好的 4 种手性药物之间的相互作用。表 1 给出了结合自

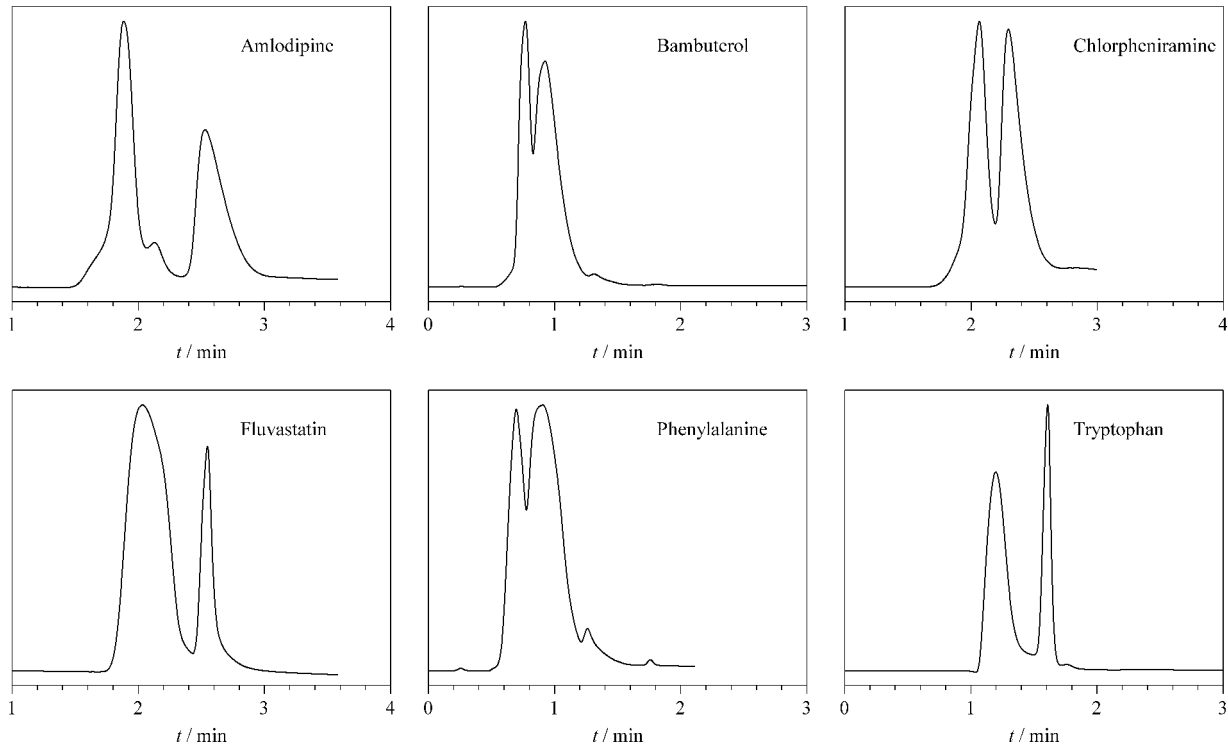


图 3 手性药物(0.1 mg/mL)的手性拆分

Fig. 3 Enantioseparations of chiral drugs (0.1 mg/mL)

Mobile phase: ACN-20 mmol/L NaH₂PO₄ (80:20, v/v); backpressure valve pressure: 1.72 MPa; applied voltage: -20 kV; flow rate: 0.05 mL/min.

由能(ΔG)、结合自由能差($|\Delta\Delta G|$)、对映体选择性因子(α)、分离度(R_s)和分子间相互作用(不包括范德华力)。主体-客体复合物的构型在图 4(使用 Discovery Studio 创建)和附图 S6(使用 Avogadro 创建)中显示。从表 1 可以看出,Co-L-GG 与手性药物对映体之间的结合自由能差越大,手性药物的对映体选择性因子也越大,而分离度却并不一定越大。客体 and 主体之间的结合自由能值的变化主要来自不同分子间相互作用的数量和类型,如氢键、疏水相互作用、 π - π 相互作用和离子- π 相互作用等。分子间相互作用强度和主体-客体复合物的稳定性均随着结合自由能绝对值的增加而增加。与 *S*-氨氯

地平相比,Co-L-GG 与 *R*-氨氯地平之间多了一个氢键,少了一个 π - σ 相互作用。通常,氢键比 π - σ 相互作用更强,因此 Co-L-GG 与 *R*-氨氯地平之间的相互作用更大。与 *S*-氯苯那敏相比,Co-L-GG 与 *R*-氯苯那敏之间多了 2 个氢键,因此相互作用更强。与 *R*-氟伐他汀相比,Co-L-GG 与 *S*-氟伐他汀多了 2 个氢键,少了一个 π - σ 相互作用,因此相互作用也更强。与 D-色氨酸相比,Co-L-GG 与 L-色氨酸之间多了 3 个氢键,少了 1 个 π - σ 相互作用,因此相互作用更强。此外,图 4 还说明了 Co-L-GG 的伯胺、仲胺和羰基在主体-客体相互作用中发挥着关键作用,对其对映体分离能力有显著贡献。

表 1 Co-L-GG 与对映体的结合自由能、结合自由能差、 α 、 R_s 和分子间相互作用 (范德华力除外)

Analyte	ΔG /(kcal/mol)	$ \Delta\Delta G $ /(kcal/mol)	α	R_s	Molecular interactions
<i>R</i> -Amlodipine	-3.28	0.35	1.39	1.72	three hydrogen bondings
<i>S</i> -Amlodipine	-2.93				two hydrogen bondings, and one π - σ interaction
<i>R</i> -Chlorpheniramine	-5.93	0.19	1.17	0.69	six hydrogen bondings
<i>S</i> -Chlorpheniramine	-5.74				four hydrogen bondings
<i>R</i> -Fluvastatin	-4.58	0.27	1.28	1.11	three hydrogen bondings, and one π - σ interaction
<i>S</i> -Fluvastatin	-4.85				five hydrogen bondings
D-Tryptophan	-3.52	0.37	1.41	1.21	two hydrogen bondings, and one π - σ interaction
L-Tryptophan	-3.89				five hydrogen bondings

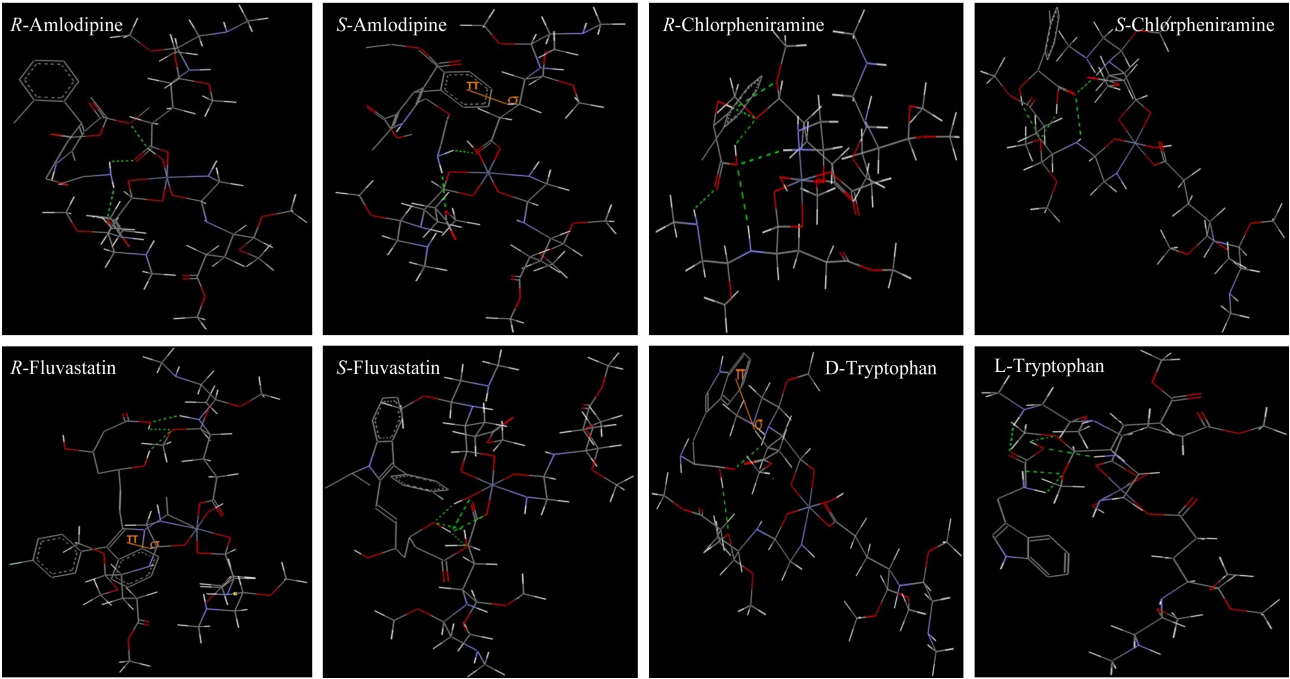


图 4 通过 Discovery Studio 分析主体-客体复合物构型

Fig. 4 Host-guest complex configurations analyzed by Discovery Studio

Blue: N; green: Cl; grey: C; white, H; red: O. Green dotted line: hydrogen bonding; orange dotted line: π interaction. For each configuration: left, guest; right, host.

3 结论

该研究成功制备了一种新型的手性金属有机骨架修饰毛细管硅胶整体柱,并对其进行了表征。通过对手性毛细管柱的制备条件和分离条件的优化,在 3 min 内完全拆分了氨氯地平,基线拆分了氟伐他汀和色氨酸,并部分拆分了班布特罗、氯苯那敏和苯丙氨酸。所制备的手性毛细管整体柱具有良好的重复性和稳定性。此外,利用分子对接以 Co-L-GG 为受体研究了手性毛细管整体柱的识别机理。研究表明,Co-L-GG 与手性药物的结合自由能差越大,对映体选择性因子越大,尽管分离度并非一定随之增加。Co-L-GG 中富含伯胺、仲胺和羰基,赋予其出色的对映体识别能力。这项研究揭示了手性金属有机骨架可作为制备手性毛细管整体柱的手性功能单体,为手性化合物的分离和分析提供了广泛的应用前景。

参考文献:

[1] Liu Y, Duan X D, Ren S S, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 40(1): 15
刘洋, 段信德, 任爽爽, 等. 无机化学学报, 2024, 40(1): 15

[2] Dybtsev D N, Bryliakov K P. Coord Chem Rev, 2021, 437: 213845

[3] Deng J X, Xu J. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2020, 38(1): 28
邓家欣, 徐靖. 胶体与聚合物, 2020, 38(1): 28

[4] He S, Wu L, Li X, et al. Acta Pharm Sin B, 2021, 11(8): 2362

[5] Zhang Y, Zhang B, Mai L Y, et al. Science China Chemistry, 2022, 52(10): 1787

张瑶, 张博, 麦鲁宇, 等. 中国科学: 化学, 2022, 52(10): 1787

[6] Yuan H, Li N, Fan W, et al. Adv Sci, 2022, 9(6): 2104374

[7] Yan M T, Long W W, Tao X P, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(10): 879
闫美婷, 龙文雯, 陶雪平, 等. 色谱, 2023, 41(10): 879

[8] Zhang A, Zhang J. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(11): 966
张安, 张娟. 色谱, 2022, 40(11): 966

[9] Liu C, Quan K, Chen J, et al. J Chromatogr A, 2023, 1700: 464032

[10] Yu Y, Xu N, Zhang J, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(14): 16903

[11] Tang B, Zhang X, Geng L, et al. J Chromatogr A, 2021, 1636: 461792

[12] Zhang M, Chen J, Xu G, et al. J Chromatogr A, 2023, 1699: 464029

[13] Miao P, Li Y, Du Y. Microchim Acta, 2023, 190(8): 302

[14] Gao L, Cui H, Guo X, et al. Microchim Acta, 2023, 190(8): 315

[15] Zhou L, Liu B, Guan J, et al. J Chromatogr A, 2020, 1620: 460932

[16] Bao W, Zhang C, Yang M, et al. Microchem J, 2021, 170: 106719

[17] Echevarría R N, Keunchkarian S, Villarroel-Rocha J, et al. Microchem J, 2019, 149: 104011

[18] Ding W, Yu T, Du Y, et al. Microchim Acta, 2020, 187(1): 51

[19] Ma M, Du Y, Yang J, et al. Microchim Acta, 2020, 187(3): 178

[20] Song R, Li Y, Chen Y, et al. J Sep Sci, 2023, 46(8): 2201039

[21] Li Z Q, Jia L. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(9): 1046
李振群, 贾丽. 色谱, 2020, 38(9): 1046

[22] Li L, Xie S, Zhang J, et al. Chem Res Chin Univ, 2017, 33(1): 24