2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1118~1128

专论与综述

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.12022

# 基于硅胶基质多孔材料的液相色谱固定相研究进展

黄泽鑫， 汤 胜*

（武汉工程大学化学与环境工程学院，湖北 武汉 430205）

**摘要**：金属有机框架、共价有机框架、多孔有机笼等多孔材料凭借其高比表面积、可调控的孔隙结构以及丰富的表面活性位点，在吸附、分离等领域展现出显著优势。近年来，多孔材料作为高效液相色谱固定相的应用日益受到关注，其独特的结构性质与表面化学可修饰性，为提高色谱分离选择性和分离效率提供了关键支持，能有效满足复杂样品精准分离分析的需求。然而，多孔材料通常形貌不规则、粒径分布宽，若直接用作色谱固定相，往往会导致柱压高、柱效低等问题，制约其在液相色谱分离中的实际应用。为克服上述缺陷，将多孔材料与机械强度高、稳定性优良的硅胶载体复合已成为重要策略。硅胶不仅为多孔材料提供稳定的骨架支撑，还可显著改善其在色谱操作条件下的传质行为与填充均匀性。此外，为进一步提升分离效率，还可将多孔材料与离子液体、水凝胶、碳点等其他功能材料协同修饰于硅胶表面，构建出多功能复合固定相。该策略融合多种分离机制，不仅能显著提升选择性与色谱分离性能，而且增强了固定相对复杂体系及极端分离条件的适应性，从而实现极性化合物、手性分子及位置异构体等难分离物质的高选择性识别与高效分析。本文系统综述了近 5 年多孔材料修饰硅胶复合固定相的制备策略、分离机理及其在高效液相色谱中的应用进展，并对该领域当前面临的挑战及未来发展方向进行了展望。

**关键词**：多孔框架材料；高效液相色谱；固定相；金属有机框架；共价有机框架；多孔有机笼

**中图分类号**：O658 **文献标识码**：A

# Recent advances in porous materials based silica stationary phases for liquid chromatography

HUANG Zexin, TANG Sheng*

(*School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China*)

**Abstract**: Recent years have seen significant progress in nanoscience and materials chemistry, driving the development of novel porous materials such as metal organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and porous organic cages (POCs). MOFs form through coordination bonds between metal ions and organic bridging ligands, COFs result from strong covalent linkages connecting predesigned organic building blocks into extended crystalline networks, and POCs are three-dimensional cage-like organic molecules with well-defined intrinsic cavities. Nowadays, the use of porous materials as stationary phases in high-performance liquid chromatography (HPLC) continues to draw sustained research interest. By precisely designing the building blocks of porous materials, researchers can flexibly modulate separation selectivity in terms of pore size, pore morphology, and interlayer stacking patterns, thus enabling the efficient separation of complex samples, particularly for positional isomers and chiral compounds. Despite their considerable promise for chromatographic applications, the direct use of porous materials as stationary phases is constrained by inherent limitations. A primary challenge lies in synthesizing pure porous materials with both regular morphology and uniform particle size. Irregular particle shapes combined

**收稿日期**：2025-12-23

* **通信联系人**.E-mail：stang@wit.edu.cn.

**基金项目**：国家自然科学基金（21906124）；湖北省自然科学基金（2017CFB220）.

**Foundation item**: National Natural Science Foundation of China (No. 21906124); Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2017CFB220).

with broad size distributions typically result in high column pressure and low column efficiency, which severely restricts the practical application of porous materials in HPLC. To overcome these limitations, combining porous materials with silica gel ($SiO_2$) supports has become a widely adopted strategy. As the most mature stationary phase support in HPLC, $SiO_2$ offers excellent mechanical strength, chemical stability, and a readily functionalizable surface, thereby providing a robust structural platform for porous materials. By immobilizing porous materials onto the silica surfaces, their mechanical robustness and packing uniformity can be significantly improved while retaining their selective adsorption capability, thus promoting their reliable use in chromatographic applications. Furthermore, in order to further enhance separation efficiency and selectivity, researchers have proposed the co-modification of silica gel with porous materials and other functional components such as ionic liquids, hydrogels, and carbon dots, aiming to construct multifunctional composite stationary phases. The key advantage of this strategy lies in the synergistic integration of multiple separation mechanisms, including hydrophobic effects, hydrogen bonding, $\pi$-$\pi$ interactions, and chiral recognition, through material hybridization, thereby achieving higher performance and selectivity in separating complex systems. Moreover, this composite approach effectively mitigates the limitations of single-component materials, for example, by improving the aqueous stability of MOFs or extending the applicability of COFs in the analysis of polar compounds, thereby significantly broadening the application scope of stationary phases. This review systematically summarizes the research progress in silica-based composites incorporating advanced porous materials for HPLC in the last five years, and offers a comprehensive overview of prevalent synthetic methodologies used to fabricate these composite stationary phases. Furthermore, the review addresses the major challenges currently facing the field and provides perspectives on future developments.

**Keywords**: porous framework materials; high-performance liquid chromatography (HPLC); stationary phase; metal organic frameworks (MOFs); covalent organic frameworks (COFs); porous organic cages (POCs)

近年来,一系列新型多孔材料,如金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)、多孔有机笼(POCs)等,因其高比表面积、可调的孔道尺寸、丰富的活性位点以及高度可设计的功能性而备受关注,已在多个领域得到广泛应用[1-6]。其中,将多孔材料应用于高效液相色谱(HPLC)固定相的研究持续受到关注,研究人员通过精准设计多孔材料的构筑单元,可在孔径尺寸、孔道形貌及层间堆叠方式等多个维度灵活调控其分离选择性[7],实现对复杂样品,特别是位置异构体、手性物质的分离。尽管多孔材料在色谱分离中展现出巨大潜力,但其单独用作固定相时仍存在固有缺陷[8,9]。制备形态规整、粒径均一的纯多孔材料颗粒极为困难,而不规则的形貌与较宽的粒径分布会导致高柱压与低柱效[10,11],这严重限制了多孔材料在高效色谱分离中的应用[12]。为克服上述局限,将多孔材料与硅胶($SiO_2$)载体复合已成为公认的有效策略。$SiO_2$作为 HPLC 中最成熟的固定相载体,兼具优异的机械强度、化学稳定性及易于功能化的表面特性,能够为多孔材料提供坚实的结构支撑与理想的修饰平台[13]。通过将多孔材料负载于硅胶表面,可有效克服其形貌不规则、尺寸分布宽等固有缺陷。这一策略不仅保持了多孔材料的高选择性分离能力,而且显著提高了柱效,降低了柱压,从而有力推动了多孔材料在色谱

**引用本文**:黄泽鑫,汤胜. 基于硅胶基质多孔材料的液相色谱固定相研究进展. 色谱,2026,44(10):1118-1128.
HUANG Zexin, TANG Sheng. Recent advances in porous materials based silica stationary phases for liquid chromatography. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1118-1128.

分离领域的可靠应用。

此外，为进一步改善分离效率和选择性，研究人员提出将多孔材料与离子液体（IL）、水凝胶、碳点（CDs）等其他功能组分共同修饰于硅胶表面，以构建多功能复合固定相。该策略的核心优势在于通过功能材料间的协同效应，整合疏水、氢键、$\pi$-$\pi$ 堆积及手性识别等多种分离机制，从而实现对复杂体系更高性能、更高选择性的分离。已有研究表明，引入亲水性水凝胶可有效调节材料表面的亲疏水平衡，缓解疏水性多孔材料造成的分析物过度保留与峰拖尾问题；CDs 表面丰富的极性官能团（如 -COOH、-$NH_2$）可提供大量氢键与静电作用位点，显著增强对极性或离子型化合物的保留与分离能力；IL 的引入，不仅能通过多种相互作用提升多孔骨架的稳定性，其可设计的阴阳离子对还可提供丰富的作用位点，从而拓宽分离模式。总之，这种多组分、多机制的协同策略，不仅优化了多孔材料的综合性能，也显著拓展其在色谱分离中的应用范围。

本文系统综述了多孔材料修饰硅胶复合材料在 HPLC 中的最新研究进展，重点阐述其复合策略、分离机理及在不同分离模式下的色谱性能。表 1 列出了近 5 年开发的典型硅胶基质多孔材料固定相[14-38]。此外，本文还总结了该领域当前面临的主要挑战，并对未来发展进行了展望。

**表 1 近 5 年开发的典型硅胶基质多孔材料固定相**

**Table 1 Typical porous materials based silica stationary phases developed in the past five years**

| Stationary phase | Target analytes | Separation modes | Ref. |
|---|---|---|---|
| $[Zn_2(D\text{-}Cam)_2(4,4'\text{-}bpy)]_n$@$SiO_2$ | benzene isomers, chiral compounds (alcohols, amines, epoxides, ketones, and esters) | NPLC | [14] |
| MIP-202@$SiO_2$ | positional isomers, chiral enantiomers, sulfonamides, nucleosides/bases, B vitamins | NPLC, HILIC | [15] |
| 2D MOF-FDM-23@silica | sulfonamides, alkaloids, antibiotics, amino acid compounds | HILIC | [16] |
| d-MOF-818/PAM@silica | nucleosides/bases, alkaloids, antibiotics, alkylbenzenes | HILIC, RPLC | [17] |
| HP-UiO-66@$SiO_2$ | aromatic alcohol homologues, xylene isomers | RPLC | [18] |
| [BCMIM]Cl-Zr-MOF@$SiO_2$ | PAHs, phthalates, phenyl ketones, sulfonamides, positional isomers | RPLC, HILIC, NPLC | [19] |
| MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$ | positional/enantiomeric isomers, antibiotics, nucleosides/bases, B vitamins, benzoic acids | HILIC, NPLC | [20] |
| Fe-CD/MOF-808@$SiO_2$ | positional/enantiomeric isomers, PAHs, sulfonamides, nucleosides | RPLC, HILIC, NPLC | [21] |
| COF-TpPa-1@$SiO_2$ | alkylbenzenes, anilines, phenols, nucleoside bases, PAHs | HILIC, RPLC | [22] |
| $SiO_2$@COF | sulfonamides, nucleosides, anilines, positional isomers, alkylbenzenes | HILIC, RPLC | [23] |
| GSH-COFs@$SiO_2$ | nucleosides/bases, benzoic acids, anilines, phenols, alkylbenzenes, PAHs | HILIC, RPLC | [24] |
| ZIV-COF@$SiO_2$ | nucleosides, sulfonamides, PAHs, positional isomers, benzoic acids | HILIC, RPLC, IEC | [25] |
| 3D-IL-COF@$SiO_2$ | nucleosides/bases, sulfonamides, antibiotics, vitamins, phenyl ketones, PAHs, alkylbenzenes, phthalate esters, benzoic acid | HILIC, RPLC, IEC | [26] |
| TFB-DABD-COF@$SiO_2$ | steroid hormones, bisphenols, alkylphenols, phthalate esters, PAHs, nucleosides | HILIC, RPLC | [27] |
| CCOF17 and CCOF18 | amino acids, esters, lactones, amides, alcohols, aldehydes, ketones | NPLC | [28] |
| PIL/$COF_{DVA\text{-}TAPB}$@$SiO_2$ | alkylbenzenes, nucleosides/bases, sulfonamides, anilines, phenols | HILIC, RPLC | [29] |
| $SiO_2$@$NH_2$-UiO-66@CTF | alkylbenzenes, PAHs, anilines, organophosphorus pesticides | HILIC, RPLC | [30] |
| AmCDs-CON@$SiO_2$ | PAHs, steroid hormones, phthalate esters, aromatic ketones, nucleosides/bases, B vitamins | HILIC, RPLC | [31] |
| NHG-COF@$SiO_2$ | nucleoside/bases, sulfonamides, B vitamins, PAHs, alkylbenzenes, phenyl ketones, positional isomers, benzoic acids | HILIC, RPLC, IEC | [32] |
| SMIP-COF@$SiO_2$ | B vitamins, sulfonamides, alkylbenzenes, phenyl ketones, PAHs | HILIC, RPLC | [33] |
| RCC3-C10@silica | alkylbenzenes, polyphenyl rings, phenols, anilines, sulfonamides, nucleosides, flavonoids | RPLC | [34] |
| RCC3-CN@$SiO_2$ | alkylbenzenes, phenolic compounds, acid compounds, sulfonamides, nucleosides | RPLC, HILIC | [35] |

表 1（续）
Table 1（Continued）

| Stationary phase | Target analytes | Separation modes | Ref. |
|---|---|---|---|
| CC19-R-based-CSP | racemates（4-chlorobenzhydrol，cetirizine，1，2-diphenyl-1，2-ethanediol，methyl mandelate，ethyl mandelate，2-methoxy-2-phenylethanol，4，4′-dimethylbenzoin，fipronil） | NPLC | [36] |
| RCC3-R-based-CSP | racemates（1-phenylethylamine，4，4′-dimethylbenzoin，3-（benzyloxy）propane-1，2-diol，1，1′-bi-2-naphthol） | NPLC | [37] |
| NC1-R-based CSPs | alcohols，diols，esters，ethers，ketones，epoxides，organic acids，amines | NPLC | [38] |

PAHs：polycyclic aromatic hydrocarbons；HILIC：hydrophilic interaction liquid chromatography；NPLC：normal phase liquid chromatography；RPLC：reversed-phase liquid chromatography.

## 1　硅胶基质 MOF 固定相

MOFs 是一类由金属节点与有机配体通过配位自组装形成的晶态多孔材料，兼具无机材料的有序性与有机材料的可修饰性，具有孔径可调、比表面积高等特性[39]。在色谱分离中，MOFs 能够借助其精确可调的孔隙结构和表面功能特性，为不同性质的分子提供高选择性分离通道[40]，因此，在高效色谱固定相开发中展现出重要应用前景。然而，MOFs 直接用作色谱固定相时，机械强度不足与柱效难以保障是其面临的主要应用瓶颈。将 MOFs 与具有高机械稳定性、规整球形特征的 $SiO_2$ 载体相结合，可更充分发挥 MOFs 的分离优势。

### 1.1　MOF@$SiO_2$ 固定相

通过精准调控 MOF 的组成、孔道结构与表面性质，并优化其在 $SiO_2$ 表面的生长方式，MOF@$SiO_2$ 复合材料可被定向设计用于不同类型化合物的高效、高选择性分离。Liu 等[14]通过原位生长法，在氨基化硅胶微球表面成功构筑了手性[$Zn_2$(D-Cam)$_2$(4，4′-bpy)]$_n$ 壳层。所制备的[$Zn_2$(D-Cam)$_2$(4，4′-bpy)]$_n$@$SiO_2$ 在较低柱压下即可实现醇、胺、环氧化物等 12 类手性化合物的基线分离，并对多种二取代苯的位置异构体表现出优异分离能力。与商品化 Chiralpak AD-H 手性柱相比，[$Zn_2$(D-Cam)$_2$(4，4′-bpy)]$_n$@$SiO_2$ 在分离选择性方面展现出显著互补性，且在 1 个月的连续使用中表现出良好的重复性与稳定性（RSD<1.8%），凸显了此类复合材料在色谱分析中的实际应用潜力。此外，已有研究团队致力于探索 MOF@$SiO_2$ 固定相的绿色合成方法。本课题组采用基于深共晶溶剂（DES）与水的全绿色双介质体系，成功制备了 MIP-202@$SiO_2$ 固定相[15]。在合成过程中，首先在 DES 中完成了 $SiO_2$ 微球的氨基功能化，随后在纯水环境中通过循环反应，使由锆离子与 L-天冬氨酸构筑的 MIP-202 在硅胶表面均匀生长。所获得的 MIP-202@$SiO_2$ 固定相表现出独特的多模式色谱分离性能，在正相色谱条件下，可高效分离氯苯胺、溴苯胺等位置异构体。基于 L-天冬氨酸配体固有的手性结构，MIP-202@$SiO_2$ 固定相也能够基线分离 1-苯乙醇等手性化合物。此外，在亲水相互作用色谱模式下，MIP-202@$SiO_2$ 固定相还能够高效分离磺胺类药物、核苷/碱基以及 B 族维生素等多种极性物质。

为克服 3D MOF 材料因复杂孔道结构所导致的分析物扩散路径不规则及动力学传质效率低的问题，Si 等[16]从维度调控入手，创新性地将 3D 块状 MOF 剥离为 2D MOF-FDM-23 纳米片，并通过自组装方式将其修饰于硅胶微球表面，构建了 2D MOF-FDM-23@silica 复合材料。相较于传统 3D MOF 内部复杂且可能曲折的孔道，2D 纳米片具有更开放、更简单的表面结构，其活性位点更易接近，显著降低了分析物在固定相内的传质阻力，这一结构优势在色谱分离中直接转化为更优异的性能。2D MOF-FDM-23@silica 材料作为亲水固定相，在分离氨基酸、磺胺类药物、生物碱及抗生素等多种极性化合物时，展现出对称尖锐的色谱峰形和显著提升的柱效。这项工作不仅证明了 2D MOF 在色谱固定相中的应用可行性，更凸显了其在减少峰展宽、提升分离效率方面的独特结构优势，为发展高性能色谱材料提供了新的维度选择。与此同时，在 3D MOF 骨架内部创造可控缺陷，是一种在不改变维度的前提下优化其孔道结构与表面性质的策略。Si 等[17]还通过可控缺陷工程与聚合物协同修饰，成功制备了具有分级孔结构的 d-MOF-818/PAM@silica 复合固定相。该研究团队在 MOF-818 中引入缺陷，不仅部分保留了其微孔结构以维持尺寸选择性，更创造出了有利于大分子传质的介孔。这些缺

陷位点与表面进一步修饰的亲水性聚丙烯酰胺(PAM)链协同作用,共同丰富了固定相对分析物的相互作用位点。这种缺陷创造传质通道,聚合物提供作用位点的协同设计,使 d-MOF-818/PAM@silica 复合固定相表现出卓越的混合模式分离能力,既能高效分离亲水性的核苷、生物碱、抗生素,也能良好分离疏水性的多环芳烃、烷基苯等。d-MOF-818/PAM@silica 复合固定相还成功应用于金银花复杂提取物的活性成分分析,证明了其处理实际复杂样品的可靠性。这项工作表明,缺陷工程是调节 MOF 孔道环境、协同增强其分离性能的有效手段。Rehman 等[18]提出了一种以经典 UiO-66@$SiO_2$ 核壳微球为起点,通过引入 $H_2O_2$ 溶液作为蚀刻剂来制备具有分级多孔结构的 HP-UiO-66@$SiO_2$ 固定相的简便高效策略。该研究团队首先通过溶剂热法在单分散氨基化 $SiO_2$ 微球表面原位生长 UiO-66 晶体,形成结构规整的前驱体,随后在室温下利用 $H_2O_2$ 进行可控蚀刻。在蚀刻过程中,$H_2O_2$ 的孤对电子与 UiO-66 骨架中的 $Zr^{4+}$ 簇及有机配体发生强配位作用,部分移除金属簇和配体,从而在原微孔骨架中引入介孔乃至大孔缺陷。结构表征显示,蚀刻后材料平均孔径从~2.0 nm 显著扩大至~9.2 nm,氮气吸附等温线由Ⅰ型转变为Ⅳ型,证实了分级多孔结构的成功构建,同时核壳球形形貌保持完好,保证了固定相颗粒的良好填充性。色谱性能评价表明,HP-UiO-66@$SiO_2$ 固定相在对烷基苯、芳香醇及二甲苯异构体等小分子的分离中,表现出远超未蚀刻对照柱的性能,最高理论塔板数达 134 737 plates/m,且峰对称性与分辨率均显著提升,这主要归因于介孔通道的引入极大促进了溶质分子的传质扩散。这一工作的重要意义在于,提出了一种无需复杂模板、条件温和、操作简便的后处理策略,为解决 MOFs 在色谱应用中传质限制这一共性难题提供了新思路,为设计下一代高性能 MOF 基色谱固定相开辟了新路径。

### 1.2 MOF 复合材料@$SiO_2$ 固定相

为了同时提升 MOF@$SiO_2$ 色谱固定相的结构稳定性和分离性能,研究人员提出 MOF 与其他功能材料协同复合的策略,通过引入功能互补的材料,与 MOF 形成优势互补的协同体系,从而突破单一 MOF 材料的性能瓶颈。近年来,色谱工作者持续致力于解决 MOF 材料在色谱应用中普遍存在的稳定性不足问题,以进一步拓展其实际应用范围。本课题组创新性地提出 IL 与 Zr-MOF 协同修饰的策略,利用无溶剂合成的双羧基功能化 IL 对 Zr-MOF@$SiO_2$ 进行修饰得到[BCMIM]Cl-Zr-MOF@$SiO_2$[19]。IL 在材料中扮演了“结构支撑者”与“功能提供者”的双重角色,其羧基可作为额外配体与 Zr(Ⅳ)配位稳固 MOF 骨架,其咪唑阳离子和羧基则引入了丰富的静电、氢键及 $\pi$-$\pi$ 相互作用位点。这种协同设计不仅显著增强了材料的长期稳定性,还使其对多环芳烃、邻苯二甲酸酯、磺胺类药物及多种位置异构体等芳香化合物表现出卓越的分离选择性。研究结果表明,多环芳烃和邻苯二甲酸酯的分离以疏水作用为主导,分析物的保留随乙腈比例升高而明显减弱,呈现典型的反相色谱行为。磺胺类药物的分离则主要依赖于静电与氢键作用的协同,其保留行为受流动相 pH 和盐浓度调控显著。与未修饰的 Zr-MOF@$SiO_2$ 相比,[BCMIM]Cl-Zr-MOF@$SiO_2$ 在各类分析物的分离中均实现了更高的分离效率与更好的选择性。这项工作表明,IL 的引入是同时解决 MOF 稳定性与分离选择性难题的有效途径。凝胶作为一种亲水性且结构可调的三维网络材料,通过与 MOF 协同复合,可融合二者优势,进一步拓宽 MOF 在分离科学中的应用范围。本课题组开发了一种全新的复合材料构建策略,通过将 MOF 与深共晶凝胶在硅胶表面进行协同修饰,成功构建了 MOF/深共晶凝胶复合硅胶固定相(MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$,图 1)[20]。这项工作通过多孔刚性 MOF 与疏水型深共晶凝胶复合,实现了“刚柔并济”的多级孔道设计,不仅显著抑制了凝胶材料在含水流动相中的溶胀行为,还提升了固定相的机械稳定性和柱渗透性,从而有效解决了传统凝胶固定相易发生结构坍塌、柱压过高、分离效率低的关键问题。在功能设计方面,通过在凝胶中进一步引入手性组分 L-乳酸,并结合 MOF 固有的金属位点与孔道特性,构建了兼具疏水、氢键、离子交换与手性识别能力的 MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$ 固定相,使其能够高效分离多种类型分析物。在手性分离中,成功分离了商品柱未能拆分的 1-(4-甲基苯基)乙醇对映体。在亲水模式下,分离效率与商品化 XAmide 柱相当,且具备多机制协同分离能力。该研究采用绿色 DES 制备 MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$,体现了绿色化学理念,且在实际样品检测中表现出优异的适用性,为发展兼具高稳定性、多功能性和良好实际应

用潜力的新型色谱固定相提供了方法参考。CDs 表面富含丰富的极性基团，可显著增强与分析物间的多重相互作用。通过将 CDs 引入 MOF 体系中，能够丰富复合材料的相互作用位点，利用二者的协同效应提升分离性能，是优化 MOF@$SiO_2$ 复合材料分离选择性的有效策略。本课题组提出了一种金属掺杂手性 CDs 功能化 MOF 的策略，利用金属 DES 这一绿色介质，以 D，L-苹果酸和甘油为氢键供/受体，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为金属源，一步合成了兼具手性环境与丰富酸性位点的 Fe-CD[21]。随后，将 Fe-CD 作为客体分子，通过一锅法原位封装于 MOF-808 的孔道中，并最终将其负载于二氧化硅微球表面，成功构筑了 Fe-CD/MOF-808@$SiO_2$ 复合固定相。为系统评估 Fe-CD 的贡献，该研究还同时制备了 MOF-808@$SiO_2$ 及 0.5-Fe-CD/MOF@$SiO_2$ 作为对比固定相。单纯的 MOF-808@$SiO_2$ 因缺乏足够的特异性作用位点，无法实现磺胺类药物的基线分离，且保留能力较弱；而 0.5-Fe-CD/MOF@$SiO_2$ 虽提升了保留强度，但仍无法完全分离所有磺胺类药物。相比之下，优化后的 Fe-CD/MOF@$SiO_2$ 则展现出全面的性能提升，不仅实现了所有分析物的基线分离，且分离度更高，这强有力地证实了 Fe-CD 的引入通过提供额外作用位点与调节材料亲水性，是优化保留机制与分离效能的关键。Fe-CD/MOF-808@$SiO_2$ 固定相不仅可基于疏水与 $\pi$-$\pi$ 作用高效分离多环芳烃等芳香化合物，也能借助增强的氢键与亲水作用实现对磺胺类药物与核苷的有效分离。更重要的是，得益于 Fe-CD 引入的手性微环境与多重作用位点，Fe-CD/MOF-808@$SiO_2$ 成功实现了对 1-苯乙醇等手性物质及多种二取代苯位置异构体的高分辨分离。这一设计巧妙融合了 MOF-808 的高比表面积与结构刚性、Fe-CD 的表面丰富极性官能团与手性识别位点，实现了多种性能的协同增强。然而，该复合材料的结构亦存在相应局限，研究结果表明，修饰后材料孔径与孔容显著下降，说明 Fe-CD 部分堵塞了 MOF-808 孔道，在增加作用位点的同时，也增大了传质阻力，从而出现峰展宽、拖尾严重等现象。

综上所述，可通过创造缺陷工程、构建分级多孔结构，或将 MOF 与 IL、凝胶、CDs 等功能材料复合，有效提升硅胶基质 MOF 固定相的色谱性能及材料稳定性，并进一步拓宽其分离应用范围。

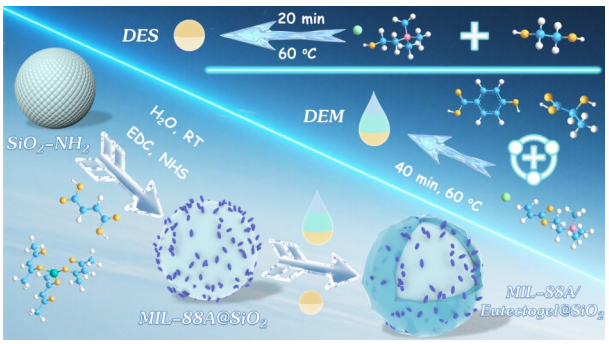



**图 1　MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$ 的合成途径[20]**

**Fig. 1　Synthetic pathway to construct MIL-88A/Eutectogel@$SiO_2$[20]**

DEM: deep eutectic monomer; EDC: 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride; NHS: *N*-hydroxysuccinimide; RT: room temperature.

## 2　硅胶基质 COF 固定相

COFs 凭借其高比表面积、可设计的孔道结构以及灵活的化学修饰性，被视为极具潜力的色谱固定相候选材料，借助合理的结构设计与合成调控，可精准定制其孔径与孔容，从而适配不同尺寸与极性分子的高效筛分[41,42]。然而，目前多数已报道的 COFs 材料存在形貌不均一、粒径分散度大等问题，难以直接用作色谱固定相。为解决这一局限，研究人员通常采用将 COFs 与形态规整的载体相结合的策略。例如，在球形二氧化硅表面构筑 COFs 壳层形成复合材料，已成为开发高性能液相色谱固定相的有效途径[43]。

### 2.1　COF@$SiO_2$ 固定相

Xia 等[22]采用原位生长法将 COF 包裹在硅胶表面合成了 $\beta$-酮烯胺连接的 COF-TpPa-1@$SiO_2$ 复合微球。该固定相不仅具备良好的反相色谱模式分离能力，还表现出优异的芳香选择性、形状选择性和平面识别能力，这归因于 COF 骨架中丰富的 $\pi$ 共轭体系与分析物之间的 $\pi$-$\pi$ 相互作用。此外，COF-TpPa-1@$SiO_2$ 利用电子供体-受体效应提升了对缺电子化合物的分离能力，拓展了其在复杂样品分析中的应用潜力。Zheng 等[23]采用 4,4′,4″-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺与 1,2,4,5-苯四酸酐单体在硅胶表面原位生长 COF，通过一锅法制备了条带状 COF 修饰的硅胶固定相，通过疏水、$\pi$-$\pi$、氢键等多种相互作用实现了烷基苯、多环芳烃、核苷、磺胺类药物等多种类型化合物的高效分离，表现出优异的混合模式分离能力。Sun 等[24]提出一种亲

疏水平衡策略，在硅胶表面构建含乙烯基的 COF 层，随后通过巯基-烯点击反应接枝谷胱甘肽，制备了 GSH-COFs@$SiO_2$ 固定相。引入的肽链富含羧基、氨基等极性基团，显著提升了材料亲水性，使其在保持疏水识别能力的同时，优化了对核苷、苯甲酸等高极性物质的分离性能。在亲水模式下，GSH-COFs@$SiO_2$ 对核苷碱基的分离效果优于 Atlantis HILIC Silica 商品柱。相较于传统 COF，离子型共价有机框架（iCOF）具有更丰富的极性中心，其亲水性显著提升，同时可为客体分子或离子提供多种相互作用位点，从而实现对各类分析物的高效分离。基于其独特的亲水特性和多功能作用位点，iCOF 在分离材料领域展现出显著潜力，近年来已受到广泛关注。本课题组从功能单体设计入手，创新性地将两性离子型 COF 用于构建色谱固定相[25]。首先设计并合成了含有磺酸-吡啶鎓两性离子对的 3-（2，4，6-三甲基吡啶-1-鎓-1-基）丙烷-1-磺酸盐单体，随后通过与 2，4，6-三（4-醛基苯基）-1，3，5-三嗪的 Knoevenagel 缩合反应，构建了以稳定的乙烯键连接的 ZIV-COF，最后采用一锅法将其键合到氨基化硅胶表面得到了 ZIV-COF@$SiO_2$ 复合材料。ZIV-COF@$SiO_2$ 固定相的磺酸基团与吡啶鎓离子对极大地增强了材料的亲水性和离子交换能力，不仅可成功分离亲水性的核苷类物质和磺胺类药物，还能有效分离可电离的苯甲酸类分析物。同时，ZIV-COF@$SiO_2$ 对疏水性多环芳烃、烷基酚等环境污染物也呈现出优异的分离选择性，充分展现了两性离子 COF 在多模式色谱分离中的强大优势。除上述策略外，本课题组还采用离子热合成策略，通过一锅法绿色合成构建了具有多种分离模式的 3D 离子 COF 键合硅胶固定相（3D-IL-COF@$SiO_2$）[26]。这项工作利用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 IL 同时作为溶剂与结构导向剂，实现了磺酸功能化三维 COF 在硅胶表面的原位生长，IL 通过静电作用限域于 COF 孔道内形成独特的两性离子结构（图 2）。这一设计不仅保留了 3D COF 的高比表面积、贯通孔道和丰富的活性位点可及性，还通过 IL 的引入赋予材料优异的离子交换功能与亲疏水调控能力，从而实现了结构选择性、亲水选择性、疏水选择性与离子交换性能的四重协同分离机制。3D-IL-COF@$SiO_2$ 能高效分离极性的核苷碱基、磺胺以及疏水性的苯酮和多环芳烃等多种不同类型的物质，并通过实际检测眼药水中氯霉素，验证了其分析可靠性，为发展高效、多功能、可持续的色谱分离材料提供了新思路。近年来，色谱研究人员也在持续探索和开发 COF@$SiO_2$ 固定相的新型合成方法。动态共价化学通过可逆共价键的断裂与重组，为拓展 COF 制备路径及构建兼具高孔隙率、优异稳定性和特定功能位点的 COF 材料提供了一种高效策略。本课题组提出了一种突破传统的动态共价化学合成策略，创新性地利用亚胺键的可逆特性，以 1，3，5-苯三甲醛和（1*R*，2*R*）-（-）-1，2-环己二胺构建的 POC（CC3-R）

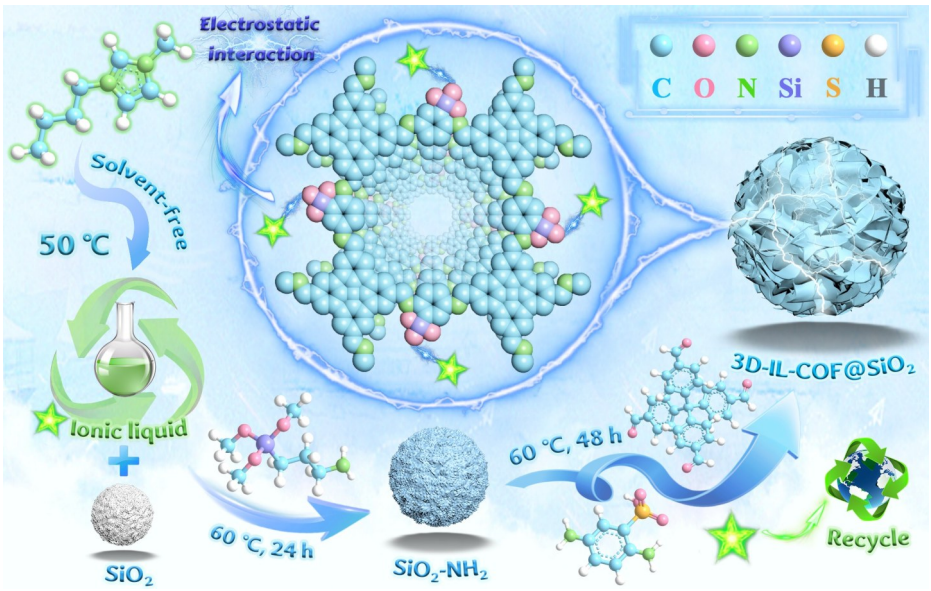



图 2 3D-IL-COF@$SiO_2$ 的制备方法[26]

Fig. 2 Synthetic approach for fabricating 3D-IL-COF@$SiO_2$[26]

为前驱体，在引入含极性羟基的共聚单体（2，5-二氨基-1，4-二羟基苯二盐酸盐）后，通过动态共价化学诱导的亚胺交换反应，实现了从笼状结构向框架结构的可控转化，成功制备了 TFB-DABD-COF@$SiO_2$ 固定相[27]。这一转化过程不仅赋予了材料优异的孔隙率和结构稳定性，更通过引入极性基团巧妙调控了材料的亲疏水平衡。TFB-DABD-COF@$SiO_2$ 固定相不仅对双酚、烷基酚及邻苯二甲酸酯等多种内分泌干扰物实现了高效分离，而且在多环芳烃、磺胺类药物乃至亲水性核苷的分离中也表现出色。值得关注的是，COF 在手性分离领域也展现出突出的应用潜力，其可精准调控的孔道结构和表面化学性质为实现高效手性识别提供了理想平台。Yuan 等[28]报道了两种具有手性冠醚基团的烯烃连接 COF，通过“网包法”将其固定于硅胶表面，制备了可用于不同色谱分离模式的通用型手性固定相（CSP）。该材料的创新之处在于其极高的化学稳定性，可在水、酸、碱及高温条件下保持结构完整性。手性冠醚在 COF 框架的通道内呈现周期性排布，通过其与客体分子间的特异性相互作用实现对映体识别，从而高效分离氨基酸、酯类、酰胺类等多种外消旋化合物。

### 2.2　COF 复合材料@$SiO_2$

为突破 COF 材料自身的性能局限并引入更丰富的化学功能，研究人员采用复合协同策略，通过将 COF 与聚合物、CDs 等其他材料相结合，构筑了性能更优、稳定性更强的色谱固定相。Wang 等[29]通过孔道内 IL 原位聚合策略，成功构建了具有出色分离性能的 PIL/$COF_{DVA\text{-}TAPB}$@$SiO_2$ 多模式色谱固定相。这项工作的核心创新在于首次将聚离子液体作为结构支撑体与功能调节剂双重角色引入 COF 孔道，通过 1-磺丙基-3-乙烯基咪唑氯化物的原位自由基聚合，不仅在分子层面精准调控了材料的亲疏水平衡，更关键的是形成了三维交联网络作为纳米支架，有效解决了 COF 材料在色谱应用中长期存在的孔道塌陷与稳定性难题。这一设计使固定相具备混合模式分离能力，可在单一色谱柱上高效分离从疏水烷基苯到强亲水核苷的宽极性范围物质，尤其对磺胺抗生素和农药等复杂样品表现出优异的快速分离性能。尤为突出的是，PIL/$COF_{DVA\text{-}TAPB}$@$SiO_2$ 在近 1 000 次连续进样后仍保持良好的稳定性（保留时间 RSD<0.14%），其耐久性显著优于传统 COF 固定相。Zhang 等[30]以解决单一 MOF 或 COF 色谱固定相存在的柱压高、分离性能不足等缺陷为目标，研发了 $SiO_2$@$NH_2$-UiO-66@CTF 配位键增强型核壳固定相，其核心创新是通过 $Zr^{4+}$-N 配位键将三嗪共价框架（CTF）共价锚定于 $NH_2$-UiO-66 表面，这一设计不仅极大增强了材料的化学稳定性和机械强度，更赋予了固定相独特的三维形状选择性和金属配位识别能力。合成过程采用分步构建策略，先在硅胶表面生长 $NH_2$-UiO-66 晶体层，再利用 CTF 中的氮原子与 $Zr^{4+}$ 的特异性配位作用，形成致密有序的 CTF 功能外壳。这种结构使固定相对平面分子展现出良好的分离能力，并能通过配位作用高效分离有机磷农药等复杂样品。在实际应用中，$SiO_2$@$NH_2$-UiO-66@CTF 表现出高的柱效和出色的耐用性（400 次连续进样 RSD<0.40%），在食品安全检测领域展现出良好的应用潜力。本课题组以氮掺杂碳点（AmCDs）为结构单元，发展了一种交联型共价有机纳米材料（CON）修饰的硅胶固定相（AmCDs-CON@$SiO_2$）[31]。首先以 D-葡萄糖和 3-氨丙基三乙氧基硅烷为前驱体，通过低温水相聚合快速制备出表面富含氨基的荧光 CDs，避免了传统 CDs 合成中的高温、高压或强酸条件，随后在 DES 中利用 AmCDs 的氨基与 1，3，5-三甲酰基苯的醛基发生席夫碱缩合反应，在硅胶表面原位构建了具有交联网络结构的 CON 覆盖层。这一设计引入了 CDs 的多官能团特性，构筑了一个兼具多重分子作用力与良好传质性能的分离界面。AmCDs-CON@$SiO_2$ 色谱柱不仅表现出优异的渗透性与机械稳定性，还能实现多环芳烃、类固醇激素、B 族维生素的高效分离。此外，传统 COF 材料因亲水性有限，导致 COF@$SiO_2$ 对极性物质的分离能力不足，限制了其适用性。为提高 COF@$SiO_2$ 固定相的分离适应性、选择性与分离效率，引入亲水性水凝胶已成为一种有效的改性策略。本课题组创新性地将温敏性聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）纳米水凝胶（NHG）与 COF 复合，开发出 NHG-COF@$SiO_2$ 固定相[32]。该研究采用绿色 DES 实现 COF 的原位生长，并巧妙利用 2，5-二溴对苯二甲醛单体的双重功能，既作为 COF 的醛类结构单元，又作为后续原子转移自由基聚合的引发剂，实现了聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）基纳米水凝胶在 COF 表面的高效修饰。这种设计不仅简化了合成步骤、降低了成本，更通过 NHG 的引入显著增强了材料的亲水性与柔性，而 COF 则有效调控了 NHG 的亲水性。该复合材

料成功克服了传统 COF 疏水性强、易导致峰拖尾的缺点，通过 NHG 与 COF 的协同作用，在单柱上集成了反相、正相、亲水相互作用及离子交换 4 种色谱模式，能高效分离从极性核苷到疏水多环芳烃等各类化合物。在色谱分离领域，开发兼具特异性识别与高效分离能力的多功能固定相是当前研究的重要方向。本课题组将表面分子印迹技术与 COF 结合，构建了 SMIP-COF@$SiO_2$ 固定相[33]。首先，在硅胶表面原位生长一层含有丰富的乙烯基 TPB-DVA COF 材料，作为后续聚合反应的活性位点。随后，以齐多夫定为模板分子，通过两步升温法进行表面分子印迹聚合，从而实现对印迹层厚度与结构的优化调控。COF 层不仅为印迹聚合过程提供了稳定界面，其固有的芳香骨架也弥补了纯分子印迹聚合物在分离疏水性芳香化合物方面的不足。然而，该复合材料在色谱分离中仍存在因修饰不均匀及强相互作用引起的峰展宽与拖尾现象，表明在功能复合与结构调控之间仍需进一步优化。

综上所述，将 COF 材料与硅胶复合是提升固定相性能的有效策略。通过设计具有特定官能团或两性离子结构的 COF，并调控其连接方式，可实现对不同类型物质的高效分离。此外，进一步与 CDs、聚离子液体或 MOF 等功能材料复合，能够协同增强 COF 材料的稳定性、选择性与分离效率。

## 3 硅胶基质 POC 固定相

POCs 是一类以三维笼状分子为结构单元，通过分子间作用力堆积组装形成的新型多孔材料，具有明确的固有分子空腔和稳定的刚性骨架，在气体吸附分离、质子传导和多相催化等领域表现出良好性能[44]。POCs 所具备的结构可设计性、良好的溶解性以及明确的内腔识别特性[45]，使其成为颇具发展前景的色谱分离介质。然而，纯 POCs 材料在微观形态与机械性能方面往往难以直接满足高效色谱分离的操作条件。为此，与 $SiO_2$ 基质的复合策略被广泛采用，该策略不仅可保留 POCs 固有的特异性选择特性和分离效能，更能借助 $SiO_2$ 基质稳定的物理化学性质，提升固定相的机械稳定性。

Wang 等[34]以 POC(RCC3)为前驱体，通过 C10 烷基链对其表面进行功能化修饰，成功制备了 RCC3-C10@silica 固定相。研究团队首先将经典手性笼 CC3 的亚胺键还原为化学稳定性更好的仲胺结构，随后利用仲胺的活性位点引入疏水性 C10 烷基链，最终通过共价键合将其固载于硅胶表面。RCC3-C10@silica 固定相不仅能对苯乙醇等手性醇类化合物实现基线分离，还可有效分离烷基苯、多环芳烃、磺胺类、核苷及黄酮等多种分析物，其分离范围与选择性均显著优于传统 C18 柱。在前期工作基础上，该研究团队通过引入强极性氰基到还原胺化稳定的笼结构中，成功制备了 RCC3-CN@$SiO_2$ 固定相[35]。氰基的引入显著增强了材料的亲水性及其氢键作用能力，丰富了其与分析物间的多重相互作用机制，从而实现了对弱极性至强极性化合物的高效分离。尤其值得关注的是，RCC3-CN@$SiO_2$ 在纯水流动相中即可完成核苷类化合物的有效分离，为发展绿色可持续色谱分析方法提供了创新解决方案。

手性化合物的对映体呈镜像关系且无法通过空间操作重合。这种立体化学差异不仅深刻影响着化合物在生物体系中的活性与代谢行为，也使对映体的高效分离成为药物研发和生命科学研究中的关键环节[46-48]。然而，对映体的理化性质高度相似，这为其精准分离带来了持续的挑战。Liang 等[36]将具有独特四面体结构的[4+6]型同手性 POC(CC19-R)，通过高效、稳定的硫醇-烯点击化学反应共价键合到硅胶表面，成功制备出兼具良好稳定性与优异手性识别能力的固定相。随后，Wu 等[37]从提升材料稳定性与功能化灵活性的角度出发，以经典手性 POC(CC3-R)为结构母核，首先通过 $NaBH_4$ 还原策略将其亚胺键转化为更稳定的仲胺键，成功获得化学稳定性显著增强的 RCC3-R 衍生物，随后，通过在 RCC3-R 中引入带有碳碳双键的连接臂，利用巯基-烯点击化学将其共价键合到巯基化硅胶表面，从而成功构建了一种高性能手性固定相。该研究通过还原修饰策略系统性提升了材料的化学稳定性，建立了一种将惰性笼结构转化为可点击化学修饰平台的后功能化方法。该固定相在正相和反相色谱条件下分别实现了 18 种和 16 种外消旋体的高效分离，其独特的手性识别机制与主流商品柱 Chiralpak AD-H 和 Chiralcel OD-H 形成显著互补，能够成功拆分布洛芬等商品柱难以分离的手性化合物。Wang 等[38]从连接臂化学性质对 POC 固定相手性识别性能的影响入手，以含羟基的手性 POC(NC1-R)为前驱体，设计了两种不同性质的连接臂结构。其中，固定相 CSP-1 在 NC1-R 羟基烷基化引入双键后，先与 1-烯丙基咪唑通过巯基-烯反

应形成带有阳离子咪唑鎓盐的极性间隔臂，再与巯基硅胶键合；而 CSP-2 则采用常规的烷基链作为中性间隔臂（图 3）。通过这种对照设计，该研究首次系统揭示了连接臂化学性质对固定相手性识别性能的影响。研究结果表明，带有阳离子咪唑鎓间隔臂的 CSP-1 分离性能显著优于烷基链间隔臂的 CSP-2，其手性识别能力提升体现在对多种外消旋体分离效果的明显改善，以及部分在 CSP-2 上无法分离的化合物在 CSP-1 上实现了有效拆分。这种性能提升主要归因于阳离子咪唑鎓结构能够提供额外的静电相互作用、强化的 $\pi$-$\pi$ 堆积效应以及增强的亲水作用位点，从而形成了更丰富的手性识别微环境。得益于这一设计，CSP-1 在正相和反相色谱模式下分别实现了 23 种和 12 种外消旋体的高效分离。

综上所述，POC 作为色谱固定相的核心在于其结构的可修饰性。通过对笼体进行官能团引入或连接臂设计，可精准调控材料的亲疏水性、作用位点及手性环境，从而构建多模式或良好手性选择性的分离体系。未来应进一步探索具有多样化拓扑构型、空腔结构及手性识别位点的手性 POCs，并推动其在对映体高效分离中的应用。

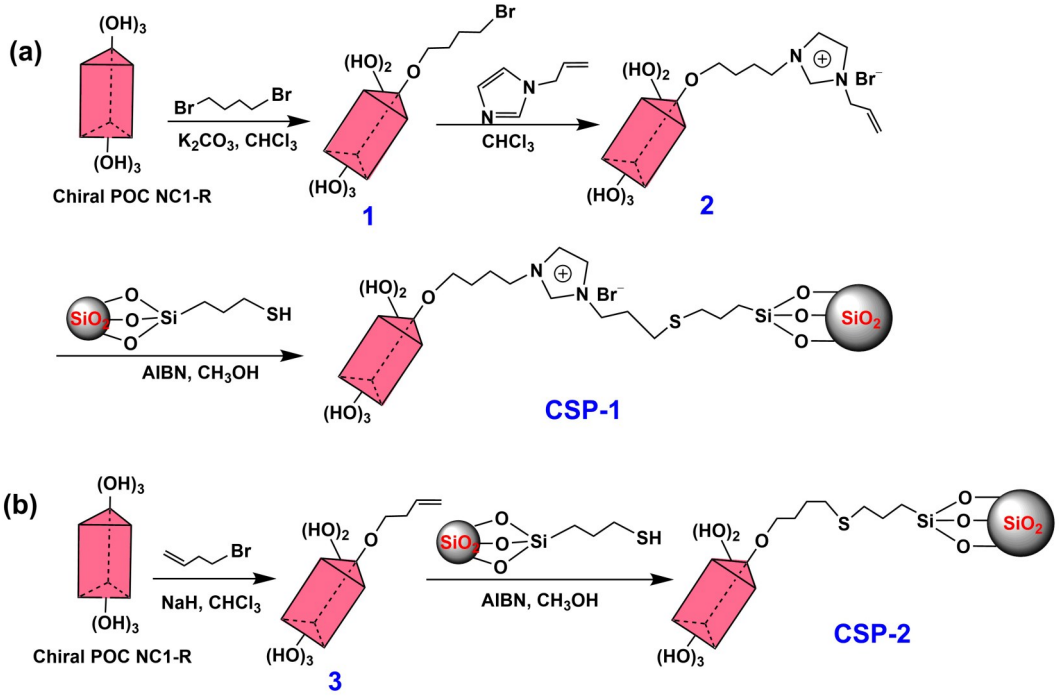



图 3　巯基-烯点击合成基于 NC1-R 的 CSPs[38]

Fig. 3　Thiol-ene click synthesis of NC1-R-based CSPs[38]

## 4　总结与展望

本文系统总结了近 5 年 MOFs、COFs 及 POCs 修饰硅胶复合固定相在 HPLC 中的研究进展。与传统的硅胶固定相相比，多孔材料修饰硅胶固定相的优势主要体现在以下 3 个方面：(1)多孔材料的高比表面积和丰富的表面官能团，能提供多样化的选择性相互作用位点，显著提升分离效率；(2)多孔材料的结构与功能高度可设计，通过调控孔径、维度，或进行后修饰，能够精准定制分离机制，实现高性能分离；(3)复合材料结合了硅胶的机械稳定性与多孔材料的优异性能，显著提升了固定相的分离能力。然而，硅胶基质多孔材料固定相也面临一些固有挑战，例如制备过程通常复杂、部分材料在含水流动相中长期稳定性不足、粒径不均匀导致柱效低或柱压高，以及批次重现性难以精确控制等。值得注意的是，目前研究多集中于 MOFs 和 COFs 材料，而对氢键有机框架及其他多孔材料在色谱固定相中的应用探索仍较为有限。这些新兴多孔材料可能在色谱分离领域具有潜在优势，值得未来进一步系统研究。此外，当前多孔材料固定相的制备多依赖传统有机溶剂与高能耗工艺，存在环境污染和安全隐患。未来需着力发展深共晶溶剂、IL 等绿色介质替代传统溶剂，实现多孔材料在硅胶上的温和可控修饰。同时，推动水相合成与低能耗反应体系的发展，将有助于实现制备过程的绿色化、低成本

化，并提升复合固定相的规模化生产可行性。未来，该领域还可深度融合计算模拟，系统优化多孔材料的孔径分布、表面化学性质及结构稳定性，进一步拓展其对复杂样品体系的选择性识别与分离能力。

**参考文献：**


[1] Liu C, Sun Q, Lin L, et al. Nat Commun, 2020, 11(1): 4971
[2] Li Q, Zhu Y Y, Pan T, et al. Adv Colloid Interface Sci, 2025, 339: 103427
[3] Hasell T, Cooper A I. Nat Rev Mater, 2016, 1(9): 16053
[4] Zou Y Y, Yan Y C, Xue Q S, et al. Angew Chem Int Edit, 2024, 63(41): e202409799
[5] Ahmed I, Lee G, Lee H J, et al. Chem Eng J, 2024, 488: 151022
[6] Cui J S, Dou C Y, Cong X S, et al. Sep Purif Technol, 2025, 364: 132536
[7] Zheng D S, Tang W Q, Zhu J P, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(6): 524
郑德圣, 汤雯淇, 朱建平, 等. 色谱, 2024, 42(6): 524
[8] Wei Q H, Lian C J, Su H J, et al. Micropor Mesopor Mater, 2019, 288: 109574
[9] Fan F B, Lu X F, Wang S, et al. Talanta, 2021, 233: 122548
[10] Yan Z M, Zheng J N, Chen J F, et al. J Chromatogr A, 2014, 1366: 45
[11] Wu F, Liu J, Zhang Q T, et al. Anal Chem, 2025, 97(22): 11815
[12] Zhao L, Wu Y, Liu Y, et al. Microchem J, 2024, 201: 110517
[13] Wu Y, Zhang N, Luo K, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2022, 153: 116647
[14] Liu C F, Ran X Y, Liu C, et al. Microchem J, 2024, 196: 109569
[15] Hu Z F, Liao J W, Zhou J W, et al. Chin Chem Lett, 2025, 36(1): 109985
[16] Si T T, Liang X J, Lu X F, et al. Talanta, 2021, 222: 121603
[17] Si T T, Wang S, Guo Y, et al. Microchim Acta, 2024, 191(4): 198
[18] Rehman H U, Zhang C, Liu X, et al. J Chromatogr A, 2023, 1709: 464377
[19] Zhou J W, Liu Y J, Zhang Y F, et al. Sep Purif Technol, 2025, 354: 128718
[20] Huang Z X, Liu Q L, Yu S Y, et al. J Chromatogr A, 2025, 1764: 466506
[21] Zhang W W, Ke Z Y, Liu Y J, et al. Sep Purif Technol, 2025, 369: 133126
[22] Xia Y R, Wang L S, Liu Y, et al. J Chromatogr A, 2024, 1728: 464998
[23] Zheng Y C, Wan M J, Zhou J Q, et al. J Chromatogr A, 2021, 1649: 462186
[24] Sun Y M, Sun W J, Wang J Q, et al. Anal Chim Acta, 2025, 1335: 343477
[25] Du H L, Yu S Y, Deng Y H, et al. Sep Purif Technol, 2025, 377: 134311
[26] Zhang W W, Liu Y F, Ke Z Y, et al. Sep Purif Technol, 2026, 384: 136298
[27] Xu R P, You Y T, Hu J, et al. Sep Purif Technol, 2026, 380: 135245
[28] Yuan C, Jia W Y, Yu Z Y, et al. J Am Chem Soc, 2022, 144(2): 891
[29] Wang J, Sun Y, Shi L, et al. J Chromatogr A, 2025, 1763: 466463
[30] Zhang T, Sun Y M, Feng X X, et al. Anal Chim Acta, 2024, 1288: 342160
[31] Wei W J, Zhao L L, Si T T, et al. Microchim Acta, 2024, 191(6): 345
[32] Xu R P, Hu J, Liu Y J, et al. J Chromatogr A, 2025, 1758: 466185
[33] Liu Y F, Zhao L L, Liu Y J, et al. Talanta, 2024, 276: 126238
[34] Wang L T, Han S Q, Yu H Y, et al. Molecules, 2022, 27(24): 8895
[35] Li Z, Tang Z X, Cao J X, et al. J Chromatogr A, 2024, 1737: 465441
[36] Liang R X, Zhang Y P, Zhang J H, et al. J Chromatogr A, 2023, 1711: 464444
[37] Wu J L, Yu L Q, Wang B J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(12): 1314
吴嘉蕾, 俞力琴, 王帮进, 等. 色谱, 2025, 43(12): 1314
[38] Wang Y, Chen J K, Xiong L X, et al. Anal Chem, 2022, 94(12): 4961
[39] Gong G F, Yang B P, Chen Y Y, et al. Chem Commun, 2025, 61(69): 12885
[40] Si T T, Lu X F, Zhang H X, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2022, 149: 116545
[41] Jiang Q, Xin X B, Zhang S W, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2024, 174: 117680
[42] Qian C, Teo W L, Gao Q, et al. Mater Today, 2023, 71: 91
[43] Qian H L, Yang C X, Wang W L, et al. J Chromatogr A, 2018, 1542: 1
[44] Yang X C, Ullah Z, Stoddart J F, et al. Chem Rev, 2023, 123(8): 4602
[45] Wang H L, Jin Y H, Sun N N, et al. Chem Soc Rev, 2021, 50(16): 8874
[46] Cooper-Shepherd D A, Olivos H J, Wu Z X, et al. Anal Chem, 2022, 94(23): 8441
[47] Ao Q, Zhao H L, Tong T Z, et al. Chirality, 2022, 34(8): 1128
[48] Xu S T, Yan X P, Qian H L. Anal Chem, 2023, 95(1): 304