

分析测试新成果 (280 ~ 285)

# 直链淀粉三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)-聚醚砜 手性膜色谱研究

普娜, 赖亚琳, 高顺秋, 蒋雪菲, 袁黎明

(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:**以直链淀粉三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)为材料,利用相转化法制备直链淀粉三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)-聚醚砜手性高分子膜.使用自制的手性膜色谱装置与高效液相色谱仪结合,对手性物质盐酸普萘洛尔和美托洛尔进行了手性膜色谱分离研究.研究了进样量、流速、膜尺寸对分离效果的影响.在优选分离效果条件下,手性膜色谱以纯水为流动相,测得盐酸普萘洛尔的分离因子( $\alpha$ )和分离度( $R_s$ )分别为 3.00 和 0.95,美托洛尔的  $\alpha$  和  $R_s$  分别为 1.65 和 0.46.为手性化合物的分离分析开拓了新的途径.

**关键词:**手性膜色谱;手性分离;盐酸普萘洛尔;美托洛尔

中图分类号:O657.7

文献标志码:B

文章编号:1006-3757(2023)03-0280-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2023.03.005

## Chiral Membrane Chromatography Study Based on Amylose-tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate)-Polyethersulfone

PU Na, LAI Yalin, GAO Shunqiu, JIANG Xuefei, YUAN Liming

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** The chiral membrane of amylose-tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate)-polyethersulfone was prepared by phase conversion method using the amylose-tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate) as the material. The chiral membrane chromatographic separation of propranolol hydrochloride and metoprolol were studied by using the self-made chiral membrane chromatographic device combined with a high performance liquid chromatograph. The effects of injection volume, flow rate and membrane size on the separation of membrane were studied. Under the optimal conditions, the separation factors ( $\alpha$ ) and resolution ( $R_s$ ) with water as mobile phase were 3.00 and 0.95 for propranolol hydrochloride, 1.65 and 0.46 for metoprolol, respectively. The study opens up a new way for the isolation and analysis of chiral compounds.

**Key words:** chiral membrane chromatography; chiral separation; propranolol hydrochloride; metoprolol

手性化合物在手性环境中体现出了理化性质的差异,影响到生活中的方方面面,渐使人们对手性化合物的拆分展开了必要的研究<sup>[1]</sup>.到目前为止,手性液相色谱是使用最广泛的分离分析技术<sup>[2-5]</sup>,但

其易耗品手性柱价格高、寿命短、分析时间较长,使用的流动相大多对环境对人体有害.

膜色谱<sup>[6-8]</sup>涵盖了高效液相色谱分离速度快、操作压力低和样品容量大的优点,尤其是可以使用

收稿日期:2023-06-07; 修订日期:2023-07-13.

基金项目:国家自然科学基金项目(22174125) [Thin-slice Gas Chromatography Column Study Based on Two-dimensional Materials (22174125)]

作者简介:普娜(1998-),女,硕士,主要从事手性分离研究, E-mail: 1317012832@qq.com

通信作者:袁黎明,男,博士,教授,主要从事手性分离方面的研究, E-mail: yuan\_limingpd@126.com.

水为溶剂,消除有机溶剂污染.另外其所用膜很薄,有利于仪器的小型化.手性膜色谱是一种能用于手性药物分离分析的膜色谱技术.

手性固膜在生命体中已经客观存在,并在生命体系中起着非常重要的作用<sup>[9-10]</sup>.手性固膜的研究一直受到膜研究人员的重视<sup>[11-12]</sup>.目前,许多基于聚合物、碳纳米材料、金属有机骨架材料和其他一些无机材料的膜已被用于手性分离.盐酸普萘洛尔和美托洛尔属于非选择性 $\beta$ -肾上腺素受体阻滞药<sup>[13-14]</sup>.聚醚砜(PES)是综合性能优异的膜材料之一<sup>[15]</sup>.1987年,Okamoto课题组研制出了直链淀粉三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)(ADMPC,以下简称AD)作手性固定相<sup>[16]</sup>.时至今日,AD仍以其分离分析效果显著且手性识别范围广泛而著称.基于以上,本文利用浸没沉淀相转化的方法制备直链淀粉三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)-聚醚砜(AD-PES)手性膜,将AD-PES手性膜根据膜色谱装置的大小裁剪为对应尺寸,裁剪好的AD-PES手性膜放置在膜色谱装置中,然后用其代替高效液相色谱柱连接到高效液相色谱仪上,以纯水为流动相进行手性分离,探究且优化了多种手性分离条件.试验结果证明:AD-PES手性膜在液相色谱仪上对盐酸普萘洛尔和美托洛尔有较好的分离效果.

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

LC-15C 高效液相色谱仪(日本岛津);As 3120 超声波清洗仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);DJ-1 磁力搅拌器(常州申光仪器有限公司);AL 204 电子天平(梅特勒-力拓多仪器有限公司);CLXXXUVM2 超纯水机(英国 ELGA Lab Water);Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪(FI-IR,美国 PerkinElmer 公司);Nova NanoSEM 450 扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI 公司).

聚醚砜(PES,化学纯,德国巴斯夫)购于成都科隆化学有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)、甲醇(99.5%)购于成都科隆化学有限公司;丙酮(99.5%)购于云南省油滇药业有限公司;苯(98%)、氧化钡(BaO,97%)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,99%)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,99%)、1,3,5-三叔丁基苯(98%)均购于北京伊诺凯科技有限公司;无纺布(100%棉)购于浙江真邦实业有限公司;正己烷(98%)、异丙醇

(99.7%)购于天津市风船化学试剂科技有限公司;盐酸普萘洛尔(99%)、美托洛尔(99%)购于美国 Sigma-Aldrich 公司.

### 1.2 DMF 的纯化

圆底烧瓶中加入 500 mL DMF 和 50 mL 苯,置于 70~75 °C 的油浴搅拌器中收集水-苯共沸物.剩余液体中加入 BaO 振荡,进行干燥处理后过滤.在氮气保护下进行减压蒸馏,收集 76 °C 下的馏分.

### 1.3 丙酮的纯化

250 mL 丙酮中加入 2.5 g KMnO<sub>4</sub>,于蒸馏装置中回流,收集馏分.再用无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 进行干燥,静置后过滤,收集滤液.于蒸馏装置中保持 55~58 °C 进行蒸馏,收集馏分备用.

### 1.4 AD-PES 手性膜的制备

称取 1.0 g 的 PES 于 50 mL 圆形烧瓶中,加入 3.5 mL 无水 DMF 搅拌 24 h.AD 是根据文献 [16] 合成的,其结构式如图 1 所示.称取 15 mg 的 AD 于 50 mL 圆形烧瓶中,加入 1.5 mL 无水丙酮搅拌 1 h.将以上两者溶液混合后连续搅拌 24 h 得到 AD-PES 铸膜液.

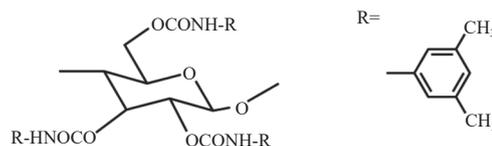


图 1 AD 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of AD

制备好的铸膜液脱气泡后静置 3~4 h,将无纺布铺平后在其表面缓慢、均匀地浇筑铸膜液,使用特制刮膜刀(制膜厚度 0.2 mm)刮出适当大小的 AD-PES 手性膜,干燥片刻后放入纯水中进行浸没沉淀相转化,12 h 后取出,根据需要裁成适当大小备用.

PES 膜使用未添加 AD 丙酮溶液的 PES-DMF 溶液按照相同方法制备.

### 1.5 膜色谱装置

#### 1.5.1 膜色谱装置展示

膜色谱涵盖了高效液相色谱分离速度快、操作压力低和样品容量大的优点,尤其是可以使用水为溶剂,消除有机溶剂污染,另外因其所用膜较薄,十分有利于仪器的小型化.本试验使用 3 种不同直径的膜色谱装置,示意图如图 2 所示.观察图 2,在使用膜色谱装置的过程中,首先将制备好的膜放入凹

槽内,然后在膜上放置过滤芯,过滤芯的主要作用是降低并分散流动相对膜单一径处的冲力,使流动相尽可能均匀地透过膜,提高膜的有效使用面积.将高效液相色谱仪的输液管分别与膜色谱装置上方的输入孔与下方的输出孔相连接.膜色谱装置具体参数如表 1 所列.

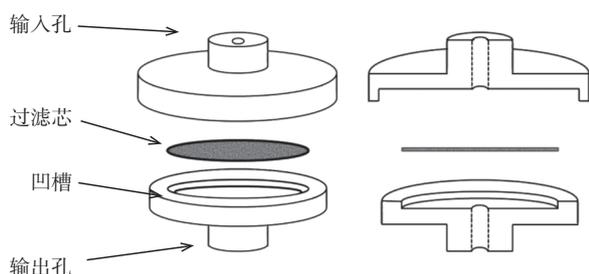


图 2 膜色谱装置(左)正面及(右)截面示意图

Fig. 2 Schematic views of (left) front and (right) cross-section of membrane chromatography device

表 1 三种膜色谱装置具体参数

Table 1 Specific parameters of three membrane chromatography devices

型号	凹槽直径	凹槽深度	过滤芯厚度	过滤芯直径	孔道直径	整体高度
大号	33	1	2.0	33	0.5	25
中号	22	1	1.5	22	0.5	25
小号	13	1	1.5	13	0.5	27

### 1.5.2 膜色谱装置死时间、死体积的测量

死体积( $V_0$ )是造成分析物拖尾的原因之一,因此  $V_0$  是衡量膜色谱装置的重要参数,根据公式(1)计算:

$$V_0 = t_0 \times v \quad (1)$$

其中,  $t_0$  代表死时间, min;  $v$  代表流速, mL/min. 通过测量死时间来计算死体积. 本试验选用 1, 3, 5-三叔丁基苯测试死时间, 检测波长设置为 254 nm, 流速为 0.03 L/min, 流动相为甲醇. 将制备好的 PES 膜作为基膜, 分别剪成直径为 13、22、33 mm 的圆形后, 置于膜色谱装置中, 连接高效液相色谱. 大、中、小号的膜色谱所测得死时间分别为 2.4、1.5、0.9 min, 对应死体积分别为 0.24、0.15、0.09 mL.

### 1.6 膜色谱计算公式

采用  $k_1, k_2$  表示保留因子,  $\alpha$  表示分离因子,  $R_s$  表示分离度.  $k_1, k_2, \alpha, R_s$  的计算公式如式(2)~(5)所列:

$$k_1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} = \frac{k_2}{k_1} \quad (4)$$

$$R_s = 1.18 \times \frac{t_2 - t_1}{W_{1/2(1)} + W_{1/2(2)}} \quad (5)$$

其中,  $t_1, t_2$  代表两个峰的保留时间, min;  $t_0$  代表死时间, min;  $W_{1/2(1)}, W_{1/2(2)}$  代表第一个峰和第二个峰的半峰宽, min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AD-PES 手性膜的表征

对比 PES 膜与 AD-PES 手性膜的红外光谱图(图 3), 能看出 AD-PES 手性膜(曲线 b)不同于 PES 膜(曲线 a)的红外吸收. 在吸收曲线 b 中, 3 310  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的 N-H 伸缩振动峰, 1 650  $\text{cm}^{-1}$  处有酰胺的伸缩振动峰. 说明 AD 成功固载到 PES 中.

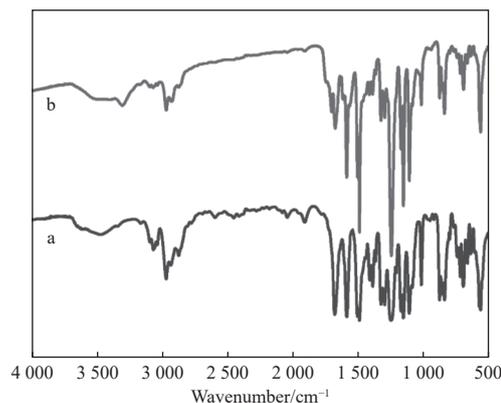


图 3 (a) PES 膜, (b) AD-PES 手性膜的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of (a) PES membrane, (b) AD-PES chiral membrane

图 4 为 AD-PES 手性膜的扫描电子显微镜(SEM)图. 如图 4(a)所示, AD-PES 手性膜的表面呈现出光滑平整的特征. 图 4(b)为 AD-PES 手性膜揭去无纺布后的截面图, 截面呈现出海绵状孔道, 孔道内径分布在 2~12  $\mu\text{m}$ . 加上支撑层无纺布 AD-PES 手性膜的平均厚度约为 185  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 AD-PES 手性膜对盐酸普萘洛尔分离性能的研究

在检测波长为 230 nm, 流速为 0.03 mL/min, 流动相为纯水, 进样量为 3  $\mu\text{L}$  的色谱条件下, 使用中

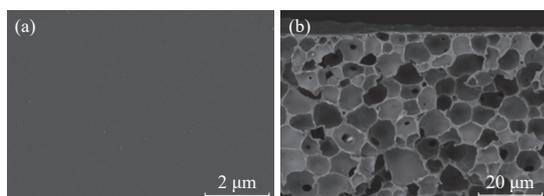


图4 AD-PES手性膜的SEM图

(a) AD-PES手性膜表面, (b) AD-PES手性膜截面

Fig. 4 SEM images of AD-PES chiral membrane

(a) surface of AD-PES chiral membrane, (b) cross-section of AD-PES chiral membrane

号膜色谱装置对盐酸普萘洛尔进行分离,其谱图及结构式如图5所示。

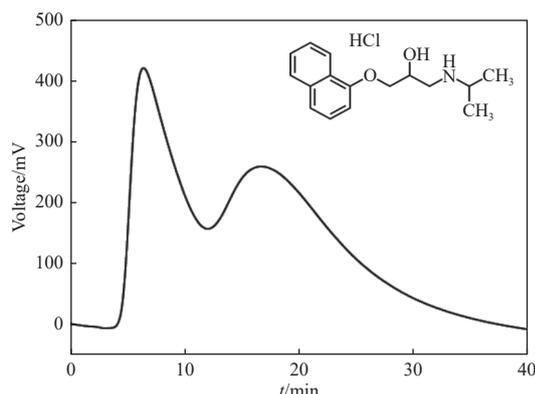


图5 盐酸普萘洛尔分离色谱图及其结构式

Fig. 5 Chromatogram and structural formula of propranolol hydrochloride

### 2.2.1 进样量对分离效果的影响

使用1.3节中所示的膜色谱装置将制备好的复合膜放入其中,全程保持膜是湿润的,按序连接好装置(注意需在各个螺纹接口处裹紧生胶带以防漏液). 色谱条件:检测波长为230 nm,流速为0.03 mL/min,流动相为纯水,膜装置为中号. 变量因素为进样量,分别为1、2、3、4、5  $\mu\text{L}$ . 色谱计算公式如式(2)~(5)所列. 分离数据如表2所列.

表2 不同进样量条件下盐酸普萘洛尔的分离结果

Table 2 Separation results of propranolol hydrochloride under different injection volumes

进样量/ $\mu\text{L}$	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
1	4.20	11.53	2.75	0.68
2	3.99	11.06	2.77	0.82
3	3.50	10.50	3.00	0.95
4	3.27	10.06	3.08	0.88
5	3.54	10.16	2.87	0.74

由表2可看出,在进样量为3  $\mu\text{L}$ 时,AD-PES手性膜对盐酸普萘洛尔的分离效果最好. 当进样量过多时,膜上的手性位点与样品作用已达到饱和状态,导致部分盐酸普萘洛尔无法被分离.

### 2.2.2 流速对分离效果的影响

色谱条件:检测波长为230 nm,进样量为3  $\mu\text{L}$ ,流动相为纯水,膜装置为中号. 变量因素为流速,分别为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mL/min. 分离数据如表3所列.

表3 不同流速下盐酸普萘洛尔的分离结果

Table 3 Separation results of propranolol hydrochloride under different flow rates

流速/(mL/min)	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
0.01	14.46	34.25	2.37	0.78
0.02	6.75	18.00	2.67	0.80
0.03	3.50	10.50	3.00	0.95
0.04	3.40	8.83	2.60	0.84
0.05	2.46	6.20	2.52	0.77

由表3可看出,固定其他色谱条件,只改变流速时,在流速为0.03 mL/min时分离效果最好. 若流速设置过慢,会导致峰形较差,拖尾严重. 而流速过快会使盐酸普萘洛尔来不及与膜中的手性识别位点作用就被流动相冲走,导致试验结果不准确,分离效果不理想.

### 2.2.3 膜尺寸对分离效果的影响

本试验通过使用3种不同直径的膜色谱装置,探究膜的尺寸对分离效果的影响. 将色谱条件设置为:检测波长230 nm,进样量3  $\mu\text{L}$ ,流速0.03 mL/min,流动相为纯水. 变量因素为膜的尺寸,分别为33、22、13 mm. 分离数据如表4所列.

表4 不同膜尺寸下盐酸普萘洛尔的分离结果

Table 4 Separation results of propranolol hydrochloride under different membrane sizes

膜尺寸/mm	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
33	5.17	12.83	2.48	0.88
22	3.50	10.50	3.00	0.95
13	3.64	9.66	2.65	0.87

由表4可知,在固定其他色谱条件不变的情况下,通过使用不同直径的膜色谱装置来改变膜的尺

寸,在膜尺寸为 22 mm 时盐酸普萘洛尔分离效果最佳.膜尺寸增大时,虽然手性识别位点在增多,但是死体积也在增加.所以,选用合适尺寸的手性膜也是衡量分离效果的重要因素之一.

### 2.3 AD-PES 手性膜对美托洛尔分离性能的研究

在检测波长为 230 nm,流速为 0.03 mL/min,流动相为纯水,进样量为 3  $\mu$ L 的色谱条件下,使用中号膜色谱装置对美托洛尔进行分离,其谱图及结构式如图 6 所示.

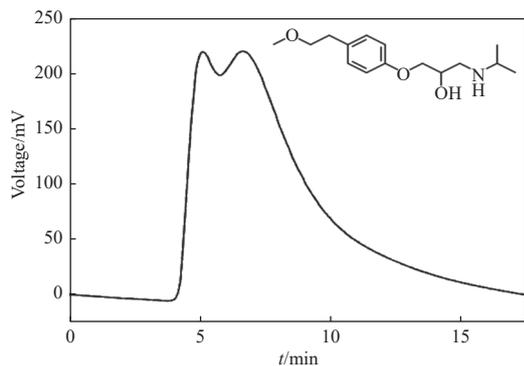


图 6 美托洛尔分离色谱图及其结构式

Fig. 6 Chromatogram and structural formula of metoprolol

#### 2.3.1 进样量对分离效果的影响

色谱条件:检测波长 230 nm,流速 0.03 mL/min,流动相为纯水,膜装置使用中号,膜直径为 22 mm.变量因素为进样量,分别为 1、2、3、4、5  $\mu$ L.分离数据如表 5 所列.

表 5 不同进样量条件下美托洛尔的分离结果

Table 5 Separation results of metoprolol under different injection volumes

进样量/ $\mu$ L	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
1	2.43	3.44	1.42	0.38
2	2.39	3.41	1.43	0.43
3	1.70	2.80	1.65	0.46
4	2.34	3.43	1.46	0.37
5	2.45	3.43	1.40	0.25

由表 5 可看出,在进样量为 3  $\mu$ L 时,AD-PES 手性膜对美托洛尔的分离效果最好.当进样量过多时,膜上的手性位点与美托洛尔作用已达到饱和状态,导致部分样品无法被分离.

#### 2.3.2 流速对分离效果的影响

色谱条件:检测波长 230 nm,进样量为 3  $\mu$ L,流

动相为纯水,膜装置使用中号,膜直径为 22 mm.变量因素为流速,分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mL/min.分离数据如表 6 所列.

表 6 不同流速下美托洛尔的分离结果

Table 6 Separation results of metoprolol under different flow rates

流速/(mL/min)	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
0.01	6.55	8.69	1.33	0.38
0.02	4.84	6.59	1.36	0.40
0.03	1.70	2.80	1.65	0.46
0.04	1.61	2.41	1.49	0.43
0.05	0.50	0.94	1.88	0.33

由表 6 可看出,固定其他色谱条件,只改变流速时,在流速为 0.03 mL/min 时对美托洛尔的分离效果最好.若流速设置过慢,会导致峰形较差,而流速过快手性药品被流动相冲走,导致试验结果不准确,分离效果不理想.

#### 2.3.3 膜尺寸对分离效果的影响

本试验通过使用 3 种不同直径的膜色谱装置,从而探究膜的尺寸对分离效果的影响.将色谱条件设置为:检测波长 230 nm,进样量为 3  $\mu$ L,流速 0.03 mL/min,流动相为纯水.变量因素为膜的尺寸,分别为 33、22 和 13 mm.分离数据如表 7 所列.

表 7 不同膜尺寸下美托洛尔的分离结果

Table 7 Separation results of metoprolol under different membrane sizes

膜尺寸/mm	$k_1$	$k_2$	$\alpha$	$R_s$
33	—	—	—	—
22	1.70	2.80	1.65	0.46
13	1.48	2.13	1.44	0.41

由表 7 可知,在固定其他色谱条件不变,通过使用不同直径的膜色谱装置来改变膜的尺寸时,在膜尺寸为 33 mm 下无法分离美托洛尔,在膜尺寸为 22 mm 时美托洛尔的分离效果最佳.理论上膜尺寸越大,手性识别位点越多,与手性物质作用的有效位点也越多,分离效果越好,而事实并不是膜尺寸越大越好.膜尺寸增大,死体积及压力也在增大,使得理论塔板数降低,分离效果变差.所以,选用合适尺寸的手性膜也是衡量分离效果的重要因素之一.

### 3 结论

本文使用 AD 与 PES 制备铸膜液,经过浸没沉淀相转化后,得到 AD-PES 手性膜.通过特制的膜色谱装置结合高效液相色谱对盐酸普萘洛尔和美托洛尔进行了分离.对 AD-PES 手性膜进行了一系列评价,同时探讨了进样量、流速、膜尺寸对分离效果的影响.当流速为 0.03 mL/min、进样量为 3  $\mu$ L、膜直径为 22 mm 时,对盐酸普萘洛尔和美托洛尔的分离效果最佳.目前,膜分离技术应用在手性分离领域的研究才刚刚起步,具有巨大的发展空间,相信在不久的将来能取得长足进步.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Wu S K, Snajdrova R, Moore J C, et al. Biocatalysis: enzymatic synthesis for industrial applications[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60 (1): 88-119.
- [ 2 ] Choi Y, Park J Y, Chang P S. Integral stereoselectivity of lipase based on the chromatographic resolution of enantiomeric/regioisomeric diacylglycerols[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69 (1): 325-331.
- [ 3 ] 袁黎明. 手性识别材料[M]. 北京: 科学出版社, 2010. [YUAN Liming. Chiral recognition materials [M]. Beijing: Science Press, 2010.]
- [ 4 ] 李克丽,袁黎明,章俊辉,等. 色谱手性分离研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2017, 23(3): 159-164. [LI Keli, YUAN Liming, ZHANG Junhui, et al. Study on chiral separation of chromatography[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2017, 23 (3): 159-164.]
- [ 5 ] 刘家玮,刘湘唯,Habib Ur Rehman,等. 金属有机框架色谱固定相的研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2021, 27(2): 65-76. [LIU Jiawei, LIU Xiangwei, Habib Ur Rehman, et al. Progress in metal-organic frameworks as stationary phase for chromatographic separation[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2021, 27 (2): 65-76.]
- [ 6 ] Chen J, Yu B, Cong H L, et al. Recent development and application of membrane chromatography[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415 (1): 45-65.
- [ 7 ] Ghosh R. Ultrahigh-speed, ultrahigh-resolution preparative separation of protein biopharmaceuticals using membrane chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2022, 45 (12): 2024-2033.
- [ 8 ] Orr V, Zhong L Y, Moo-Young M, et al. Recent advances in bioprocessing application of membrane chromatography[J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31 (4): 450-465.
- [ 9 ] Zhang S Y, Chen X, Sun L D, et al.  $\beta$ -cyclodextrin-self-assembled nanochannel membrane for the separation of chiral drugs[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3 (5): 4351-4356.
- [ 10 ] 蔡志威,梁键谋,陈超. 扫描电子显微镜-能谱联用在鉴别药包材上的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2022, 28(3): 260-266. [CAI Zhiwei, LIANG Jianmou, CHEN Chao. Application of scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy in identification of pharmaceutical packaging materials[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2022, 28 (3): 260-266.]
- [ 11 ] Han H D, Liu W, Xiao Y, et al. Advances of enantioselective solid membranes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45 (15): 6586-6599.
- [ 12 ] Liu T Q, Li Z, Wang J J, et al. Solid membranes for chiral separation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410 : 128247.
- [ 13 ] Kalam M N, Rasool M F, Rehman A U, et al. Clinical pharmacokinetics of propranolol hydrochloride: a review[J]. *Current Drug Metabolism*, 2020, 21 (2): 89-105.
- [ 14 ] Zamir A, Hussain I, Rehman A U, et al. Clinical pharmacokinetics of metoprolol: a systematic review[J]. *Clinical Pharmacokinetics*, 2022, 61 (8): 1095-1114.
- [ 15 ] Sahebi S, Phuntsho S, Woo Y C, et al. Effect of sulfonated polyethersulfone substrate for thin film composite forward osmosis membrane[J]. *Desalination*, 2016, 389 : 129-136.
- [ 16 ] Okamoto Y, Aburatani R, Fukumoto T, et al. Useful chiral stationary phases for HPLC Amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) and tris(3,5-dichlorophenylcarbamate) supported on silica gel[J]. *Chemistry Letters*, 1987, 16 (9): 1857-1860.