

层层自组装氧化石墨烯/硅胶核-壳型高效液相色谱填料研究

梁晓静* 刘淑娟 王帅 蒋生祥

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州市城关区天水中路 18 号, 邮编: 730000, E-mail: xjliang@licp.cas.cn)

关键词: 氧化石墨烯 (GO); 层层自组装; 氧化石墨烯/硅胶; 液相色谱填料

(1) 层层自组装 GO/SiO₂核-壳型色谱填料的制备

- ①将硅胶用浓盐酸浸泡 24 h, 用蒸馏水洗至中性, 干燥, 得到表面活化的硅胶;
- ②取 1.0 g GO 加入到 100 mL 蒸馏水中, 超声 1 h, 离心 20 min, 得到黄褐色 GO 悬浮液;
- ③将经过步骤①所处理的硅胶 10 g 加入到步骤②所制备的 GO 悬浮液中, 超声 20 min 后搅拌 3 h, 用蒸馏水洗涤, 干燥, 得到复合型微球;
- ④将上述制备的复合型微球在氮气保护下 400 °C 焙烧 4 h, 实现 GO 在硅胶表面的固定化;
- ⑤重复上述②③④步骤 1、2、3 次, 制备出 GO/SiO₂-1、GO/SiO₂-2、GO/SiO₂-3 色谱填料。

(2) GO/SiO₂核-壳型色谱填料的表征

①扫描电镜表征

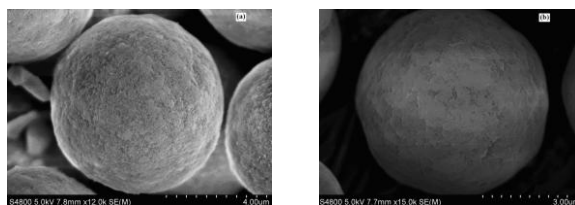


图 1 SiO₂ (a) 和 GO/SiO₂-3(b)的扫描电镜图

从图 1 可以看出裸硅胶的表面非常的粗糙, 组装了 GO 后, 表面会出现一些鳞片状的 GO。

②拉曼光谱表征

从图 2 可以看出组装了 GO 后, 在 1330 和 1600 cm⁻¹处出现了属于碳材料的典型拉曼光谱 G 带和 D 带【1】, GO 组装层数越多, 拉曼峰越明显。

③红外光谱表征

从图 3 可以看出组装了 GO 以后, 在 2976 /2871 cm⁻¹处出现了 CH₂的伸缩震动吸收峰, 在 1460 cm⁻¹出现了 O-H 的弯曲振动吸收峰【2】, GO 组装层数越多, 吸收峰越明显。

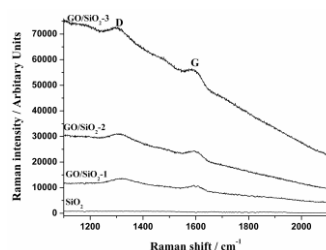


图 2 SiO₂, GO/SiO₂-1, GO/SiO₂-2,GO/SiO₂-3 的拉曼光谱

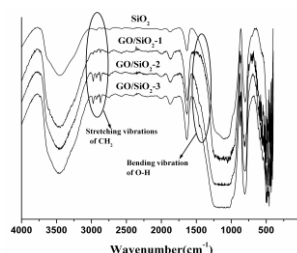


图 3 SiO₂, GO/SiO₂-1, GO/SiO₂-2,GO/SiO₂-3 的红外光谱

(3) GO/SiO₂核-壳型色谱填料的色谱性能

比较了裸硅胶、GO/SiO₂、C18 对不同物质的分离, 并阐述了 GO/SiO₂的分离机理。

① 对多环芳烃 (PAH) 的分离

从图 4 和可以看出裸硅胶对 PAH 没有分离性能, 随着硅胶表面 GO 组装层数的增加 PAH 的保留因子、分离度和峰宽都逐渐增加, 当组装 2 层 GO 时, 对 PAH 的分离达到最佳。这是因为 GO 本身含

有大的 π 电子系统, 可以和 PAH 产生 $\pi-\pi$ 相互作用。这个结果也说明了采用层层自组装法可以很好的控制组装到 SiO_2 上的 GO 的量【3-5】。

从图 4 还可以看出, PAH 在 GO/SiO_2-2 柱和商品 C18 柱上都可以得到完全分离, 并且出峰顺序相同。但两者对 PAH 也存在着明显的不同: a) PAH 在商品 C18 柱上的分离需要洗脱能力更强的溶剂和更长的洗脱时间; b) 在 GO/SiO_2-2 柱上, PAH 的对称因子 (A_s) 随着自身 π 电子系统的增加而增加, 而在商品 C18 柱上, 各 PAH 的 A_s 基本一致; c) 在 GO/SiO_2-2 柱上, PAH 的分离度 (R_s) 很相似, 而在商品 C18 柱上, 芴和菲的 R_s 显著的小于其它 PAH。所有这些不同产生的根本原因在于这两种填料的表面性质不同。 GO/SiO_2-2 表面具有大的 π 电子系统, 可以和 PAH 产生 $\pi-\pi$ 相互作用, PAH 的 π 电子系统越大, 在 GO/SiO_2-2 上的保留越强, 色谱峰越宽。而商品 C18 和 PAH 之间是疏水相互作用, 作用力的大小只和 PAH 所含的碳数有关, 芴和菲之间只相差一个碳, 所以在 C18 柱上的 R_s 很小。

② 对不同取代基芳香化合物的分离

从图 5 可以看出在裸硅胶柱上单纯依靠被分析物的溶解度的不同很难将其完全分离; 依靠苯环上取代基的吸电子和供电子的差异导致的苯环上 π 电子云密度的不同可以实现在 GO/SiO_2-2 柱上的分离, 出峰顺序和 π 电子云密度的大小一致, 峰宽逐渐增大; 依靠被分析物疏水性的差异也可以实现在 C18 柱上的分离, 出峰顺序和疏水性一致, 峰宽基本一致。

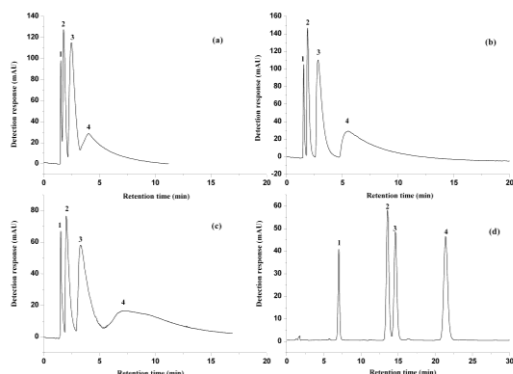


图 4 萘(1)、芴(2)、菲(3)、荧蒽(4)的色谱分离图。分离条件: GO/SiO_2-1 柱(a)、 GO/SiO_2-2 柱(b)、 GO/SiO_2-3 柱(c)、商品 C18 柱(d) ($150 \times 4.6 \text{ mm I.D.}$); 流动相: 甲醇: 水 = 60: 40 (v/v) (a、b、c), 甲醇: 水 = 80: 20 (v/v) (d)。

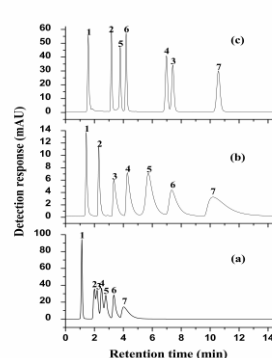


图 5 对氨基苯甲酸(1)、苯酚(2)、苯(3)、苯甲醛(4)、苯甲醛(5)、苯乙酮(6)、苯甲酸乙酯(7)的色谱分离图。分离条件: 裸硅胶柱(a)、 GO/SiO_2-2 柱(b)、商品 C18 柱(c); 流动相: 水(a)、甲醇: 水=15: 85 (v/v) (b)、甲醇: 水=60: 40 (v/v) (c)。

(4) 结论

采用层层自组装法制备了 GO/SiO_2 色谱填料, 研究表明只有 GO 的组装量适当 (GO/SiO_2-2) 才能达到好的色谱分离效果。对其色谱性能研究发现 GO/SiO_2-2 表现出大的 π -电子系统, 被分析物在该柱上的洗脱顺序、色谱峰宽以及分离度与物质本身的 π -电子系统有很大关系。

参考文献:

- 【1】C. A. Ferrari, J. Robertson, Translated by TAN Ping-Heng (谭平恒), LI Feng (李峰), CHENG Hui-Ming (成会明). Raman Spectroscopy In Carbons: from Nanotubes to Diamond(碳材料的拉曼光谱——从纳米管到金刚石), Beijing: Chemical Industry Press, 2007:1-15.
- 【2】T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, et al. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(11):2740.
- 【3】Q. Liu, J. B. Shi, J. T. Sun, T. Wang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5913.
- 【4】Y. X. Chang, L. L. Zhou, G. X. Li, et al. *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.*, 2007, **30**, 2953.
- 【5】X. J. Liang, S. J. Liu, H. M. Liu, X. Liu and S. X. Jiang, *J. Sep. Sci.*, 2010, **33**, 3304.