

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.022

乙腈溶剂中单壁碳纳米管与常见有机化合物的相互作用*

褚莹倩 李雪花** 杨先海 张晓琳 陈景文

(工业生态与环境工程教育部重点实验室,大连理工大学环境学院,大连,116024)

摘 要 以单壁碳纳米管(SWCNTs)为固定相,采用高压匀浆法,制备 HPLC 色谱柱.测定乙腈相中 18 种有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上的保留因子,研究 SWCNTs 与化合物的相互作用.结果表明,有机化合物取代基的种类和个数、杂原子的个数影响乙腈相中有机化合物与 SWCNTs 的相互作用.采用线性溶解能关系(LSER)定量表征 SWCNTs 与有机化合物的相互作用,所构建的 LSER 模型具有较强的拟合能力($R^2 = 0.844$)和稳健性($Q_{100}^2 = 0.768$),发现 π - π 电子对作用和空穴/弥散作用是控制 SWCNTs 与有机化合物相互作用的主要因素.
关键词 碳纳米管,有机化合物,保留因子,线性溶解能关系(LSER).

碳纳米管(CNTs)作为新型的碳质材料,常作为吸附剂去除废水中的金属离子、有机污染物和生物杂质^[1-2].近年来由于 CNTs 具有疏水性表面和高比表面积,CNTs 开始作为固相萃取和气相/液相色谱的新型固定相填料而被用于对有机污染物的分析^[3].研究表明,流动相能够改变色谱固定相的表面性质,从而影响溶质在固定相上的保留^[4].溶质的保留能力取决于其与流动相、固定相的相互作用的大小^[5-6].因此,研究典型有机溶剂中 CNTs 与有机化合物的相互作用,有助于 CNTs 作为固定相材料在化学分析领域中的应用.

部分研究采用批量平衡法测定水相中 CNTs 对于有机化合物的吸附参数,分析了 CNTs 与有机化合物的相互作用^[7-8].采用批量平衡法研究 CNTs 对有机化合物的吸附,步骤繁琐、费时费力.尤其,分离水相中的分散态 CNTs 颗粒较为困难,影响结果的准确性^[9].CNTs 在去离子水中主要处于沉淀状态,而在醇类、丙酮等弱极性溶剂中主要处于溶解或分散状态^[10].因此,采用批量平衡法研究有机溶剂中 CNTs 与有机化合物的相互作用,固液分离更加困难.色谱保留因子可用于表征溶质在固定相上的保留能力.基于色谱保留因子和线性溶解能关系(LSER)可以系统研究溶质与固定相的相互作用机制. Bui 等^[11]利用 LSER 关系研究了 200 多种药物分子在超临界流体色谱上的保留行为,发现分子的氢键酸度(A)和氢键碱度(B)对其保留起主要作用,同时极化率也一定程度上影响药物分子的保留. Fields 等^[12]通过色谱保留因子的 LSER 模型,研究了 32 种化合物与一种新型固定相(butylimidazolium-based)之间的相互作用.

本研究采用高压匀浆法制备单壁碳纳米管(SWCNTs)色谱柱,测定有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上的保留因子,通过建立色谱保留因子的 LSER 模型研究有机化合物与 SWCNTs 的相互作用.利用色谱保留因子研究溶剂相中 CNTs 与化合物的相互作用,可以有效解决固液分离的困难,缩短实验周期,减少实验材料的消耗.

1 研究方法

1.1 主要试剂

18 种有机化合物包括:苯、甲苯、间二甲苯、乙苯、苯酚、氯苯、硝基苯、二氧六环、四氢呋喃、吡啶(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);苯胺、溴苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);环己酮(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);邻二氯苯、间二氯苯、吡咯、噻吩(99%,阿拉丁化学试剂有限公司);

2013 年 1 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金(21007008);工业生态与环境工程教育部重点实验室开放课题资助.

** 通讯联系人, Tel:0411-84707844; E-mail:lixuehua@dlut.edu.cn

1,2,4-三氯苯(96%,阿拉丁化学试剂有限公司);二甲基甲酰胺(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);乙腈、甲醇和丙酮(色谱纯,美国 Tedia 公司).以甲醇为溶剂,配置 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的目标化合物溶液.

1.2 碳纳米管色谱柱制备

选取 $4.6 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 不锈钢柱色谱柱,称取 250 mg 单壁碳纳米管(SWCNTs,纯度 95%、外径 1—2 nm、长度 5—20 nm,成都爱法纳米技术有限公司)于 50 mL 的玻璃锥形瓶中,加入 30 mL 二甲基甲酰胺,置于超声波水浴中超声 10 min ,制备 SWCNTs 匀浆液.采用高压匀浆法,使用气动恒压泵(美国 Haskel 公司)在 50 MPa 压力下制备 SWCNTs 色谱柱.

1.3 色谱条件及保留因子测定

使用 Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司)和 SWCNTs 色谱柱进行测试.检测条件如下:流动相为 100% 乙腈,流速为 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $1 \mu\text{L}$,柱温为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,紫外检测波长为 $210\text{—}254 \text{ nm}$.

有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上保留时间(t_R)的测定:以丙酮作为死时间标记物,测定 SWCNTs 色谱柱的死时间(t_0), t_R 和 t_0 为重复进样 3 次的平均值.根据公式(1)计算有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上的保留因子(k').

$$k' = (t_R - t_0)/t_0 \quad (1)$$

1.4 LSER 关系模型

LSER 模型可用于描述物理化学过程和生物系统中溶剂化的影响^[13-14].LSER 模型可以提供不同有机相中化合物与 SWCNTs 相互作用机制方面的信息.LSER 模型表达式为:

$$\lg k' = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (2)$$

式中, E 、 S 、 A 、 B 和 V 称为有机化合物的溶剂化变色参数,其中 E 为过量摩尔折射度, S 为极性/偶极矩参数, A 为溶质氢键酸度参数, B 为溶质氢键碱度参数, V 为 McGowan 特征体积. e 、 s 、 a 、 b 、 v 均为回归系数,表示溶质与固定相和流动相相互作用的差异, c 为常数.

本研究涉及的 18 种有机化合物的溶剂化变色参数均取自文献^[11-12,15-17],其值列在表 1.

1.5 模型的建立与表征

采用逐步回归方法(SPSS 17.0),以 $\lg k'$ 为因变量,溶剂化变色参数为自变量,建立 LSER 模型.在建模过程中,将原始数据集拆分为训练集和验证集,使用训练集(13 个化合物)构建模型,用验证集(5 个化合物)对模型进行验证.根据 OECD 关于 QSAR 模型构建与应用导则^[18],模型的拟合能力使用实测值和预测值的相关系数的平方(R^2)、均方根误差(RMSE)和显著性水平(P)表征;模型稳健性使用去一法交叉验证系数(Q_{LOO}^2)表征;模型预测能力使用外部可解释方差(Q_{EXT}^2)表征.使用方差膨胀因子(VIF)评估描述符间共线性程度,如果 VIF 大于 10,则说明该自变量与其它变量存在严重的多重相关性^[19].相关参数的定义如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_{\text{TR}})^2} \quad (3)$$

$$Q_{\text{LOO}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i/i})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{\text{TR}})^2} \quad (4)$$

$$Q_{\text{EXT}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{\text{EXT}})^2} \quad (5)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (6)$$

其中, n 代表化合物的个数, y_i 和 \hat{y}_i 分别表示化合物 $\lg k'$ 的实测值和预测值; $\hat{y}_{i/i}$ 为移除第 i 个化合物构建的模型对第 i 个化合物的 $\lg k'$ 的预测值; \bar{y}_{TR} 和 \bar{y}_{EXT} 分别表示训练集和外部验证集 $\lg k'$ 实测值的平均值.

2 结果与讨论

2.1 基于色谱保留因子分析乙腈相中 SWCNTs 与有机化合物相互作用

实验测定乙腈相中 18 种有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上的色谱保留因子,结果列在表 1 中. 取代苯在 SWCNTs 柱中的色谱保留因子大小为:硝基苯 > 苯胺 > 溴苯 > 苯酚 > 氯苯 > 甲苯 > 乙苯 > 苯. 表明取代基的种类对于取代苯与 SWCNTs 相互作用的影响为:硝基 > 氨基 > 溴取代基 > 羟基 > 氯取代基 > 甲基 > 乙基. 比较取代基的个数的影响,发现色谱保留因子大小为:1,2,4-三氯苯 > 间二氯苯 > 邻二氯苯 > 氯苯;间二甲苯 \approx 甲苯 = 苯. 结果表明,分子中甲基和氯取代基的个数增加,增强了 SWCNTs 与有机化合物的相互作用. 吡啶的色谱保留因子值大于吡咯和噻吩,说明分子中双键个数的增加,使分子与 SWCNTs 表面的 π - π 作用增强,从而加强了 SWCNTs 与有机化合物的相互作用力. 二氧六环的色谱保留因子大于四氢呋喃,说明分子中氧原子个数的增加,使分子与 SWCNTs 表面的 n - π 作用增强,加强了有机化合物与 SWCNTs 的相互作用. 噻吩的色谱保留因子与吡咯相差较小,表明环上的 S 和 N 原子对分子与 SWCNTs 的相互作用影响差别较小. 综上,SWCNTs 与 18 种有机化合物的相互作用的大小受取代基的种类和个数、杂原子的数量的影响.

表 1 有机化合物的 $\lg k'$ 及溶剂化变色参数值

Table 1 $\lg k'$ values of organic compounds and their solvation parameters

有机化合物	$\lg k'$		E	S	A	B	V
	实测值	LSER 模型预测值					
苯	-0.987	-0.958	0.610	0.520	0.000	0.140	0.716
甲苯	-0.733	-0.776	0.601	0.520	0.000	0.140	0.857
间二甲苯*	-0.765	-0.549	0.623	0.520	0.000	0.160	0.998
乙苯	-0.835	-0.564	0.613	0.510	0.000	0.150	0.998
苯胺	-0.467	-0.314	0.955	0.960	0.260	0.500	0.816
苯酚*	-0.602	-0.591	0.805	0.890	0.600	0.300	0.775
氯苯	-0.704	-0.630	0.718	0.650	0.000	0.070	0.839
邻二氯苯*	-0.403	-0.235	0.872	0.780	0.000	0.040	0.961
间二氯苯	-0.361	-0.269	0.850	0.730	0.000	0.020	0.960
1,2,4-三氯苯	0.544	0.166	1.030	0.860	0.000	0.000	1.084
溴苯	-0.542	-0.317	0.882	0.730	0.000	0.090	0.891
硝基苯	-0.065	-0.334	0.871	1.110	0.000	0.280	0.891
环己酮	-1.128	-1.061	0.403	0.860	0.000	0.560	0.861
二氧六环*	-1.191	-1.419	0.329	0.750	0.000	0.640	0.681
四氢呋喃	-1.262	-1.558	0.289	0.520	0.000	0.480	0.622
吡咯	-1.193	-1.146	0.613	0.730	0.410	0.290	0.577
噻吩	-0.974	-0.949	0.687	0.560	0.000	0.150	0.641
吡啶*	-0.981	-0.984	0.631	0.840	0.000	0.470	0.675

* 表示验证集化合物

2.2 基于 LSER 模型分析乙腈相中有机化合物与 SWCNTs 相互作用

根据实验测定的 18 种有机化合物的色谱保留因子,建立了 LSER 模型,模型表达式如下:

$$\lg k' = -2.842 + 1.466E + 1.382V \quad (7)$$

$$n = 13, R^2 = 0.844, \text{RMSE} = 0.191, F = 27.187, P < 0.001$$

如图 1 所示, $\lg k'$ 的实测值和预测值具有很好的一致性,表明模型具有较好的拟合能力. 该 LSER 模型的 E 和 V 两个参数的 $VIF < 10$, 说明参数间不存在显著的共线性. 去一法交叉验证结果 ($Q_{\text{Loo}}^2 = 0.768$), 表明模型稳健性较好. Q_{EXT}^2 为 0.671, 说明建立的 LSER 模型具有较好的预测能力.

LSER 模型表明,乙腈相中有机化合物在 SWCNTs 上的保留与 E 和 V 两个参数有关. E 为过量摩尔折射度,常用于表征溶质的 π - n 电子对作用,即溶质通过 π - n 电子对与固定相相互作用的能力^[20]. V

为 McGowan 特征体积,表示溶质分子的摩尔体积,可反映溶质通过空穴/弥散作用与固定相相互作用的能力^[21].模型中 E 的系数为正,表明 π -/n-电子密度大的溶质分子可以通过与 SWCNTs 表面的 π 电子产生更强的 π - π 相互作用和 n- π 相互作用而导致较强的保留能力.模型中 V 的系数为正,表明空穴/弥散作用强的化合物容易与 SWCNTs 表面产生相互作用,增强有机化合物的保留能力.

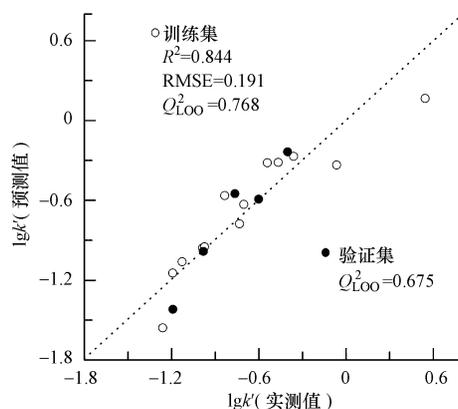


图 1 lgk' 的实测值和 LSER 模型预测值的拟合图

Fig. 1 Relationship between the values predicted by LSER model and the experimental values of lgk'

LSER 模型的系数 e 和 v 可以用于描述有机化合物的 π -/n-电子对作用和空穴作用对于溶质与固定相相互作用的贡献^[22].根据 e 和 v 计算 π -/n-电子对作用和空穴/弥散作用对于 SWCNTs 与有机化合物相互作用的相对贡献,结果如图 2 所示.对于大多数所研究的化合物, π -/n-电子对作用和空穴/弥散作用的贡献相近.对于环己酮、二氧六环、四氢呋喃,空穴/弥散作用贡献度超过 65%.综上所述,有机化合物的 π -/n-电子对作用和空穴/弥散作用控制乙腈相中有机化合物与 SWCNTs 的相互作用.

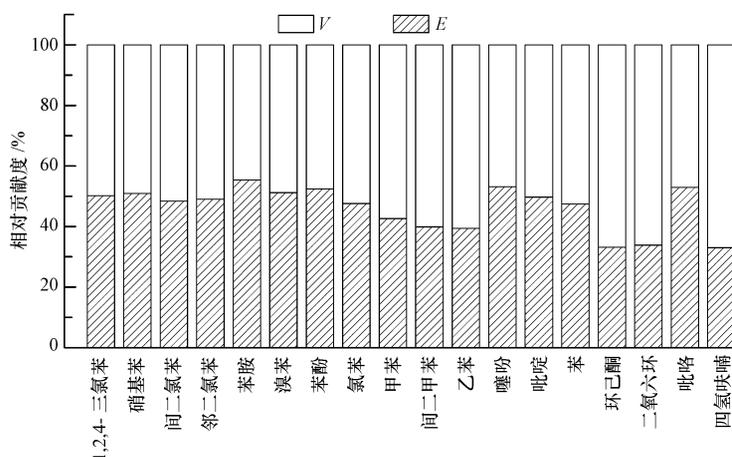


图 2 π -/n-电子对作用和空穴/弥散作用对 SWCNTs 与有机化合物间相互作用的相对贡献

Fig. 2 Relative contributions of π -/n-electrons interaction and cavity/dispersion interactions to the total interactions between organic compounds and SWCNTs

3 结论

本研究测定了乙腈相中 18 种有机化合物在 SWCNTs 色谱柱上的色谱保留因子,根据色谱保留因子研究乙腈相中 SWCNTs 与有机化合物间的相互作用.结果表明,SWCNTs 与取代苯相互作用的强度受取代基种类的影响:硝基 > 氨基 > 溴取代基 > 羟基 > 氯取代基 > 甲基 > 乙基,同时 SWCNTs 与有机化合物相互作用随甲基、氯取代基和氧原子的个数的增加而增强.采用逐步回归方法,建立了色谱保留因子的 LSER 模型,模型的内外验证结果表明该模型具有较高的稳健性和预测能力.基于 LSER 模型,定量表

征 SWCNTs 与有机化合物的相互作用,发现有机化合物的 π -/n-电子对作用和空穴/弥散作用是影响有机化合物和 SWCNTs 相互作用的主要因素.

参 考 文 献

- [1] Elimelech M, Mauter M S. Environmental applications of carbon-based nanomaterials [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (16): 5843-5859
- [2] Upadhyayula V K, Deng S, Mitchell M C, et al. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review [J]. Sci Total Environ, 2009, 408 (1): 1-13
- [3] Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet B M, et al. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2008, 27 (1): 34-43
- [4] Sun Y, Stalcup A M. Mobile phase effects on retention on a new butylimidazolium-based high-performance liquid chromatographic stationary phase [J]. J Chromatogr A, 2006, 1126 (1/2): 276-282
- [5] Dinh N P, Jonsson T, Irgum K. Probing the interaction mode in hydrophilic interaction chromatography [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218 (35): 5880-5891
- [6] Giacomelli L, Boggetti H, Agnelli H, et al. Factor analysis applied to the study of retention mechanism of nitroanilines in normal phase high performance liquid chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 402 (1/2): 285-295
- [7] Pan B, Xing B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (24): 9005-9013
- [8] Yang K, Xing B S. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application [J]. Chem Rev, 2010, 110 (10): 5989-6008
- [9] Kah M, Zhang X, Jonker M T O, et al. Measuring and modeling adsorption of PAHs to carbon nanotubes over a six order of magnitude wide concentration range [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45 (14): 6011-6017
- [10] Shieh Y T, Liu G L, Wu H H, et al. Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media [J]. Carbon, 2007, 45 (9): 1880-1890
- [11] Bui H, Masquelin T, Perun T, et al. Investigation of retention behavior of drug molecules in supercritical fluid chromatography using linear solvation energy relationships [J]. J Chromatogr A, 2008, 1206 (2): 186-195
- [12] Fields P R, Sun Y, Stalcup A M. Application of a modified linear solvation energy relationship (LSER) model to retention on a butylimidazolium-based column for high performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218 (3): 467-475
- [13] Taft R W, Abboud J L M, Kamlet M J, et al. Linear solvation energy Relations [J]. J Solution Chem, 1985, 14 (3): 153-186
- [14] Liu Q, Sang W Q, Xu X M. Solvent effects on infrared spectra of 5-methyl-7-methoxy-iso-flavone in single solvent systems [J]. J Mol Struct, 2002, 608 (2/3): 253-257
- [15] Bazek T, Kaliszan R, Novotna K, et al. Comparative characteristics of HPLC columns based on quantitative structure-retention relationships (QSRR) and hydrophobic-subtraction model [J]. J Chromatogr A, 2005, 1075 (1/2): 109-115
- [16] Klotz W L, Schure M R, Foley J P. Rapid estimation of octanol-water partition coefficients using synthesized vesicles in electrokinetic chromatography [J]. J Chromatogr A, 2002, 962 (1/2): 207-219
- [17] Goss K U. Predicting the equilibrium partitioning of organic compounds using just one linear solvation energy relationship (LSER) [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 233 (1): 19-22
- [18] OECD. Guidance document on the validation of (Quantitative) Structure-Activity Relationships [(Q)SARs] models [EB/OL]. [2013-06-20]. <http://www.oecd.org/env/ehs/risk-assessment/guidancedocumentsandreportsrelatedtoqsars.htm>
- [19] Dai J Y, Jin L J, Yao S C, et al. Prediction of partition coefficient and toxicity for benzaldehyde compounds by their capacity factors and various molecular descriptors [J]. Chemosphere, 2001, 42 (8): 899-907
- [20] Ogden P B, Coym J W. Retention mechanism of a cholesterol-coated C18 stationary phase: van't Hoff and Linear Solvation Energy Relationships (LSER) approaches [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218 (20): 2936-2943
- [21] Berthod A, Mitchell C R, Armstrong D W. Could linear solvation energy relationships give insights into chiral recognition mechanisms? 1. Pi-pi and charge interaction in the reversed versus the normal phase mode [J]. J Chromatogr A, 2007, 1166 (1/2): 61-69
- [22] Torres-Lapasió J R, Ruiz-Ángel M J, García-Álvarez-Coque M C, et al. Micellar versus hydro-organic reversed-phase liquid chromatography: A solvation parameter-based perspective [J]. J Chromatogr A, 2008, 1182 (2): 176-196

Interactions between single-walled carbon nanotubes and common organic compounds in acetonitrile

CHU Yingqian LI Xuehua* YANG Xianhai ZHANG Xiaolin CHEN Jingwen

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering School of Environmental Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

ABSTRACT

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), used as the stationary phase materials, were packed into the HPLC column by the downward slurry method. Retention factors of 18 common organic compounds in acetonitrile phase on SWCNTs column were measured and used to investigate the interaction between SWCNTs and organic compounds. The results show that the interactions between SWCNTs and organic compounds in acetonitrile phase are related to the number and types of functional groups and the number of hetero-atoms. The interactions between SWCNTs and organic compounds were characterized quantitatively using the linear solvation energy relationships (LSER). The obtained LSER model has a goodness of fit ($R^2 = 0.844$) and robustness ($Q_{LOO}^2 = 0.768$). The results demonstrate that the interaction with π -/ n - electrons and cavity/dispersion interactions are the main factors that influence the interactions between SWCNTs and organic compounds.

Keywords: carbon nanotubes, organic compounds, retention factor, linear solvation energy relationships (LSER).