

# 石墨烯基材料在色谱固定相中的应用研究

吴志龙

(黄山市生态环境保护综合行政执法支队, 安徽 黄山 245000)

**摘要:** 石墨烯作为良好的萃取材料和色谱柱固定相的改性物质, 广泛应用于环境分析领域。文章结合国内外研究的文献报道, 详细总结了近年来利用石墨烯及氧化石墨烯材料用于色谱固定相方面的研究进展, 同时, 从石墨烯和氧化石墨烯在气相色谱柱、液相色谱柱和毛细管电泳色谱柱等方面分别详细叙述应用进展, 展望了石墨烯用于色谱柱固定相改性的研究发展方向。

**关键词:** 碳基材料; 纳米; 色谱柱; 固定相

**中图分类号:** O61

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-1064 (2022) 03-034-03

**DOI:** 10.12310/j.issn.1674-1064.2022.03.012

与经典材料比较, 纳米材料因其比表面积大、化学稳定性以及耐腐蚀性等特点, 在光热疗法治疗癌症<sup>[1]</sup>、农业生产和作物保护、能源和环境应用<sup>[2]</sup>、分析化学等领域得到了广泛应用, 尤其是诸如石墨烯纳米材料、纳米金刚石、富勒烯和碳纳米管等碳纳米材料, 因其高化学稳定性、高热稳定性、高拉伸强度、比表面积大、疏水性以及与目标物之间的强相互作用力等独特性质, 在环境分析技术领域的应用越来越受到人们的重视<sup>[3]</sup>。

基于石墨烯纳米材料的获得, 在农药、抗生素、环境有机污染物、重金属、生物毒素等物质的萃取和富集方面研究较多<sup>[4-7]</sup>。除了用作固相萃取和固相微萃取的新型吸附剂外, 碳纳米材料还可以用作气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)和毛细管电泳色谱(CEC)的固定相。在利用碳纳米材料制备色谱柱以改性和优化色谱固定相的研究成果中, 外文文献占比较多。文章重点介绍了石墨烯及氧化石墨烯作为GC、HPLC和CEC固定相的最新进展和应用前景, 分析了该领域未来的发展方向和可能面临的挑战。

## 1 石墨烯

石墨烯是排列在二维蜂窝状晶格中一种单原子厚的sp<sup>2</sup>键合碳纳米材料。独特的物理化学性质使石墨烯受到广泛关注, 其高热稳定性和机械稳定性, 已经作为一种吸附材料成功应用于食品、环境、卫生等领域。目前, 石墨烯材料已经成功用于毛细管电泳固定相、气相色谱固定相以及液相色谱固定相的合成。

### 1.1 用于气相色谱柱固定相

与商业HP-5柱相比, 直接涂覆石墨烯的熔融石英毛细管柱, 由于石墨烯固定相的高分辨率和化学惰性, 实现了分析目标物的分离和更短的运行时间, 尤其在极性分析物的情况下表现性能更加优秀。熔融石英涂覆石墨烯毛细管柱因

其特定 $\pi-\pi$ 堆积, 对芳香族分析物的分离起到决定性的作用。制备的石墨烯柱还具有良好的热稳定性, 可承受300℃以上的柱温环境, 保证了良好稳定性。

由于石墨烯的高比表面积和吸收能力, 添加石墨烯的二甲基硅氧烷(PDMS)固定相, 可提高非极性和极性化合物的分离性能。为增强石墨烯在毛细管柱上的稳定性, Han等用聚多巴胺对毛细管进行预处理, 通过聚合多巴胺和石墨烯分子间相互作用, 实现毛细管涂敷, 制备的石墨烯修饰的内壁熔融毛细管石英柱, 可获得正构烷烃、醇类和醛类物质的良好分离效果, 特别是对烷烃异构体和丁醇异构体分离效能显著, 表明所制备的固定相对极性和非极性化合物都具有高分辨率, 对保留时间更长的芳香族分子结构, 同样证明了 $\pi-\pi$ 堆叠是控制物质吸附解析的主要原因。

结合石墨烯和金属有机骨架(G-MOF)的超大表面积、永久孔隙率、均匀的孔径和良好的化学/热稳定性等优点, G-MOF复合材料也具有色谱固定相的特定分离性能。G-ZIF8石墨烯复合材料作为GC固定相的研究报道表明, G-ZIF8柱不仅显示出丛枝异构体比纯ZIF8具有更好的拆分能力、高选择性和快速传质性, 而且对于几何顺/反异构体也表现出高分辨率性能。但是, 也发现石墨烯片上残留的含氧基团对极性分析物的轻微峰拖尾起主要作用。

以石墨烯为固定相结合聚多巴胺涂层制备石墨烯聚多巴胺固定相色谱柱, 证明了其对含烷、醇、醛的混合样品具有良好的分离能力, 柱效可高达3406塔板数/米, 色谱柱的热稳定性和重复性均表现优异, 柱最高可承受320℃。

### 1.2 液相色谱柱固定相

作为一种具有优良物理化学性质的碳质纳米材料, 石墨烯有望为新型高效液相色谱(HPLC)固定相的开发作出巨大贡献。与氧化石墨烯不同的是, 石墨烯上没有活性氧基团, 因此很难制备含有石墨烯的HPLC柱。然而, 目前关于石墨烯作为高效液相色谱固定相的应用报道较少。主要原因

是石墨烯纳米片在直接填充到HPLC柱中时,不能形成均匀稳定的分离基质。此外,纳米片的不规则形态会大大降低柱效率。为解决这一问题,一种方法是将石墨烯纳米片填充到整体柱中,另一种方法是将纳米片组装到二氧化硅微球上,制备用于HPLC的核壳复合材料。这两种方法都可以将石墨烯纳米片的优异性能与已知具有适合高性能分离的形态的材料结合起来。在载体材料上获得键合石墨烯的方法,可通常采用以下步骤:先将氨基键合接枝到载体表面,然后通过氧化石墨烯的羧基和载体表面氨基实现共价偶联,以获得涂覆氧化石墨烯纳米片效果,然后通过还原将氧化石墨烯还原为石墨烯,或称为还原性氧化石墨烯。

将氧化石墨烯包覆的 $\text{SiO}_2$ 颗粒( $\text{GO@SiO}_2$ )通过胍还原是第一个利用本策略制备石墨烯修饰的HPLC固定相,正如实验预期,分析物和石墨烯修饰固定相之间存在 $\pi$ - $\pi$ 堆叠,疏水性和 $\pi$ - $\pi$ 供受体相互作用等多重效应。与 $\text{GO@SiO}_2$ 相比较,石墨烯包覆的 $\text{SiO}_2$ ( $\text{G@SiO}_2$ )表面存在的这些多重效应更强烈,即使使用100%乙腈作为流动相洗脱,也会导致洗脱困难。与疏水性相比, $\pi$ - $\pi$ 堆叠相互作用在芳香族分析物的分离中发挥主导作用,因此, $\text{G@SiO}_2$ 柱表现出明显的峰加宽和拖尾。由于石墨烯仍然存在一些残余氧官能团,外加氨基二氧化硅的硅醇和氨基以及氢键的相互作用,对苯胺、酚和有机酸的分离效果较好。

使用蒸发还原法将氧化石墨烯涂覆到聚苯乙烯二乙烯基苯(PS-DVB)上,并随后将氧化石墨烯层还原为石墨烯,以制备的石墨烯涂敷的PS-DVB( $\text{G@PS-DVB}$ ),将PS-DVB的疏水表面转化为亲水表面。由于 $\text{G@PS-DVB}$ 表面亲水性,可以很容易地与超支化缩聚聚合物(HBCP)接枝,致使颗粒转化为阴离子交换剂。然而PS-DVB基底上涂覆石墨烯的量对阴离子交换容量有很大影响,过多的石墨烯涂层会导致石墨烯从表面剥落并堵塞色谱柱,因此碳量优化对阴离子交换材料的效率起到决定性作用。

### 1.3 毛细管电泳色谱柱固定相

关于石墨烯在毛细管电泳中应用的报道很少,主要原因可能是石墨烯表面缺乏活性中心,导致石墨烯难以分散到均匀溶液中并固定在毛细管壁上。为解决这一问题,Qu等人首先将氧化石墨烯共价固定在毛细管壁上,通过化学还原,制备了石墨烯涂层柱。结果表明,石墨烯涂层柱比氧化石墨烯涂层柱的分离性能更好,然而由于石墨烯比氧化石墨烯具有更高的非极性和疏水性,石墨烯涂层柱对多环芳烃呈现不对称的峰宽,表明多环芳烃与石墨烯表面之间强烈的 $\pi$ - $\pi$ 堆叠作用和疏水效应意味着石墨烯对多环芳烃的亲合力大于氧化石墨烯。

Liu等人在毛细管上涂上带正电的PDDA,然后带负电的石墨烯很容易通过静电自组装吸附到PDDA膜上,与裸毛细管柱相比,该石墨烯涂敷管柱对三种硝基苯胺异构体的分离效果更好。然而,由于石墨烯的高疏水性和 $\pi$ - $\pi$ 静电特

性,电泳图中的峰并不完全对称。

## 2 氧化石墨烯

### 2.1 气相色谱固定相

氧化石墨烯首次用于气相色谱分离固定相的应用开发于2012年。以3-氨丙基二乙氧基甲基硅烷(3-AMDS)为交联剂,将氧化石墨烯纳米片共价键合到熔融石英毛细管柱的内壁,得到的氧化石墨烯毛细管柱固定相在低温下( $<90^\circ\text{C}$ )可分离多种有机化合物。在制备的色谱柱上,大多数化合物,尤其是醇都有明显的拖尾峰,表明由于氧化石墨烯中含有丰富的官能团,易与分析物之间存在极性相互作用。与DB-1柱相比,氧化石墨烯对苯和1-丁醇的选择性高于DB-1固定相,表明采用共价键合方法制备的氧化石墨烯涂层具有一定的稳定性和重现性。

除了用作GC固定相,在毛细管内壁引入氧化石墨烯涂层可用于在与其他固定相涂层之前消除与硅醇基团的非特异性相互作用。氧化石墨烯片二氯甲烷分散液对毛细管进行处理后,将磷离子液体聚合到毛细管内壁,是获得氧化石墨烯和离子液体共修饰的毛细管色谱柱涂层固定相的良好手段。

### 2.2 液相色谱固定相

在将碳纳米管和 $\text{C}_{60}$ 富勒烯引入整体柱以增强小分子的分离之后,Li等人报道了一种将氧化石墨烯与多孔聚合物装配整体柱的方法,制备的3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯改性氧化石墨烯,并将其用作聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基丙烯酸乙酯聚合中的功能交联剂,以开发一种新型HPLC固定相,增强小分子目标物的分离。3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯修饰氧化石墨烯浓度的增加,不仅增加了保留因子和分辨率,而且增加了甾体化合物的峰宽。

将氧化石墨烯通过酰胺键键合到氨基硅胶上,将 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)化学键合于氧化石墨烯上,制备了一种新型手性固定相材料,4种核苷小分子得到分离,色谱固定相中氧化石墨烯和 $\beta$ -CD在手性拆分中具有协同作用。

使用 $\text{GO@SiO}_2$ 微球的逐层组装制备核壳结构固定相 $\text{GO@SiO}_2$ ,研究发现, $\text{GO@SiO}_2$ 中的二氧化硅的含量对分析物的分离起着重要作用。与 $\text{C}_{18}$ 色谱柱相比,芳香族化合物与 $\text{GO@SiO}_2$ 的峰宽随保留时间的增加而增加。也就是说,化合物的 $p$ 共轭体系越大,保留时间越长,峰宽就越宽。以制备 $\text{GO@SiO}_2$ 以1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐/ $N$ -羟基丁二酰亚胺为偶联剂,将氧化石墨烯的羧基和氨基二氧化硅的氨基偶联成微球,氨基二氧化硅球被氧化石墨烯薄片覆盖,该固定相对硝基芳香化合物的分离性能较好。

通过对硅球表面的氨基化,根据缩肽反应机理,将氧化

石墨烯表面的羧基与硅球氨基,以N,N-二环己基碳二亚胺偶联,形成一种氧化石墨烯键合硅球色谱固定相,并考察制备的色谱柱对极性小分子的分离性能。与非石墨烯键合的氨基化硅球固定相比较,其对三聚氰胺、双氰胺等氨基化合物具有一定的滞留性能,研究表明该固定相在亲水模式下对氨基化合物具有良好的分解效果。

为提高GO@SiO<sub>2</sub>色谱固定相性能,合成GO@SiO<sub>2</sub>随后,Liang等人对复合材料表面进行了改性,将GO@SiO<sub>2</sub>与十八烷基硅烷(ODS)通过氧化石墨烯表面的活性基团形成ODS@GO@SiO<sub>2</sub>复合材料,比GO@SiO<sub>2</sub>色谱柱的分离性能有显著改善。除疏水性相互作用外,两者之间存在的 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用的分离机制,使得ODS@GO@SiO<sub>2</sub>可分离具有相同疏水性但不同聚共轭体系的分析物。用类似的方法对金纳米粒子进行GO@SiO<sub>2</sub>改性,Liang等人随后制备的固定相,能更好地分离烷基苯,GO@SiO<sub>2</sub>改性的金纳米粒子还增加了一种异构体识别机制,用于分离苯二酚异构体。

### 2.3 毛细管电泳固定相

Lin等人将氧化石墨烯纳米片直接分散到聚合物预聚体溶液中,形成均质溶液,然后将其引入毛细管中,制备用于CEC的氧化石墨烯掺入聚(3-丙烯酰胺基苯基硼酸-共季戊四醇三丙烯酸酯)的固定毛细管电泳色谱柱。由于较高的电渗流动性和氧化石墨烯与溶质相互作用,所有分析物(中性、极性和肽化合物)的分离效率和分辨率都得到了显著提高。

Zhao等人报道了一种基于CEC化学键的氧化石墨烯改性聚合物整体,而不是通过物理吸附将氧化石墨烯固定。在制备氧化石墨烯共价键色谱柱之前,制备了对氨基苯乙烯修饰的氧化石墨烯,并将其溶解在环己醇中以形成均匀的分散体,填充到毛细管中聚合。无论是否以化学键合作用,氧化石墨烯的引入显著增强了固定相与中性芳香化合物之间的相互作用,在共价键合的氧化石墨烯基固定相上实现了更好的分离。

最近,首都师范大学在色谱分离的研究结果表明,采用氧化石墨烯—二硫化钼(GO—MoS<sub>2</sub>)复合材料可作为开管毛细管电色谱的高效固定相。采用共价固定化法制备GO—MoS<sub>2</sub>涂层毛细管柱,测定七种磺胺类药物,对磺胺嘧啶、磺胺噻唑、邻苯二甲酰磺胺噻唑和磺胺乙酰胺的线性范围为0.05  $\mu$ g/mL ~ 100  $\mu$ g/mL,磺胺甲氧嘧啶和磺胺氯吡啶的线性范围为0.1  $\mu$ g/mL ~ 100  $\mu$ g/mL,该方法成功地应用于环境水样和牛奶样品中七种磺胺类药物的测定。结果表明,GO—MoS<sub>2</sub>涂层毛细管柱具有良好的稳定性和重复性。

## 3 结语

色谱作为仪器分析技术的主要类型,其在环境分析、食品安全、刑侦分析、化工研究等领域日益得到高度重视。基于如氧化石墨烯、化学还原氧化石墨烯等新型功能化碳纳米材料的应用,是很好的解决路径之一。

虽然目前在此领域的研究与应用取得了一定的进展,但是还具有很大的技术提升空间。一是石墨烯物质的纳米结构,如何与色谱固定相耦合,除了键合涂敷等技术,在色谱柱的制备方法简便化和规范化等方面值得深思。二是分离机理上处理目前已经发现的 $\pi$ - $\pi$ 共轭、疏水效应和氢键等机理之外,是否存在其他机制尚不清楚。三是石墨烯材料对有些物质的高保留和分离性能与物质在色谱仪器中的流出速度相矛盾的问题依然值得考虑。

## 参考文献

- [1] Doughty Austin C V, Hoover Ashley R, Layton Elivia, et al. Nanomaterial Applications in Photothermal Therapy for Cancer[J]. Materials(basel, Switzerland), 2019.
- [2] Mamun Md Abdulla Al, Yuce Mehmet Rasit. Recent Progress in Nanomaterial Enabled Chemical Sensors for Wearable Environmental Monitoring Applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020.
- [3] Xiaoming Jiang, Ke Huang, Dongyan Deng, et al. Nanomaterials in analytical atomic spectrometry[C]. Trends in Analytical Chemistry, 2012.
- [4] 刘镇, 史建中, 李茜. 石墨烯纳米磁颗粒固相萃取液相色谱质谱联用仪联用法对四环素类药物检测研究[J]. 医学动物防制, 2019(11): 1121-1124.
- [5] 邱素艳, 俞熙仁, 董一帆, 等. 基于聚乙烯吡咯烷酮功能化磁性氧化石墨烯固相萃取鸡饲料中Cu(II)、Zn(II)、Cr(III)、Cd(II)和Pb(II)离子[J]. 分析测试学报, 2022(2): 242-248.
- [6] 侯秀丹, 于辉, 朱凤, 等. 基于氧化石墨烯气凝胶固相萃取柱检测有机磷农药[J]. 色谱, 2022(1): 10-16.
- [7] 陈志燕, 邓惠敏, 王颖, 等. 磁性石墨烯分散固相萃取结合液相色谱—串联质谱法测定水基胶中的双酚A和烷基酚[J]. 分析实验室, 2021(9): 1094-1099.