

高效液相色谱中富勒烯的分离因子与键合相特征结构间的定量相关模型

蒋元力, 郭应臣, 李 华, 周海清, 王福安
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 根据分子拓扑理论, 提出能表征液相色谱中键合相特征结构的分子拓扑指数, 建立高效液相色谱中富勒烯分离因子与键合相特征结构间的定量相关模型, 模型计算值与实验值符合良好。
关键词: 富勒烯; 分离因子; 键合相特征结构; 分子拓扑; 定量相关模型
中图分类号: O 657.7⁺ 5 **文献标识码:** A
文章编号: 0367-6358(2002) 02-0067-03

Quantitative Relationship Between the Separation Factor and the Bonded Phase Characteristic Structure for Fullerenes in High Performance Liquid Chromatography

JIANG Yuan-li, GUO Ying-chen, LI Hua, ZHOU Hai-qing, WANG Fu-an
(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Henan Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Based on the topological theory, the molecular topological index is proposed, which represents the bonded phase characteristic structures in liquid chromatography. Then the quantitative relationship between the separation factor and the bonded phase characteristic structure for fullerenes in high-performance liquid chromatography are established. With this model, the calculated results are in good agreement with the experimental data.
Key words: Fullerenes; separation factor; bonded phase characteristic structure; molecular topology; quantitative relationship

富勒烯(Fullerenes) 是 K_{ro}t_o 等 1985 年发现的碳的另一种同素异形体。由于这一重大发现, K_{ro}t_o 等^[1] 荣获 1996 年度诺贝尔化学奖。Fullerenes 家族成员众多, 最小的有 20 个碳原子, 最多的可能有 540 个碳原子。Fullerenes 以其独特的笼状空心对称结构和奇异的特征, 在化学、物理、生物、医学、材料、能源、信息、生命等科学领域越来越显示出巨大的应用潜力和重大的科学研究意义。

目前, Fullerenes 多以高纯石墨电极为原料制取, 产物是 C₆₀、C₇₀ 等多种 Fullerenes 的混合物, 由

于彼此分子结构非常相似, 物理化学性质极为相近, 产物的分离提纯是 Fullerenes 这个前沿科学研究领域中最富挑战性的研究课题。目前多采用高效液相色谱法, 尚处在实验开发阶段。高效液相色谱中研究较多的是溶质的性质和分子结构、柱温、流动相的性质及组成对保留值的影响^[2~9], 而很少研究键合相分子结构对保留值的影响规律。本文从色谱柱中键合相特征结构研究入手, 根据分子拓扑理论, 建立了高效液相色谱中 Fullerenes 分离因子与键合相特征拓扑指数之间的定量相关模型, 用实验数据进行了

成功的检验。

1 模型及检验

作者^[10]曾根据分子拓扑理论在如下定义的距离矩阵中增加两列, 第一列为原子 Van der Waals 半径的开方, 以表征分子拓扑图中顶点的立体效应; 另一列为原子所连键的数目的开方, 以表征分子拓扑图中键型效应, 构成增广矩阵 G_1 、 G_2 及其转置矩阵 G_1' 、 G_2'

$$C = \{a_{ij}\} = \begin{cases} 1 & \text{路径} = 1 \\ 0 & \text{其他}(i, j = 1, 2, \dots, n) \end{cases} \quad (1)$$

A

B

C

D

E

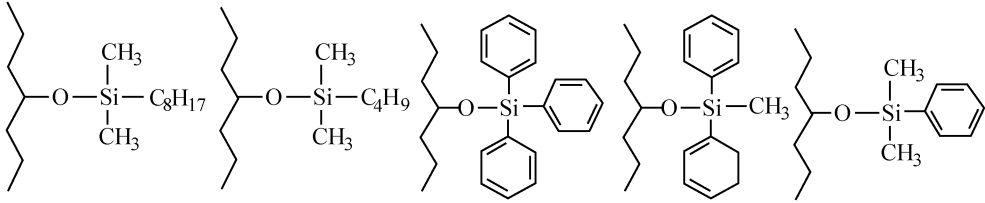


图 1 键合相化学结构示意图

计算键合相的新拓扑指数时, 先画出分子拓扑图并编码, 再按编码顺序写出扩展增广距离矩阵 G_1 、 G_2 , 求其转置矩阵 G_1' 、 G_2' , 编程序求矩阵 $G_1 \times G_1'$ 和 $G_2 \times G_2'$ 及其最大特征值 A_1 、 A_2 , 进而按式(3)计算特征拓扑指数 W_F 。计算所得图 1 示出的 A、B、C、D、E 键合相的特征拓扑指数列于表 1, 与表 1 所列

Fullerenes 的分离因子的实验数据^[1,2]相关联, 得到如下高效液相色谱中 Fullerenes 的分离因子与键合相特征拓扑指数之间的定量相关模型:

$$\ln \alpha = 0.23802 + 2.8992W_F \quad (4)$$

模型计算值以及与实验值相比的绝对误差 AD、相对误差 RD 均列入表中。

表 1 分离因子与键合相特征拓扑指数的计算值(α_c)和实验值(α_e)的比较

键合相	孔径 nm	$W_F \times 100$	α_c	α_e	RD%	AD
A	12	4.3257	1.44	1.44	0	0
B	12	4.1230	1.43	1.43	0	0
C	7	7.6474	1.58	1.58	0	0
C	7	7.6474	1.58	1.57	0.64	0.01
C	15	3.5688	1.40	1.39	0.72	0.01
C	30	1.7844	1.34	1.38	- 2.90	0.04
D	7	6.5927	1.54	1.56	- 1.28	0.02
D	15	3.0766	1.39	1.41	- 1.42	0.02
D	30	1.5383	1.32	1.31	0.76	0.01
E	7	4.7616	1.45	1.44	0.69	0.01
E	15	2.2221	1.35	1.36	- 0.74	0.01
E	30	1.1110	1.31	1.28	2.34	0.03

两种误差分别按下式计算:

$$AD = |\alpha_c - \alpha_e|$$
$$RD = [(\alpha_c - \alpha_e) / \alpha_e] \times 100\%$$

从表看出, 本文建立的 Fullerenes 分离因子与键合相特征结构参数间的定量相关模型是可以成立的。

根据分子拓扑理论, 提出新的分子拓扑指数, 建立了高效液相色谱中富勒烯分离因子与键合相特征结构间的定量相关模型, 通过在 11 种结构不同的键合相上进行数据检验, 模型计算值与实验值符合良好。

率曲线如图 2。

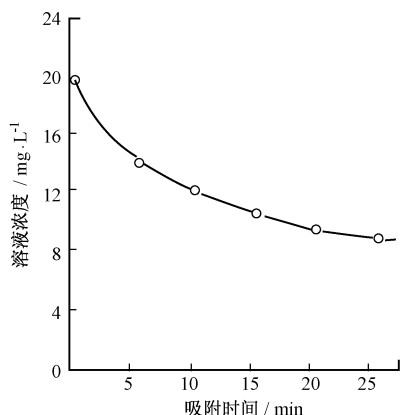


图 2 吸附速率

由吸附速率曲线看出,初始时由于吸附质在吸附剂颗粒内外的浓度差很大,吸附质的扩散速率很快,吸附速率较大。随着扩散的进行,吸附剂颗粒内外的浓度差逐渐缩小,吸附的扩散速率逐渐减小,因而吸附速率逐渐降低。当吸附剂颗粒内外的浓度差为零时,吸附质的扩散速率也就趋于零,此时吸附速率也趋于零,这就是吸附速率曲线最终几乎平行于横轴的原因。

2.5 吸附机理的探讨

用电法除尘器处理的火力发电厂电滤灰,经测定其基本组成为 $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \alpha\text{CaSiO}_3$, $\text{CaAlSiO}_6 \cdot \beta\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 在水中及中性盐溶液中的溶解度较小,其水溶液呈碱性, pH 为 11.4。电滤灰组成中的铝硅酸钙,其钙离子在溶液中可以与磷酸盐中的阴离子形成磷酸钙而被吸附。溶液中钙离子的存在,可用草酸铵的定性反应得以证实。生成的磷酸钙在溶液中溶解度较小,则磷酸钙与溶剂之间的相互作用

力相对较弱,因此被电滤吸附的倾向较大。从其组成看,磷酸钙在电滤灰表面的吸附是属于极性相似的吸附。电滤灰对磷酸盐表面活性剂的吸附量比离子交换树脂和活性炭的吸附量大,除电滤灰有较大比表面外,其主要是由于极性相似吸附的原因。

从吸附等温线分析,电滤灰对磷酸盐的吸附,类似于十二烷基硫酸盐在氧化铝上的吸附^[3],是属于 BET 多分子层吸附。

在含有磷酸盐表面活性剂的水溶液中加入适量的三氯化铝,这种化合物在碱性溶液中水解后生成絮状氢氧化铝,由于氢氧化铝的絮凝作用增强了电滤灰对磷酸盐表面活性剂的吸附作用。

3 结 论

3.1 离子交换树脂,活性炭和电滤灰三种固体吸附剂对在合成丙烯酸酯橡胶过程中产生的亚甲基-二-β-萘-[4]磷酸钠和 C_{12-14} 烷基磷酸钠的吸附,以电滤灰的吸附量最大。在这三种固体吸附剂中电滤灰的价格最低,来源广泛易得,是以废治废,无论是经济效益还是社会效益都是十分显著的,是利废治废的最佳选择。

3.2 电滤灰对水溶液中磷酸盐的吸附是属于 BET 多分子层吸附类型。

参考文献:

- [1] Лурбе Ю. Ю. Аналитическая Химия Промышленных Сточных Вод. Химия [J] 1984: 448.
- [2] [日]北川 浩,铃木谦一郎著.鹿政理译.吸附的基础与设计[M],北京:化学工业出版社,1983,51~55.
- [3] 陈宗淇,戴闽光.胶体化学[M],北京:高等教育出版社,1985: 155-158.

(上接第 68 页)

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, Obriens S C, *et al.* Nature [J], 1985, 318: 162.
- [2] Wang F A, Yang C S, Wang W C, *et al.* Chin Chem Lett[J], 1991, 2: 637.
- [3] Wang F A, Yang C S, Jiang Y L, *et al.* Chin Chem Lett[J], 1992, 3: 907.
- [4] Wang F A, Song J C, Guo Y C, *et al.* Microchem J [J], 1995, 52: 200.
- [5] Wang F A, Song J C, Wang Y H, Microchem J[J], 1995, 52: 194.
- [6] Bazyłak G, Aboul-Enien H Y. J Liq Chrom & Rel Technol[J], 1997, 20: 2327.

- [7] Peter A, Torok G, Fulop F. J Chromatogr Sci[J], 1998, 36: 311.
- [8] Wang F A, Jiang Y L, Chao Y, *et al.* Microchem J [J], 1998, 58: 67.
- [9] Chen H S, Wang F A, Song J C. Chem J Chin Univ [J], 1999, 52: 251.
- [10] 王福安,曹庭珠,赵天源,等.化工学报[J], 1996, 47: 615.
- [11] Satio Y, Ohta H, Nagashima H, Itoh K, *et al.* J Liq Chromatogr[J], 1994, 17: 2359.
- [12] Saito Y, Ohta H, Nagashima H, Itoh K, *et al.* J Liq Chromatogr[J], 1995, 18: 1897