

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи



ЛЕБЕДЕВА Елена Леонидовна

**ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург – 2014

Оглавление

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1 Обзор литературы | 11 |
| 1.1 Метод капиллярного зонного электрофореза | 11 |
| 1.2 Определение ионов металлов в режиме КЗЭ с прямым фотометрическим детектированием | 16 |
| 1.3 Факторы, влияющие на подвижность комплексов металлов с органическими реагентами | 30 |
| 1.4 Постановка задачи исследования | 33 |
| 2 Экспериментальная часть..... | 35 |
| 2.1 Растворы и реактивы..... | 35 |
| 2.2 Аппаратура | 37 |
| 2.3 Методики эксперимента | 38 |
| 2.3.1 Методика атомно-абсорбционного определения концентрации ионов металлов | 38 |
| 2.3.2 Методика атомно-эмиссионного определения концентрации ионов металлов | 38 |
| 2.3.3 Методика спектрофотометрических исследований | 39 |
| 2.3.4 Методики кондиционирования капилляра | 39 |
| 2.3.5 Методики электрофоретических исследований | 40 |
| 2.3.6 Методика расчёта величин предела обнаружения и предела определения ионов металлов | 41 |
| 2.3.7 Методика расчёта равновесного состава растворов..... | 41 |
| 3 Электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с ионами металлов..... | 42 |
| 3.1 Отрицательная полярность | 42 |
| 3.2 Положительная полярность..... | 48 |
| 4 Влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Me-ЭДТА | 59 |
| 4.1 Введение диглицилглицина в состав фонового электролита..... | 63 |
| 4.2 Ввод отдельных зон диглицилглицина, катионов металлов и ЭДТА..... | 67 |
| 4.3 Ввод отдельных зон диглицилглицина и комплексов Me-ЭДТА | 69 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5 | Влияние устойчивости комплекса на его электрофоретическое поведение..... | 74 |
| 5.1 | Модель, описывающая поведение комплекса в капилляре..... | 74 |
| 5.2 | Описание поведения комплексов N-арил-3-аминопропионовых кислот..... | 85 |
| 5.3 | Описание электрофоретического поведения комплексов 1,10-фенантролина..... | 88 |
| 5.4 | Описание электрофоретического поведения комплексов ЭДТА..... | 97 |
| 6 | Анализ реальных объектов..... | 99 |
| 6.1 | Определение ионов меди(II) при положительной полярности..... | 99 |
| 6.1.1 | ная и питьевая вода..... | 99 |
| 6.1.2 | Напитки..... | 101 |
| 6.1.3 | Удобрения..... | 109 |
| 6.1.4 | Почва..... | 111 |
| 6.1.5 | Витаминно-минеральные комплексы..... | 113 |
| 6.2 | Определение ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) при отрицательной полярности..... | 116 |
| 6.3 | Определение ионов кобальта(II) и никеля(II) в виде комплексов с 1,10-фенантролином..... | 119 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 122 |
| | СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 124 |
| | СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 128 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ. Методика измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза..... | 151 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Ионы многих тяжёлых металлов играют важную роль в биохимических процессах живого организма. Они входят в состав активных центров ферментов, и при их отсутствии или недостатке нарушается нормальная жизнедеятельность организма. Увеличение поступления металлов в окружающую среду в ходе хозяйственной деятельности человека приводит к тому, что эти элементы перераспределяются в экосистемах, аккумулируются в пищевых цепях и проявляют себя как экотоксиканты. Таким образом, определение содержания тяжёлых металлов в объектах окружающей среды, продуктах питания, промышленных отходах является актуальной задачей аналитической химии.

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) получает всё большее распространение в аналитической практике вследствие своей высокой эффективности и экспрессности. Однако при электрофоретическом определении ионов металлов в виде аквакомплексов возникают определённые проблемы: электрофоретические подвижности многих гидратированных ионов близки, а чувствительность УФ-детектирования в методе КЭ часто недостаточна для их определения. Повысить чувствительность и селективность определения можно, используя реакции комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами. Изучение электрофоретического поведения комплексов различной природы позволит выявить оптимальные условия для определения ионов металлов в реальных объектах и расширить область практического применения метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.), Уральского научно-образовательного центра (стипендий для молодых учёных УрГУ и УГТУ-УПИ за успехи в фундаментальных исследованиях по созданию, изучению и применению новых перспективных материалов), стипендии губернатора Свердловской области и первого Президента России Б.Н. Ельцина для аспирантов, а также при финансовой поддержке молодых учёных УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Степень научной разработанности темы

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время метод КЭ интенсивно развивается и совершенствуется. При этом абсолютное большинство исследований посвящено разделению и определению биологически важных органических соединений. Гораздо меньшее внимание уделяется применению этого метода для определения неорганических веществ, в частности ионов тяжёлых металлов, которые являются основными неорганическими загрязнителями окружающей среды.

Для повышения селективности разделения и чувствительности детектирования ионов металлов в методе капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) их обычно переводят в форму комплексов с органическими лигандами. Выбор условий, оптимальных для разделения, как правило, носит эмпирический характер. Часто комплексообразующие реагенты, обладающие необходимыми свойствами, оказываются труднодоступными или требуют особых условий подготовки проб и проведения анализа.

Несмотря на большое число предложенных в литературе методик капиллярно-электрофоретического определения ионов тяжёлых металлов, лишь небольшая их часть применена для анализа реальных объектов, таких, как воды, напитки, витаминные препараты и т.п. В большинстве работ отсутствуют сведения о возможном влиянии других компонентов, входящих в состав пробы, на определение выбранных металлов. Не всегда приводятся метрологические характеристики разработанных методик. Все эти факторы затрудняют внедрение полученных результатов в аналитическую практику.

Цель работы состояла в исследовании возможности определения ионов переходных металлов в виде их комплексов с органическими реагентами методом капиллярного электрофореза.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Изучить электрофоретическое поведение этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и её комплексов с катионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pb(II), Bi(III), оптимизировать условия их разделения.

2) Исследовать влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексов Me-ЭДТА.

3) Разработать математическую модель, описывающую поведение комплекса в капилляре в процессе электрофоретического анализа.

4) Выявить влияние природы металла-комплексообразователя на электрофоретическое поведение комплекса и возможность его количественного определения.

5) Разработать методики определения содержания ионов переходных металлов в объектах различной природы методом КЗЭ.

Научная новизна

1. Рассчитаны электрофоретические подвижности комплексов ЭДТА с ионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pb(II), Bi(III) при различных значениях параметров электрофоретического эксперимента. Установлено, что для комплексов Me-ЭДТА величина электрофоретической подвижности определяется соотношением потенциала ионизации и радиуса иона Me^{2+} , термодинамической устойчивостью комплекса, кислотностью, природой и концентрацией фонового электролита. Показано, что на электрофоретическое определение ионов меди(II) не влияет присутствие всех остальных изученных ионов. Установлены параметры анализа, обеспечивающие эффективное отделение комплексов Cu(II), Fe(III) и Bi(III) от комплексов других металлов.

2. Впервые разработана теоретическая модель, описывающая поведение лабильных комплексов при капиллярном электрофоретическом анализе. Показана применимость этой модели для объяснения электрофоретического поведения комплексов ионов металлов с органическими реагентами различной природы. Установлена зависимость между устойчивостью комплекса и возможностью его количественного определения методом капиллярного зонного электрофореза.

3. Впервые показана и обоснована возможность использования трипептида глицина в качестве комплекс-селектора при электрофоретическом разделении комплексов Me-ЭДТА. Установлены условия отдельного электрофоретического определения ионов Cu(II), Fe(III), Pb(II), Bi(III), на основании чего разработаны методики определения данных ионов в реальных объектах.

Теоретическая и практическая значимость

- Выявлены факторы, влияющие на величину электрофоретической подвижности комплексов ионов металлов с органическими хелатообразующими реагентами, и оптимальные условия разделения комплексов, что является теоретической основой для разработки методик определения ионов металлов в реальных объектах.

- Разработана простая и экспрессная методика селективного определения ионов меди(II) в растворах в виде этилендиамина-тетраацетатного комплекса. Показана возможность применения данной методики для анализа природных и питьевых вод, напитков, почв и удобрений без предварительного концентрирования или отделения мешающих компонентов. Проведена метрологическая аттестация методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза.

- Предложены условия для одновременного определения ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) в виде комплексов с ЭДТА с использованием диглицилглицина в качестве комплекс-селектора. Показана возможность определения ионов указанных металлов в водах, напитках, промышленных отходах и сложнооксидных материалах.

- Разработана методика определения ионов никеля(II) и кобальта(II) в виде комплексов с 1,10-фенантролином в водах и удобрениях.

Методология и методы исследования

Электрофоретическое поведение комплексов ионов металлов исследовали методами КЗЭ и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) с прямым спектрофотометрическим детектированием в УФ-области. Предложено несколько вариантов проведения анализа с использованием предварительного и внутрикапиллярного комплексообразования, а также различных вариантов их сочетания.

Для определения концентрации ионов металлов в стандартных растворах использовали методы комплексонометрического титрования, атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Электрофоретически содержание ионов металлов в пробах определяли методом градуировочного графика (ГГ) или стандартных добавок.

Идентификацию компонентов проводили по совпадению времён миграции ионов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе либо с использованием метода добавок. Правильность разработанных методик анализа оценивали, используя метод стандартных добавок, а также сравнением результатов, полученных методами КЗЭ, ААС и АЭС-ИСП.

Влияние химической природы реагирующих ионов и параметров анализа на электрофоретическое поведение комплексов оценивали, используя метод математического моделирования и сравнение рассчитанных результатов с экспериментальными данными.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Влияние состава фонового электролита и условий анализа на электрофоретическое поведение хелатообразующих реагентов различных классов и их комплексов с ионами металлов.

2. Зависимость электрофоретической подвижности комплекса от природы металла-комплексобразователя.

3. Факторы, определяющие возможность количественного электрофоретического определения ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами.

4. Влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Me-ЭДТА.

5. Методики электрофоретического определения ионов переходных металлов с использованием ЭДТА в качестве комплексообразующего реагента.

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность результатов подтверждается использованием современных методов исследования и современного оборудования, прошедшего поверку или калибровку. Полученные данные характеризуются хорошей воспроизводимостью. Величины подвижностей комплексных ионов, полученные в данной работе, хорошо согласуются с литературными данными. Правильность результатов определения содержания ионов металлов в пробах подтверждена методом стандартных добавок,

а также независимыми методами анализа. Результаты, рассчитанные с использованием математической модели, хорошо согласуются с экспериментально полученными.

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010, 2013), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), Молодёжной конференции «Международный год химии» (Казань, 2011), VI Всероссийской конференции по химии молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), Всероссийских конференциях «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2014).

ФГУП «УНИИМ» выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза. Получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

Личный вклад автора

Анализ литературных данных, планирование и выполнение исследований, разработка теоретической модели поведения комплексов, отбор и подготовка проб к анализу, оценка метрологических характеристик разработанных методик проведены автором лично. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 патент на изобретение и тезисы 9 докладов Всероссийских конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 220 библиографических ссылок. Работа изложена на 167 страницах, содержит 48 рисунков, 22 таблицы, 1 приложение.

1 Обзор литературы

1.1 Метод капиллярного зонного электрофореза

Капиллярный электрофорез (КЭ) – группа гибридных методов разделения, реализуемых под действием электрического поля в капиллярах и основанных на различных сепарационных принципах. В зависимости от механизма и принципа разделения в КЭ выделяют методы капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), капиллярного гелевого электрофореза, капиллярного аффинного электрофореза и другие.

КЭ – универсальный и высокоавтоматизированный метод анализа. Благодаря высокой эффективности и скорости разделения, простоте аппаратного оформления и сравнительно низкой стоимости анализа в настоящее время он широко внедряется в аналитическую практику. КЭ находит применение в анализе объектов окружающей среды, ветеринарии, фармации и клинической биохимии, криминалистике, химической промышленности, при контроле качества пищевых продуктов и в других прикладных областях [1].

Недостатки метода – невысокую концентрационную чувствительность, недостаточную воспроизводимость – можно преодолеть, используя современное оборудование, специальные методики концентрирования или вариант неводного КЭ [1].

Наиболее распространённым и самым простым вариантом КЭ является метод КЗЭ, при котором состав фонового электролита, значение pH и напряжённость поля во всем пространстве разделения остаются постоянными [2]. Проба вводится в тонкий кварцевый капилляр в виде узкой зоны, а её компоненты детектируются в виде отдельных зон на конце детектора. Полученная электрофореграмма (ЭФГ) – зависимость сигнала детектора от времени – представляет собой последовательность пиков; время миграции является качественной характеристикой компонента, площадь (или высота) пика пропорциональна его концентрации.

В основе КЗЭ лежат два процесса – электромиграция заряженных частиц и электроосмос. Разделение происходит за счёт того, что параметры электромиграции специфичны для каждого сорта заряженных частиц. В то же время возмущающие факторы (диффузионные, сорбционные, конвекционные, гравитационные и т. п.)

в капилляре существенно ослаблены, благодаря чему достигается рекордная эффективность разделения – до сотен тысяч теоретических тарелок. Метод позволяет разделять только ионогенные компоненты [1].

Электрофоретическая скорость движения частицы $v_{эл}$ определяется её эффективным поверхностным зарядом z , который меньше заряда иона вследствие ионной атмосферы, и эффективным радиусом r , а также напряжённостью электрического поля в капилляре E и вязкостью раствора η [3]:

$$v_{эл} = \frac{z E}{6 \pi r \eta}. \quad (1.1)$$

Чаще скорость движения частицы характеризуют величиной собственной подвижности $\mu_{эл}$:

$$\mu_{эл} = \frac{v_{эл}}{E}. \quad (1.2)$$

Подвижность иона выражается положительным числом при движении его от входа капилляра к детектору и отрицательным, если он движется в обратном направлении. Из экспериментальных данных определяют эффективную подвижность [1]:

$$\mu_{эфф} = \frac{L_{эфф} L_{общ}}{t U}. \quad (1.3)$$

Здесь $L_{общ}$ – общая длина капилляра от входного до выходного конца, $L_{эфф}$ – эффективная длина капилляра от входного конца до детектора, U – приложенная разность потенциалов, t – время миграции, т.е. время, необходимое частице для прохождения эффективной длины капилляра (соответствует времени появления максимума пика на ЭФГ).

Разделение ионов обычно проводят в кварцевом капилляре. При $pH > 2.5$ внутренняя поверхность капилляра вследствие диссоциации силанольных групп приобретает отрицательный заряд, который возрастает с увеличением pH раствора. При наложении электрического поля вдоль капилляра положительно заряженная диффузная часть двойного электрического слоя начинает мигрировать к катоду, увлекая за собой всю массу жидкости в капилляре. Возникает электроосмотический поток (ЭОП), который осуществляет пассивный перенос раствора.

Скорость ЭОП определяется уравнением [4]:

$$v_{\text{ЭОП}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi E}{\eta}, \quad (1.4)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ξ – кинетический потенциал поверхности капилляра. В сильноокислых растворах ЭОП отсутствует; с увеличением концентрации электролита и при добавлении органических компонентов его скорость уменьшается.

Эффективная подвижность аналита $\mu_{\text{эфф}}$ является суммой электрофоретической подвижности аналита $\mu_{\text{эл}}$ и подвижности ЭОП в капилляре $\mu_{\text{ЭОП}}$:

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{ЭОП}} + \mu_{\text{эл}}. \quad (1.5)$$

Если частицы аналита движутся в направлении, противоположном ЭОП, то

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{ЭОП}} - \mu_{\text{эл}}. \quad (1.6)$$

Время, необходимое жидкости для преодоления эффективной длины капилляра вследствие возникающего ЭОП, называют временем ЭОП; его определяют экспериментально по времени миграции нейтрального компонента – маркера ЭОП. Подвижность ЭОП вычисляют по формуле, аналогичной (1.3), и тогда собственную подвижность комплекса можно рассчитать, зная времена миграции данного комплекса и ЭОП:

$$\mu_{\text{эл}} = \frac{L_{\text{общ}} L_{\text{эфф}}}{U} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_{\text{ЭОП}}} \right). \quad (1.7)$$

Направление ЭОП можно обратить, добавляя в фоновый электролит специальные вещества – модификаторы ЭОП. Обычно это катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные сорбироваться на внутренней стенке кварцевого капилляра и изменять её заряд на положительный. Обращение ЭОП в сочетании с использованием отрицательной полярности источника напряжения обычно применяют для анализа анионов.

Уникальное свойство ЭОП, обеспечивающее высочайшую эффективность разделения в КЗЭ, – его плоский профиль (в отличие от параболического в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)), который практически не вызывает уширения зон при их движении в капилляре [1]. Основной вклад в размытие пиков в КЗЭ вносит диффузия. Ширина зон увеличивается с увеличением времени миграции, поэтому иногда для количественного анализа используют величину так

называемой исправленной площади пика, равную отношению площади пика ко времени миграции [5, 6].

КЭ относится к группе комбинированных методов анализа, поскольку объединяет предварительное разделение компонентов смеси и их определение. Важными характеристиками разделения являются разрешение, эффективность и селективность. Эффективность КЗЭ выражается числом теоретических тарелок N [1]:

$$N = 5.54 \cdot \left(\frac{t}{w_{1/2}} \right)^2, \quad (1.8)$$

где $w_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты.

Разрешение в методе КЭ рассчитывают по формуле [1]:

$$R_s = \frac{2(t_1 - t_2)}{w_1 + w_2}, \quad (1.9)$$

где t_1 и t_2 – времена миграции первого и второго компонентов, w_1 и w_2 – ширина первого и второго пиков при основании.

Фактор селективности в КЗЭ определяется как отношение электрофоретических подвижностей компонентов μ_1 и μ_2 [1]:

$$S_f = \frac{\mu_1}{\mu_2}. \quad (1.10)$$

По другим данным [7], в частности, при электрофоретическом разделении энантиомеров, используют следующее соотношение:

$$S_f = 2 \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1 + \mu_2}. \quad (1.11)$$

Селективность разделения в КЗЭ обычно невелика из-за осуществления разделения в гомогенной среде. Для повышения селективности изменяют рН ведущего электролита, вводят в него различные добавки (ПАВ, макроциклы, органические растворители), проводят модификацию капилляра.

Любая система КЭ включает в себя следующие узлы: капилляр, источник высокого напряжения с возможностью переключения полярности, устройство ввода пробы, детектор, а также систему сбора, обработки и вывода информации. Схематично устройство системы капиллярного электрофореза «Капель 105М» показано на рисунке 1.1.

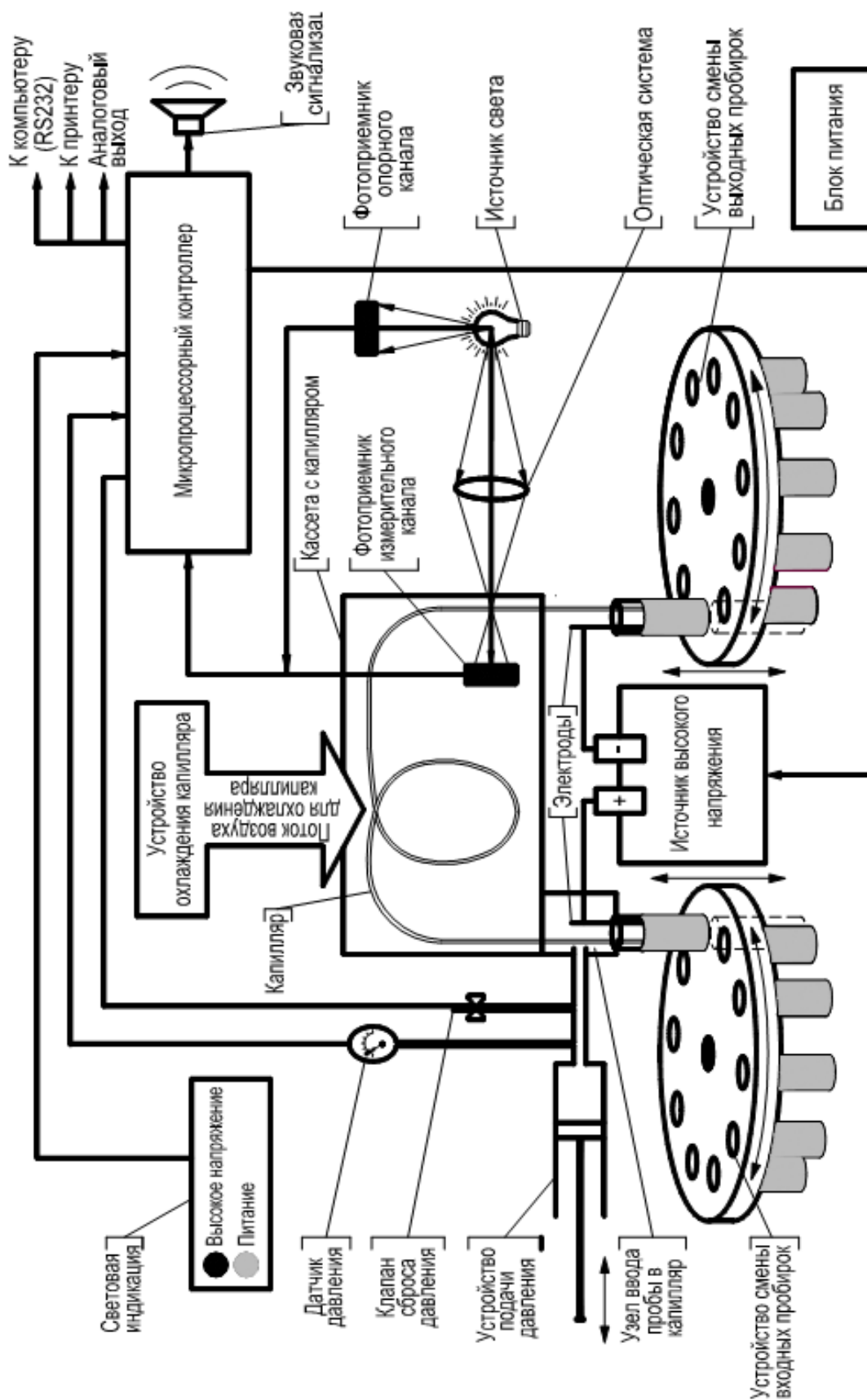


Рисунок 1.1 – Схема устройства системы капиллярного электрофореза «Капель 105М» с источником напряжения положительной полярности

1.2 Определение ионов металлов в режиме капиллярного зонного электрофореза с прямым фотометрическим детектированием

При определении ионов металлов методом КЗЭ возможны два варианта детектирования. Если аналитический сигнал обусловлен физическими или химическими свойствами самого катиона металла или металлсодержащих частиц (например, комплекса иона металла с органическим лигандом), говорят о прямом детектировании. Если же аналитический сигнал обусловлен частицами, не содержащими металл (например, фоновым электролитом), то такой вариант детектирования называют косвенным или непрямым [8].

В современной практике прямое детектирование катионов металлов используется довольно редко, поскольку они обладают небольшими молярными коэффициентами поглощения в УФ- и видимой области. Для увеличения чувствительности исследуемые катионы предварительно переводят в соединение, хорошо поглощающее излучение в данном диапазоне, обычно – комплексы с органическими лигандами. Неорганические лиганды используются главным образом для разделения драгоценных металлов [9–12]; необходимость строгого контроля условий комплексообразования ограничивает их применение [13]. Предел обнаружения при прямом детектировании может достигать 10^{-7} моль/дм³ [14] и более низких величин [15–17]. Косвенное детектирование является более универсальным, чем прямое, но иногда недостаточно чувствительным. Некоторые примеры методик определения ионов металлов с использованием прямого спектрофотометрического детектирования приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Определение ионов тяжёлых металлов методом КЗЭ с прямым детектированием

| № | Определяемые ионы* | Реагент** | Фоновый электролит | pH | Матрица*** | Предел определения, C_{min}^{***} | Источник |
|---------------------------------|--|------------|---|-----|-------------------------------------|--|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Положительная полярность | | | | | | | |
| 1 | Cr(III), Cu, Fe(III), U, V(IV), V(V), Sr, K, Ce | – | HClO ₄ /HCl, 0.066 моль/дм ³ NaCl | 2.3 | – | 0.25–5 мг/дм ³ | [18] |
| 2 | Fe(III), Fe(II), Cu, Ni, Cr, Hg, Pd, Ag, Cd, Zn, Co(II), Co(III) | NaCN | 0.04 моль/дм ³ фосфат, 0.002 моль/дм ³ NaCN | 9.4 | – | 24–335 мкг/дм ³ | [11] |
| 3 | Ag, Au | NaCN | 0.01 моль/дм ³ карбонат | 9.6 | Руды | 3 мг/дм ³ | [12] |
| 4 | Mg, Ca, Sr, Ba | – | 0.02 моль/дм ³ тетраборат, 0.002 моль/дм ³ ЭДТА | 9.2 | Воды, сыворотка | 1 · 10 ⁻⁵ моль/дм ³ | [19] |
| 5 | Sr, Cu, Hg, Al, Pb | – | 0.02 моль/дм ³ тетраборат, 0.005 моль/дм ³ ЦДТА | 8.6 | Фульвокислоты | – | [20] |
| 6 | Co(III), Bi, Fe(III), Cr, V(IV), Pb, Hg, Co(II), Cu, Ni | ДТПА | 0.02 моль/дм ³ фосфат, (0.005 моль/дм ³ ДТПА) | 8.5 | Сточные воды, электролизный раствор | (2–8) · 10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [21] |
| 7 | Ca, Cu, Hg, Fe(III) | ЦДТА | 0.01 моль/дм ³ тетраборат, 0.001 моль/дм ³ ЦДТА | – | – | (6–23) · 10 ⁻⁹ моль/дм ³ | [22] |
| 8 | Fe | ЦДТА, Phen | 0.1 моль/дм ³ борат | 9 | Воды | 0.06–0.1 мг/дм ³ | [23] |
| 9 | Co(II), Co(III), Cu | en, Phen | 0.02 моль/дм ³ этилендиамин-сульфат | 7 | Электролизный раствор | (1–5) · 10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [24] |
| 10 | Fe, Cu, Zn | Phen | 5 · 10 ⁻⁵ моль/дм ³ Phen | 2.5 | Витамины | (1–4) · 10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [25] |
| 11 | Zn, Mn, Cu, Co, Cd, Fe | Phen | 0.03 моль/дм ³ NH ₂ OH, 1 · 10 ⁻⁴ моль/дм ³ Phen, 0,1% метанол | 3.6 | Речная вода | 1–3 мкг/дм ³ | [26] |
| 12 | Fe, Zn, Cu, Mn, Cd | Phen | 0.2 моль/дм ³ ацетат, 5 · 10 ⁻⁴ моль/дм ³ Phen, 0.01 моль/дм ³ NH ₂ OH · HCl, 20% ацетон | 5.5 | Твёрдые частицы | 40–142 мкг/дм ³ | [27] |
| 13 | Fe | Phen | 0.05 моль/дм ³ ацетат | 5.0 | Воды | 5 · 10 ⁻⁹ моль/дм ³ | [28] |

Продолжение табл. 1.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---------------------------------------|--------------------------|--|-----|---------------------------------|---|------|
| 14 | Fe, Co, Ni, Cu, Zn | гликолевая кислота/ Phen | 0.05 моль/дм ³ гликолевая кислота | 6.0 | Снег | (1.5–5.4)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [29] |
| 15 | Cu, Co(III) | en | 0.02 моль/дм ³ en | 7.0 | Электролизный раствор | (1–5)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [30] |
| 16 | Co(II), Co(III), Cu | дипиридил | 0.04 моль/дм ³ ацетат, 9·10 ⁻⁵ моль/дм ³ ЦТАБ, 3.5·10 ⁻⁵ моль/дм ³ дипиридил | 4.2 | – | – | [31] |
| 17 | Fe, Co, Ni, Cu, Zn | ПАР | 0.01 моль/дм ³ борат-фосфат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАР, 5·10 ⁻³ моль/дм ³ ТБАБ, 5·10 ⁻³ моль/дм ³ ТМА | 8 | Медикаменты | (2–6)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [32] |
| 18 | Mn, Fe(III), Co, Ni Cu Zn | ПАР | 0.015 моль/дм ³ NH ₃ /NH ₄ Cl Модификация группами -CONHOH | 9 | – | (6–8)·10 ⁻⁹ моль/дм ³ | [33] |
| 19 | Cu, Fe, Zn, Co, Ni | ПАР | 0.01 моль/дм ³ ТАПС, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАР, 0.005 моль/дм ³ ТБАБ | 8.8 | Чай | 6–30 мкг/дм ³ | [34] |
| 20 | Ta, Nb, V | ПАР | 0.04 моль/дм ³ фосфат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАР, 0.0025 моль/дм ³ тартрат | 6.5 | – | 133–804 мкг/дм ³ | [35] |
| 21 | Co, Cu, Fe, Zn | – | 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАР, 0.01 моль/дм ³ ТАПС | 8.4 | Вода, витамины | 1·10 ⁻⁸ моль/дм ³ | [36] |
| 22 | Ru, Rh, Os(IV), Co | ТАР | 0.4 моль/дм ³ фосфат, 10% этанол | 6.5 | – | 92–843 мкг/дм ³ | [37] |
| 23 | Co, Zn, Ni, Fe | ТАР | 0.01 моль/дм ³ Трис-НСl, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТАР | 7.7 | Медикаменты, водопроводная вода | 27–152 мкг/дм ³ | [38] |
| 24 | U, Co, Cd, Ni, Ti, Cu | ТАР | 0.015 моль/дм ³ фосфат-тетраборат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТАР | 8.3 | – | 59–1700 мкг/дм ³ | [39] |
| 25 | Co, Zn, Cd, Mn, Ni, Fe, Cu | ГХСК | 0.01 моль/дм ³ борат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ГХСК | 9.2 | Водопроводная вода | 3.2–225 мкг/дм ³ | [40] |
| 26 | Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Al | ГХСК | 0.01 моль/дм ³ борат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ГХСК | 9 | H ₂ O ₂ | (0.05–2)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [41] |
| 27 | Pb, Cu, Fe, Ni, Zn | ГХСК | 0.01 моль/дм ³ фосфат, 0.006 моль/дм ³ борат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ГХСК, 0,1% полиэтиленгликоль | 8 | – | – | [42] |
| 28 | Cd, Zn, Pb, V(IV), Hg, Cu, Co, Ni, Fe | 5-Br-ПАПС | 1.2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ 5-Br-ПАПС, 0.024 моль/дм ³ ацетат | 4.9 | Соли никеля | (0.05–1)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [43] |

Продолжение табл. 1.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------------|---|--|--|------|--------------------------|--|----------|
| 29 | Cd, Zn, Pb, V(IV), Cu, Co(III), Ni, Fe | Нитро-ПАПС | 0.024 моль/дм ³ ацетат, 1.2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ Нитро-ПАПС | 4.1 | Соли никеля | (1–5)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [44] |
| 30 | Co(III), Ni, Cu, Zn, Cd | ПАДАФ | 0.05 моль/дм ³ ацетат, 20% ацетонитрил, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАДАФ | 6.0 | Витамин В ₁₂ | 30–550 мкг/дм ³ | [45, 46] |
| 31 | Cu, Pb, Cd, Ni, Hg | дитиокарбамат | 0.02 моль/дм ³ тетраборат | 9.1 | – | (1.8–15)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [47] |
| 32 | Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Pb, Cd, Hg | NN,N'N'-тетраakis(2-пиридилметил)-этилендиамин | 0.01 моль/дм ³ Бис-Трис, 0.175 моль/дм ³ КСl, 78% СН ₃ ОН | 7.0 | Физиологические жидкости | (3–11)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [48] |
| 33 | Cd, Co, Cu, Fe(III), Hg, Mo, Sc, U, V, Y, Zn | ДАПМП | 0.01 моль/дм ³ тетраборат, 0.075 моль/дм ³ ЦТАБ, 0.01 моль/дм ³ октансульфонат | 9 | – | (1–14)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [49] |
| 34 | Fe(II), Cu, Zn, Mn | – | 0.05 моль/дм ³ ацетат, 2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ 2,4,6-три(2'-пиридил)-1,3,5-триазин, 20% этанол | 5 | Природные воды | 0.01–0.05 мг/дм ³ | [50] |
| Отрицательная полярность | | | | | | | |
| 35 | Au, Pt, Fe(II), Fe(III), Pd, Cu(I), Co, Ag, Cr Ni | CN ⁻ | 0.005 моль/дм ³ фосфат, 0.005 моль/дм ³ триэтанолламин, 8·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТАБ, (2-30)·10 ⁻⁵ моль/дм ³ CN ⁻ | 8.5 | – | 0.16–36 мг/дм ³ | [9] |
| 36 | Cu, Ni, Zn | Нитрилотриуксусная кислота | 0.05 моль/дм ³ фосфат, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ | 6.86 | Удобрения | (2–50)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [51] |
| 37 | Cu, Fe(III) | [S,S']-этилендиамин-дисукциновая кислота | 0.025 моль/дм ³ борат, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТАБ | 7.0 | Бумажная суспензия | (3–10)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [52] |
| 38 | Cr, Fe, Cu, Pb | ЭДТА | 0.1 моль/дм ³ ацетат, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ | 5.5 | Сточные воды | (6.4–27)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [53] |
| 39 | V | ЭДТА | 0.05 моль/дм ³ ацетат, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЭДТА | 4.6 | Сточные воды | 0.1–0.4 мг/дм ³ | [54] |

Продолжение табл. 1.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|--|-----------------------|--|-----|-----------------------|--|------|
| 40 | Cu | – | 0.03 моль/дм ³ ЭДТА, 0.04 моль/дм ³ ацетат | 5 | – | – | [55] |
| 41 | Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Cd, Pd | – | 0.03 моль/дм ³ ацетат, 0.001 моль/дм ³ ЭДТА, 4·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ | 5.5 | Сточные воды | (2.4–25.2)·10 ⁻¹¹ моль | [17] |
| 42 | Al, Cr, Ni, Pb | ЭДТА, ГЭДТА | 0.025 моль/дм ³ борат, 0.025 моль/дм ³ Н ₃ ВО ₃ , 0.025 моль/дм ³ ЦТАБ | 9.2 | Ядерные отходы | – | [56] |
| 43 | Cu, Pb, Fe(III) | ЭДТА, ванкомицин | 0.05 моль/дм ³ фосфат, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТАБ | 5 | Водопроводная вода | (0.2–5)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [57] |
| 44 | Cu, Ni, Co, Fe | ЭДТА, ванкомицин | 0.075 моль/дм ³ фосфат, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТАБ | 5 | Водопроводная вода | 2–10 мкг/дм ³ | [58] |
| 45 | Bi, Fe(III), Pb, Cu | ДТПА | 0.01 моль/дм ³ Na ₂ В ₄ О ₇ , 2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ, 10% этиленгликоль (для Mn ²⁺ и Pb ²⁺) | 9.3 | Сточные воды | 0.2–1.4 мг/дм ³ | [59] |
| 46 | Zn, Mn | | | | | – | |
| 47 | Tl, Ce, Bi, Fe, V, Ag, Zr, Cr, Sn, Mo, Ba, Sr, Ca, Mg, Hg, Ni, Cu, Zn, U | ЦДТА | 0.02 моль/дм ³ борат, 0.001 моль/дм ³ ЦДТА, 5% этиленгликоль | 9 | – | (0.1–4)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [60] |
| 48 | Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mn | – | 0.05 моль/дм ³ ацетат, 0.001 моль/дм ³ ЦДТА | 6.2 | – | (0.4–4.2)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [61] |
| 49 | Fe(III), Ni, Cu, Pb | 1) тартрат 2) ЭДТА | 0.01 моль/дм ³ ацетат, 0.002 моль/дм ³ тартрат, 2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ | 4.8 | Раствор NaCl | (0.5–3)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [62] |
| 51 | Cu, Ni, Zn | цитрат | 0.15 моль/дм ³ NaCl, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТАБ | | Молоко | – | [63] |
| 50 | Nb(V), Ta(V) | ПАР цитрат | 0.01 моль/дм ³ цитрат, 0.005 моль/дм ³ ТБА-ОН | 6 | Горные породы | 9.1–25.2 мкг/дм ³ | [64] |
| 52 | Cu, Zn, Ni, Cd, Mn, Pb, Fe(III), Al, Ca | – | 0.01 моль/дм ³ 2,6-ПДК, 7.5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ТТАБ | 4.0 | Грунтовые воды | (3–10)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [65] |
| 53 | Cu, Ni, Fe(II), Co, Fe(III) | – | 0.02 моль/дм ³ 2,6-ПДК, 5·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ЦТА-ОН | 5.7 | Электролизный раствор | 0.2–1.9 мг/дм ³ | [66] |
| 54 | Co, Zn, Ni, Hg | ПАДАФ | 0.05 моль/дм ³ ацетат, 0.002 моль/дм ³ ЦТАБ, 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ ПАДАФ | 6 | Волосы | (0.042–30)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [67] |

Продолжение табл. 1.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---|---|---|-----|----------------|--|------|
| 55 | Al, Co(II), Co(III), Cr, Fe(III), Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, V | 2,2'-дигидроксиазобензол-4,4'-дисульфонат | 0.025 моль/дм ³ ТТАБ, 0.02 моль/дм ³ фосфат | 7.0 | – | (1–3)·10 ⁻¹⁵ моль | [68] |
| 56 | Co, Ni, Zn, Mn | 5,10,15,20-тетраakis(4-сульфофенил)-порфирин | 0.01 моль/дм ³ цитрат | 3.5 | Речная вода | (0.0002–4)·10 ⁻⁶ моль/дм ³ | [16] |
| 57 | Bi, Sb | [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ | 0.05 моль/дм ³ малонат | 2.4 | – | 1·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [69] |
| 58 | Cd | – | 2·10 ⁻⁴ моль/дм ³ [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ , 1·10 ⁻⁴ моль/дм ³ малонат | 3 | Природные воды | (1–5)·10 ⁻⁷ моль/дм ³ | [70] |

Примечания.

* – типичные валентности металлов для краткости не указаны (щелочные металлы (I), щёлочноземельные металлы (II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Bi(III), Ru(III), Rh(III), V(V), Mo(VI), U(VI) и т.д.)

** – для предварительного комплексообразования. Прочерк означает внутрикапиллярное комплексообразование. Курсивом отмечено комплексообразование при вводе отдельных зон реагента и металлов

*** – прочерк означает отсутствие данных

Сокращения: ЦДТА – циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, ДТПА – диэтиленстриамин-N,N,N',N'',N''-пентауксусная кислота, еп – этилендиамин, ТБАБ – бромид тетрабутиламмония, ПАР – 4-(2-пиридилазо)резорцин, ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония, ТАПС – N-трис(гидроксиметил)метил-3-аминопропансульфоновая кислота, ТМА – триметиламин, Трис – трис(гидроксиметил)аминометан, Бис-Трис – бис(2-гидроксиэтил)амино-трис(гидроксиметил)метан, ТТАБ – бромид тетрадецилтриметиламмония, ГЭДТА – N-гидроксиэтилэтилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота, ТБА-ОН – гидроксид тетрабутиламмония, ГАР – 4-(2-тиазолилазо)резорцин, ГХСК – 8-гидроксихинолин-5-сульфоновая кислота, 5-Br-ПАПС – 2-(5-бromo-2-пиридилазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропиламино)фенол, Нитро-ПАПС – 2-(5-нитро-2-пиридилазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропиламино)фенол, ПАДАФ – 2-(5'-бromo-2'-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол, 2,6-ПДК – 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, ДАПМП – 2,6-диацетилпиридин-бис(N-метиленипиридиногогидразон)

В электрофоретических методах анализа используют три основных способа проведения реакций комплексообразования [1]:

1) перед электрофоретическим анализом. Предварительно смешивают растворы, содержащие ионы металлов и реагент, после достижения равновесия образовавшийся комплекс анализируют электрофоретически. Преимуществом данного способа является возможность исследования инертных комплексов. Сочетание фонового электролита, пропускающего излучение в УФ-области, и сильно поглощающего комплексного соединения позволяет значительно уменьшить предел обнаружения.

2) непосредственно в капилляре во время электрофоретического анализа. Анализируемая проба в этом случае представляет собой раствор, содержащий ионы металла, а комплексообразующий реагент добавлен в фоновый электролит. Этот способ используют в тех случаях, когда комплекс образуется быстро (по сравнению со временем электрофоретического анализа). Возможным недостатком данного способа является невысокая чувствительность определения, поскольку реагент часто поглощает свет в той же области, что и комплекс, и присутствие реагента в фоновом электролите приводит к увеличению базовой линии [1].

В некоторых случаях, особенно при исследовании недостаточно устойчивых комплексов, используют сочетание первого и второго способов.

3) после электрофоретического разделения. При этом способе удаётся избежать трудностей, связанных с разделением комплексов (которые часто обладают близкими свойствами), но используется данный метод очень редко, поскольку требуются специальные системы смешивания малых объёмов растворов [71].

Разделение ионов в методе КЗЭ основано на различии их подвижностей. Одна из наиболее серьёзных проблем при электрофоретическом разделении ионов переходных металлов связана с тем, что электрофоретические подвижности их аквакомплексов бывают очень близки из-за одинакового заряда и близких размеров ионов. В таких случаях для разделения ионов металлов необходимо использовать дополнительные химические взаимодействия, такие как образование координационных комплексов, ионных пар или комплексов включения. Кроме того, вспомогательные взаимодействия позволяют в ряде случаев повысить чувствительность определения [8, 72].

Разделение комплексов в КЗЭ становится возможным благодаря разнице в степени комплексообразования, структурах образующихся комплексов или их зарядах. Если равновесие реакции комплексообразования



устанавливается быстро, то наблюдаемая подвижность комплекса зависит от подвижностей иона металла и комплексных частиц и концентрации свободного лиганда, что выражается уравнением электромиграции [73]:

$$\mu_c = \frac{\mu_0 + \sum_{i=1}^n (\mu_i \beta_i [L]^i)}{1 + \sum_{i=1}^n (\beta_i [L]^i)}, \quad (1.13)$$

где μ_c – средняя подвижность, характеризующая суммарный электромиграционный перенос металла, μ_0 – подвижность катиона металла, α_i – мольная доля ML_i ,

$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$ – общая константа устойчивости, $[L]$ – равновесная концентрация лиганда.

Если устойчивость образующихся комплексов невелика, то комплексообразование будет неполным; степень комплексообразования и, следовательно, заряд комплексов будут отличаться для различных металлов. Это свойство можно использовать для увеличения разрешения, изменяя концентрацию лиганда в растворе.

В присутствии комплексообразующего реагента в фоновом электролите эффективная подвижность иона металла, находящегося в равновесии с комплексами ML_i , уменьшается в соответствии с величиной констант устойчивости данных комплексов. Таким образом, критерий для выбора оптимального комплексообразующего реагента заключается в том, чтобы диапазон констант устойчивости комплексов с исследуемыми катионами металлов был возможно более широким [74]. Наиболее распространённые слабые комплексообразующие реагенты, применяемые для определения ионов металлов, – гидроксиизомасляная, лимонная и молочная кислоты [13].

Концентрация лиганда влияет на степень комплексообразования и, следовательно, на эффективную подвижность иона металла. Оптимальную

концентрацию лиганда выбирают из некоторого диапазона, который зависит от содержания ионов металлов в пробе и устойчивости образующихся комплексов. При слишком малых концентрациях лиганда его не хватит для комплексообразования. Наоборот, если концентрация лиганда слишком велика и все катионы металлов находятся в виде комплексов, возможна потеря селективности. Кроме того, повышение концентрации комплексообразующего реагента в фоновом электролите приводит к возрастанию тока в капилляре, увеличению времени миграции комплексов и уменьшает чувствительность косвенного детектирования. Обычные величины C_L находятся в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ [74, 75].

Следует отметить, что при использовании уравнения (1.13) для теоретического расчёта подвижностей следует учитывать точность исходных данных [76]. Поскольку константы устойчивости комплексов ML_i редко бывают известны с достаточной точностью, вычисленные значения μ_c требуют экспериментальной проверки [77].

При использовании понятия средней подвижности ионов (1.13) учитывают только термодинамику комплексообразования, считая, что в каждый момент времени в системе устанавливается равновесие. В реальности скорость реакции комплексообразования может быть недостаточна для достижения равновесия за время электрофоретического анализа. В этом случае проявляется размывание зон, вызванное электродиффузией.

Коэффициент электродиффузии определяется величиной электрического потенциала U , разностью между средней подвижностью и подвижностью иона в неравновесном состоянии $\Delta\mu$, константами скоростей реакций образования и диссоциации комплекса k_1 и k_2 , а также временем миграции t :

$$D_{эл} = \frac{U^2 \Delta\mu k_1 k_2}{2t}. \quad (1.14)$$

Кинетические эффекты могут оказать значительное влияние на результаты электрофоретического анализа. Так, авторы [78] объяснили отсутствие пиков Al(III), Fe(III), V(IV), Cr(III) и U(VI) при использовании фоновых электролитов, содержащих молочную кислоту и другие слабые комплексообразующие реагенты, низкой скоростью образования соответствующих комплексов.

Одновременное существование аналита в нескольких формах, равновесие между которыми устанавливается медленно, может привести к искажению формы пика на ЭФГ (ухудшение разрешения, чрезмерное размытие, раздвоение или появление треугольных пиков, зависимость формы пика от концентрации лиганда в фоновом электролите и pH раствора) [15, 40, 45, 79–81]. С другой стороны, инертным комплексам обычно соответствует один чётко выраженный пик правильной гауссовской формы. Та же закономерность наблюдается и для полидентатных лигандов типа ЭДТА, образующих комплексы только одного стехиометрического состава.

Различие в скоростях диссоциации комплексов иногда используют для селективного их определения в так называемом режиме кинетической дифференциации. Например, можно определять комплексы Co(III), V(V), Fe(II), Cu(II) и Ni(II) с ПАР в присутствии ионов Cd(II), Mn(II) и Zn(II), поскольку комплексы последних довольно лабильны и разрушаются в процессе электрофоретического анализа [68].

Большинство реагентов, используемых для комплексообразования с ионами металлов, являются слабыми кислотами, и концентрация свободного лиганда, входящая в уравнение (1.13), зависит от кислотности раствора. С уменьшением кислотности равновесие (1.12) сдвигается в сторону образования медленно мигрирующих комплексов ML_i , поэтому обычно устанавливают такое значение pH рабочего буферного раствора, которое превышает величину pK_a комплексообразующей кислоты [74]. Проведение анализа в щелочной среде, однако, ограничивается возможностью образования гидроксидов металлов (и депротонированием поглощающего соединения в случае косвенного детектирования). Увеличение pH раствора может, кроме того, нивелировать различия в электрофоретических подвижностях комплексов за счёт возрастания скорости ЭОП [75]. Таким образом, выбор оптимального значения pH является важной задачей для оптимизации разделения.

Среди сильных комплексообразующих реагентов наиболее перспективными являются хелатообразующие, особенно – аминокполикарбоновые кислоты. В том случае, если лиганд образует прочные комплексы с аналитами или в растворе присутствует избыток комплексообразующего реагента, комплексообразование происходит практически полностью, и селективность определяется различиями в структуре и зарядах комплексных частиц. На разделение комплексов может оказывать влияние

различная степень диссоциации функциональных групп лиганда [68]. Для комплексов с аминокполикарбоновыми кислотами, если молекула лиганда не может занять все координационные места иона металла, селективность зависит от равновесия между смешанными аква- и гидроксокомплексами [19, 82]. Если разделяемые комплексы заряжены, то необходимо учитывать возможность образования ионных ассоциатов между ними и компонентами фонового электролита (например, анионные комплексы способны образовывать ассоциаты с молекулами катионных ПАВ, которые используются для обращения направления ЭОП [9, 68]).

Проведение анализа при положительной полярности в кислой или нейтральной среде используется в тех случаях, когда разделяемые комплексы положительно заряжены, что характерно для незаряженных лигандов типа 1,10-фенантролина. Если природа металла-комплексобразователя оказывает влияние на диссоциацию тех функциональных групп лиганда, которые не участвуют в образовании комплекса (в случае ПАР или 8-гидроксихинолин-5-сульфоновой кислоты), то на селективность можно влиять, изменяя кислотность раствора.

В то же время при положительной полярности возможно разделение и анионных комплексов, если разделение ведут в щелочной среде, где скорость ЭОП намного превышает собственную скорость миграции комплексных частиц. Такой подход позволяет улучшить разрешение пиков и применяется при использовании неселективных комплексообразующих реагентов, таких, как ПАР [33, 36] или аминокполикарбоновые кислоты [19, 20, 22, 23]. Предложена методика определения ионов Fe(III) после их предварительного комплексообразования с ЭДТА с использованием боратного фонового электролита при pH 9.0 [83]. Авторы [84] разработали способ определения ионов Ca(II) и Mg(II) в морской воде, используя фоновый электролит, содержащий тетраборат натрия и ЭДТА для внутрикапиллярного комплексообразования. В работе [85] показана возможность определения ионов Pb(II), Hg(II) и Se(VI) в водопроводной воде при введении в состав фонового электролита $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ додецилсульфата натрия. Добавление в боратный фоновый электролит наряду с ЭДТА дополнительного комплексообразующего реагента – 1,10-фенантролина – позволило одновременно определять катионы Fe(II) и Fe(III) [86]. Электрофоретическое поведение комплексов других металлов с ЭДТА в данных

условиях ранее систематически не изучалось. В целом, данный подход не нашёл широкого применения: поскольку анионы мигрируют против ЭОП, возрастает время анализа и диффузионное размывание пиков.

Разделение анионных комплексов чаще проводят при отрицательной полярности источника. Основные классы комплексообразующих реагентов, используемых в данном подходе, – аминополикарбоновые и гидроксикарбоновые кислоты. Существует несколько работ, в которых предложены варианты разделения комплексов переходных металлов с ЭДТА в слабокислой среде (рН 4–5.5) [17, 53–55, 87, 88]. Существуют сведения о возможности разделения ионов V(IV) и V(V) при использовании как предварительного, так и внутрикапиллярного комплексообразования с ЭДТА [54, 87, 88]. Авторы [53] предложили методику определения ионов Cr(III), Fe(III), Cu(II) и Pb(II) после комплексообразования с ЭДТА с использованием ацетатного фонового электролита с добавлением ТТАБ при рН 5.5. Добавление ЭДТА в состав фонового электролита позволило осуществить внутрикапиллярное комплексообразование одновременно с концентрированием за счёт свипинга и, таким образом, значительно понизить предел определения ионов Cu(II), Pb(II), Co(III) и Mn(II) [17]. Механизм такого концентрирования был теоретически исследован авторами [55] на примере определения ионов Cu(II).

Авторы [29] разработали двухступенчатую методику дериватизации, основанную на электрофоретическом разделении ионов металлов с использованием частичного комплексообразования с гликолевой кислотой и последующим комплексообразованием разделённых ионов в капилляре с 1,10-фенатролином. В капилляр последовательно вводят реагент, буферный раствор и пробу, содержащую катионы металлов. При наложении высокого напряжения катионы металлов движутся к детектору, в том же направлении движется зона реагента, но с меньшей скоростью. Катионы разделяются, попадают в зону реагента, и происходит комплексообразование. Образовавшиеся комплексы движутся далее со скоростью большей, чем у реагента, и детектируются в виде отдельных зон. Сходную схему проведения эксперимента использовали авторы [62]; в качестве комплексообразующих реагентов они применяли щавелевую кислоту и ЭДТА.

Поскольку комплексы ионов большинства тяжёлых металлов с ЭДТА образуются достаточно быстро [89, 90], то реакцию комплексообразования возможно осуществлять непосредственно в капилляре, добавляя комплексообразующий реагент в состав фонового электролита [91] или вводя его в виде отдельной зоны [62]. Такой вариант комплексообразования может увеличить скорость проведения анализа за счёт исключения одной стадии пробоподготовки (добавления в пробу комплексообразующего реагента), уменьшить погрешность определения и избежать разбавления пробы. Возможным недостатком внутрикапиллярного комплексообразования может оказаться понижение чувствительности прямого детектирования, поскольку реагент, добавляемый в фоновый электролит, сам обладает некоторым светопоглощением в УФ-области.

Для повышения чувствительности определения этилендиаминтетраацетатных комплексов Cu(II), Pb(II), Co(II) и Mn(II) авторами [17] предложен вариант *on-line* концентрирования – свипинг за счёт динамического комплексообразования. Термин «свипинг» используется для описания процесса концентрирования нейтральных частиц в режиме МЭКХ, при котором аналиты концентрируются мицеллами, проникающими в зону образца, где мицеллы отсутствуют [92]. В случае ионов металлов этот термин используется в переносном смысле – здесь роль мицелл, «собирающих» аналиты, играет комплексообразующий реагент, содержащийся в растворе фонового электролита и отсутствующий в составе пробы. Сравнение результатов, полученных авторами [17] и [62], показывает, что для наибольшей селективности разделения необходимо, чтобы подвижности комплексов максимально отличались от подвижности комплексообразующего реагента, а для достижения наибольшей чувствительности определения эти величины должны быть максимально близки. Таким образом, при практическом применении методик, использующих внутрикапиллярное комплексообразование, нужно подбирать такие условия проведения анализа, которые обеспечили бы достаточно чувствительное определение комплексов при необходимом разрешении пиков.

Один из недостатков проведения анализа с отрицательной полярностью источника напряжения заключается в том, что для обращения направления ЭОП в фоновый электролит добавляют катионные ПАВ. Это требует тщательного контроля

состояния стенок капилляра и, в ряде случаев, длительной процедуры промывки, иначе возникают проблемы с воспроизводимостью результатов [53, 87].

Селективность разделения хелатов тяжёлых металлов обычно невелика из-за близких значений их размеров и зарядов [54, 93]. Для повышения селективности разделения необходимо увеличить разницу в электрофоретических подвижностях комплексных ионов. Одним из способов решения этой задачи в рамках метода КЗЭ является введение в состав фонового электролита дополнительного реагента, способного образовывать с разделяемыми ионами комплексы, значительно различающиеся по устойчивости [29, 35]. Чем выше термодинамическая устойчивость комплекса, образуемого ионом металла с этим реагентом, тем сильнее изменяется эффективная электрофоретическая подвижность иона металла. Однако, в случае комплексов Me-ЭДТА применение такого подхода ограничивается небольшим числом подходящих реагентов [42, 62].

Другим подходом к повышению селективности разделения этилендиаминтетраацетатных комплексов ионов металлов может служить применение реагентов, способных взаимодействовать с комплексами Me-ЭДТА по типу «гость-хозяин». Взаимодействия такого рода широко применяются в методах КЗЭ и МЭКХ для эффективного разделения хиральных изомеров [94, 95]. В качестве селекторов используются циклодекстрины [96–98], краун-эфиры [99, 100] и другие соединения. Показано, что некоторые макроциклические антибиотики, например ванкомицин (рисунок 1.2), являются очень эффективными хиральными селекторами для энантиораспознавания анионных соединений, особенно тех, которые содержат в своей структуре карбоксильные группы [101].

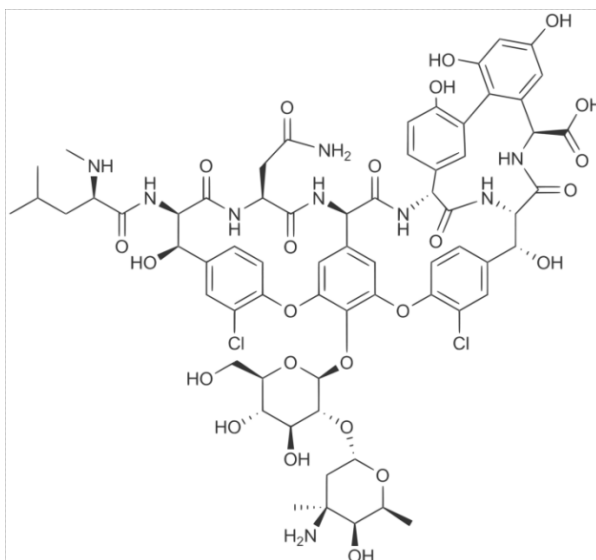


Рисунок 1.2 – Структурная формула ванкомицина

Так, ванкомицин был использован в качестве комплекс-селектора при капиллярном электрофоретическом определении этилендиаминтетраацетатных комплексов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) [58] и Cu(II), Pb(II), Fe(III) [57].

1.3 Факторы, влияющие на подвижность комплексов металлов с органическими реагентами

Обзор литературных данных, посвящённых определению ионов тяжёлых металлов методом КЗЭ с УФ-детектированием (раздел 1.2), показывает, что данная область аналитической химии интенсивно разрабатывается в течение последних трёх десятков лет. Разделение и определение ионов металлов в виде их комплексов с органическими реагентами стало общепринятой практикой. Предложено множество комплексообразующих реагентов, позволяющих повысить селективность и чувствительность при анализе различных объектов. Однако теоретические основы капиллярно-электрофоретического разделения комплексов металлов пока недостаточно разработаны. Выбор комплексообразующего реагента и условий электрофоретического определения осуществляется в большинстве случаев последовательным экспериментальным варьированием соответствующих параметров. Несмотря на хорошее развитие математической теории метода КЭ в целом, в современной литературе отсутствуют чёткие количественные критерии, позволяющие объяснить и

предсказывать возможность определения ионов металлов в виде их комплексов с органическими реагентами методом КЗЭ.

Разделение ионов в КЗЭ основано на разнице в их электрофоретических подвижностях, величины которых определяются эффективным зарядом комплекса и его размером (формула (1.1)). Формула (1.1) справедлива в условиях бесконечного разбавления, когда можно пренебречь вторичными взаимодействиями (влиянием ионной силы, кислотно-основными взаимодействиями, образованием ионных пар и т.д.). При наличии в системе химического равновесия формула (1.1) применима к достаточно инертным частицам, время химического превращения которых намного больше времени, в течение которого осуществляется электрофоретическое разделение (предполагается, что каждый пик на ЭФГ соответствует только одному виду частиц). В реальных условиях ионы определяемого металла могут быть связаны в комплексы различного состава, находящиеся в состоянии динамического равновесия, поэтому предсказать величины эффективных зарядов и радиусов ионов, не прибегая к эксперименту, бывает достаточно сложно.

Можно использовать более или менее приближённые эмпирические модели, связывающие величину электрофоретической подвижности комплекса с его составом (количеством связанных лигандов, молекулярной массой комплекса), характеристиками иона металла (электроотрицательностью, эффективным зарядом, потенциалом ионизации, кристаллографическим радиусом) и лиганда (числом атомов, молекулярным объёмом, индуктивными и резонансными константами), чтобы предсказать времена миграции других комплексов сходного строения [19, 102]. Однако данный подход применим лишь для небольшого количества однотипных комплексов и зачастую затрудняется недоступностью или недостаточной точностью исходных данных.

Обычно при разработке методики электрофоретического определения ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами рассматривают только один параметр, влияющий на подвижность иона металла – константу устойчивости соответствующего комплекса [40, 65, 103, 104]. Такой подход оправдан в том случае, если разделяемые комплексы характеризуются близким составом и строением, и, как следствие, близкими величинами собственных электрофоретических подвижностей. Наблюдаемая подвижность комплекса в этом случае представляет собой среднее

арифметическое взвешенное подвижностей всех N металлсодержащих комплексов [25, 30, 43, 53, 80, 85, 105–112]:

$$\mu_{\text{эф}} = \sum_{i=0}^N \alpha_i \mu_i \quad (1.15)$$

В наиболее простых случаях, когда учитываются только равновесия комплексообразования и протонирования реагента, уравнение (1.15) трансформируется в уравнение электромиграции (1.13) [109]. Пользуясь им, можно определить оптимальную концентрацию комплексообразующего реагента в фоновом электролите и значение рН, обеспечивающие наибольшую разность эффективных подвижностей комплексов разделяемых металлов [107, 113]. Иногда, если лиганд может образовывать с ионом металла моноядерные комплексы различного состава, в качестве независимой переменной для определения величины подвижности комплекса используют среднее число лигандов, связанных с одним ионом металла (функцию комплексообразования [114]) [42, 115–117].

Вышеперечисленные приближённые методы применяются в тех случаях, когда комплексообразующий реагент входит в состав фонового электролита, и устойчивость образующихся комплексов оказывает решающее влияние на величины эффективных зарядов и радиусов разделяемых ионов. В то же время существует не так много работ, посвящённых исследованию факторов, влияющих на электрофоретическую подвижность комплексов при предварительном комплексообразовании [26, 35, 70, 118–120]. Известно, что при таком способе проведения эксперимента не все комплексы, содержащиеся в пробе, можно фиксировать в виде пиков на ЭФГ. Этот факт объясняют невысокой термодинамической устойчивостью комплекса, сочетающейся с его кинетической лабильностью, что приводит к диссоциации комплекса в процессе анализа [26, 70, 119]. Критерий, согласно которому данный комплекс можно считать кинетически лабильным или инертным, подробно обсуждается в статье [120]. В работах [35, 118, 119] уточняется, что причиной диссоциации является разная скорость миграции комплекса и комплексообразующего реагента, что приводит к их физическому разделению. Авторы [118], исследовавшие поведение комплексов Со(II) и Со(III) с аминополикарбонowymi кислотами, кроме того, отмечают корреляцию между

термодинамической константой устойчивости комплекса и зависимостью площади пика от концентрации, то есть градуировочным графиком:

1) Для комплексов, константа устойчивости которых превышает определённое значение, градуировочные графики линейны и воспроизводимы.

2) Пики комплексов, константа устойчивости которых меньше определённой величины, не удаётся обнаружить, и при увеличении концентрации металла площадь пика, соответствующего лиганду, не уменьшается.

3) Для комплексов с промежуточными константами устойчивости градуировочные графики нелинейны и плохо воспроизводятся.

1.4 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время метод КЭ интенсивно развивается и совершенствуется. При этом абсолютное большинство исследований посвящено разделению и определению биологически важных органических соединений. Гораздо меньшее внимание уделяется применению этого метода для определения неорганических веществ, в частности, ионов тяжёлых металлов, которые являются основными неорганическими загрязнителями окружающей среды.

В наиболее простом и самом распространённом варианте КЭ – КЗЭ с УФ-детектированием – разработано множество методик определения катионов металлов. Для обеспечения возможности их электрофоретического разделения и повышения чувствительности детектирования обычно используют переводение ионов исследуемых металлов в форму комплекса с тем или иным органическим лигандом. При этом выбор условий, оптимальных для разделения, как правило, носит эмпирический характер. Во многих случаях комплексообразующие реагенты, обладающие необходимыми свойствами, оказываются труднодоступными или требуют особых условий подготовки проб и проведения анализа.

Важно также отметить, что, несмотря на большое число предложенных в литературе методик капиллярно-электрофоретического определения ионов тяжёлых металлов, лишь небольшая их часть применена для анализа реальных объектов, таких, как воды, напитки, витаминные препараты и т.п. В большинстве работ отсутствуют

сведения о возможном влиянии других компонентов, входящих в состав пробы, на определение выбранных металлов. Не всегда приводятся метрологические характеристики разработанных методик. Все эти факторы затрудняют внедрение полученных результатов в аналитическую практику.

Поэтому целью данной работы было исследование возможности определения ионов переходных металлов в виде их комплексов с органическими реагентами методом капиллярного электрофореза.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Изучить электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с катионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Bi(III), оптимизировать условия их разделения.

2) Исследовать влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексов Me-ЭДТА.

3) Предложить математическую модель, описывающую поведение комплекса в капилляре в процессе электрофоретического анализа.

4) Выявить влияние природы металла-комплексообразователя на электрофоретическое поведение комплекса и возможность его количественного определения.

5) Разработать методики определения содержания ионов переходных металлов в объектах различной природы методом КЗЭ.

2 Экспериментальная часть

2.1 Растворы и реактивы

Для выполнения экспериментальной работы использовали реактивы квалификации не ниже «х.ч.». Все растворы готовили на деионизованной воде. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходных.

Исходные растворы солей металлов готовили из кристаллогидратов нитратов, сульфатов, хлоридов или ацетатов меди(II), кобальта(II), никеля(II), свинца(II), марганца(II), хрома(III), висмута(III), ртути(II), серебра(I), кадмия, цинка, кальция, магния, бария, стронция, натрия, калия растворением соответствующей навески реагента в воде в мерной колбе, при необходимости добавляя несколько капель концентрированной кислоты для предотвращения гидролиза. Для приготовления исходных растворов нитратов железа(III) и алюминия точную навеску карбонильного железа или алюминия растворяли в разбавленном растворе азотной кислоты в химическом стакане при нагревании. После охлаждения полученный раствор количественно переносили в мерную колбу и доводили водой до метки. Точную концентрацию растворов устанавливали методом комплексометрического титрования, согласно [121], или методом АЭС-ИСП. При оценке метрологических характеристик электрофоретических методик в качестве исходных растворов использовали ГСО состава ионов металлов концентрацией 1.0 мг/см³.

Исходные растворы комплексообразующих реагентов (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, N,N,N,N-тетра(2-карбоксиэтил)-*n*-фенилендиамина, N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина, N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина, N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*n*-анизидина, N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*o*-метиланилина, N-(2-карбоксиэтил)антраниловой кислоты, 1,10-фенантролина, диметилглиоксима, ванкомицина, диглицилглицина, винной, щавелевой, лимонной, аскорбиновой, янтарной кислот) готовили растворением точной навески соответствующего вещества в воде в мерной колбе.

Растворы поверхностно-активных веществ готовили растворением бромида тетрабутиламмония или хлорида цетилтриметилпиридиния в воде либо разбавлением исходного 10%-го водного раствора гидроксида цетилтриметиламмония.

Для кондиционирования капилляра использовали 1 моль/дм³ раствор хлороводородной кислоты (4.15 см³ концентрированной хлороводородной кислоты разбавляли водой в мерной колбе вместимостью 50.0 см³) и 0.5 моль/дм³ раствор гидроксида натрия, который готовили следующим образом. Навеску гидроксида натрия массой около 0.75 г дважды споласкивали дистиллированной водой для удаления карбонатной плёнки, затем растворяли в 25 см³ деионизованной воды.

Для поддержания постоянного значения рН в данной работе использовали ацетатный, аммиачно-ацетатный, фосфатный и боратный буферные растворы. В качестве боратного буферного раствора с рН 9.18 использовали водный раствор тетрабората натрия нужной концентрации. При необходимости более высокое (или более низкое) значение рН устанавливали, добавляя по каплям разбавленные растворы гидроксида натрия (или хлороводородной кислоты). Остальные буферные растворы готовили следующим образом. В химический стакан вместимостью 50 см³ помещали около 15 см³ деионизованной воды, аликвотную порцию ледяной уксусной или концентрированной ортофосфорной кислоты, разбавляли водой до объёма приблизительно 25 см³ и добавляли разбавленный раствор гидроксида натрия (аммиака в случае ацетатно-аммиачного буферного раствора) до достижения требуемого значения рН раствора. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50.0 см³ и доводили до метки водой.

Растворы фоновых электролитов для проведения электрофоретических разделений готовили на основе буферных растворов. При исследованиях с положительной полярностью источника напряжения в качестве фонового электролита использовали непосредственно приготовленные буферные растворы. При исследованиях с отрицательной полярностью раствор фонового электролита состоял из буферного раствора и раствора соответствующего ПАВ, смешанных в необходимых пропорциях. Для исследования внутрикапиллярного комплексообразования в состав фонового электролита добавляли соответствующий комплексообразующий реагент. Все растворы фоновых электролитов готовили в день использования.

2.2 Аппаратура

Регистрацию электрофореграмм и спектров поглощения растворов проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс», Россия), снабжённой немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см). Два сменных источника высокого напряжения положительной и отрицательной полярности позволяют задавать напряжение анализа до ± 25 кВ. Спектрофотометрический детектор системы позволяет осуществлять детектирование в УФ-области, устанавливая длину волны в диапазоне 190–400 нм.

Измерение концентрации ионов металлов в растворах осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 (ThermoElectron, США) с пламенной атомизацией, а также на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США).

Для определения массы веществ использовали электронные аналитические весы ALC-210d4 (Acculab, США).

Значение pH растворов контролировали с помощью лабораторного анализатора жидкости «АНИОН 4100» (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия), снабжённого стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

Закрытое кислотное разложение проб проводили с использованием системы микроволнового разложения Mars 5 (SEM Corporation, США) в тефлоновых сосудах XP-1500.

Пробы реальных объектов для дегазации и удаления твёрдых взвешенных частиц перед электрофоретическими исследованиями центрифугировали в центрифуге Mikro 120 (Hettich, Германия), позволяющей задавать скорость вращения до 13000 оборотов в минуту.

Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее 18.2 МОм·см, полученную с применением системы высокой очистки воды Milli-Q A10 Academic (Millipore, США).

Аликвотные объёмы растворов отбирали с помощью механических дозаторов Proline (Biohit Oyj, Финляндия) переменного объёма.

2.3 Методики эксперимента

2.3.1 Методика атомно-абсорбционного определения концентрации ионов металлов

Определение концентрации ионов металлов в растворах проводили с использованием градуировочных графиков. Для этого готовили серию растворов с концентрацией иона металла 0.0, 1.0, 5.0 и 10.0 мг/дм³ путём разбавления исходного ГСО состава ионов металлов с концентрацией 1.0 мг/см³. В качестве нулевого раствора и раствора сравнения использовали деионизованную воду. Величины оптической плотности приготовленных растворов измеряли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 с атомизацией в пламени ацетилен-воздух. Ток лампы с полым катодом составлял 5 мА, расход ацетилена – 1 дм³/мин, длины волн – 324.8 нм для Cu, 240.7 нм для Co, 232.0 нм для Ni, 213.9 нм для Zn, 279.5 нм для Mn, 228.8 для Cd, 328.1 нм для Ag и 217.0 нм для Pb.

Проводили по три параллельных измерения. Время каждого измерения – 4 секунды. Градуировочный график строили с использованием программного обеспечения прибора, используя кривую второго порядка. В тех же условиях измеряли оптическую плотность исследуемого раствора.

2.3.2 Методика атомно-эмиссионного определения концентрации ионов металлов

Для определения концентрации ионов металлов предварительно строили градуировочные графики по стандартным растворам металлов с концентрациями 2.0 и 20.0 мг/см³. Для анализа использовались аналитические линии, приведённые в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Длины волн для атомно-эмиссионного определения ионов металлов

| Элемент | Длина волны, нм | Элемент | Длина волны, нм |
|---------|-----------------|---------|-----------------|
| Mg | 279.8 | Ag | 328.0 |
| Ca | 315.8 | Mn | 293.9 |
| Sr | 346.4 | Bi | 190.6 |
| Ba | 233.5 | Cu | 324.7 |
| Zn | 206.2 | Pb | 220.3 |
| Cd | 326.1 | Fe | 259.9 |

Настройки работы спектрометра: 3 параллельных измерения; ввод образцов – распылитель; перистальтический насос: скорость промывки – 50 об/мин, скорость при анализе – 50 об/мин, период успокоения насоса – 5 с; тип капилляра: Tygon Orange/White; расход газа (аргон): поток на распылителе – 0.5 дм³/мин, вспомогательный поток – 0.5 дм³/мин, охлаждающий поток – 12 дм³/мин; обзор спектров – радиальный.

2.3.3 Методика спектрофотометрических исследований

Спектры поглощения исследуемых растворов записывали на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» следующим образом. Капилляр промывали исследуемым раствором в течение 1–2 минут, до постоянного сигнала детектора. Запускали операцию «Спектр» со следующими параметрами: диапазон сканирования 190–400 нм, шаг сканирования 1 нм, количество точек для усреднения – 5 точек на значение. В качестве фонового спектра использовали спектр деионизованной воды.

2.3.4 Методики кондиционирования капилляра

Новый капилляр, а также капилляр после длительного хранения промывали последовательно 1 моль/дм³ раствором хлороводородной кислотой, деионизованной водой, 0.5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия и снова водой. Длительность каждого этапа промывки составляла 30 мин.

Перед работой капилляр промывали водой, 0.5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия и снова водой по 5 минут, а затем раствором фонового электролита в течение 5–30 минут.

Между анализами капилляр промывали раствором фонового электролита в течение 2–15 мин.

После работы капилляр промывали водой, 1 моль/дм³ раствором хлороводородной кислотой, водой, 0.5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия и снова водой по 3–5 минут. Концы капилляра оставляли погруженными в воду.

При смене фонового электролита капилляр промывали так же, как новый, но длительность этапов составляла 5–10 минут.

2.3.5 Методики электрофоретических исследований

Непосредственно перед электрофоретическими исследованиями растворы проб и фонового электролита фильтровали через целлюлозно-ацетатные фильтры с размером пор 0.45 или 0.20 мкм. Растворы помещали в пробирки Эппендорфа вместимостью 1.5 см³ и при необходимости центрифугировали. Электрофоретический анализ проводили при заданных значениях длины волны прямого спектрофотометрического детектирования, напряжения и температуры водного термостатирования капилляра. Ввод пробы осуществляли гидродинамическим или электрокинетическим способом (в первом случае задавали время и давление ввода пробы, во втором – время и напряжение). Растворы фонового электролита меняли через 4–5 анализов. Для записи и обработки электрофореграмм использовали программное обеспечение «Эльфран».

Идентификацию пиков на ЭФГ проводили с использованием метода добавок или по совпадению времён миграции ионов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе. Концентрацию ионов металлов в пробах определяли по градуировочному графику, используя зависимость площади или исправленной площади пика от концентрации иона металла в пробе, или методом стандартных добавок. Правильность разработанных методик анализа оценивали, используя метод стандартных добавок, а также сравнением результатов, полученных методами КЗЭ, ААС и АЭС-ИСП.

2.3.6 Методика расчёта величин предела обнаружения и предела определения ионов металлов

Записывали ЭФГ стандартных растворов металлов различных концентраций. С помощью программного обеспечения «Эльфоран» определяли высоту пика h , соответствующего комплексу данного металла, и величину шума W на горизонтальном участке ЭФГ, составляющем не менее $1/3$ полуширины пика. Затем строили график зависимости величины h/W от концентрации иона металла в растворе C и рассчитывали коэффициенты k и b линейной зависимости $h/W = k \cdot C + b$ методом наименьших квадратов. Величины предела обнаружения C_{\min} и предела определения C_{\lim} рассчитывали по формулам:

$$C_{\min} = \frac{3-b}{k}, \quad (2.1)$$

$$C_{\lim} = \frac{10-b}{k}. \quad (2.2)$$

2.3.7 Методика расчёта равновесного состава растворов

Для расчёта равновесных концентраций всех частиц в растворах, содержащих ионы металлов и комплексообразующие реагенты, в качестве исходных данных использовали общие концентрации металла, реагента и аниона буферного раствора, значение рН раствора, а также константы, характеризующие возможные равновесия между компонентами раствора. В качестве источников констант равновесия использовали литературные данные [122–124] и программу «Mini-SCDatabase» [125, 126]. Расчёты проводили с использованием программ «Hyperquad Simulation and Speciation» (Protonic Software) [127, 128], «ChemEQL v. 3.1» [129], а также системы компьютерной алгебры «Maple 16.01». Большинство вычислений были выполнены в программе «Hyperquad Simulation and Speciation», поскольку она сразу представляет результаты вычислений в удобном графическом виде, а также позволяет выполнять дополнительные расчёты, в частности, вычислять условные константы устойчивости комплексов.

3 Электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с ионами металлов¹

3.1 Отрицательная полярность источника напряжения

Анализ литературных источников, посвящённых определению ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА, показывает, что электрофоретическое поведение комплексов Me-ЭДТА при отрицательной полярности изучено недостаточно подробно [17, 53–55, 87, 88]. Исследованы комплексы лишь небольшого числа металлов, что не позволяет судить о достаточной селективности разделения. Кроме того, предложенные методики применены к анализу небольшого круга реальных объектов (сточные воды, атмосферные аэрозоли).

В настоящей работе исследовали электрофоретическое поведение комплексов ЭДТА с ионами десяти тяжёлых металлов (Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Bi(III), Fe(III)), используя как предварительное, так и внутрикапиллярное комплексообразование.

Для определения оптимальной длины волны детектирования записывали спектры поглощения растворов комплексов и самого реагента в интервале длин волн 190–400 нм (рисунок 3.1). Наиболее чувствительное определение данных комплексов возможно при длинах волн 190–200 нм, поскольку в данном диапазоне оптическая плотность растворов максимальна. В то же время комплексоны некоторых металлов, а именно Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III), обладают избирательным светопоглощением в диапазоне длин волн 250–270 нм, таким образом, возможно их селективное детектирование на фоне других металлов. Изменение кислотности растворов в интервале pH от 3 до 10, создаваемое ацетатным, фосфатным или боратным буферными растворами, не оказывает заметного влияния на спектры поглощения комплексов. Поглощение самих буферных растворов в данной области спектра близко к нулю. В дальнейшем электрофоретические исследования проводили при длинах волн прямого спектрофотометрического детектирования 195 нм и 260 нм.

¹ Основное содержание главы изложено в работах [130, 131]

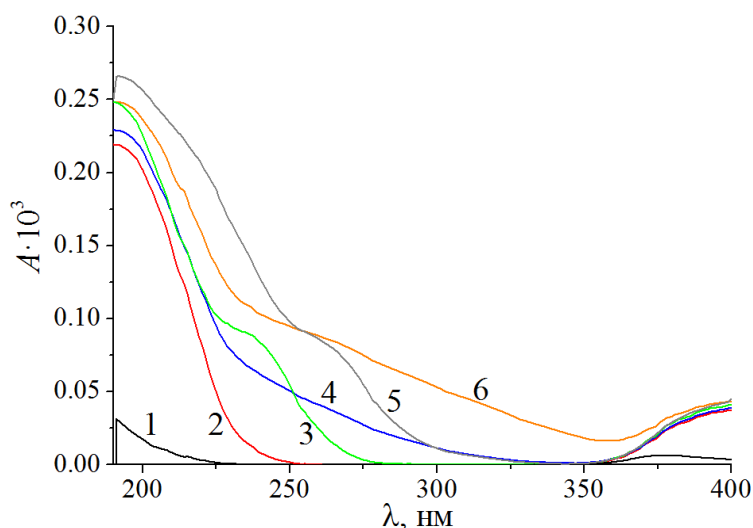


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ растворов ЭДТА (1), комплексов Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) (2), Pb(II) (3), Cu(II) (4), Bi(III) (5), Fe(III) (6) с ЭДТА. pH = 5. «Капель 105М», $d = 75$ мкм. Раствор сравнения – деионизованная вода

При исследовании электрофоретического поведения комплексов Me-ЭДТА в варианте предварительного комплексообразования за основу были взяты условия, описанные в работе [53]. Для обращения ЭОП в фоновый ацетатный электролит добавляли ЦТА-ОН.

С целью исследования взаимного мешающего влияния ионов различных металлов были проанализированы смеси, содержащие ионы десяти тяжёлых металлов в присутствии избытка ЭДТА при длине волны детектирования 195 нм. Установлено, однако, что все анионные комплексы вместе с избытком комплексообразующего реагента детектируются в виде одного пика. Невысокая селективность разделения комплексов по сравнению с данными статьи [53] может быть связана с недостаточной разрешающей способностью прибора.

С целью повышения селективности изучали влияние природы и состава раствора фонового электролита на вид ЭФГ. Установлено, что лучшего разделения комплексов удастся достичь при использовании фосфатного буферного раствора с добавкой ЦТА-ОН (рисунок 3.2). Возможно, это обусловлено тем, что фосфат-ионы в отличие от ацетат-ионов способны образовывать с катионами металлов более прочные комплексные соединения.

Исследование влияния кислотности фосфатного фонового электролита на вид ЭФГ в интервале рН от 3.0 до 7.5 показало, что с увеличением рН времена миграции комплексов изменяются немонотонно, достигая максимума при рН 4.5 (рисунок 3.2). Методом добавок установлено, что пик **I** обусловлен присутствием в пробе нитрат-анионов, пик **V** отвечает комплексу Fe(III)-ЭДТА. Остальные комплексы мигрируют совместно и появляются на ЭФГ в виде неразделённых пиков в следующем порядке: Pb(II)+Cu(II) – пик **II**, Cr(III)+Zn(II) – пик **III**, Cd(II)+Mn(II)+Co(II)+Ni(II) – пик **IV**. При увеличении концентрации ионов Hg(II) в пробе на ЭФГ не наблюдается увеличение площади какого-либо пика.

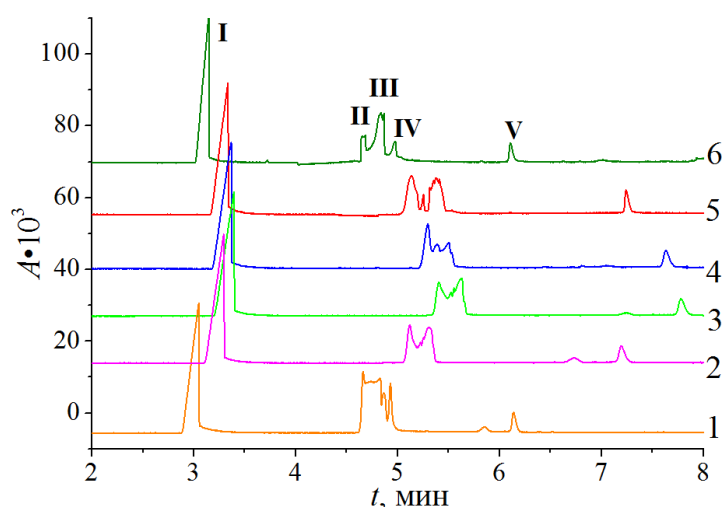


Рисунок 3.2 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III) и Hg(II) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Фоновый электролит: 0.05 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, рН 3.5 (1), 4.0 (2), 4.5 (3), 5.0 (4), 5.5 (5), 6.0 (6). $U = -20$ кВ, $t^\circ = 25$ °С, $\lambda = 195$ нм, ввод пробы 250 мбар·с

Если принять, что собственная подвижность нитрат-анионов при изменении кислотности фонового электролита остаётся примерно постоянной, то скорость миграции комплексов Me-ЭДТА можно оценить по величине их подвижности относительно данного аниона $\mu_{\text{отн}}$, рассчитываемой по формуле:

$$\mu_{\text{отн}} = \frac{L_{\text{общ}} L_{\text{эфф}}}{U} \left| \frac{1}{t_{\text{Me-ЭДТА}}} - \frac{1}{t_{\text{NO}_3^-}} \right|, \quad (3.1)$$

где $t_{\text{Me-ЭДТА}}$ и $t_{\text{NO}_3^-}$ – времена миграции комплексов и нитрат-иона, соответственно.

На рисунке 3.3 показана зависимость абсолютной величины относительной подвижности комплексов металлов от рН раствора. С увеличением кислотности раствора собственная подвижность комплексов изменяется незначительно, но в целом уменьшается, что объясняется уменьшением эффективного отрицательного заряда комплексных ионов. Следовательно, эффективная подвижность комплекса в рассматриваемом интервале рН определяется главным образом подвижностью ЭОП, которая достигает минимума, когда в составе фонового электролита преобладает дигидрофосфат натрия (при рН 4.5). Значительное смещение пика комплекса FeY^- в область меньших времён миграции при $\text{pH} > 5.5$ (рисунок 3.2) может быть обусловлено образованием комплекса состава FeOHY^{2-} (рисунок 3.4), обладающего большим отрицательным зарядом.

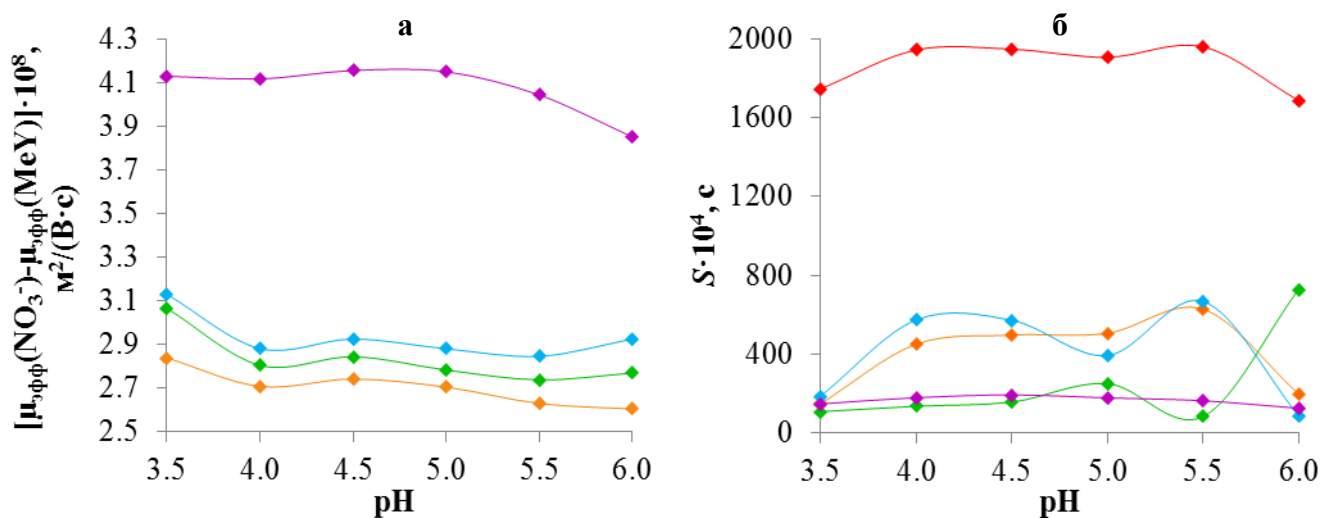


Рисунок 3.3 – Зависимость относительных подвижностей (а) и площадей (б) пиков I (♦), II (♦), III (♦), IV (♦), V (♦) (рисунок 3.2) от рН

Изменение значения рН фонового электролита приводит также к изменению площадей пиков на ЭФГ (рисунок 3.3,б). Учитывая, что концентрация комплексов остаётся неизменной и их светопоглощение практически не зависит от рН, это влияние можно объяснить двумя факторами:

– для пиков I и V, обусловленных частицами одного вида, площадь возрастает с увеличением времени миграции из-за диффузионного размывания,

– для пиков **II–IV**, образованных несколькими мигрирующими совместно комплексами, площади зависят от порядка миграции этих комплексов, то есть от соотношения их подвижностей, которые изменяются немонотонно.

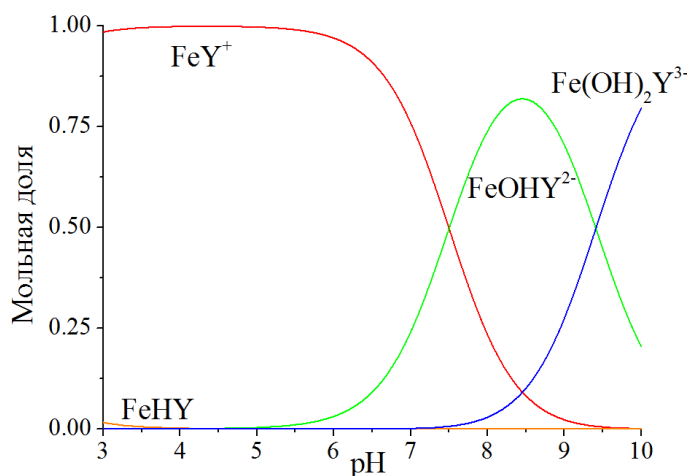


Рисунок 3.4 – Диаграмма распределения частиц в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов Fe(III) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА в 0.05 моль/дм³ фосфатном буферном растворе

В целом, в данных условиях возможно селективное определение ионов Fe(III). Разделение других изученных комплексов в данных условиях не достигается, однако несколько лучшее разрешение пиков **II–IV** наблюдается при pH 4.5. Это значение pH было выбрано для исследования возможности определения комплексов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) при длине волны детектирования 260 нм. Общая концентрация фосфат-ионов в растворе фонового электролита была увеличена до 0.1 моль/дм³, чтобы по возможности повысить селективность разделения комплексов и увеличить высоты соответствующих пиков за счёт стэкинга. Полученные ЭФГ приведены на рисунке 3.5.

Увеличение длины волны детектирования приводит к уменьшению высот и площадей пиков на ЭФГ, что согласуется со спектрами поглощения (рисунок 3.1). При этом величины пиков комплексов Fe(III) и Bi(III) остаются достаточными для их чувствительного определения. Ионы Pb(II) и Cu(II) появляются в виде одного пика, и их селективное определение в данных условиях невозможно. Присутствие в пробе ионов других тяжёлых металлов в концентрациях до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ не изменяет вид ЭФГ, поскольку их комплексы практически не поглощают при данной длине волны.

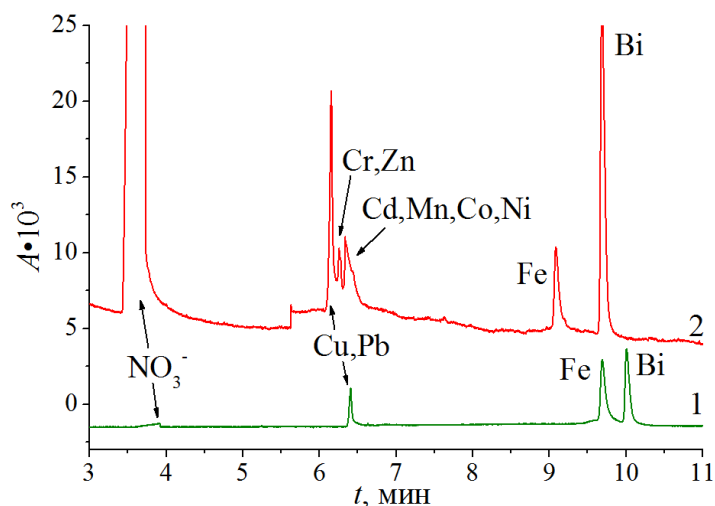


Рисунок 3.5 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) и $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Фоновый электролит: 0.1 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, pH 4.5. $U = -20$ кВ, $t^\circ = 25$ °С, $\lambda = 195$ нм (1), 260 нм (2), ввод пробы 250 мбар·с

С целью изучения возможности более чувствительного и селективного определения комплексов переходных металлов исследовали их электрофоретическое поведение в варианте внутрикапиллярного комплексообразования с использованием так называемого свипинга за счёт динамического комплексообразования [17, 36, 61]. При разделении комплексонов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) за основу была взята методика, описанная в работе [17]. Установлено, что использование такого варианта анализа действительно может служить эффективным способом концентрирования и повышения чувствительности прямого спектрофотометрического детектирования ионов тяжёлых металлов. Однако селективность разделения при этом невелика: все комплексы появляются на ЭФГ в виде одного пика, и её не удаётся улучшить изменением состава фонового электролита или условий электрофоретического анализа. Полученный результат можно объяснить недостаточным временем контакта катионов металлов с комплексообразующим реагентом, а также близкими значениями электрофоретических подвижностей комплексообразующего реагента и комплексов Me-ЭДТА.

Таким образом, показана возможность селективного определения ионов Fe(III) и Bi(III) при предварительном комплексообразовании с ЭДТА и проведении анализа

в фосфатном буферном растворе (рН 4.5) с отрицательной полярностью источника и спектрофотометрическим детектированием при длине волны 260 нм.

3.2 Положительная полярность источника напряжения

С уменьшением кислотности буферного электролита величина ЭОП возрастает, что позволяет определять медленно мигрирующие анионные компоненты в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения, без использования модификаторов ЭОП. Кроме того, можно ожидать увеличения селективности разделения анионных комплексов при их миграции против ЭОП. Электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с ионами переходных металлов в щелочной среде изучено недостаточно подробно [83–86], поэтому в настоящей работе исследовали электрофоретическое поведение ЭДТА и комплексов с 16 *s*-, *p*- и *d*-металлов как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии, используя фоновый электролит на основе боратного буферного раствора, при значениях рН от 8.0 до 11.0. Реакцию комплексообразования проводили тремя способами:

- 1) перед электрофоретическим анализом, добавляя к пробе, содержащей ионы металлов, избыток ЭДТА,
- 2) в процессе анализа, добавляя ЭДТА в состав фонового электролита,
- 3) в процессе анализа, вводя в капилляр отдельные зоны растворов ионов металлов и ЭДТА.

В качестве начальных условий при предварительном комплексообразовании были выбраны следующие: фоновый электролит, представляющий собой 0.01 моль/дм³ раствор тетрабората натрия, имеющий рН 9.18, максимально возможное напряжение (+25 кВ), температура, соответствующая комнатной (+25 °С), ввод пробы гидродинамический при давлении 30 мбар в течение 5 с. Длина волны при детектировании была выбрана равной 190 нм для возможно более чувствительного определения всех комплексов.

Показана возможность количественного определения как самого реагента, так и его комплексов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Pb(II), Ca(II), Mg(II), Sr(II) и Ba(II) в индивидуальных растворах. Пример ЭФГ растворов, содержащих

ЭДТА в присутствии и отсутствии ионов Cu(II), приведён на рисунке 3.6. Для комплексов других металлов ЭФГ имеют подобный вид. В то же время комплексы Al, Hg(II) и Ag(I) не появляются на ЭФГ в виде отдельных пиков.

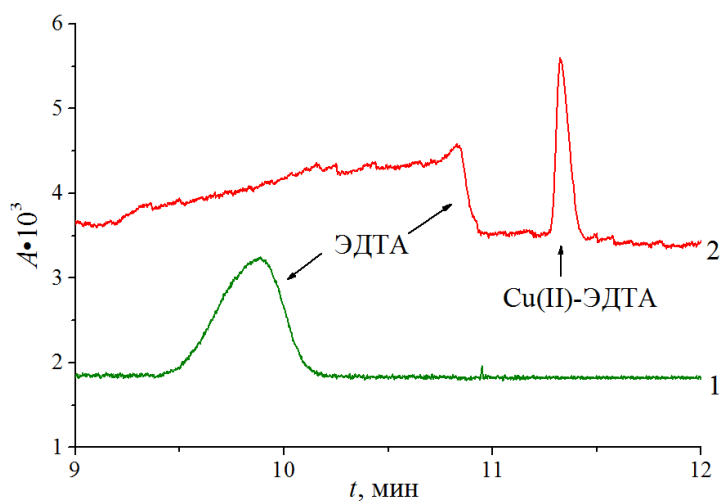


Рисунок 3.6 – ЭФГ растворов, содержащих 10^{-3} моль/дм³ ЭДТА в отсутствии (1) и в присутствии (2) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ CuSO₄. Фоновый электролит: 0.01 моль/дм³ тетраборат натрия, рН 9.18. $U = +25$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25^\circ\text{C}$, ввод пробы 150 мбар·с

В качестве аналитического сигнала для определения концентрации иона металла в пробе можно использовать высоту, площадь или исправленную площадь пика комплекса. При концентрации ЭДТА в пробе, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, линейность градуировочных графиков для всех металлов сохраняется в диапазоне от 0 до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (для площади пика) или до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (для высоты). Отклонение от прямолинейности в области концентраций металлов, близких к $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ связаны с тем, что небольшого избытка реагента не хватает для полного связывания металла в комплекс. Если $C_{\text{Me}} > C_{\text{ЭДТА}}$, то капилляр может загрязняться, вероятно, вследствие образования малорастворимого гидроксида. На ЭФГ при этом появляется небольшой пик при временах миграции около 2 минут. Определение больших количеств металлов становится возможным при использовании более высоких концентраций ЭДТА в пробе. Градуировочные графики на основе исправленной площади пиков обладают лучшей воспроизводимостью и меньше всего зависят от изменения условий анализа. Коэффициенты линейной регрессии зависимости безразмерной величины $S/t \cdot 10^5$ от общей молярной концентрации некоторых металлов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики градуировочных графиков для определения ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА при положительной полярности

| Катион металла | Коэффициенты линейной регрессии $S/t=k \cdot C+b$ | | Квадрат коэффициента корреляции, R^2 | C_{\min} , моль/дм ³ | C_{\lim} , моль/дм ³ |
|----------------|--|--------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | k | b | | | |
| Cu(II) | 13310 | 0.1853 | 0.9998 | $1.7 \cdot 10^{-6}$ | $1.7 \cdot 10^{-5}$ |
| Co(II) | 25792 | 0.3271 | 0.9893 | $4.5 \cdot 10^{-6}$ | $1.3 \cdot 10^{-5}$ |
| Ni(II) | 29110 | 0.2095 | 0.9971 | $2.7 \cdot 10^{-6}$ | $1.8 \cdot 10^{-5}$ |
| Mn(II) | 8855 | 0.3961 | 0.9927 | $1.8 \cdot 10^{-5}$ | $4.6 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba(II) | 2773 | 0.2778 | 0.9709 | $8.2 \cdot 10^{-6}$ | $1.7 \cdot 10^{-4}$ |
| Sr(II) | 9035 | 0.3259 | 0.9939 | $1.4 \cdot 10^{-5}$ | $9.3 \cdot 10^{-5}$ |
| Mg(II) | 8615 | 0.3557 | 0.9918 | $2.2 \cdot 10^{-5}$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$ |
| Ca(II) | 5268 | 0.7718 | 0.9185 | $2.5 \cdot 10^{-5}$ | $7.0 \cdot 10^{-5}$ |

Определение металлов в виде комплексов с ЭДТА характеризуется достаточно высокой чувствительностью. Тангенс угла наклона градуировочного графика (k) тем больше, чем больше устойчивость комплекса и чем выше молярный коэффициент поглощения комплекса при выбранной длине волны детектирования. Величина свободного коэффициента в уравнении (b) достаточно мала и определяется, главным образом, чистотой используемых реактивов. На примере проб, приготовленных из стандартных растворов хлорида, нитрата и ацетата меди(II), а также из ГСО состава ионов меди(II) с добавлением $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА, показано, что воспроизводимость коэффициентов градуировочной зависимости в условиях внутрилабораторной прецизионности не превышает 5%. В целом, параметры пиков на ЭФГ характеризуются достаточно хорошей прецизионностью. В условиях повторяемости относительное стандартное отклонение времён миграции составляет от 0.5 до 2%, а рассчитанных величин собственных подвижностей – от 0.6 до 2.5%. В условиях внутрилабораторной прецизионности эта величина не превышает 3%.

Исходя из зависимости соотношения «высота пика/шум» от концентрации, были рассчитаны величины предела обнаружения и предела определения ионов металлов (таблица 3.1). Для щёлочноземельных металлов эти величины выше, чем для переходных, что можно объяснить меньшей термодинамической устойчивостью комплексов щёлочноземельных металлов.

Используя время миграции комплекса Ме-ЭДТА и время появления на ЭФГ отрицательного пика ЭОП, можно рассчитать собственную подвижность комплекса по формуле (1.7). Поскольку анионы Ме-ЭДТА мигрируют против ЭОП, их собственные подвижности будут выражаться отрицательными числами. Рассчитанные средние значения этих величин (по модулю) для изученных металлов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Величины собственных электрофоретических подвижностей комплексов Ме-ЭДТА

| Катион металла | Собственная подвижность комплекса Ме-ЭДТА $\mu_{эл} \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | | Катион металла | Собственная подвижность комплекса Ме-ЭДТА $\mu_{эл} \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | |
|----------------|---|--------------------------|----------------|---|--------------------------|
| | Настоящая работа | Литературные данные [19] | | Настоящая работа | Литературные данные [19] |
| Al(III) | Нет пика | Нет данных | Cd(II) | 3.33 | 3.75 |
| Ag(I) | Нет пика | Нет данных | Cr(III) | 3.41 | Нет данных |
| Hg(II) | Нет пика | 3.84 | Fe(III) | 3.44 | 4.00 |
| Ba(II) | 3.21 | 3.13 | Pb(II) | 3.48 | 3.95 |
| Ca(II) | 3.18 | 3.19 | Zn(II) | 3.49 | 4.04 |
| Sr(II) | 3.25 | 3.18 | Co(II) | 3.49 | 4.02 |
| Mg(II) | 3.33 | 3.39 | Ni(II) | 3.49 | 4.02 |
| Mn(II) | 3.30 | 3.86 | Cu(II) | 3.54 | 4.11 |

Можно заметить, что полученные величины хорошо согласуются с литературными данными, несмотря на то, что авторы [19] проводили электрофоретические исследования, сочетая предварительное и внутрикапиллярное комплексообразование с ЭДТА. Добавление комплексообразующего реагента в фоновый электролит способствует повышению устойчивости комплекса в процессе электрофоретического анализа. Возможно, этим объясняется тот факт, что исследователи [19] смогли наблюдать на ЭФГ пик комплекса Hg(II).

Между характеристиками иона комплексообразователя и скоростью миграции его комплекса наблюдается связь. Так, например, собственная подвижность комплексов Ме-ЭДТА растёт с уменьшением ионного радиуса металла (рисунок 3.7,а) и увеличивается с увеличением суммы двух первых потенциалов ионизации (рисунок 3.7,б). Для одновременного учёта обоих параметров – радиуса иона металла и его потенциала ионизации – можно использовать комбинированную величину, равную

отношению суммы первого и второго потенциала ионизации металла к радиусу иона Me^{2+} (рисунок 3.7,в). Подвижности комплексов возрастают с увеличением их термодинамической устойчивости (рисунок 3.7,г): чем выше устойчивость комплекса, тем дальше расположен на ЭФГ его пик от пика свободного реагента. В целом, величины электрофоретических подвижностей комплексов $3d$ -металлов согласуются с рядом Ирвинга-Вильямса ($Mn < Co < Ni < Cu > Zn$) [132]. С увеличением молярной массы комплекса его подвижность изменяется периодически.

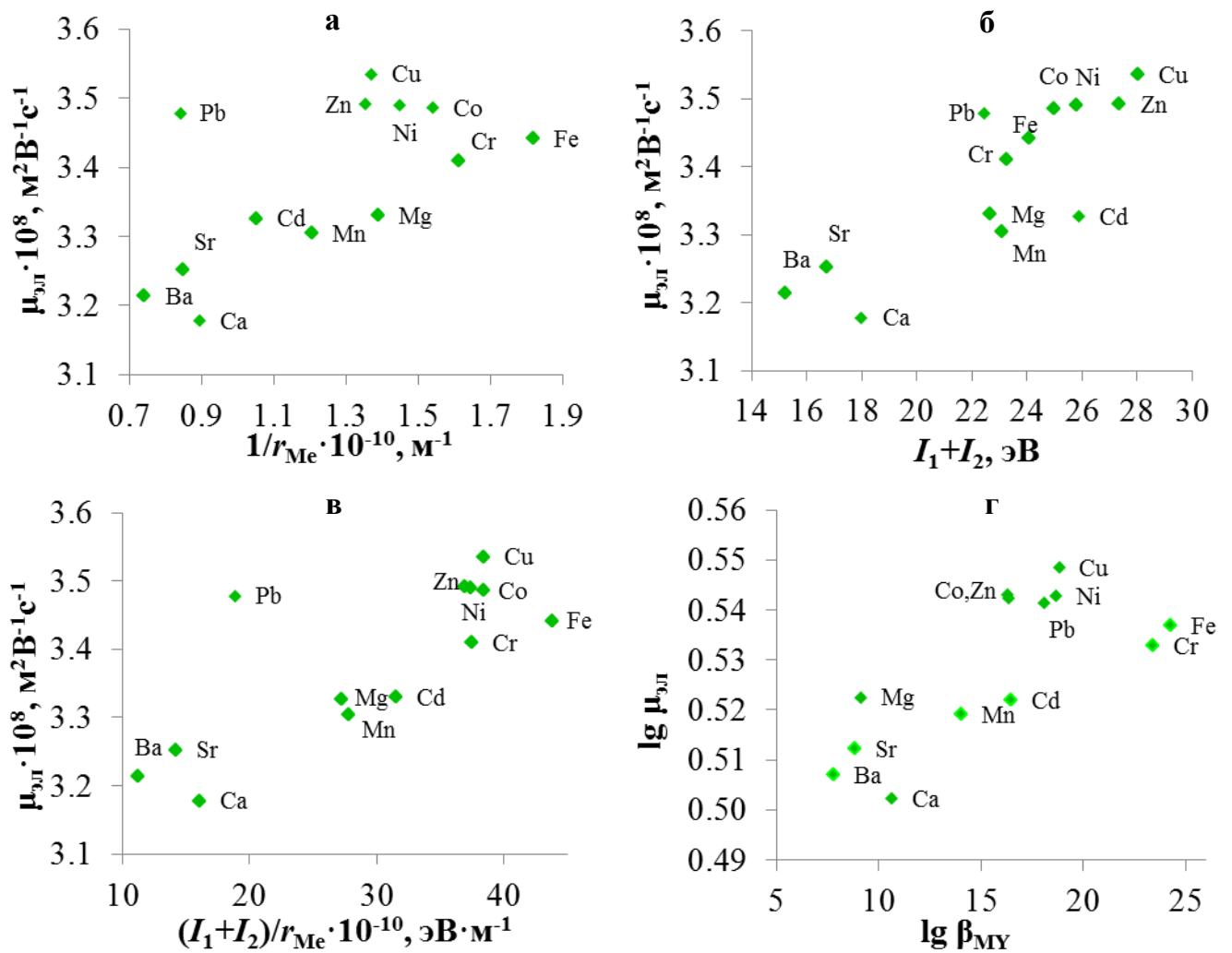


Рисунок 3.7 – Зависимость собственной электрофоретической подвижности комплексов Me -ЭДТА от ионных радиусов Me^{2+} (а), суммы первого и второго потенциалов ионизации атомов металлов (б), отношения суммы первого и второго потенциалов ионизации к ионному радиусу Me^{2+} (в) и от логарифма константы устойчивости комплекса (г)

Как показывает сравнение данных в таблице 3.2, собственные подвижности некоторых комплексов Me-ЭДТА настолько близки, что при совместном присутствии в пробе они могут появляться на ЭФГ в виде одного пика.

Экспериментально показано, что комплексы Co(II) и Ni(II); Zn(II), Pb(II), Cr(III) и Fe(III); Cd(II) и Mn(II); а также Ca(II), Mg(II), Sr(II) и Ba(II) мигрируют совместно. Пример ЭФГ раствора, содержащего ионы 13 металлов в присутствии избытка ЭДТА, приведён на рисунке 3.8. Таким образом, в изученных условиях ионы большинства переходных металлов мешают определению друг друга при совместном присутствии в пробе. Комплекс Cu(II)-ЭДТА обладает наибольшей собственной подвижностью среди рассмотренных, так что возможно его селективное определение на фоне остальных комплексов.

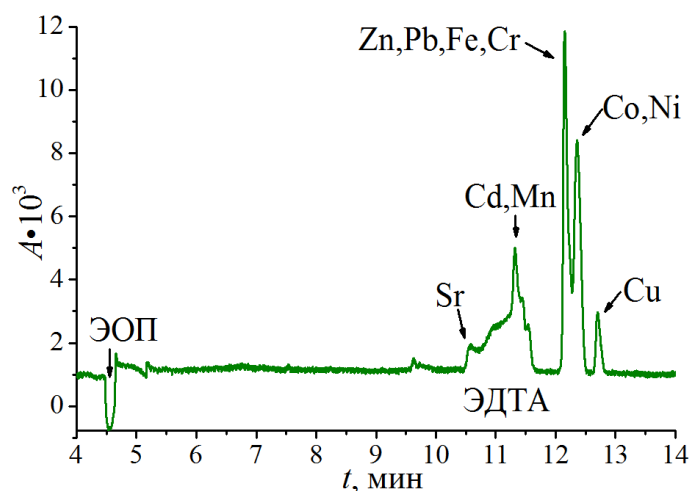


Рисунок 3.8 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Sr(II), Al(III), Ag(I), Hg(II), Fe(III), Pb(II), Cr(III) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Фоновый электролит: 0.02 моль/дм³ тетраборат натрия, pH 9.18.

$$U = +20 \text{ кВ}, \lambda = 190 \text{ нм}, t^\circ = 25^\circ\text{C}, \text{ ввод пробы } 150 \text{ мбар} \cdot \text{с}$$

Оптимизацию условий определения комплексов тяжёлых металлов с ЭДТА для возможно более полного их разделения осуществляли, изменяя состав пробы, фонового электролита (концентрацию раствора тетрабората натрия и значение pH) и параметры электрофоретического анализа (напряжение, способ ввода, объём введённой пробы и другие).

Установлено, что присутствие тетрабората натрия в пробе, как и изменение её pH в интервале от 4 до 10 не влияет на вид ЭФГ. Сильнокислые пробы необходимо

нейтрализовать перед электрофоретическим анализом, чтобы избежать засорения капилляра из-за образования солей при контакте пробы с щелочным фоновым электролитом [1].

Влияние кислотности боратного фонового электролита исследовали в диапазоне от 8.0 до 11.0, добавляя к нему разбавленные растворы HCl или NaOH. Примеры ЭФГ раствора, содержащего комплексоны шести тяжёлых металлов, снятых при возрастающих значениях pH фонового электролита, приведены на рисунке 3.9. Отрицательный пик **I** на этих ЭФГ соответствует ЭОП; большой размытый пик **II** соответствует избытку ЭДТА, находящейся в анионной форме, **III** – пик комплекса Cd-ЭДТА, **IV** – пик, обусловленный совместной миграцией комплексов Pb(II) и Zn(II), **V** – совместный пик комплексов Co(II) и Ni(II), **VI** – пик Cu(II)-ЭДТА.

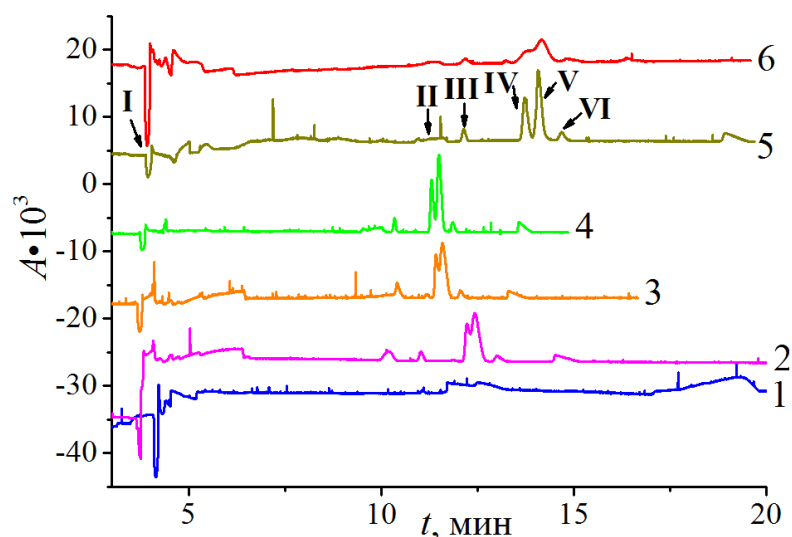


Рисунок 3.9 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Фоновый электролит: 0.02 моль/дм³ тетраборат натрия, pH 8.0 (1), 8.5 (2), 9.0 (3), 9.5 (4), 10.0 (5), 11.0 (6). $U = +25$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25^\circ\text{C}$, ввод пробы 150 мбар·с

Кислотность фонового электролита оказывает влияние не только на времена миграции ионов, но и на разрешение и селективность их разделения. Подвижность ЭОП, рассчитанная по формуле (1.3) при изменении pH от 8 до 11 изменяется немонотонно (рисунок 3.10). Данный факт можно объяснить влиянием ионной силы фонового электролита. Водный раствор тетрабората натрия, имеющий pH около 9.2, обеспечивает наибольшую скорость ЭОП. Добавление к данному раствору кислоты или щёлочи для

изменения его рН повышает ионную силу, что приводит к уменьшению толщины двойного электрического слоя возле поверхности кварцевого капилляра и соответствующему уменьшению скорости ЭОП. При высоких значениях рН раствора диссоциация силанольных групп поверхности капилляра начинает оказывать большее влияние на скорость ЭОП, чем ионная сила, что приводит к дальнейшему увеличению эффективной подвижности ионов при рН 11.

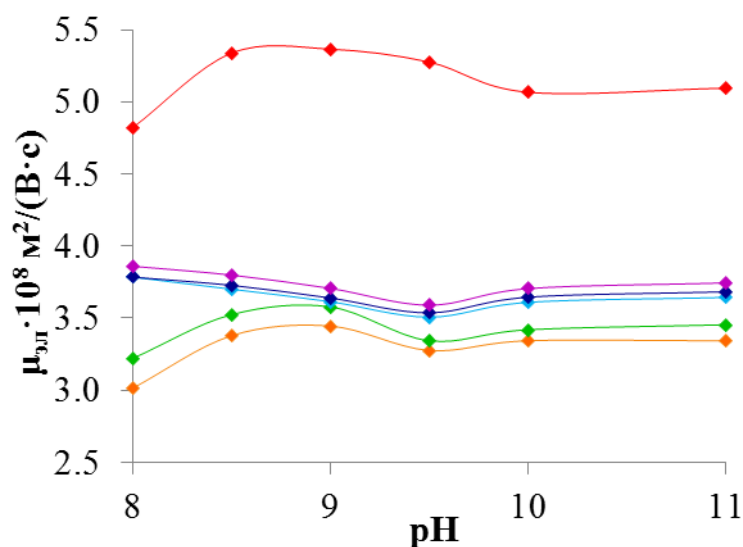


Рисунок 3.10 – Зависимость собственной подвижности пиков I (♦), II (◆), III (◇), IV (◆), V (◆), VI (◆) (рисунок 3.9) от рН

Собственные подвижности комплексов с изменением рН изменяются незначительно. Таким образом, в данном случае, как и при проведении анализа в кислой среде с отрицательной полярностью источника напряжения (раздел 3.1), кислотность раствора влияет на время миграции комплексов Ме-ЭДТА главным образом за счёт изменения скорости ЭОП, которая достигает экстремального значения, когда в составе фонового электролита преобладают ионы одного состава.

Дальнейшие исследования проводили при значении рН, создаваемом раствором тетрабората натрия (т.е. 9.18), поскольку при этом пики на ЭФГ наименее размыты, лучше разрешаются и анализ занимает наименьшее время.

Влияние концентрации тетрабората натрия в фоновом электролите исследовали в интервале 0.01–0.05 моль/дм³. Оптимальной можно считать концентрацию тетрабората 0.02–0.03 моль/дм³, при которой пики достаточно хорошо разделены и имеют

симметричную форму. Уменьшение величины рабочего напряжения в интервале +25...+7 кВ привело к увеличению времени миграции компонентов и размыванию пиков, поэтому в дальнейшем электрофоретический анализ проводили при максимально возможном напряжении.

Увеличение введённого объёма пробы не способствует понижению предела обнаружения комплекса Cu(II), поскольку происходит размывание пиков и ухудшается их разрешение, что затрудняет разметку. Таким образом, ввод большого объёма пробы нежелателен, так как вызывает перегрузку системы. Присутствие в пробе хлорид-, нитрат-, сульфат- и ацетат-ионов не влияет на вид ЭФГ.

Итак, в условиях предварительного комплексообразования с ЭДТА в щелочной среде возможно селективное определение ионов Cu(II) в присутствии ионов других переходных и щёлочноземельных металлов, используя 0.02–0.03 моль/дм³ раствор тетрабората натрия в качестве фонового электролита и следующие параметры электрофоретического разделения: $U = +25$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25^\circ\text{C}$, ввод пробы 150 мбар·с.

Использование фонового электролита, содержащего комплексообразующий реагент (вариант внутрикапиллярного комплексообразования), может оказаться перспективным при анализе реальных объектов, поскольку упрощает подготовку пробы к анализу (не требуется предварительного введения реагента) и позволяет избежать её разбавления. При таком варианте проведения эксперимента время миграции иона металла зависит не только от размера и заряда образуемого им комплекса с ЭДТА, но и от скорости движения его аквакомплекса и скорости протекания реакции комплексообразования, что может способствовать лучшему разделению комплексов.

При введении ЭДТА в фоновый электролит общий вид ЭФГ напоминает вид ЭФГ при предварительном комплексообразовании (рисунок 3.6). Однако, предел обнаружения комплекса Cu-ЭДТА в данном случае значительно выше: уже при концентрации меди (II) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ соответствующий пик не появляется. Варьирование состава фонового электролита и условий проведения анализа не способствует лучшему разделению комплексов других тяжёлых металлов.

Возможный способ понижения предела обнаружения при внутрикапиллярном комплексообразовании – использование электрокинетического ввода пробы. При

наложении высокого напряжения двухзарядные катионы тяжёлых металлов, обладающие большей электрофоретической подвижностью, чем однозарядные, движутся быстрее и попадают в зону пробы в большем количестве. Установлено, что использование электрокинетического ввода пробы приводит к увеличению количества пиков и ухудшению воспроизводимости ЭФГ. С увеличением концентрации ионов металлов в пробе площади пиков изменяются немонотонно. Таким образом, электрокинетический ввод пробы не имеет преимуществ перед гидродинамическим.

Комплексообразование при вводе отдельных зон изучали, вводя в капилляр зону ЭДТА, а за ней – зону раствора, содержащего ионы девяти тяжёлых металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II)). Поскольку ЭДТА в данном случае не входит в состав фонового электролита и не повышает, таким образом, его собственное светопоглощение, то можно использовать растворы комплексона с большей концентрацией, не опасаясь понижения чувствительности определения. Однако, что при данном варианте проведения эксперимента все комплексы Me-ЭДТА мигрируют совместно, независимо от изменений параметров анализа. Данный факт можно объяснить как невысокой селективностью разделения образующихся комплексов, так и недостаточным временем взаимодействия ионов металлов с ЭДТА.

В целом, для количественного определения ионов меди(II) в растворах предпочтительно использование варианта предварительного комплексообразования, который обеспечивает более низкий предел определения.

Для повышения селективности разделения ионов в методе КЗЭ иногда используют введение в состав пробы ион-парного реагента [133]. Для анионных частиц такими реагентами обычно являются соли тетраалкиламмония [9, 68, 134]. В наших исследованиях, однако, установлено, что добавление в состав пробы катионного ПАВ – бромид тетрабутиламмония в концентрациях, не превышающих ККМ, не приводит к существенному изменению подвижностей аналитов и не способствует их разделению.

Анионные ПАВ также могут оказаться полезными при разделении анионных комплексов, поскольку в ряде случаев возможно провести разделение в режиме МЭКХ, основанном на комбинации электрофоретического и хроматографического принципов разделения. В состав фонового электролита вводят ПАВ, которое при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) формирует

псевдостационарную мицеллярную фазу. Компоненты пробы распределяются между ней и раствором электролита согласно их гидрофобности. Метод МЭКХ используют обычно для разделения малорастворимых в воде или малополярных комплексов. Разделение заряженных комплексов в таком варианте КЭ происходит вследствие сочетания электрофоретической миграции комплекса, электростатического взаимодействия его с мицеллами ПАВ и солюбилизации его внутри мицеллы, что может привести к повышению селективности. Показано, что для анионных комплексов вклад солюбилизации в селективность разделения невелик по сравнению с электростатическими взаимодействиями при высокой концентрации анионных ПАВ и резко возрастает с её уменьшением [14, 41, 60, 79].

В настоящей работе для создания мицелл использовали додецилсульфат натрия, ККМ которого составляет 0.0083 моль/дм^3 [135]. Установлено, что времена миграции комплексов уменьшаются с увеличением концентрации ПАВ в фоновом электролите, как и разрешение пиков.

В целом, использование катионных или анионных ПАВ не даёт преимуществ при разделении комплексов Me-ЭДТА , поэтому оптимальными условиями для определения ионов меди(II) при положительной полярности источника напряжения можно считать следующие:

- фоновый электролит, содержащий $0.02 \dots 0.03 \text{ моль/дм}^3$ тетрабората натрия при рН 9.18,
- напряжение $+20 \dots +25 \text{ кВ}$,
- длина волны прямого спектрофотометрического детектирования 190 нм ,
- температура термостатирования капилляра $25 \text{ }^\circ\text{C}$,
- ввод пробы – гидродинамический, $150 \text{ мбар}\cdot\text{с}$.

4 Влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Me-ЭДТА¹

Как показано в главе 3, электрофоретическое определение ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА возможно при использовании как положительной, так и отрицательной полярности источника напряжения. В то же время, поскольку данный реагент со всеми исследуемыми ионами образует прочные комплексы состава 1:1, и комплексы эти обладают близкими размерами и зарядами, то селективность разделения невелика. В частности, в щелочной среде при положительной полярности комплексы Fe(III), Zn(II) и Pb(II); Co(II) и Ni(II); а также Cd(II) и Mn(II) мигрируют одновременно. В кислой среде при отрицательной полярности источника напряжения не удаётся разделить этилендиаминтетраацетатные комплексы Cu(II) и Pb(II).

Для исследования возможности повышения селективности разделения было изучено влияние дополнительных комплексообразующих реагентов, вводимых в состав фонового электролита. С учётом величин констант устойчивости комплексов в качестве дополнительных реагентов для разделения этилендиаминтетраацетатных комплексов Co(II) и Ni(II), Cd(II) и Mn(II) были выбраны следующие вещества: винная, щавелевая, лимонная, аскорбиновая, янтарная кислоты, диметилглиоксим, *o*-фенантролин, тиоцианат калия. Также было изучено влияние нескольких *N*-арил-3-аминопропионовых кислот: *N,N,N',N'*-тетра(2-карбоксиэтил)-*n*-фенилендиамина, *N,N*-ди(2-карбоксиэтил)-анилина, *N,N*-ди(2-карбоксиэтил)-*n*-анизидина и *N*-(2-карбоксиэтил)-антралиловой кислоты – на разделение комплексов Cu(II), Co(II) и Ni(II).

Исследования показали, что добавление указанных реагентов в боратный фоновый электролит приводит к нестабильности базовой линии, некоторому размыванию пиков и ухудшению воспроизводимости ЭФГ. Полное разделение пиков комплексов переходных металлов при этом не достигается. Неблагоприятное действие исследованных комплексообразующих реагентов можно объяснить двумя факторами:

¹ Основное содержание главы изложено в работе [136]

1) увеличением ионной силы фонового электролита, что приводит к уменьшению скорости ЭОП, увеличению времени анализа и соответствующему диффузионному размыванию пиков,

2) склонностью реагентов к окислению, что проявляется в значительном изменении состава фонового электролита в процессе анализа и, как следствие, невоспроизводимости результатов.

Другим эффективным средством повышения селективности разделения может оказаться введение в фоновый электролит органических реагентов, способных взаимодействовать с комплексами Me-ЭДТА по типу «гость-хозяин». Пример такого подхода показали авторы [57, 58], использовавшие ванкомицин для разделения комплексов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pb(II) с ЭДТА (раздел 1.2). Однако они столкнулись с рядом трудностей, обусловленных невысокой химической устойчивостью ванкомицина, сильным поглощением реагента в УФ-области и склонностью его к адсорбции на стенках кварцевого капилляра.

В настоящей работе была предпринята попытка использовать в качестве комплекс-селектора соединение более простого состава, коммерчески доступное или легко синтезируемое, по возможности свободное от указанных недостатков.

Авторы [57, 58] считают, что взаимодействие антибиотика с аналитами обусловлено, с одной стороны, комплексообразованием по типу «гость-хозяин» с агликоновой частью молекулы ванкомицина, включающей три связанных макроциклических кольца, а с другой стороны, электростатическим взаимодействием ионизованных карбоксильных групп ЭДТА с вторичными аминогруппами молекулы ванкомицина. Однако, поскольку молекула ванкомицина содержит множество функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов, можно предположить, что данный тип взаимодействия также вносит вклад в разделение комплексов Me-ЭДТА. В работе [137] показано, что ионы меди(II) способны образовывать прочный комплекс с ванкомицином состава 1:1, взаимодействуя с атомами азота пептидной цепи молекулы. Комплексообразующий фрагмент в молекуле ванкомицина содержит трипептидный блок и остаток аспарагина, при этом комплекс имеет квадратную координацию [138]. Возможные структурные формулы комплекса показаны на рисунке 4.1.

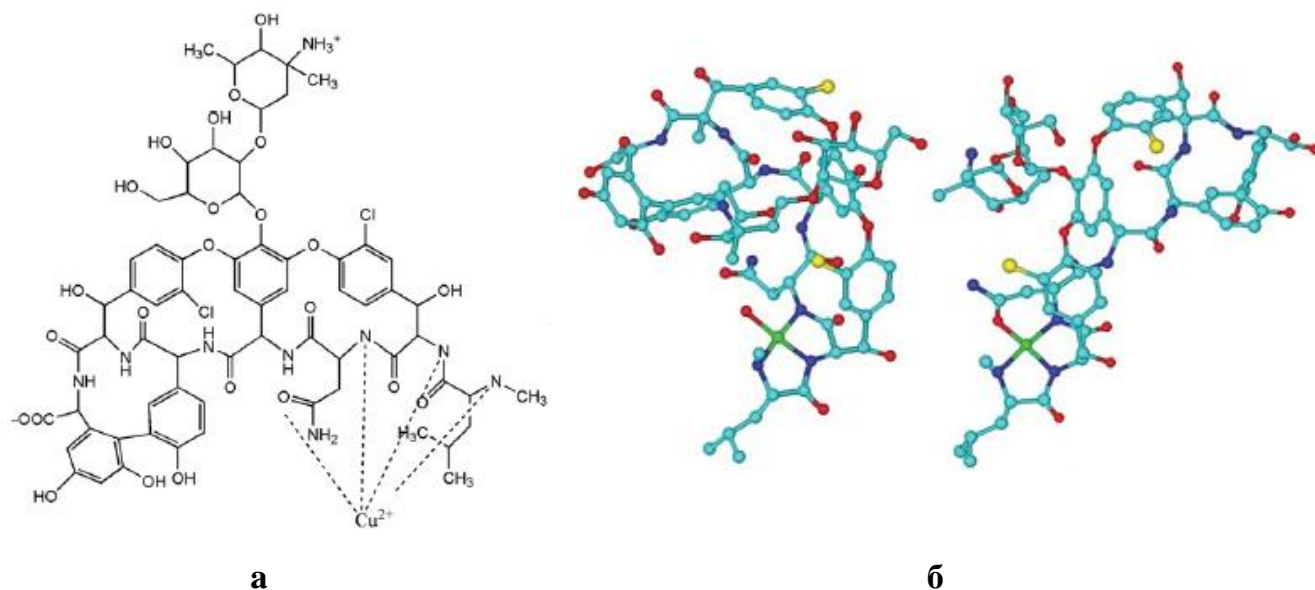


Рисунок 4.1 – Структуры комплекса Cu(II)-ванкомицин. Атомы Cu обозначены зелёным цветом, N – синим, С – голубым, О – красным, Cl – жёлтым [137]

В связи с этим в качестве потенциальных комплекс-селекторов были рассмотрены пептиды наиболее простой аминокислоты – глицина. Комплексообразование ионов меди(II) с пептидами глицина исследовано авторами [139] методом бумажного электрофореза. Показано, что электрофоретическая подвижность медных комплексов возрастает в ряду: глицин < глицилглицин < диглицилглицин = триглицилглицин, при этом все комплексы имеют состав 1:1. Таким образом, трипептид обеспечивает достаточную степень комплексообразования, и именно он был выбран в качестве вспомогательного комплексообразующего реагента в настоящей работе.

Диглицилглицин (ГГГ, рисунок 4.2) хорошо растворим в воде [140]. Это соединение является амфолитом, изоэлектрическая точка составляет 5.5 [141]. За счёт образования внутримолекулярных водородных связей молекула ГГГ может находиться в циклической форме [142].

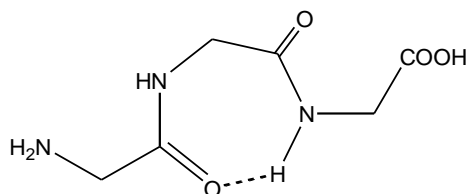


Рисунок 4.2 – Молекула ГГГ в циклической форме

ГГГ образует комплексы с ионами щёлочноземельных и переходных металлов, выступая как тетрадентатный лиганд [143–145]. Можно предположить, что при взаимодействии с этилендиаминтетраацетатными комплексами переходных металлов, в частности меди(II), ГГГ выступает как бидентатный лиганд (рисунок 4.3).

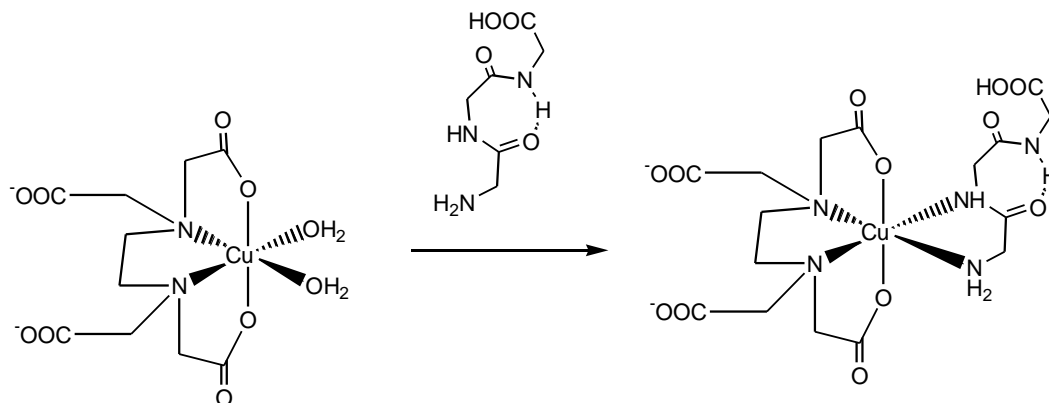


Рисунок 4.3 – Возможная структурная формула комплекса меди(II) с ЭДТА и диглицилглицином

Следует отметить, что диглицилглицин является промышленно выпускаемым и относительно недорогим химическим реактивом. Его растворы более стабильны, чем растворы ванкомицина, и могут храниться при комнатной температуре в течение недели.

Исследование влияния ГГГ на разделение комплексов Me-ЭДТА проводили при отрицательной полярности источника напряжения, используя фосфатный фоновый электролит с добавлением ЦТА-ОН. Начальные условия разделения были выбраны исходя из литературных данных [58, 57].

Детектирование осуществляли при длинах волн 195 или 260 нм, выбранных на основании сравнения спектров поглощения комплексов Me-ЭДТА (рисунок 3.1), в отличие от авторов [58, 57], записывавших ЭФГ при 242 нм. Раствор самого ГГГ характеризуется довольно высоким поглощением при 190–230 нм (рисунок 4.4). Изменение pH в интервале 3.0–7.5 практически не влияет на вид спектра ГГГ.

При изучении влияния ГГГ на разделение комплексов Me-ЭДТА использовали три схемы проведения эксперимента (рисунок 4.5):

1) проводили предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА, ГГГ добавляли в состав фонового электролита;

- 2) в капилляр вводили три последовательных зоны: ГГГ, соли металлов, ЭДТА;
- 3) проводили предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА, раствор ГГГ вводили в капилляр в виде отдельной зоны перед зоной пробы.

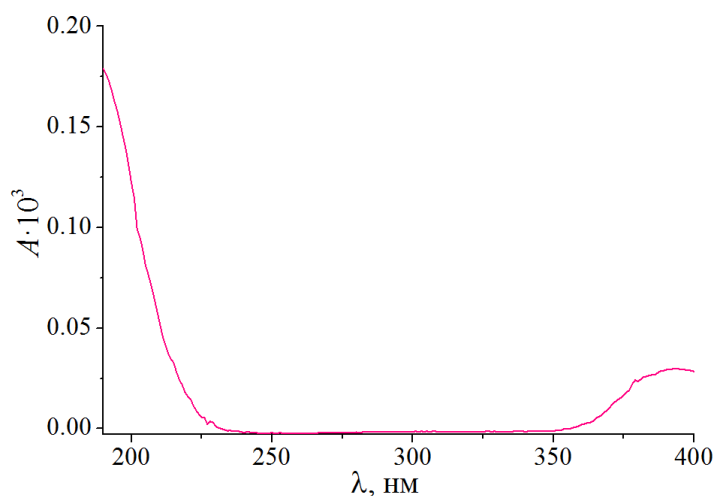


Рисунок 4.4 – Спектр поглощения 0.01 моль/дм³ раствора ГГГ. рН = 5. «Капель 105М», $d = 75$ мкм. Раствор сравнения – деионизованная вода

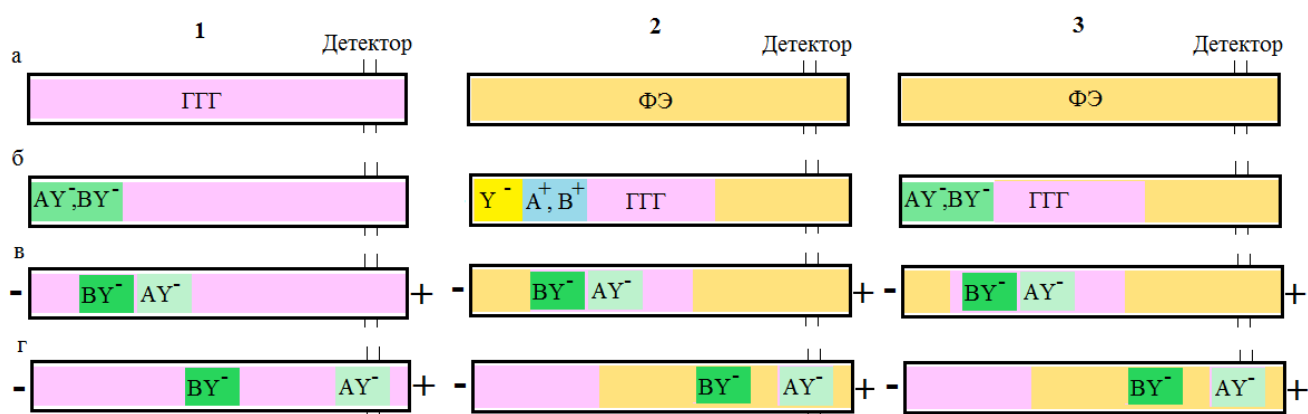


Рисунок 4.5 – Схема разделения ионов при различных вариантах осуществления внутрикапиллярного комплексообразования: а) капилляр до начала анализа, б) ввод пробы, в) начало разделения, г) детектирование комплексов. AY^- , BY^- – комплексы Me-ЭДТА, Y^- – анион ЭДТА, A^+ , B^+ – катионы металлов, ФЭ – фоновый электролит.

4.1 Введение диглицилглицина в состав фонового электролита

Типичный вид ЭФГ раствора, содержащего смесь ионов девяти тяжёлых металлов с избытком ЭДТА в отсутствии и в присутствии ГГГ в составе фосфатного

фонового электролита, приведён на рисунке 4.6 (ЭФГ 1 и 2, соответственно). Длина волны прямого спектрофотометрического детектирования 195 нм выбрана для того, чтобы иметь возможность наблюдать на ЭФГ пики всех компонентов.

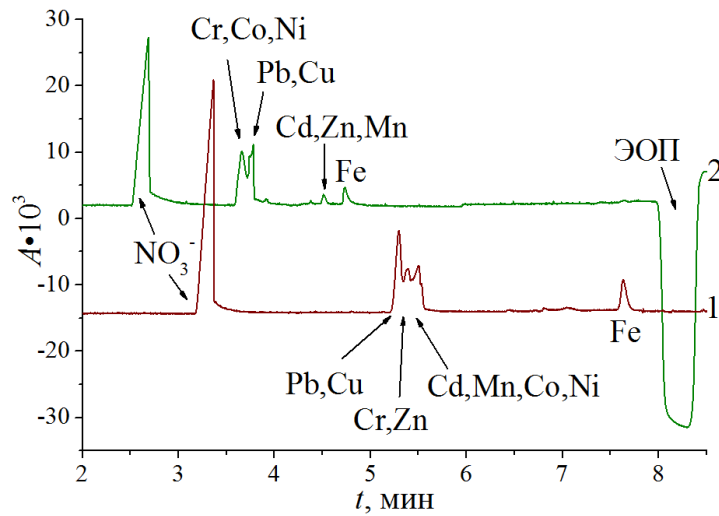


Рисунок 4.6 – ЭФГ раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Фоновый электролит: 0.025 моль/дм³ (1), 0.05 моль/дм³ (2) фосфат, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН с добавкой 0 (1), $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (2) ГГГ, pH 4.5. $U = -20$ кВ, $\lambda = 195$ нм, $t^\circ = 25$ °С, ввод пробы 250 мбар·с

Введение ГГГ в состав фонового электролита приводит к изменению собственных подвижностей комплексов Me-ЭДТА, что проявляется в инверсии порядка миграции некоторых ионов и в появлении на ЭФГ новых пиков. Первый и последний пики, как и при отсутствии ГГГ, соответствуют нитрат-анионам и комплексу Fe(III)-ЭДТА; пары комплексов Cu(II) и Pb(II), Co(II) и Ni(II), Cd(II) и Mn(II) мигрируют совместно. Однако, комплексы Cr(III) и Zn(II) можно отделить друг от друга, а Ni(II) и Co(II) от Cd(II) и Mn(II). Из-за поглощения реагентом УФ-излучения возрастает уровень базовой линии, а также становится возможным наблюдать на ЭФГ отрицательный пик нейтральных компонентов при временах миграции около 9 минут.

Сравнение подвижностей комплексов исследуемых металлов относительно нитрат-аниона (формула (3.1)) для случаев присутствия и отсутствия ГГГ в составе фонового электролита (таблица 4.1) показывает, что добавление ГГГ приводит к уменьшению относительных подвижностей комплексов всех металлов, кроме Cd(II),

Mn(II) и Zn(II), для которых устойчивость комплексов с ГГГ невысока. Отделение комплексов Cr(III) от Zn(II), Ni(II) и Co(II) от Cd(II) и Mn(II) также можно объяснить внутрикапиллярным комплексообразованием с ГГГ. Варьирование природы и состава фонового электролита не приводит к улучшению разрешения пиков.

Таблица 4.1 – Влияние присутствия ГГГ в составе фонового электролита на относительные подвижности комплексов Me-ЭДТА

| Металл | Логарифмы констант устойчивости комплексов Me-ГГГ [125] | | Подвижность комплекса Me-ЭДТА относительно нитрат-аниона $\mu_{\text{отн}} \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | |
|---------|---|--------------|---|-------------------|
| | $\lg\beta_1$ | $\lg\beta_2$ | В отсутствии ГГГ | В присутствии ГГГ |
| Pb(II) | 3.97 | – | 2.74 | 2.69 |
| Cu(II) | 5.127 | 9.6 | 2.74 | 2.69 |
| Cr(III) | – | – | 2.84 | 2.47 |
| Zn(II) | 3.28 | 6.45 | 2.84 | 3.76 |
| Cd(II) | – | – | 2.93 | 3.76 |
| Mn(II) | – | – | 2.93 | 3.76 |
| Co(II) | 3.14 | 5.44 | 2.93 | 2.47 |
| Ni(II) | 3.800 | 6.88 | 2.93 | 2.47 |
| Fe(III) | – | – | 4.16 | 4.02 |

Для изучения возможности селективного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) на фоне других тяжёлых металлов проводили исследования при длине волны детектирования 260 нм. На ЭФГ раствора, содержащего смесь комплексов четырёх указанных металлов, появляются четыре пика (рисунок 4.7, ЭФГ 1). Комплексы Fe(III)-ЭДТА и Bi(III)-ЭДТА могут быть определены селективно, в то время как комплексы Cu(II) и Pb(II) мигрируют совместно. В целом, картина ЭФГ идентична той, что наблюдается при использовании фонового электролита, не содержащего ГГГ (рисунок 3.5, ЭФГ 2). Однако присутствие ГГГ в фоновом электролите приводит к уменьшению высот и площадей всех пиков, то есть к уменьшению чувствительности определения. Причиной этого может являться довольно сильное поглощение реагента в УФ-области.

Присутствие в пробе катионов Co(II), Ni(II), Cr(III), Cd(II), Mn(II) или Zn(II) не мешает определению комплексов Fe(III) и Bi(III), поскольку комплексы этих металлов практически не поглощают при длине волны 260 нм. Хлориды, сульфаты или

ацетаты не влияют на вид ЭФГ, так как пики соответствующих анионов появляются на ЭФГ раньше пиков комплексов Me-ЭДТА.

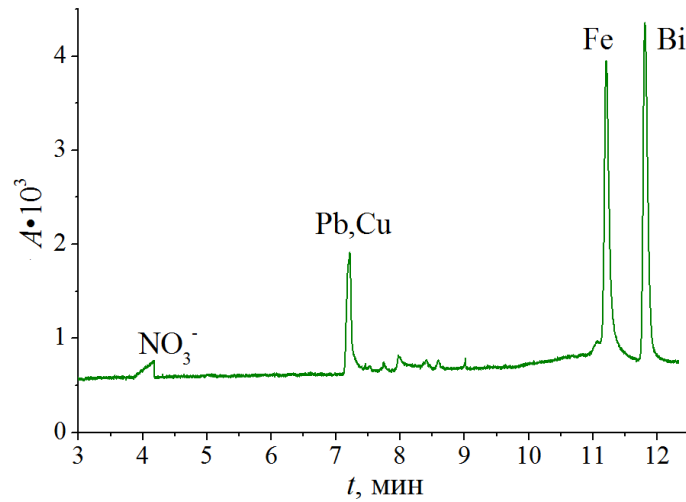


Рисунок 4.7 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III) и $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.100 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, pH 4.50, $C_{ГГГ} = 1.67 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

$$U = -20 \text{ кВ}, \lambda = 260 \text{ нм}, t^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Параметры ЭФГ характеризуются достаточно хорошей прецизионностью: в условиях повторяемости величина относительного стандартного отклонения для времён миграции составляет 0.9–3.2%, для площадей пиков – 6–7%, для высот пиков – 2.5–10%. В то же время эти величины больше, чем соответствующие значения, полученные в отсутствие ГГГ. Возможной причиной этого является изменение условий разделения в капилляре с течением времени из-за постепенной сорбции ГГГ на его стенках.

С целью изучения возможности более чувствительного и воспроизводимого определения ионов металлов исследовали влияние ГГГ на электрофоретическое поведение ионов тяжёлых металлов, последовательно вводя в капилляр отдельные зоны раствора ГГГ, анализируемой пробы, содержащей ионы металлов, и раствора ЭДТА.

4.2 Ввод отдельных зон диглицилглицина, катионов металлов и ЭДТА

Метод частичного заполнения капилляра дополнительным комплексообразующим реагентом был использован, например, авторами [57] при разделении ионов Cu(II), Pb(II) и Fe(III). Селективность разделения комплексов этих металлов с ЭДТА как при предварительном, так и при внутрикапиллярном комплексообразовании оказалась невелика, и комплексы Cu(II) и Pb(II) мигрировали совместно и фиксировались в виде одного раздваивающегося пика. Добавление ванкомицина в качестве дополнительного комплексообразующего реагента в состав фонового электролита было нежелательно, так как реагент обладает значительным поглощением в области детектирования, что понижает чувствительность определения. Если же капилляр заполнить раствором ванкомицина не полностью, то при анализе реагент взаимодействует с аналитами в капилляре, но при этом не достигает зоны детектирования и не мешает определению ионов металлов при выбранной длине волны детектирования. Была достигнута достаточно высокая чувствительность (пределы обнаружения ионов металлов $10^{-8} - 10^{-7}$ моль/дм³), но влияние ионов других металлов на определение Cu(II), Pb(II) и Fe(III) не было исследовано.

В данной работе изучали электрофоретическое поведение ионов девяти тяжёлых металлов: Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II) и Pb(II) – вводя в капилляр последовательно зоны растворов ГГГ, ионов металлов и ЭДТА. Схема разделения при таком способе проведения анализа приведена на рисунке 4.5 (2). При подаче напряжения на электроды катионы металлов и анионы ЭДТА начинают двигаться навстречу друг другу, и на границе их зон происходит внутрикапиллярное комплексообразование. В результате величина собственной подвижности ионов металлов, которая сначала была отрицательной (катионы металлов двигались в направлении, противоположном детектору), постепенно становится положительной, и анионы Me-ЭДТА мигрируют в направлении детектора. На своём пути эти анионы проходят через зону раствора ГГГ, обладающего малой собственной подвижностью. Взаимодействие комплексов с ГГГ приводит к тому, что их собственные подвижности дифференцируются, и происходит разделение комплексов.

С целью оптимизации условий электрофоретического разделения комплексов Me-ЭДТА последовательно варьировали состав фонового электролита, параметры ввода пробы и электрофоретического анализа. Чтобы иметь возможность наблюдать на ЭФГ пики всех исследуемых комплексов с наибольшей чувствительностью, изучение электрофоретического поведения ионов металлов проводили при длине волны детектирования 195 нм.

Однако, разделение ионов тяжёлых металлов оказывается недостаточно селективным, поскольку даже в оптимальных условиях (рисунок 4.8) комплексы металлов, образующиеся в капилляре в процессе анализа, появляются на ЭФГ в виде неразделённых пиков и, таким образом, оказывают мешающее влияние на определение друг друга при совместном присутствии.

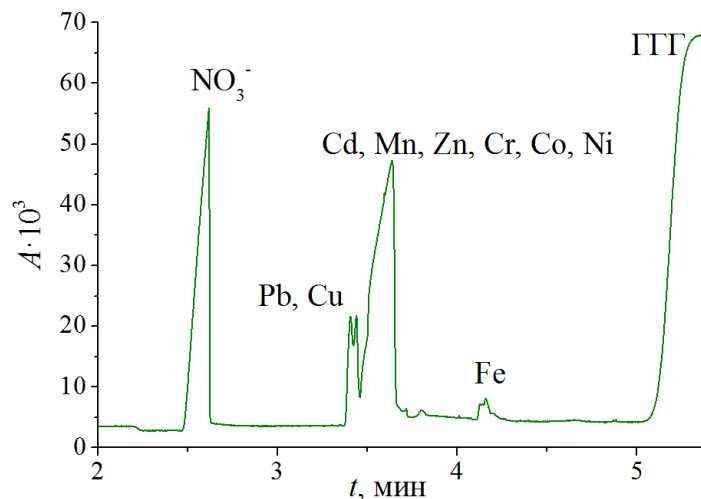


Рисунок 4.8 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II). Ввод ГГГ (pH 5.0) 1500 мбар·с, $C_{\text{ГГГ}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 500 мбар·с. Ввод $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ ЭДТА 500 мбар·с. Фоновый электролит: 0.050 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, pH 5.0. $U = -20$ кВ, $\lambda = 195$ нм, $t^\circ = 25$ °С

Для того чтобы увеличить время взаимодействия ионов металлов и ЭДТА, изучали возможность определения ионов металлов при вводе в капилляр отдельных зон ГГГ и комплексов Me-ЭДТА.

4.3 Ввод отдельных зон диглицилглицина и комплексов Ме-ЭДТА

Внутрикапиллярное взаимодействие комплексов Ме-ЭДТА с ГГГ можно осуществить, используя ввод отдельных зон комплексов и селектора (рисунок 4.5 (3)). Отрицательно заряженные комплексы мигрируют в процессе электрофоретического анализа в направлении детектора. В ту же сторону направлен ЭОП. Если перед зоной пробы в капилляр поместить зону раствора, содержащего ГГГ, то комплексы Ме-ЭДТА будут двигаться сквозь неё, и произойдёт химическое взаимодействие. При этом заряд частиц ГГГ не играет решающей роли; важно лишь, чтобы скорость их движения была намного меньше скорости миграции комплексов Ме-ЭДТА. Таким образом, можно предположить, что разделение лучше всего проводить в кислой или нейтральной среде, где ГГГ находится в виде катионов или медленно мигрирующих анионов. Проведение анализа в щелочной среде нежелательно, во-первых, из-за возрастания эффективного отрицательного заряда ГГГ, что должно привести к увеличению скорости его миграции к детектору, а во-вторых, из-за возможного щелочного гидролиза олигопептида. В данной работе исследования проводили в интервале рН фосфатного фонового электролита от 3.0 до 7.5.

Пример ЭФГ, полученных с использованием фосфатного фонового электролита при рН 5.0 и длине волны детектирования 195 нм, показан на рисунке 4.9. Введение зоны ГГГ перед зоной пробы способствует лучшему разделению комплексов, если молярное соотношение ГГГ:Ме-ЭДТА > 1 , но полного разделения всех ионов в выбранных условиях добиться не удалось. Комплексы Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II) и Pb(II) выходят в виде четырёх неразделённых пиков. При этом возможно селективное определение ионов Fe(III) и Bi(III). Несмотря на то, что комплексообразование с диглицилглицином изменяет подвижности исследуемых ионов, варьирование условий эксперимента (кислотность растворов, соотношение концентраций компонентов в пробе и фоновом электролите, температура, ввод пробы в капилляр и др.) не привело к удовлетворительному электрофоретическому разделению всех десяти изученных металлов.

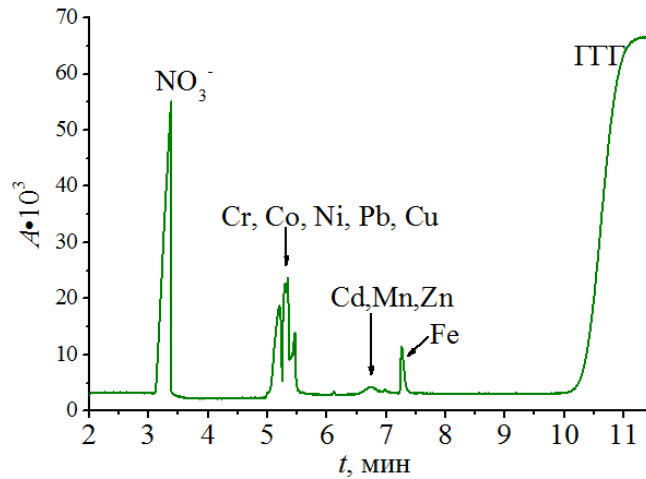


Рисунок 4.9 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА.

Ввод $3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ГГГ (рН 4.5) 5000 мбар·с. Ввод пробы 250 мбар·с. Фоновый электролит: 0.050 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, рН 4.5. $U = -20$ кВ, $\lambda = 195$ нм, $t^\circ = 25$ °С

В тоже время введение зоны ГГГ перед зоной пробы приводит к качественному изменению подвижностей ионов Cu(II) и Pb(II), и происходит их разделение, что становится возможным наблюдать при длине волны детектирования, равной 260 нм (рисунок 4.10).

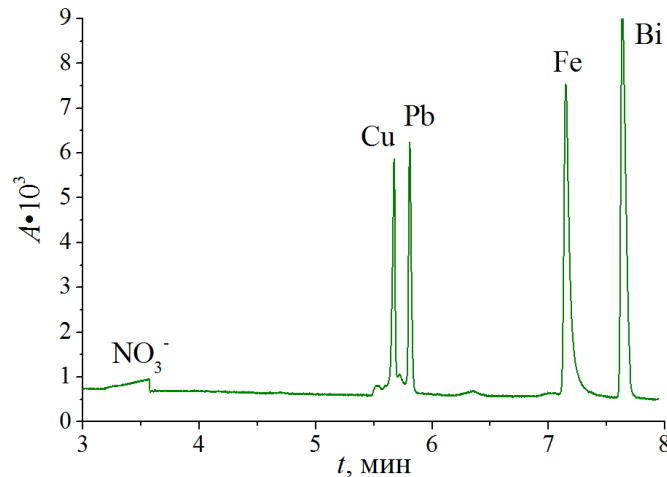


Рисунок 4.10 – ЭФГ раствора, содержащего по $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитратов Cu(II), Fe(III), Bi(III), Pb(II) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ЭДТА. Ввод $3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ГГГ (рН 4.5)

5000 мбар·с. Ввод пробы 250 мбар·с. Фоновый электролит: 0.050 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ЦТА-ОН, рН 4.5. $U = -20$ кВ, $\lambda = 260$ нм, $t^\circ = 25$ °С

При отсутствии ГГГ эффективные (и относительные) подвижности комплексов с увеличением рН изменяются незначительно, достигая минимальных значений при рН = 4.5 (рисунок 3.3). В присутствии ГГГ увеличение рН приводит к тому, что подвижности комплексов изменяются в разной степени, т.е. осуществляется их дифференциация. В интервале рН 4.0–5.5 становится возможным разделение ионов Cu(II) и Pb(II), поскольку подвижность комплекса Cu(II) оказывается несколько больше подвижности комплекса Pb(II) (рисунок 4.11).

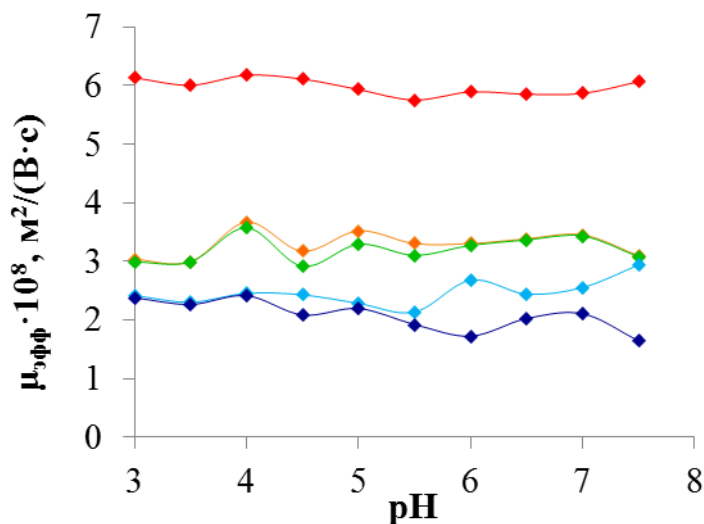


Рисунок 4.11 – Зависимость эффективной подвижности пиков NO₃⁻ (♦), Cu(II) (◆), Pb(II) (◆), Fe(III) (◆) и Vi(III) (◆) (рисунок 4.10) от значения рН фосфатного фонового электролита

Данный эффект можно объяснить существованием дополнительного химического равновесия с участием ионов ГГГ. Если обратиться к диаграммам распределения частиц в растворах, содержащих ионы Cu(II) или Pb(II) в присутствии ГГГ (рисунок 4.12), то можно заметить, что в данном интервале рН состав (и заряд) комплексов, образуемых ионами металлов с ГГГ, отличается: для ионов Cu(II) характерно образование смешанного основного комплекса CuOH(ГГГ), а ионы Pb(II) образуют с ГГГ кислые комплексы PbH(ГГГ)²⁺. В результате эффективный отрицательный заряд комплексов Cu(II) оказывается несколько выше, чем для комплексов Pb(II), что и приводит к более быстрой миграции первых относительно вторых. В то же время скорость миграции Fe(III) постепенно возрастает, а Vi(III) – уменьшается во всем исследованном диапазоне рН (рисунок 4.11). В этом случае

характер изменения подвижностей комплексов в отсутствие и в присутствии ГГГ одинаков. Отсутствие значительного влияния ГГГ на подвижности комплексов этих металлов объясняется тем, что химическое взаимодействие с ГГГ для них не характерно.

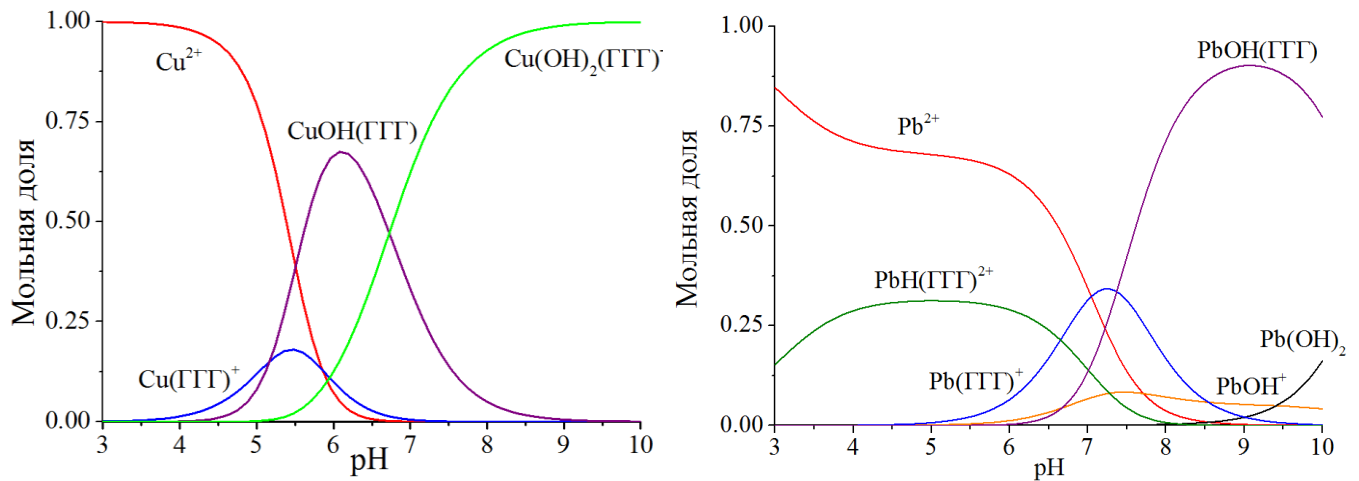


Рисунок 4.12 – Диаграммы распределения частиц в растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cu(II) (а) или Pb(II) (б) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ диглицилглицина

Ионы Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III) и Zn(II) в концентрациях до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в данных условиях пиков не образуют, таким образом, можно избавиться от их мешающего влияния. Комплексы бария, стронция, магния и кальция мигрируют совместно и появляются на ЭФГ после комплекса Vi(III), поэтому также не мешают определению исследуемых тяжёлых металлов. Эффективные подвижности комплексов щёлочноземельных металлов, таким образом, оказываются ниже, чем соответствующие величины для комплексов Cu(II), Fe(III), Pb(II) и Vi(III), что, вероятно, является следствием меньшей устойчивости их комплексов с ЭДТА.

Путём последовательного варьирования параметров установлено, что оптимальными (обеспечивающими наибольшую селективность, чувствительность и воспроизводимость) условиями для определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Vi(III) в виде их комплексов можно считать следующие:

- напряжение -20 кВ,
- температура термостатирования капилляра +20...+25 °С,
- длина волны прямого спектрофотометрического детектирования 260 нм,

- фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора с рН 4.5, общей концентрацией фосфата 0.1 моль/дм^3 и добавкой $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ЦТА-ОН,
- концентрация ЭДТА в пробе должна превышать общую концентрацию металлов в 7–10 раз,
- гидродинамический ввод $(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ раствора ГГГ, содержащего 0.1 моль/дм^3 фосфатного буферного раствора с рН 4.5, 750 мбар·с,
- гидродинамический ввод пробы 300 мбар·с.

Время анализа при этих условиях не превышает 8 минут. Между анализами рекомендуется проводить промывку раствором фонового электролита в течение 2.5–5 минут, при этом ЭФГ характеризуются достаточно хорошей повторяемостью: относительное стандартное отклонение времён миграции пиков меньше 1%, соответствующие величины для высот и площадей пиков не превышают 3–5%.

В качестве аналитического сигнала для количественного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) можно использовать площадь или исправленную площадь соответствующих пиков. Используя растворы индивидуальных металлов различных концентраций, было установлено, что градуировочные графики в обоих случаях линейны в диапазоне $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. При анализе проб с бóльшим содержанием ионов металлов требуется предварительное разбавление пробы. Величины пределов обнаружения и определения для каждого металла, выраженные в мг/дм^3 и моль/дм^3 , приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристики градуировочных графиков для определения ионов переходных металлов

| Металл | $S = kC + b$ | | | $S/t = kC + b$ | | | C_{\min} | | C_{\lim} | |
|---------|--------------|-------|--------|----------------|------|--------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | $k, 10^5$ | b | R | $k, 10^3$ | b | R | мг/дм^3 | моль/дм^3 | мг/дм^3 | моль/дм^3 |
| Cu(II) | 3.43 | 31.89 | 0.9978 | 1.21 | 0.11 | 0.9979 | 0.25 | $3.91 \cdot 10^{-6}$ | 1.29 | $2.03 \cdot 10^{-5}$ |
| Pb(II) | 5.95 | 10.88 | 0.9981 | 2.01 | 0.04 | 0.9979 | 0.05 | $2.41 \cdot 10^{-7}$ | 0.35 | $1.69 \cdot 10^{-6}$ |
| Bi(III) | 41.0 | 56.20 | 0.9995 | 12.4 | 0.11 | 0.9998 | 0.72 | $3.44 \cdot 10^{-6}$ | 1.14 | $5.45 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe(III) | 9.55 | 38.59 | 0.9992 | 2.88 | 0.09 | 0.9993 | 0.60 | $1.07 \cdot 10^{-5}$ | 0.80 | $1.43 \cdot 10^{-5}$ |

Таким образом, предложенный нами способ позволяет проводить определение ионов тяжёлых металлов с достаточно хорошей чувствительностью.

5 Влияние устойчивости комплекса на его электрофоретическое поведение¹

5.1 Модель, описывающая поведение комплекса в капилляре

Сравнение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что не все комплексы ионов металлов с органическими реагентами могут быть обнаружены в виде пиков на ЭФГ, даже если они обладают УФ-поглощением, в то время как поглощающий в УФ-области реагент всегда появляется в виде чётко выраженного пика. Обобщая наблюдения, можно выделить два варианта изменения ЭФГ раствора комплексообразующего реагента в присутствии в пробе ионов металлов:

1) с увеличением содержания иона металла в пробе площадь пика реагента линейно уменьшается, и одновременно на ЭФГ появляется новый пик, площадь которого возрастает прямо пропорционально концентрации иона металла;

2) добавление в состав пробы ионов металла никак не влияет на параметры пика реагента; в ряде случаев возможно появление нового пика при больших временах миграции.

Первый вариант характерен для большинства этилендиаминтетраацетатных комплексов переходных и щёлочноземельных металлов; второй – для комплексов Al, Ag(I) и Hg(II).

Для аналитических целей (качественного и количественного анализа) пригоден только первый вариант. Поэтому важно выяснить, какие факторы обуславливают возможность наблюдения на ЭФГ пика, соответствующего комплексу.

Логично предположить, что главным определяющим фактором в данном случае является устойчивость комплекса, количественно характеризуемая константой устойчивости: чем выше константа устойчивости комплекса, тем выше вероятность появления его на ЭФГ в виде отдельного пика и тем шире диапазон концентраций металла, которые можно определить электрофоретическим методом. Однако, такой подход не объясняет, почему комплексы, характеризующиеся достаточно высокой константой устойчивости (например, $\lg K_{уст}(AlY) = 16.7$), не наблюдаются при анализе,

¹ Основное содержание главы изложено в работах [146, 147]

в то время как менее устойчивые комплексы ($\lg K_{\text{уст}}(\text{MgY}) = 8.65$) образуют высокие, хорошо воспроизводимые пики.

Более надёжный ответ на вопрос о возможности наблюдения пика комплекса в заданных условиях анализа может дать расчёт его равновесной концентрации, основанный на учёте возможных конкурирующих взаимодействий (таких, как гидролиз иона металла или протонирование реагента), характеризующихся соответствующими константами равновесия. Определяющим критерием в данном случае может служить мольная доля интересующего нас комплекса, представляющая собой отношение равновесной концентрации комплекса к общей концентрации всех металлосодержащих частиц. Если рассчитанное значение мольной доли комплекса близко к единице, то он должен появиться на ЭФГ в виде пика, если же эта доля невелика, то можно считать, что комплекс разрушается из-за влияния конкурирующих реакций. Данный подход, однако, также не объясняет электрофоретическое поведение всех исследованных соединений.

При сравнении результатов расчёта и эксперимента следует вывод, что условия в капилляре при электрофоретическом анализе менее благоприятны для образования комплекса, чем в термодинамически равновесном растворе. Иными словами, наложение электрического поля вызывает, в той или иной степени, разрушение комплекса. Влияние электрического поля на концентрацию комплекса в капилляре можно учесть, используя следующую модель.

Пусть анализируемая проба представляет собой раствор, содержащий ионы металла M и органический комплексообразующий реагент L , взаимодействие между которыми характеризуется уравнением



(здесь и далее заряды частиц для простоты опущены). Константа равновесия этого процесса описывается выражением

$$K_{\text{уст}} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}, \quad (5.2)$$

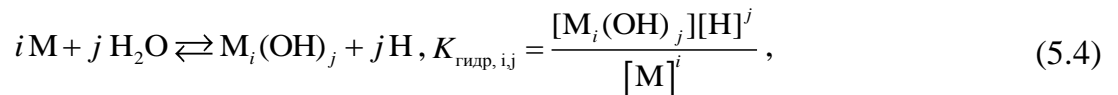
где $[M]$, $[L]$ и $[ML]$ – равновесные концентрации катиона металла, реагента и комплекса, соответственно. Если общие концентрации металла и реагента в пробе составляют C_{M0} и C_{L0} соответственно, то, учитывая, что после наступления равновесия $[M] = C_{M0} - [ML]$ и

$[L] = C_{L0} - [ML]$, можно рассчитать равновесные концентрации всех частиц, решив квадратное уравнение

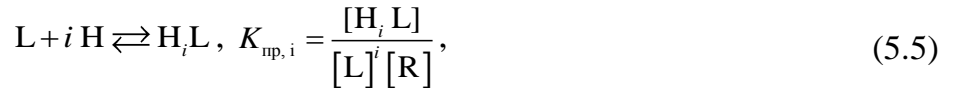
$$K_{уст} = \frac{[ML]}{(C_{M0} - [ML]) \cdot (C_{L0} - [ML])} \quad (5.3)$$

относительно величины $[ML]$.

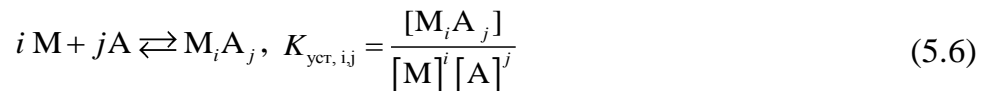
В реальных условиях устойчивость комплекса ML зависит не только от величины $K_{уст}$; на неё влияет также склонность ионов металла к гидролизу и ионов реагента (обычно являющегося слабой органической кислотой) к протонированию. Кроме того, при проведении электрофоретического анализа необходимо учитывать возможность взаимодействия ионов металла с компонентами фонового электролита, которое может проявляться в образовании комплексных частиц или малорастворимых соединений. В таком случае рассчитать равновесные концентрации всех частиц, присутствующих в растворе, можно, зная константы реакций гидролиза металла



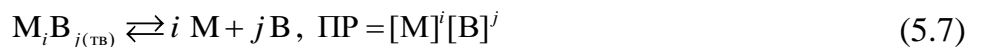
протонирования реагента



комплексообразования с компонентами фонового электролита



и произведения растворимости малорастворимых веществ



(решение получаемых систем уравнений, обычно довольно громоздких, удобно проводить, используя специальное программное обеспечение). Зная равновесные концентрации всех частиц в растворе, можно рассчитать условную константу устойчивости комплекса ML , определяемую выражением [148]

$$K_{усл} = \frac{C'_{ML}}{C'_M \cdot C'_L}, \quad (5.8)$$

где C'_{ML} – суммарная концентрация частиц, в которых металл связан с реагентом, C'_M – суммарная концентрация частиц, в которых металл не связан с реагентом,

а C'_L – суммарная концентрация частиц, в которых реагент не связан с металлом.

Вид сомножителей в формуле (5.8) зависит от равновесий, существующих в системе. Если ион металла может образовывать с реагентом несколько комплексов состава ML , ML_2 , ML_3 и т.д., то $C'_{ML} = \sum [ML_i]$. С учётом гидролиза ионов металла и образования ими комплексов с компонентами фонового электролита $C'_M = [M] + \sum i [M_i(OH)_j] + \sum i [M_iA_j]$. Протонирование реагента приводит к тому, что $C'_L = \sum [H_iL]$. Если реагент способен к образованию комплексов с посторонним металлом N , присутствующим в растворе, то $C'_L = [L] + \sum [H_iL] + \sum i [NL_i]$.

Величина $K_{усл}$, строго говоря, не является постоянной. Она зависит от общих концентраций металла и реагента, от кислотности раствора, природы и концентрации фонового электролита. Расчёты показывают, что в условиях КЗЭ (постоянный состав и кислотность фонового электролита, общая концентрация реагента не больше 0.01 моль/дм³ и заведомо превышает общую концентрацию металла) величина $K_{усл}$ может считаться константой в широком интервале концентраций металла и реагента.

Следует отметить также, что условная константа (5.8) характеризует степень связывания иона металла комплексообразующим реагентом, и поэтому может использоваться для сравнения устойчивости при данных условиях комплексов различного состава.

Рассмотрим теперь поведение комплекса ML в процессе анализа методом капиллярного зонного электрофореза.

Пусть в капилляр гидродинамически введена зона пробы, содержащей ионы металла M общей концентрацией C_{M0} и комплексообразующий реагент L общей концентрацией C_{L0} . Длина зоны введённой пробы составляет $l_{вп}$. Величину $l_{вп}$ легко рассчитать, зная давление $p_{вп}$ и время $t_{вп}$ ввода пробы, эффективную длину капилляра $L_{эфф}$, а также давление p_0 и время t_0 ввода, необходимое для того, чтобы введённая проба достигла детектора (его можно определить по времени появления «ступеньки» при промывке капилляра):

$$l_{вп} = L_{эфф} \frac{p_{вп} t_{вп}}{p_0 t_0}. \quad (5.9)$$

Обычно длина зоны пробы в КЗЭ не превышает нескольких миллиметров (рисунок 5.1,а).

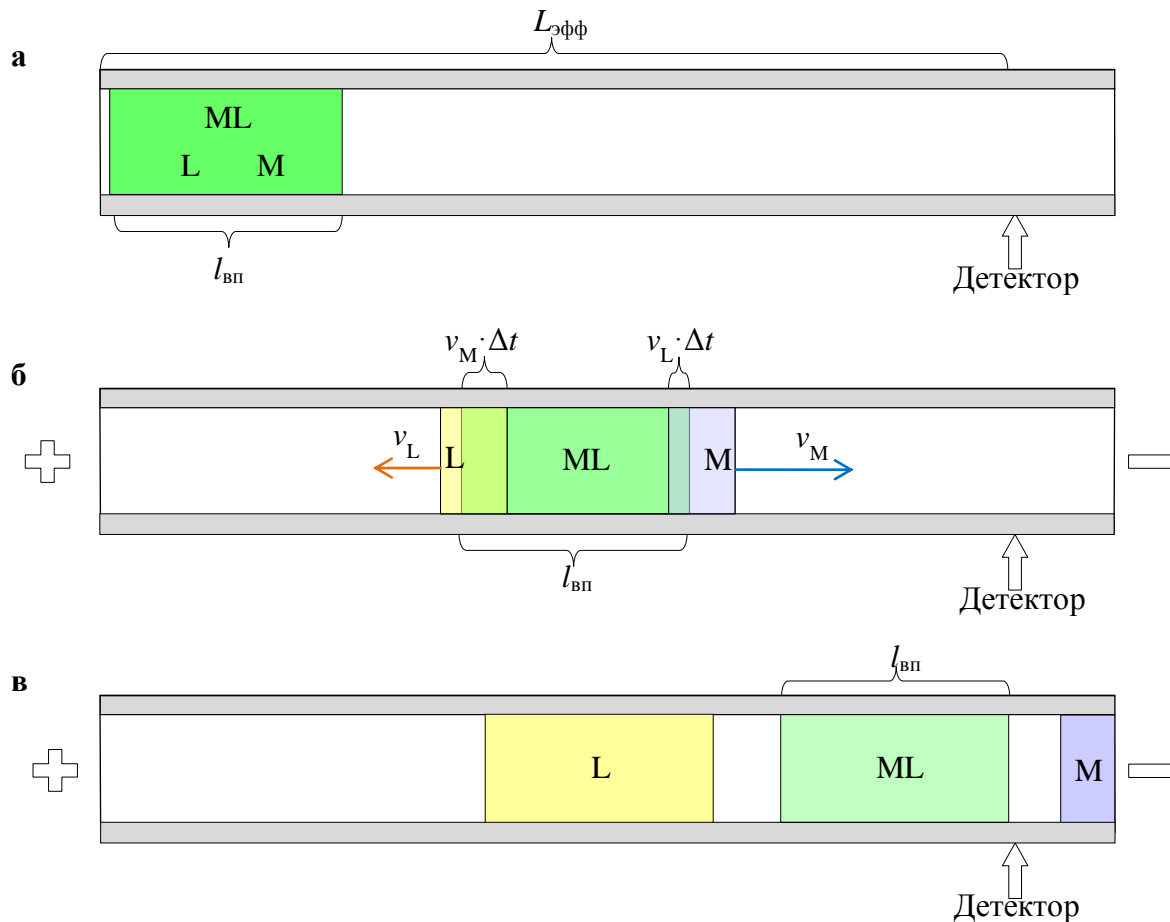


Рисунок 5.1 – Схема диссоциации комплекса ML при электрофоретическом анализе

Устойчивость комплекса будем характеризовать величиной $K_{усл}$, чтобы в дальнейшем не принимать во внимание посторонние взаимодействия. Равновесные концентрации металла, реагента и комплекса в начальный момент времени можно рассчитать по уравнению (5.3), подставляя в него известные величины $K_{усл}$, C_{M0} и C_{L0} .

При подаче на концы капилляра высокого напряжения ионы пробы приходят в движение со скоростями, которые зависят от отношения их эффективных зарядов и радиусов. Величину скорости иона можно вычислить, зная подвижность иона при данных условиях, проведя, например, предварительный эксперимент с раствором индивидуального вещества:

$$v = \mu E = \frac{L_{эфф}}{t} . \quad (5.10)$$

Наблюдаемая скорость иона будет зависеть от величины и полярности приложенного напряжения, а также величины и направления скорости ЭОП. Для определённости рассмотрим случай, когда разделение проводится при положительной полярности источника напряжения; ЭОП направлен к катоду, в том же направлении мигрируют катионы металла. Реагент может быть нейтральной молекулой или анионом; он движется в сторону детектора за счёт ЭОП, а если $v_{\text{ЭОП}} < v_{\text{эл L}}$, то реагент детектора не достигнет. Образующийся комплекс ML может обладать положительным или отрицательным зарядом или быть нейтральной молекулой. В любом случае, он движется к детектору медленнее металла, но быстрее реагента. Рассмотрим систему отсчёта, связанную с комплексом. Относительно неё катионы металла и реагент всегда движутся в разных направлениях, при этом величины их относительных скоростей движения определяются соотношениями:

$$v_{\text{M}} = v_{\text{эл M}} - v_{\text{эл ML}}, \quad (5.11)$$

$$v_{\text{L}} = v_{\text{эл L}} - v_{\text{эл ML}}. \quad (5.12)$$

Таким образом, в процессе анализа равновесие между металлом, реагентом и комплексом, находящимися в зоне пробы, нарушается, поскольку металл и реагент постепенно покидают эту зону за счёт электромиграции (рисунок 5.1,б). Уменьшение равновесной концентрации металла и реагента приводит к уменьшению равновесной концентрации комплекса. Если комплекс недостаточно устойчив, то за время электрофоретического анализа степень его диссоциации может оказаться настолько велика, что его равновесная концентрация станет меньше предела обнаружения, и соответствующий пик не будет виден на ЭФГ (рисунок 5.1,в).

Для количественной оценки влияния величины $K_{\text{усл}}$ на возможность наблюдения пика комплекса на ЭФГ введём некоторые допущения:

- 1) Скорость движения иона в процессе анализа остаётся постоянной.
- 2) Концентрации компонентов в границах зоны достаточно быстро выравниваются за счёт диффузии; диффузионным размыванием зон при этом можно пренебречь.
- 3) Комплекс достаточно лабилен, так что в каждый момент времени в границах зоны существует химическое равновесие между M, L и ML.

До начала анализа ($t = 0$) вся проба сосредоточена в объёме

$$V = l_{\text{вп}} \frac{\pi d^2}{4}, \quad (5.13)$$

где d – внутренний диаметр капилляра. Равновесные концентрации ионов металла, реагента и комплекса составляют, соответственно, $[M]$, $[L]$ и $[ML]$. Возникновение в капилляре электрического поля приводит к тому, что катионы металла начинают двигаться вправо (рисунок 5.1,б) со скоростью v_M , а молекулы (анионы) реагента – влево со скоростью v_L . Через некоторый очень небольшой промежуток времени Δt зону пробы покинут все катионы металла, которые находились вблизи правой границы этой зоны на расстоянии не большем, чем $v_M \cdot \Delta t$. Таким образом, их количество в зоне пробы уменьшится на величину $v_M \cdot \Delta t \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot [M]$. Количество же молекул (анионов) реагента за это время уменьшится на $v_L \cdot \Delta t \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot [L]$. Уменьшение равновесных концентраций металла и реагента вызовет диссоциацию комплекса. Обозначив за x величину, на которую уменьшится концентрация комплекса в зоне, получим уравнение

$$K_{\text{усл}} = \frac{[ML] - x}{\left([M] - \frac{v_M \Delta t}{l_{\text{вп}}} [M] + x\right) \cdot \left([L] - \frac{v_L \Delta t}{l_{\text{вп}}} [L] + x\right)}, \quad (5.14)$$

из которого можно найти x и рассчитать новые равновесные концентрации комплекса, металла и реагента. Проводя последовательно ряд таких вычислений, можно получить зависимость равновесной концентрации комплекса ML от времени. На рисунке 5.2 приведены результаты расчёта равновесных концентраций модельных комплексов, характеризующихся различными значениями условных констант устойчивости. Длина введённой зоны пробы, равная 2.5 мм, примерно соответствует гидродинамическому вводу пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с в системе капиллярного электрофореза «Капель 105М». Относительная скорость движения иона металла превышает скорость движения реагента из-за значительно меньшего размера катиона металла. Шаг расчёта Δt был выбран равным 0.3 с, исходя из условия:

$$(v_M + v_L) \cdot \Delta t < l_{\text{вп}}. \quad (5.15)$$

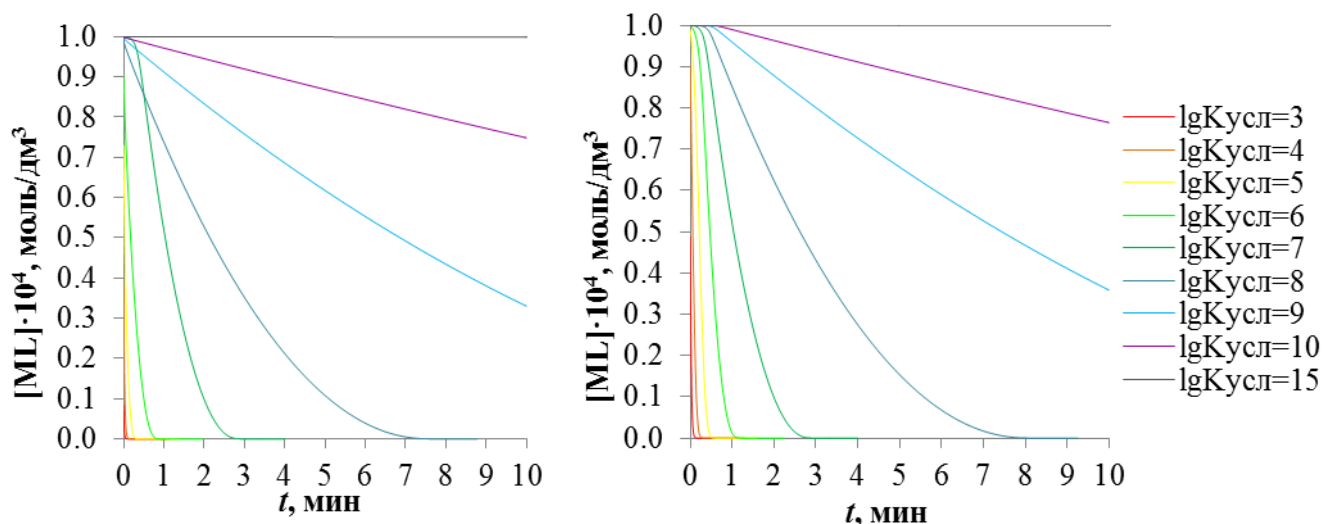


Рисунок 5.2 – Зависимость равновесной концентрации комплекса ML от времени при различной величине условной константы устойчивости комплекса. $C_{M0} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{L0} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (а), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (б), $l_{\text{вн}} = 2.5$ мм, $v_M = 0.25$ см/с, $v_L = 0.05$ см/с

Анализ рисунка 5.2,а показывает, что даже при довольно высокой концентрации иона металла в пробе (10^{-4} моль/дм³) количественное его определение методом КЗЭ может представлять трудности, если комплекс недостаточно устойчив в выбранных условиях анализа. Практически величины $\lg K_{\text{уст}} = 15$ достаточно для его чувствительного определения; комплексы с $\lg K_{\text{уст}} = 9-10$ характеризуются более высокими пределами обнаружения, если же $\lg K_{\text{уст}} < 9$, то количественно определять такие комплексы можно лишь при малом времени электрофоретического анализа. Таким образом, для определения малоустойчивых заряженных комплексов можно рекомендовать проведение анализа при соответствующей полярности источника напряжения с возможно более высокой скоростью ЭОП, направленного к детектору.

Следует отметить, что повышение концентрации комплексообразующего реагента в пробе не оказывает решающего влияния на устойчивость комплекса (рисунок 5.2,б), поскольку электрофоретическое разделение зон реагента и металла осуществляется достаточно быстро. Кроме того, в данном случае степень диссоциации комплекса определяется главным образом концентрацией ионов металла, которые покидают зону с большей скоростью.

Надёжно зарегистрировать пик комплекса на ЭФГ можно при его концентрации не ниже предела обнаружения. В первом приближении можно считать, что для реагента

и комплекса, поглощающих в одной области, величины пределов обнаружения имеют одинаковый порядок. Примем, что предел обнаружения комплекса ML составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, и рассчитаем время, за которое равновесная концентрация комплекса снизится до такой величины («время жизни» комплекса $t_{ж}$). Если полученное значение больше, чем время, требуемое для электрофоретического анализа, то можно ожидать появления пика комплекса на ЭФГ. Расчёты, проведённые для описанной модельной системы, показывают, что время жизни комплекса экспоненциально возрастает с увеличением логарифма условной константы устойчивости комплекса (рисунок 5.3). Приняв среднюю продолжительность электрофоретического анализа равной 10–15 минутам, рассмотрим влияние остальных факторов на возможность определения комплекса, обладающего «пограничным» значением $\lg K_{усл} = 8$.

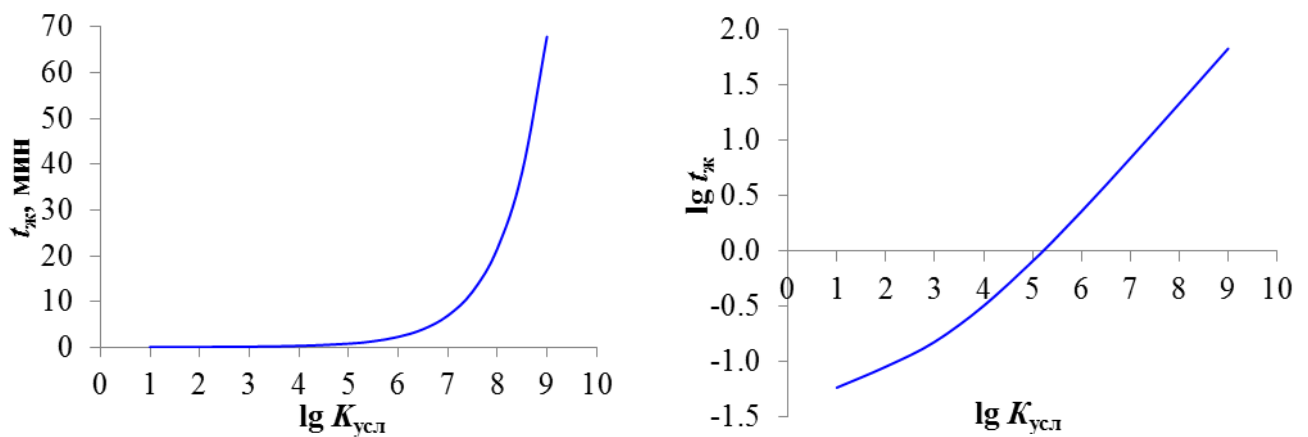


Рисунок 5.3 – Зависимость времени жизни комплекса ML от логарифма константы его устойчивости. $C_{M0} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{L0} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $l_{вн} = 2.5$ мм, $v_M = 0.25$ см/с, $v_L = 0.05$ см/с

При постоянной концентрации комплексообразующего реагента время жизни комплекса экспоненциально уменьшается при уменьшении концентрации металла в пробе (рисунок 5.4,а). Следовательно, в некоторых случаях для малоустойчивых комплексов возможно получение не прямолинейного, а вогнутого градуировочного графика. Такой эффект наблюдали, например, авторы [118] для комплексов некоторых аминокислот с ионами Co(II) и Co(III). При превышении содержания металла в пробе относительно реагента время жизни комплекса не меняется, но этот вариант неприменим для количественного электрофоретического анализа. Аналогичные

закономерности наблюдаются при постоянной концентрации металла и переменной концентрации комплексообразующего реагента (рисунок 5.4,б). Таким образом, при разработке методики нужно следить лишь за тем, чтобы концентрация реагента превышала возможную суммарную концентрацию определяемых ионов металлов во всех исследуемых пробах.

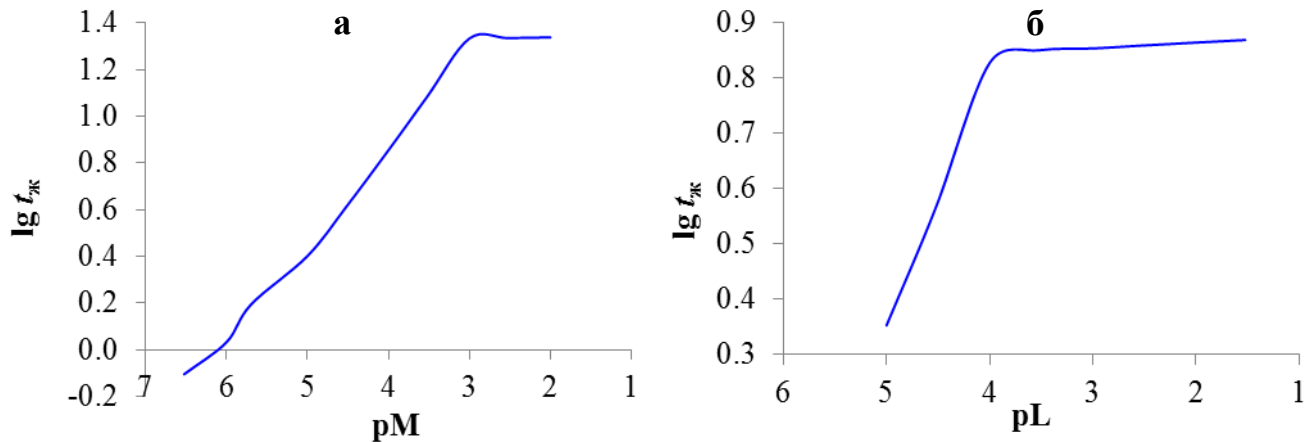


Рисунок 5.4 – Зависимость времени жизни комплекса ML от общей концентрации металла (а) и реагента (б). $\lg K_{\text{усл}} = 8$, $C_{\text{LO}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (а), $C_{\text{MO}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б), $l_{\text{вн}} = 2.5$ мм, $v_{\text{M}} = 0.25$ см/с, $v_{\text{L}} = 0.05$ см/с

Как и следовало ожидать, на устойчивость комплекса при электрофоретическом анализе сильно влияют скорости движения ионов металла и реагента относительно комплекса. Их уменьшение может значительно увеличить время его жизни (рисунок 5.5). Существует линейная зависимость между логарифмом времени жизни комплекса и логарифмом относительной скорости движения каждого из ионов. Скорость движения иона, в свою очередь, зависит главным образом от условий проведения анализа (величины напряжения и кислотности раствора фонового электролита).

Повышение напряжения, хоть и уменьшает длительность анализа, неблагоприятно сказывается на времени жизни комплекса, поэтому для непрочных комплексов оптимальное значение напряжения следует выбирать экспериментально, обращая внимание не только на селективность разделения аналитов, но и на чувствительность их определения. Выбор оптимального значения pH фонового электролита ещё более важен, поскольку кислотность раствора влияет и на

относительные скорости движения ионов металла и реагента, и на скорость движения ЭОП (таким образом, на продолжительность анализа), и на величины условных констант устойчивости комплексов.

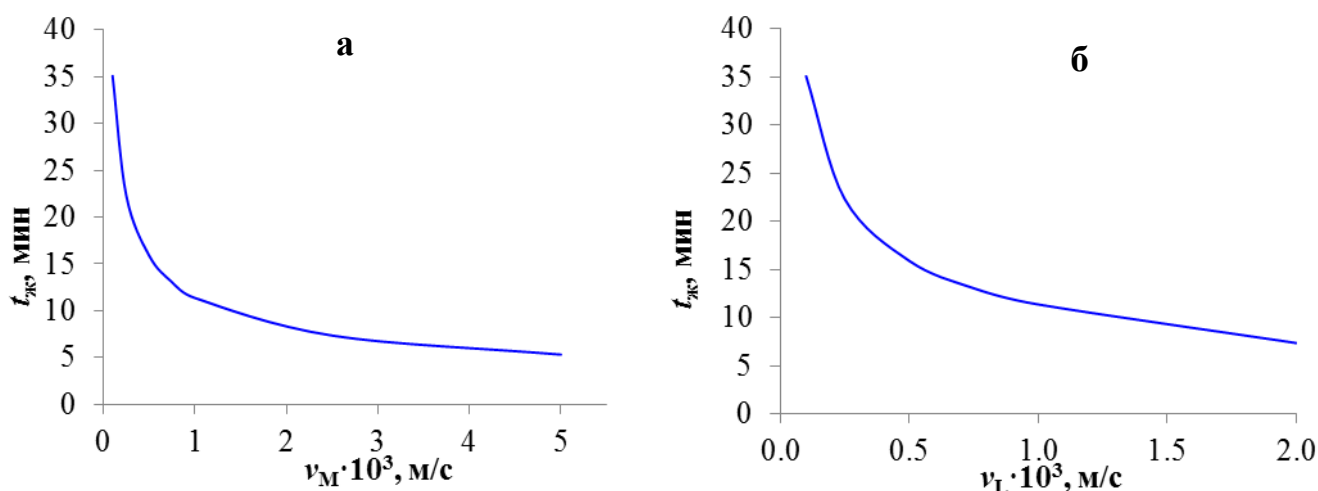


Рисунок 5.5 – Зависимость времени жизни комплекса ML от относительной скорости металла (а) и реагента (б). $\lg K_{\text{усл}} = 8$, $C_{\text{МО}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{ЛО}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $v_L = 0.05$ см/с (а), $v_M = 0.25$ см/с (б), $l_{\text{ВП}} = 2.5$ мм

Наконец, время жизни комплекса прямо пропорционально величине объёма введённой пробы. Следовательно, увеличение объёма введённой пробы повышает вероятность получения получить пик малоустойчивого комплекса на ЭФГ. В то же время, ввод большого объёма пробы может привести к недостаточной селективности разделения определяемых компонентов пробы. Таким образом, данный параметр также необходимо оптимизировать, чтобы добиться наилучшего разрешения пиков в сочетании с максимальной чувствительностью и при этом избежать перегрузки капилляра.

Величина $K_{\text{усл}}$, рассчитываемая по формуле (5.8), может использоваться для экспрессной оценки возможности количественного капиллярно-электрофоретического определения комплексов различной природы. Можно считать, что если металл образует с реагентом комплекс с $\lg K_{\text{усл}} \approx 15$, то его добавление в состав пробы приведёт к появлению на ЭФГ пика, площадь которого будет пропорциональна концентрации металла в довольно широком интервале, или, по крайней мере, вызовет пропорциональное уменьшение площади пика свободного реагента. Комплексы,

характеризующиеся $\lg K_{\text{усл}} = 7-11$, также могут появляться в виде отдельных пиков на ЭФГ, но пики эти могут быть более размыты и диапазон линейности градуировочного графика в данном случае может оказаться уже, поэтому требуется более тщательный выбор оптимальных условий анализа. Менее устойчивые комплексы, скорее всего, не образуют отдельных пиков, а увеличение концентрации иона металла в пробе не приводит к уменьшению площади пика реагента.

5.2 Описание поведения комплексов N-арил-3-аминопропионовых кислот

В качестве примера влияния устойчивости комплексов на возможность их количественного определения методом КЗЭ рассмотрим электрофоретическое поведение комплексов ионов меди(II) с реагентами, относящимися к классу N-арил-3-аминопропионовых кислот (ААПК).

ААПК, синтезированные на кафедре органической химии Уральского государственного университета, являются хелатообразующими реагентами, обладающими селективностью к ионам меди(II) [149–151]. Реагенты данного класса применяются для спектрофотометрического [152, 153], потенциометрического [152, 154] и люминесцентного [155, 156] определения ионов меди(II) в растворах без отделения сопутствующих компонентов.

В данной работе исследовали электрофоретическое поведение шести реагентов класса ААПК (RI–RIV), а также их комплексов с ионами меди(II). Все исследованные ААПК являются производными N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина (RII, рисунок 5.6) и отличаются заместителями в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях к иминодипропионатной группе (таблица 5.1). Реагент RVI, в отличие от остальных, содержит аминокпропионатную группу вместо иминодипропионатной.

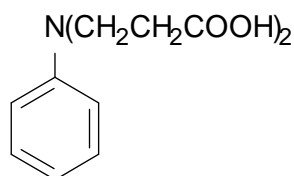


Рисунок 5.6 – Структурная формула N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина

Таблица 5.1 – Исследованные реагенты класса ААПК

| Реагент | Заместители | Название |
|---------|---|---|
| RI | $n\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ | N,N,N',N'-тетра(2-карбоксиэтил)- <i>n</i> -фенилендиамин |
| RII | – | N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилин |
| RIII | <i>m</i> -CH ₃ , <i>n</i> -CH ₃ | N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин |
| RIV | <i>n</i> -OCH ₃ | N,N-ди(2-карбоксиэтил)- <i>n</i> -анизидин |
| RV | <i>o</i> -CH ₃ | N,N-ди(2-карбоксиэтил)- <i>o</i> -метиланилин гидрохлорид |
| RVI | <i>o</i> -COOH | N-(2-карбоксиэтил)антраниловая кислота |

Кислотно-основные и комплексообразующие свойства реагентов RI–RVI описаны в работах [149, 150, 157–159]. На основании этих данных построены диаграммы распределения частиц в растворах реагентов в отсутствие и в присутствии ионов Cu(II); примеры для RI и RII показаны на рисунке 5.7. Диаграммы распределения для RIII–RVI аналогичны рисунку 5.7.

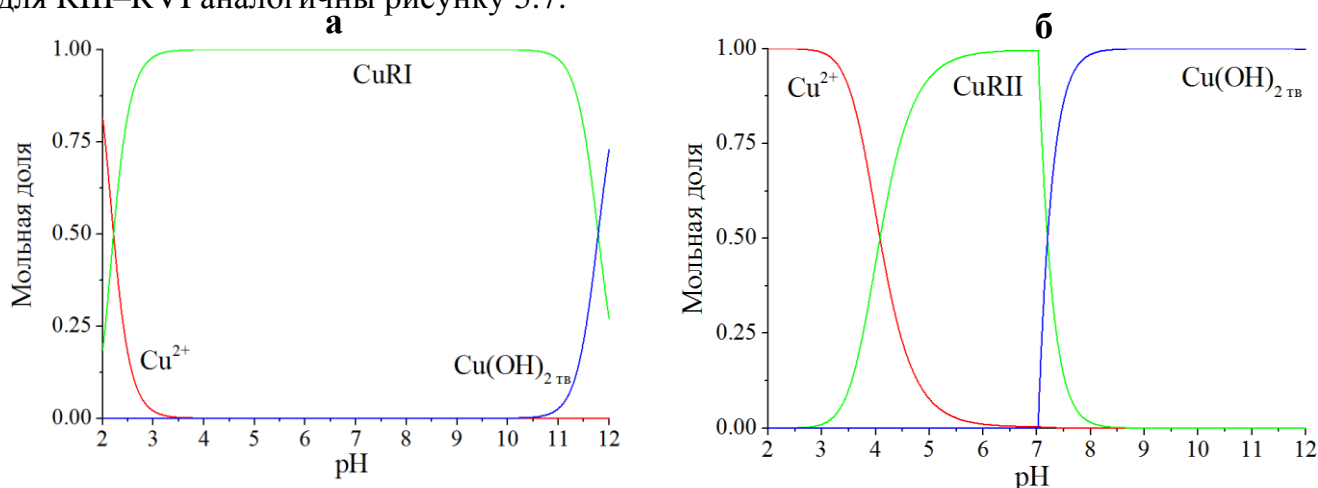


Рисунок 5.7 – Диаграммы распределения частиц в растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ RI (а) или RII (б) и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов Cu(II)

Зависимость условной константы устойчивости комплексов ионов меди(II) с реагентами RI–RVI от pH раствора, приведённая на рисунке 5.8, показывает принципиальную возможность определения ионов Cu(II) в виде комплекса с реагентом RI при pH 7–9. Для остальных реагентов условные константы устойчивости во всём диапазоне pH оказываются меньше 10^7 , поэтому можно предположить, что пик комплекса на ЭФГ наблюдаться не будет.

Электрофоретические исследования раствора RI, проведённые при отрицательной полярности с использованием аммиачно-ацетатного фонового

электролита (рН 8.0), показали, что в присутствии ионов Cu(II) линейно уменьшаются площадь и высота пика реагента, при этом фронт его приобретает вид ступеньки (рисунок 5.9). Пик комплекса Cu-RI на ЭФГ не появляется. ЭФГ остальных реагентов в присутствии ионов Cu(II) не изменяются, несмотря на то, что, согласно диаграммам распределения, в растворе доминируют комплексные частицы Cu-R .

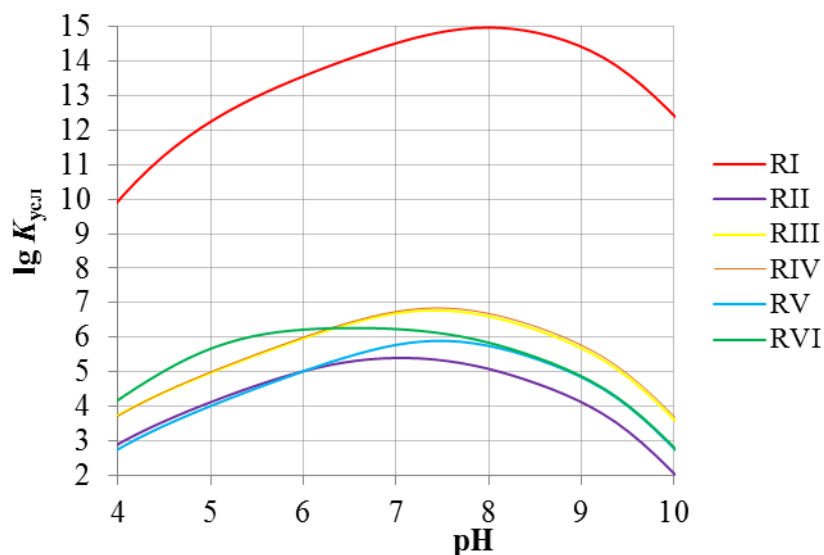


Рисунок 5.8 – Зависимость величины условной константы устойчивости комплексов $\text{CuRI} - \text{CuRVI}$ от pH раствора

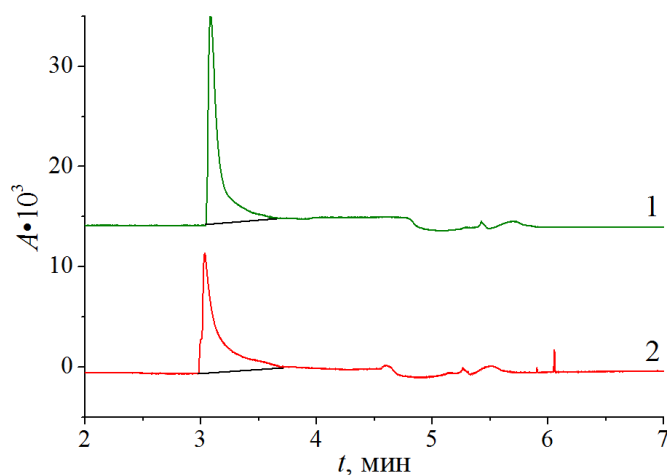


Рисунок 5.9 – ЭФГ растворов, содержащих $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ реагента RI и 0 (1), $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2) нитрата Cu(II) . Фоновый электролит: 0.026 моль/дм³ ацетат аммония, $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ хлорид цетилпиридиния, pH 8.0. $U = -20$ кВ, $\lambda = 265$ нм, $t^\circ = 25$ °С, ввод пробы 1200 мбар·с

В целом, можно сделать вывод о том, что использование ААПК в качестве комплексообразующих реагентов не позволяет проводить электрофоретическое определение ионов Cu(II) в растворе вследствие недостаточной устойчивости комплексов.

5.3 Описание электрофоретического поведения комплексов 1,10-фенантролина

Другим примером, иллюстрирующим применение предлагаемой модели, может служить электрофоретическое разделение и определение комплексов некоторых тяжёлых металлов с 1,10-фенантролином (Phen).

Данный реагент широко применяется в аналитической практике для спектрофотометрического определения ионов Fe(II) , Mo(III) , Mo(IV) , Co(II) , Ru(II) , Ag(I) , V(V) и Hg(II) , а также в качестве окислительно-восстановительного индикатора в виде комплекса с ионами Fe(II) [160]. В методе КЗЭ 1,10-фенантролин нашёл применение в качестве комплексообразующего реагента для определения ионов Fe(II) в водах, атмосферных аэрозолях и плазме крови [23, 28, 86, 87, 93]. Существуют работы, посвящённые определению хелатов Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Mn(II) и Cd(II) в водах, осадках, аэрозольных частицах, сплавах и витаминах [24–27, 29, 161].

Поскольку комплексы указанных металлов с 1,10-фенантролином характеризуются достаточно высокими константами устойчивости [122], реакцию комплексообразования осуществляют обычно перед проведением электрофоретического анализа. Авторами [26] показано, что степень комплексообразования при проведении реакции в капилляре недостаточна для полного разделения комплексов. Часто реагент добавляют не только в пробу, но и в фоновый электролит, чтобы предотвратить диссоциацию сравнительно малоустойчивых хелатов Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и Mn(II) [25–27]. Разделение комплексов Me-Phen осуществляют чаще всего в кислой среде [25–29, 93, 161] чтобы предотвратить возможность образования гидроксокомплексов металлов. В работах [23, 86, 87] определение проводят в щелочной среде, используя фоновый электролит на основе бората натрия, поскольку наряду с 1,10-фенантролином применяют сильные комплексообразующие реагенты типа ЭДТА и ЦДТА.

Для определения условий, наиболее благоприятных для комплексообразования, в данной работе были построены диаграммы распределения частиц в водных растворах, содержащих ионы Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в присутствии избытка 1,10-фенантролина. Общая концентрация реагента была выбрана равной $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Исследуемые металлы могут образовывать с реагентом моноядерные комплексы различного состава (1:1, 1:2 и 1:3). Наибольшей эффективности разделения, чувствительности определения и воспроизводимости результатов электрофоретического анализа можно ожидать в том случае, если все ионы данного металла будут связаны в единственный комплекс, содержащий максимальное количество молекул 1,10-фенантролина. Для этого необходимо, чтобы общее содержание ионов металлов, присутствующих в пробе, не превышало 1/3 от общей концентрации добавляемого комплексообразующего реагента. Величина общей концентрации ионов металлов была выбрана равной $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Диапазоны pH, соответствующие максимальным значениям мольных долей комплексов Me-Phen, приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Оптимальные значения pH комплексообразования 1,10-фенантролина с ионами тяжёлых металлов

| Катион металла | Диапазон pH | Мольные доли доминирующих комплексов |
|----------------|-------------|---|
| Cd(II) | 6.0–10.5 | $\text{Cd(Phen)}_3^{2+} - 0.98$ |
| Co(II) | 6.0–11.0 | $\text{Co(Phen)}_3^{2+} - 0.98, \text{Co(Phen)}_2^{2+} - 0.02$ |
| Cu(II) | 7.0–10.0 | $\text{Cu(Phen)}_3^{2+} - 0.50, \text{Cu(Phen)}_2^{2+} - 0.50$ |
| Fe(II) | 4.0–12.0 | $\text{Fe(Phen)}_3^{2+} - 1.00$ |
| Fe(III) | 3.0–5.0 | $\text{Fe(Phen)}_3^{3+} - 1.00$ |
| Mn(II) | 7.0–9.0 | $\text{Mn(Phen)}_3^{2+} - 0.10, \text{Mn(Phen)}_2^{2+} - 0.45, \text{MnPhen}^{2+} - 0.35$ |
| Ni(II) | 5.0–12.0 | $\text{Ni(Phen)}_3^{2+} - 1.00$ |
| Pb(II) | 6.0–8.0 | $\text{Pb(Phen)}_2^{2+} - 0.22, \text{PbPhen}^{2+} - 0.70$ |
| Zn(II) | 6.0–9.5 | $\text{Zn(Phen)}_3^{2+} - 0.85, \text{Zn(Phen)}_2^{2+} - 0.15$ |

Определение ионов металлов в виде комплексов с 1,10-фенантролином рационально проводить при положительной полярности источника напряжения, поскольку все комплексы Me-Phen заряжены положительно и молекула самого реагента способна протонироваться при $\text{pH} < 8$. Проведение анализа при $\text{pH} > 10$ нежелательно,

поскольку возможно выпадение осадков гидроксидов. Определение ионов Fe(III) можно проводить только в кислой среде, при $pH < 6$.

Величины условных констант устойчивости комплексов рассчитывали по формуле (5.8). Графики зависимостей этих величин от pH водного раствора приведены на рисунке 5.10,а.

Величины условных констант устойчивости достигают своего максимального значения в определённом интервале pH (для большинства металлов – от 6 до 8, а для Fe(III) – от 4 до 5.5). При меньших значениях pH степень комплексообразования уменьшается из-за протонирования реагента, в более щелочной области – из-за образования гидроксокомплексов и образования нерастворимых гидроксидов металлов. Для электрофоретического определения комплексов Me-Phen было выбрано значение pH 8 [162]. Для создания такого значения pH удобно использовать фосфатный буферный раствор [163]. Фосфат-анионы могут взаимодействовать с катионами исследуемых металлов с образованием комплексных частиц или малорастворимых соединений. Эти взаимодействия уменьшают равновесную концентрацию комплексов Me-Phen, и чем выше концентрация фонового электролита, тем сильнее проявляется данное влияние. В методе КЗЭ обычно используют фоновые электролиты концентрацией 0.01–0.1 моль/дм³, поэтому для расчётов была выбрана величина $C_{PO_4} = 0.025$ моль/дм³. Расчёт равновесного состава растворов, содержащих фосфат-ионы, показывают, что влияние фосфата в наибольшей степени проявляется в кислых средах из-за образования комплексных частиц с ионами металлов. При pH 8.0 введение фосфат-ионов приводит к уменьшению равновесных концентраций комплексов Cu(II), Mn(II) и Pb(II). Зависимость величин условных констант устойчивости комплексов от pH фосфатного буферного раствора приведена на рисунке 5.10,б.

Сравнение рисунков 5.10,а и б показывает, что в присутствии фосфат-анионов наблюдается уменьшение условных констант устойчивости для комплексов всех исследуемых металлов. При pH 8.0 устойчивость комплексов уменьшается в ряду Ni(II) > Co(II) > Cu(II) = Zn(II) > Fe(II) > Cd(II) > Fe(III) > Pb(II) = Mn(II). Исходя из значений условных констант устойчивости, можно предположить, что пики комплексов Ni(II) и Co(II) появятся на ЭФГ и их площади будут пропорциональны концентрациям

металлов в пробе. Комплексы Cu(II) и Zn(II), вероятно, будут характеризоваться более высоким пределом обнаружения.

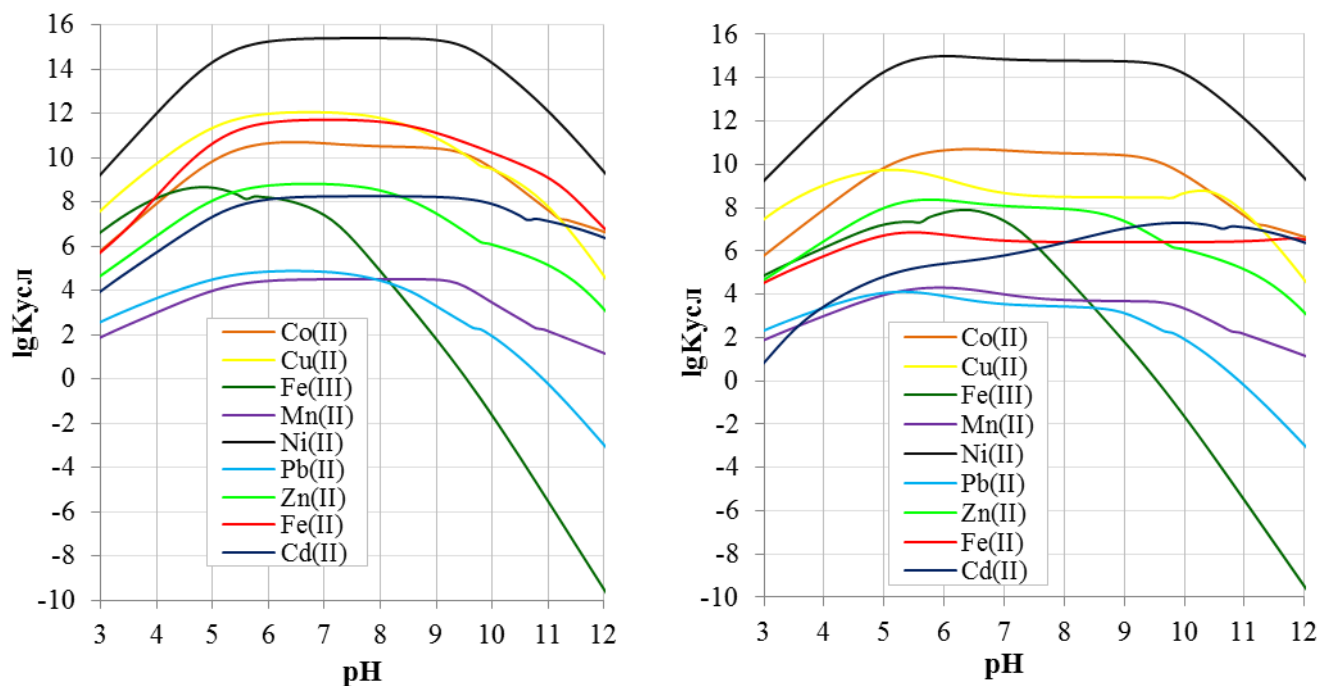


Рисунок 5.10 – Зависимость величины условной константы устойчивости комплексов Me-Phen от pH водного раствора (а), фосфатного фонового электролита (б).

$$C_{\text{Phen}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, C_{\text{Me}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, C_{\text{PO}_4^{3-}} = 0.025 \text{ моль/дм}^3$$

Учитывая, что ионы Cu(II) образуют с 1,10-фенантролином комплексы состава 1:2 и 1:3 и при pH 8 эти комплексы существуют в примерно равных соотношениях (таблица 5.2), можно предположить, что пик Cu(II) на ЭФГ будет размыт и, возможно, его будет трудно разметить. Определение ионов Fe(II) и Cd(II), скорее всего, будет затруднено: соответствующие пики либо не появятся на ЭФГ, либо будут иметь небольшие, невоспроизводимые площади. Комплекс Fe(III)-Phen наблюдать на ЭФГ, скорее всего, не удастся, так как большая часть ионов Fe(III) при данных условиях находится в виде нерастворимого гидроксида. Наконец, для ионов Pb(II) и Mn(II) устойчивость комплексов с 1,10-фенантролином меньше, чем с фосфат-ионами, поэтому в выбранных условиях их электрофоретическое определение будет невозможно.

Экспериментальные исследования показали, что, в целом, электрофоретическое поведение комплексов соответствует ожидаемому (рисунок 5.11). Для комплексов Ni(II) и Co(II) наблюдаются чёткие, хорошо воспроизводимые пики, площади которых прямо

пропорциональны концентрации металла в довольно широком интервале. Ионы Zn(II) и Cd(II) появляются на ЭФГ в виде ступенчатых размытых пиков, которые трудно разметить; пределы обнаружения этих металлов довольно высоки, а диапазон линейности градуировочного графика узок. Комплекс Cu(II) характеризуется чрезвычайно размытым, практически непригодным для количественного анализа пиком. ЭФГ растворов, содержащих ионы Fe(II), плохо воспроизводятся при проведении последовательных измерений, что может быть связано с окислением ионов Fe(II) кислородом воздуха. Присутствие ионов Mn(II) в пробе приводит только к изменению формы пика реагента; пики, соответствующие комплексам Fe(III) и Pb(II), на ЭФГ не появляются.

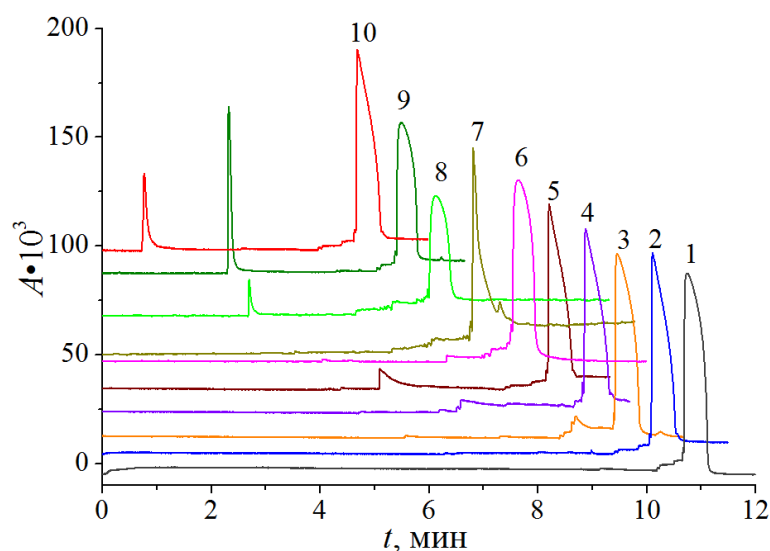


Рисунок 5.11 – ЭФГ растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ 1,10-фенантролина (1) и $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов Pb(II) (2), Cd(II) (3), Cu(II) (4), Zn(II) (5), Fe(III) (6), Mn(II) (7), Fe(II) (8), Ni(II) (9), Co(II) (10). Фоновый электролит: 0.025 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, pH 8.0. $U = +15$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 20$ °С, ввод пробы 300 мбар·с (ЭФГ смещены по оси времени)

Рассчитанные величины собственных подвижностей комплексов Me-Phen вместе с диапазонами линейности градуировочных графиков и величинами пределов обнаружения и определения приведены в таблице 5.3. Можно заметить, что чем выше значение условной константы устойчивости комплекса, тем больше вероятность появления его пика на ЭФГ и возможности его качественного и количественного

определения методом КЗЭ. Данный факт можно объяснить возрастанием времени жизни комплекса с увеличением его устойчивости при условиях анализа.

Таблица 5.3 – Электрофоретическое поведение комплексов некоторых тяжёлых металлов с 1,10-фенантролином

| Металл | $\lg K_{\text{усл}}$ | Подвижность, $10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | Диапазон линейности, моль/дм ³ | Предел обнаружения, моль/дм ³ | Предел определения, моль/дм ³ |
|---------|----------------------|---|---|--|--|
| Ni(II) | 14.80 | 2.80±0.10 | $1.0 \cdot 10^{-6}$ – $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.7 \cdot 10^{-5}$ | $5.9 \cdot 10^{-5}$ |
| Co(II) | 10.52 | 2.53±0.16 | $5.0 \cdot 10^{-6}$ – $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-5}$ | $2.4 \cdot 10^{-5}$ |
| Zn(II) | 7.95 | 1.13±0.25 | $4.0 \cdot 10^{-5}$ – $1.6 \cdot 10^{-4}$ | $2.9 \cdot 10^{-5}$ | $7.8 \cdot 10^{-5}$ |
| Cu(II) | 8.50 | 0.92±0.09 | $8.0 \cdot 10^{-5}$ – $2.5 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.2 \cdot 10^{-4}$ |
| Fe(II) | 6.41 | 2.40±0.03 | $4.0 \cdot 10^{-5}$ – $1.6 \cdot 10^{-4}$ | $3.2 \cdot 10^{-5}$ | $6.8 \cdot 10^{-5}$ |
| Cd(II) | 6.38 | 0.18±0.08 | $4.0 \cdot 10^{-5}$ – $1.6 \cdot 10^{-4}$ | - | - |
| Fe(III) | 4.94 | - | - | - | - |
| Mn(II) | 3.74 | - | - | - | - |
| Pb(II) | 3.43 | - | - | - | - |

Кроме того, можно заметить, что от устойчивости комплекса при данных условиях напрямую зависит время появления пика на ЭФГ: чем выше величина условной константы устойчивости, тем меньше время миграции (рисунок 5.12). В общем случае, можно сказать, что чем меньше устойчивость комплекса, тем ближе его пик к пику реагента на ЭФГ и тем дальше он от пика аквакомплекса иона металла.

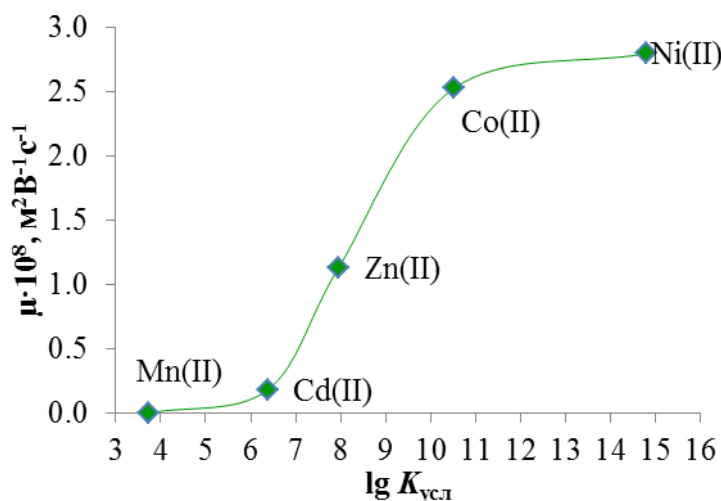


Рисунок 5.12 – Зависимость собственной электрофоретической подвижности комплекса Me-Phen от величины его условной константы устойчивости

Рассмотрим, как с помощью предлагаемой модели поведения комплекса можно объяснить такую зависимость.

Если комплексы металла с реагентом кинетически лабильны, то можно считать, что в каждой точке капилляра в любой момент времени существует химическое равновесие между всеми частицами (в нашем случае это комплекс ML , реагент L и аквакомплекс металла M , рисунок 5.1). Каждая такая частица движется в сторону детектора со своей собственной скоростью, а скорость движения зоны в целом представляет собой среднее арифметическое взвешенное скоростей движения всех частиц, составляющих зону (формула (1.15)). Комплекс ML в начальный момент времени движется к детектору со скоростью $v_{эл ML}$. С течением времени концентрация комплексных частиц в зоне уменьшается, так как они превращаются в частицы реагента, движущиеся со скоростью $v_{эл L}$, и скорость движения зоны изменяется. В момент времени t скорость движения зоны будет описываться уравнением:

$$v_{эфф} = \frac{[ML]_t}{[ML]_0} v_{эл ML} + \frac{[L]_t}{[ML]_0} v_{эл L}, \quad (5.16)$$

где $[ML]_t$ и $[L]_t$ – равновесные концентрации комплекса и реагента в момент времени t , $[ML]_0$ – равновесная концентрация комплекса в начальный момент времени ($t = 0$). Чем меньше $[ML]_t$, тем ближе скорость движения зоны пробы к скорости движения самого реагента. Если случится так, что в процессе анализа комплекс практически полностью диссоциирует, не успев дойти до детектора, то далее эта зона будет двигаться с постоянной скоростью $v_{эл L}$. Таким образом, даже если время жизни комплекса ML меньше времени электрофоретического анализа, на ЭФГ может наблюдаться новый пик; зона, соответствующая этому пику, будет образована частицами реагента, но скорость их движения будет меньше $v_{эл ML}$.

Рассчитав равновесные концентрации ML в каждый момент времени, можно определить мгновенную скорость зоны пробы. Из уравнения (5.16), учитывая, что

$$[ML]_t + [L]_t = [ML]_0, \quad (5.17)$$

следует, что расстояние, пройденное зоной за короткий промежуток времени Δt пропорционально равновесной концентрации комплекса в данный промежуток времени:

$$l_t = \left(v_{\text{эл L}} + \frac{[\text{ML}]_t}{[\text{ML}]_0} v_{\text{эл M}} \right) \Delta t. \quad (5.18)$$

Проводя несколько последовательных расчётов равновесных концентраций ML в зоне пробы, можно определить расстояние, которое пройдёт зона за любое время и, следовательно, рассчитать среднюю скорость движения комплекса и его эффективную подвижность. Можно также рассчитать среднюю долю металла, связанного в комплекс (или среднюю равновесную концентрацию комплекса, отнесённую к его начальной концентрации), за всё время анализа:

$$\frac{[\text{ML}]_{\text{cp}}}{[\text{ML}]_0} = \frac{1}{[\text{ML}]_0} \sum_t [\text{ML}]_t. \quad (5.19)$$

Временем анализа будет считаться время, за которое зона пройдёт расстояние, равное эффективной длине капилляра (в нашем случае 50 см). Так же, как скорость движения зоны в данный момент времени пропорциональна $[\text{ML}]_t$, эффективная подвижность будет пропорциональна величине $[\text{ML}]_{\text{cp}}$.

Расчёты, проведённые для модельной системы, описанной ранее (рисунок 5.2), показывают, что величина средней доли комплекса зависит от устойчивости комплекса при данных условиях, причём эта зависимость описывается S-образной кривой (рисунок 5.13). Вид этой кривой хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью подвижности комплекса от величины $\lg K_{\text{усл}}$ (рисунок 5.12).

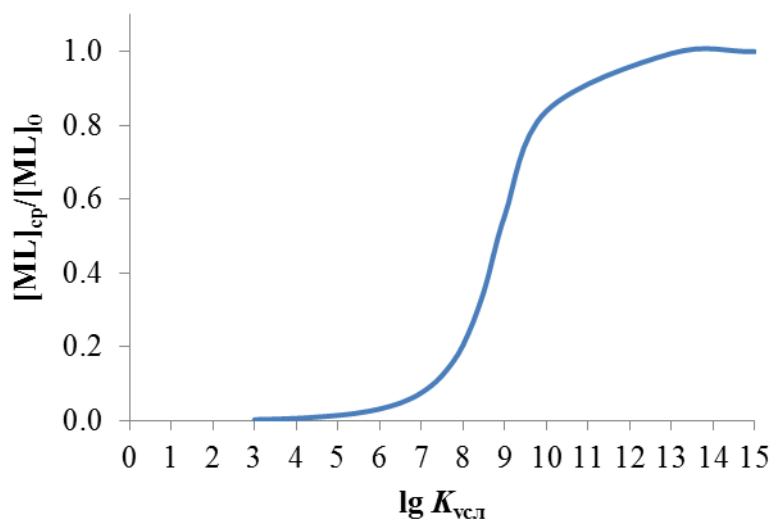


Рисунок 5.13 – Зависимость средней доли металла, связанного в комплекс, от логарифма условной константы устойчивости комплекса ML

Для прочных комплексов (в нашем примере $\lg K_{\text{уст}} > 13$) значение величины $\frac{[\text{ML}]_{\text{ср}}}{[\text{ML}]_0}$ стремится к единице; время миграции в этом случае определяется скоростью движения комплекса $v_{\text{элML}}$. Для малоустойчивых комплексов ($\lg K_{\text{уст}} < 5$) величина $\frac{[\text{ML}]_{\text{ср}}}{[\text{ML}]_0}$ близка к нулю, так что на ЭФГ наблюдается только пик реагента, частицы которого движутся со скоростью $v_{\text{элL}}$. Определив в предварительных экспериментах величины $v_{\text{элML}}$ и $v_{\text{элL}}$ и зная условную константу устойчивости интересующего нас комплекса, можно рассчитать время появления соответствующего пика на ЭФГ и сделать вывод о возможности электрофоретического определения данного комплекса.

Применительно к системе Me-Phen, в качестве прочного комплекса, движущегося с постоянной скоростью $v_{\text{элML}}$, можно рассматривать комплекс Ni(II)-Phen. Считая, что скорости движения аквакомплексов ионов металлов очень близки (величина v_{M} не зависит от природы металла), а эффективная скорость миграции комплексов Me(II)-Phen зависит только от степени комплексообразования, влияющей на размер комплексной частицы, были рассчитаны времена появления пиков, соответствующих комплексам Me-Phen. Примеры результатов таких расчётов для случая $C_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $C_{\text{M}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при pH 9 приведены в таблице 5.4. Сравнение времён миграции комплексов, рассчитанных с использованием предложенной модели и полученных экспериментально при обработке ЭФГ, показывает достаточно хорошее совпадение, что свидетельствует об адекватности модели.

Таблица 5.4 – Экспериментальные и рассчитанные времена миграции комплексов Me(II)-Phen

| Металл | t_{L} , МИН | $t_{\text{ML, эксп}}$, МИН | $t_{\text{ML, расч}}$, МИН |
|--------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ni(II) | 6.550 | 4.860 | 4.910 |
| Co(II) | 6.630 | 4.900 | 4.940 |
| Zn(II) | 6.705 | 5.255 | 5.010 |
| Cd(II) | 10.802 | 10.03 | 10.37 |
| Mn(II) | 8.678 | 8.678 | 8.678 |
| Fe(II) | 8.812 | 5.383 | 5.015 |

Предлагаемая модель позволяет также объяснить форму пиков, появляющихся на ЭФГ. Обычно пики комплексов имеют не классическую гауссовскую (колоколообразную) форму, они треугольные и асимметричные. Причиной искажения формы пиков в КЗЭ может быть электродисперсия, возникающая из-за разницы в электрофоретических подвижностях ионов пробы и фонового электролита. Если скорость движения комплексов оказывается выше скорости миграции компонентов буферного раствора, то пики на ЭФГ будут иметь «хвосты» [2, 164]. В случае разделения комплексов ML возможно искажение формы пика, вызванное разной скоростью диссоциации комплекса вблизи границ зоны пробы. Согласно одному из допущений, концентрации всех частиц в зоне пробы достаточно быстро выравниваются за счёт диффузии. Однако, в реальных условиях диффузия происходит не мгновенно. Поскольку ионы M и L движутся в капилляре с разными скоростями, то равновесная концентрация комплексных частиц вблизи левой и правой границ зоны пробы (рисунок 5.1) оказывается различной. Из-за того, что ионы металла покидают зону пробы с большей скоростью, чем L, вблизи левой границы равновесная концентрация комплекса ML оказывается ниже, чем возле правой. Таким образом, когда зона достигнет детектора, пик на ЭФГ будет обладать относительно резким высоким фронтом и более размытым тылом. Именно такая форма пиков характерна для комплексов Me-Phen и Me-ЭДТА (рисунок 5.11).

5.4 Описание электрофоретического поведения комплексов ЭДТА

Сравнение величин условных констант устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов в боратном фоновом электролите при pH 9.18 (рисунок 5.14,а) позволяет объяснить, почему на ЭФГ не удалось наблюдать пики комплексов Hg(II), Ag(I) и Al(III) при положительной полярности (таблица 3.2): их устойчивость недостаточно высока в условиях анализа. Комплексы, обладающие наибольшей устойчивостью в фосфатном буферном растворе (рисунок 5.14,б) при pH 4.5 – Bi(III), Fe(III), Pb(II) и Cu(II) – возможно определять количественно по зависимости площадей их пиков от концентрации соответствующего металла. Более того, порядок миграции данных комплексов соответствует ряду увеличения их устойчивости. В общем

случае, однако, это правило не всегда соблюдается (например, в щелочной среде при использовании боратного фонового электролита). Очевидно, что на величину подвижности комплексов Ме-ЭДТА влияет возможность внедрения во внутреннюю координационную сферу металла гидроксид-анионов, а также образования комплексов с частично протонированными остатками ЭДТА. Оба этих процесса не влияют на величину условной константы устойчивости, но изменяют заряд комплекса, а следовательно, и его подвижность.

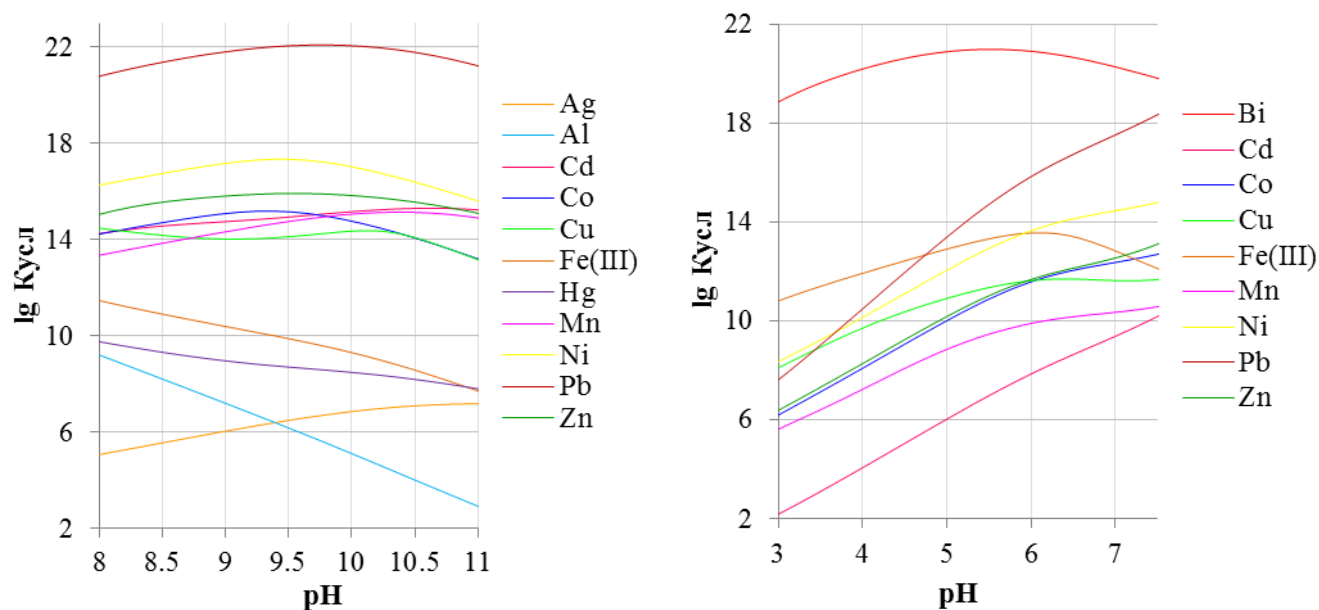


Рисунок 5.14 – Зависимость величины условной константы устойчивости комплексов

Ме-ЭДТА от рН раствора. $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{\text{Ме}} = 10^{-4}$ моль/дм³,

$$C_{\text{VO}_2} = 0.12 \text{ моль/дм}^3 \text{ (а)}, C_{\text{PO}_4^{3-}} = 0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (б)}$$

Интересно, что диглицилглицин способен к комплексообразованию с ионами большинства исследованных металлов, однако образующиеся комплексы обладают настолько низкой устойчивостью, что данный процесс практически не оказывает влияния на равновесное распределение частиц в системах Ме-ЭДТА-фосфат. Следовательно, влияние диглицилглицина как дополнительного комплексообразующего реагента проявляется во взаимодействии с комплексами Ме-ЭДТА как целым, т.е. механизм его действия принципиально отличается от обычного действия дополнительных комплексообразующих реагентов, используемых в методе КЗЭ.

6 Анализ реальных объектов¹

На основании проведённых в данной работе исследований установлена возможность качественного и количественного определения ионов тяжёлых металлов в виде комплексов с ЭДТА. При положительной полярности источника в щелочной среде возможно селективное определение ионов Cu(II) (раздел 3.2), при отрицательной полярности в кислой среде в присутствии комплекс-селектора диглицилглицина – ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) (раздел 4.3). Также показана возможность использования 1,10-фенантролина для совместного определения ионов Co(II) и Ni(II) в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения (раздел 5.3). В каждом случае определены оптимальные условия для проведения электрофоретического анализа. Разработаны методики определения ионов данных металлов в природных и промышленных объектах – возможных источниках поступления металлов в организм человека, которые детально описаны в настоящей главе.

6.1 Определение ионов меди(II) при положительной полярности

Методика определения ионов меди(II) в растворах в виде комплексов с ЭДТА применена к анализу объектов, которые могут служить источниками поступления меди в организм человека: природных и питьевых вод, напитков, почв, удобрений и витаминных препаратов.

6.1.1 Природная и питьевая вода

Природные воды являются многокомпонентными системами. Медь в них может быть связана в комплексы с неорганическими и органическими лигандами; ионы меди(II) могут быть адсорбированы или окклюдированы органическими или неорганическими коллоидами. В зависимости от состава воды, могут доминировать различные частицы: аква-, гидроксо-, хлоридные или гидрокарбонатные комплексы,

¹ Основное содержание главы изложено в работах [130, 136, 165–172]

комплексы с фульвокислотами [173]. Все эти комплексные соединения менее устойчивы, чем комплекс Cu(II)-ЭДТА, что делает возможным непосредственный электрофоретический анализ вод с минимальной пробоподготовкой.

В данной работе определяли содержание ионов Cu(II) в бутилированной питьевой воде «Виста», водопроводной воде из разных районов г. Екатеринбурга, а также в воде реки Исеть в черте города. Пробы воды отбирали в соответствии с [174]. Перед электрофоретическим анализом к пробе прибавляли необходимое количество раствора ЭДТА. Определение концентрации ионов Cu(II) проводили методом стандартных добавок, в качестве аналитического сигнала используя величину исправленной площади пика Cu-ЭДТА. Примеры полученных ЭФГ приведены на рисунке 6.1, рассчитанные концентрации ионов Cu(II) – в таблице 6.1.

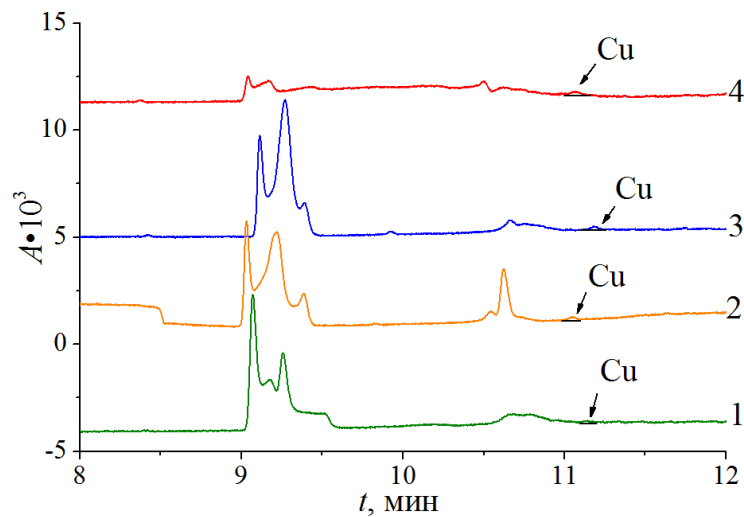


Рисунок 6.1 – ЭФГ питьевой воды «Виста» (1), водопроводной воды из районов Центр (2) и Химмаш (3) и воды из реки Исеть (4). $C_{\text{ЭДТА}}=10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.03 моль/дм³ тетраборат натрия, pH 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^{\circ} = 25$ °С

Таблица 6.1 – Определение ионов меди(II) в пробах воды в виде комплексов с ЭДТА

| Вода | C_{Cu} , мг/дм ³ |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| Речная (Нижнеисетский пруд) | 0.305 |
| Речная (р. Исеть) | 0.104 |
| Водопроводная (Химмаш) | 0.362 |
| Водопроводная (УрФУ) | 0.229 |
| Питьевая («Виста») | 0.038 |

Содержание ионов меди(II) во всех исследованных пробах не превышает ПДК, которая для питьевых вод составляет 1 мг/дм^3 [175, 176]. Однако, концентрация ионов меди(II) в воде реки Исеть значительно превышает величину ПДК для рыбохозяйственных водоёмов, равную для меди 0.001 мг/дм^3 [177], следовательно, употребление речной рыбы может быть опасным для здоровья.

Относительное стандартное отклонение результатов четырёх измерений содержания меди в речной воде, проведённых в условиях повторяемости, составило 3.2 %, что является типичной величиной для метода КЗЭ. Сравнение полученных данных с результатами анализа той же воды методом ААС (таблица 6.2) по критерию Фишера свидетельствует, что дисперсии обеих выборок однородны, а результаты равнозначны. Сравнение средних результатов с использованием t -критерия [178] показало, что между результатами, полученными этими двумя методами, значимая систематическая погрешность отсутствует.

Таблица 6.2 – Определение ионов меди(II) в речной воде методами КЗЭ и ААС

| Метод | C_{Cu} , мг/дм ³ | n | $S_r(C_{\text{Cu}})$, % | $F_{\text{расч}}$ | $F_{\text{табл}}$ | $t_{\text{расч}}$ | $t_{\text{табл}}$ |
|-------|--------------------------------------|-----|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| КЗЭ | 0.104 ± 0.005 | 4 | 3.2 | 3.17 | 19.16 | 1.06 | 2.57 |
| ААС | 0.099 ± 0.004 | 3 | 1.9 | | | | |

Таким образом, предложенная методика достаточно проста и экспрессна. Она обладает рядом преимуществ по сравнению со стандартными методами, используемыми для определения меди в водах. Не требуется сложного оборудования с высокой стоимостью единичного анализа, как в методах ААС, АЭС, хемилюминесценции или инверсионной вольтамперометрии [179–181], использования труднодоступных реактивов или органических растворителей, предварительного концентрирования пробы или маскирования сопутствующих меди компонентов, как в спектрофотометрических методиках [182, 183].

6.1.2 Напитки

В качестве анализируемых объектов были выбраны фруктовые соки (гранатовый сок «Santal» и апельсиновый сок с мякотью «Добрый»), молочный напиток «Актуаль

Яблоко-Банан», холодные чаи марок «Lipton» и «Nestea», а также алкогольные напитки (пиво «Клинское светлое» и водка «Метелица»). Согласно [184] величина ПДК для меди в спиртных напитках, продуктах для детского питания на овощной и фруктовой основе (к которым относятся, в частности, фруктовые соки) составляет 10 мг/кг. Общий предел содержания меди в пищевых продуктах составляет 50 мг/кг. Таким образом, определение меди в указанных объектах является актуальной задачей.

Отбор проб осуществляли в соответствии с [185–187]. Подготовка напитков к анализу заключалась в их фильтровании через целлюлозно-ацетатный фильтр. При этом происходит удаление мякоти сока, которая будет мешать продвижению исследуемого раствора по капилляру и регистрации светопоглощения пробы в детекторе прибора, и частичная дегазация пива. Для полной дегазации проб их центрифугировали (скорость 5000 оборотов в минуту) в течение 10 минут непосредственно перед введением пробы в капилляр. Определение содержания ионов меди(II) проводили с использованием метода добавок, предварительно добавляя к пробе необходимые объёмы 0.01 моль/дм³ раствора ЭДТА и раствора ионов меди(II) известной концентрации. Примеры ЭФГ исследованных напитков показаны на рисунке 6.2.

Сравнение ЭФГ различных напитков показывает, что пик определяемого компонента появляется в разное время. Данный факт можно объяснить различием в составе матрицы объектов и протеканием конкурирующих реакций. Например, в молочно-фруктовом напитке «Актуаль» возможно образование комплексов меди с белками, пептидами и аминокислотами. В анализируемых соках кислая среда (рН = 4–4.5) приводит к протонированию ЭДТА, что может способствовать протеканию конкурирующих реакций комплексообразования с органическими кислотами, входящими в состав сока.

Результаты определения концентрации ионов Cu(II) методом КЗЭ в сравнении с данными, полученными методом ААС, приведены в таблице 6.3. Можно заметить, что эти результаты достаточно хорошо согласуются между собой, однако точность определения невелика, поскольку содержание меди в большинстве анализируемых объектов оказалось ниже предела обнаружения электрофоретической методики и также ниже характеристической концентрации метода ААС.

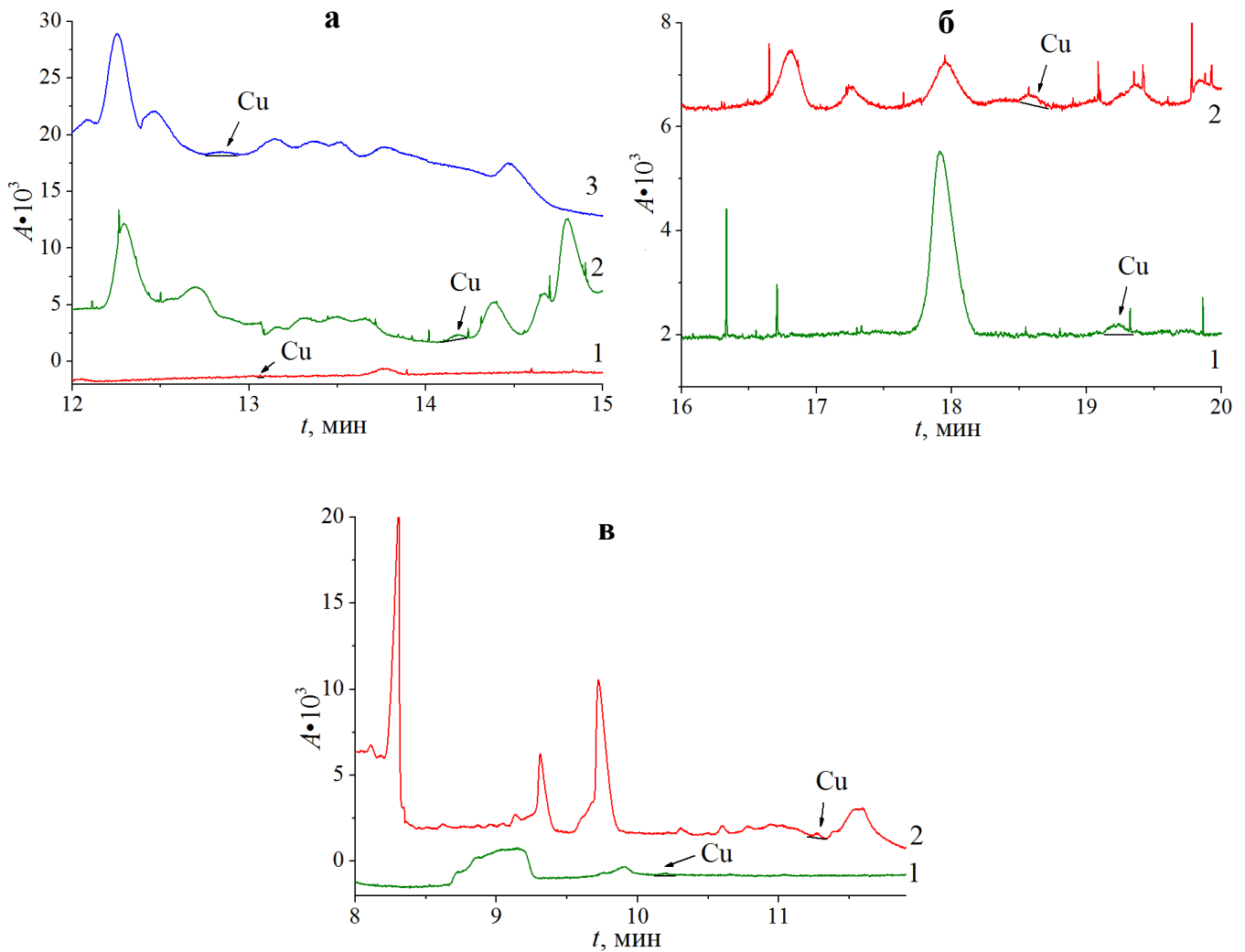


Рисунок 6.2 – ЭФГ а) холодного чая «Nestea» (1), «Lipton» (2) и гранатового сока «Santal» (3); б) напитка «Актуаль Яблоко-Банан» (1), апельсинового сока «Добрый» (2); в) водки «Метелица» (1), пива «Клинское светлое» (2). $C_{ЭДТА} = 10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.015 моль/дм³ тетраборат натрия, pH 9.18.

$$U = +20 \text{ кВ}, \lambda = 190 \text{ нм}, t^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Таблица 6.3 – Определение ионов меди(II) в напитках методами КЗЭ и ААС

| Проба | $C_{Cu}, \text{ мг/дм}^3$ | |
|----------------------------|---------------------------|-------|
| | КЗЭ | ААС |
| Гранатовый сок «Santal» | 0.13 | 0.15 |
| Апельсиновый сок «Добрый» | 0.25 | 0.28 |
| Молочный напиток «Актуаль» | 0.055 | 0.061 |
| Холодный чай «Липтон» | 0.070 | 0.095 |
| Холодный чай «Nestea» | 0.032 | 0.029 |
| Водка «Метелица» | 0.019 | 0.020 |
| Пиво «Клинское светлое» | 0.058 | 0.055 |

Представляет интерес исследование напитков с более высоким содержанием меди, поэтому следующим объектом исследования был выбран зелёный пакетированный чай фирмы «MILFORD» с добавлением корня женьшеня и плодов сливы.

Чай является самым распространённым в мире напитком после воды [188, 189]. Ионы меди(II) могут накапливаться в чае как в период роста куста (аккумуляция из почвы, использование пестицидов), так и в процессе изготовления чая (например, при использовании медных роллеров для скручивания чайных листьев). Корень женьшеня тоже может накапливать в себе микроэлементы, в том числе и медь [190].

Для определения содержания тяжёлых металлов в чае используют методы ААС [191–193], АЭС-ИСП [194] или ВЭЖХ [192]. Каждый из указанных методов имеет свои недостатки. Так, метод ААС не позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов, АЭС характеризуется достаточно высокой стоимостью оборудования и единичного анализа, а ВЭЖХ требует проведения экстракции токсичными органическими растворителями. Примеров практического применения метода КЗЭ для определения ионов тяжёлых металлов в чае пока немного [34, 195].

Определение содержания металлов в напитках представляет собой сложную задачу из-за того, что они могут присутствовать в различных концентрациях, и всегда необходимо учитывать форму их существования в растворе, возможность комплексообразования с компонентами матрицы [195]. В чае наиболее сильным комплексообразующим агентом для тяжёлых металлов являются полифенолы. Также могут образовываться комплексы с тиолами, но они обычно присутствуют в меньшем количестве. До 30% меди, находящейся в чайных листьях, прочно связывается с аминокислотами и аминоклуппами белков [192]. Таким образом, перед анализом чая на содержание тяжёлых металлов обычно требуется проводить разрушение матрицы [195].

Пробоподготовка чая обычно включает в себя либо заваривание чайных листьев в кипящей воде [191, 195–197], либо кислотное разложение [34, 191, 193, 196, 198], в том числе с использованием микроволнового излучения [194, 197]. В задачи настоящего исследования входило определение как общего количества меди, содержащейся в чайных листьях, так и её концентрации в приготовленном напитке.

В данной работе были исследованы три способа подготовки пробы к электрофоретическому анализу: заваривание, открытое кислотное разложение и закрытое кислотное разложение с использованием микроволнового излучения.

Определение содержания ионов меди(II) в заваренном чае позволяет оценить то количество металла, которое попадает в организм человека непосредственно при употреблении напитка. При заваривании одного пакетика чая (массой около 2 г) в объёме воды, соответствующем одной чашке (200 см^3), концентрация ионов меди(II) в настое, определённая методом ААС, составила $1 \cdot 10^{-6}$ моль/ дм^3 , что оказалось ниже предела обнаружения электрофоретического метода. На ЭФГ при этом не наблюдаются пики, соответствующие комплексу Cu-ЭДТА (рисунок 6.3). Количественный электрофоретический анализ становится возможным после концентрирования настоя упариванием. Результаты параллельных электрофоретических анализов трёх проб, подготовленных таким способом, характеризуются хорошей сходимостью и согласуются с результатами ААС в пределах погрешности (таблица 6.4). В то же время содержание меди в настое чая даже после концентрирования невелико и сравнимо с пределом определения электрофоретической методики.

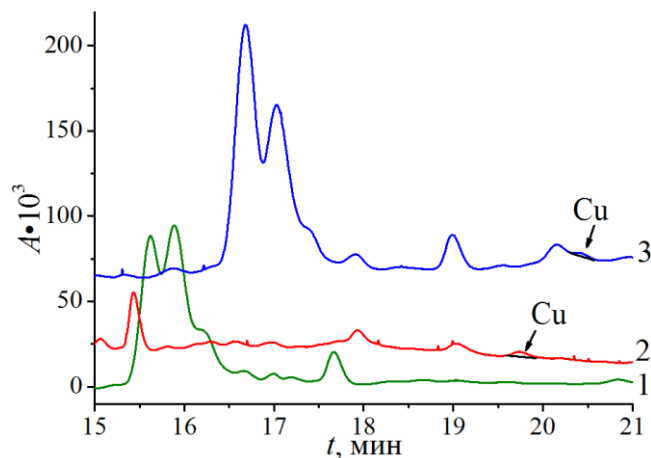


Рисунок 6.3 – ЭФГ настоя чая (1), упаренного (2), заваренного в присутствии ЭДТА (3).

$C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/ дм^3 . Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.04 моль/ дм^3 тетраборат натрия, рН 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С

Можно предположить, что ионы меди(II) не полностью переходят в раствор из-за образования прочных комплексов с органическими веществами матрицы и, кроме того, они могут задерживаться бумажным пакетиком. При заваривании чая без

бумажного пакетика в небольшом объеме воды (примерно 30 см³) в присутствии комплексона ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/дм³) извлечение меди несколько увеличивается, и становится возможным электрофоретическое определение комплекса Cu-ЭДТА без концентрирования (таблица 6.4). Однако, полнота извлечения меди при данном способе пробоподготовки также невелика, и, в целом, он не имеет преимуществ перед обычным завариванием.

Таблица 6.4 – Определение содержания меди в настое чая методами КЗЭ и ААС

| Способ пробоподготовки чая | Метод | C_{cp} , мкг/г | n | S^2 | $F_{расч}$ | $F_{табл}$ | $t_{расч}$ | $t_{табл}$ |
|----------------------------|-------|------------------|-----|-------|------------|------------|------------|------------|
| Заваривание + упаривание | КЗЭ | 12.2 ± 5.8 | 3 | 5.43 | 4.3 | 19.00 | 0.40 | 2.78 |
| | ААС | 11.6 ± 3.1 | 3 | 1.25 | | | | |
| Заваривание с ЭДТА | КЗЭ | 18.6 | 1 | – | – | – | – | – |
| | ААС | 16.3 ± 3.5 | 3 | 1.26 | – | – | – | – |

Для определения общего содержания меди в чае была предложена методика открытого кислотного разложения пробы. Навеску чая нагревали со смесью азотной и хлороводородной кислот (1:3) на электрической плитке в течение 2 часов. После разложения раствор нейтрализовали гидроксидом натрия до изменения окраски раствора из жёлтой в светло-коричневую ($pH \approx 8$), фильтровали через фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 250.0 см³, добавляли навеску ЭДТА и доводили деионизованной водой до метки.

Использование данного варианта пробоподготовки позволяет практически полностью растворить матрицу; при этом ЭФГ полученных растворов (рисунок 6.4) характеризуются более ровной базовой линией, чем ЭФГ настоев чая (рисунок 6.3), и на них появляются новые невысокие пики, что свидетельствует о разложении сложных органических веществ до более простых. Становится возможным определение концентрации ионов меди(II) без предварительного концентрирования пробы. Для повышения чувствительности электрофоретического определения использовали увеличение анализируемой навески чая.

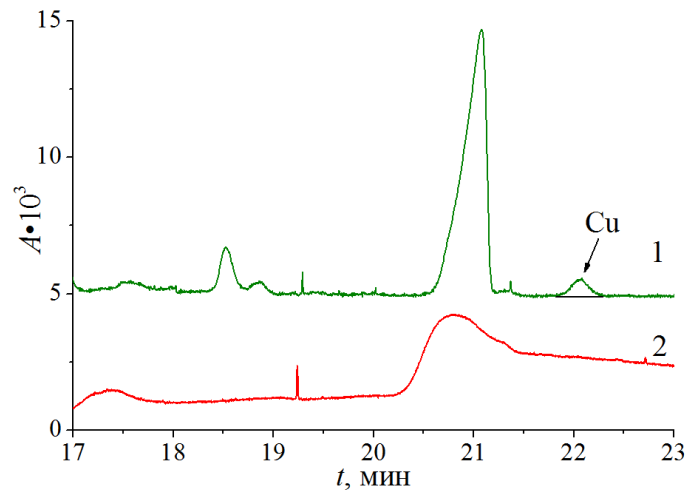


Рисунок 6.4 – ЭФГ чая после открытого кислотного разложения (1) и упаривания (2). $C_{\text{ЭДТА}}=10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.04 моль/дм³ тетраборат натрия, рН 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С

В то же время содержание меди в чае, рассчитанное из электрофоретических данных, оказалось значительно ниже, чем величины, полученные из данных атомно-абсорбционного анализа (таблица 6.5). Можно предположить, что комплексообразование ионов меди(II) с ЭДТА осложняется конкурирующими реакциями с органическими компонентами матрицы, что уменьшает площадь пика, соответствующего комплексу Cu-ЭДТА. Влияние матрицы на результаты ААС определений противоположно: образование прочных комплексов повышает чувствительность определения [199].

Таблица 6.5 – Определение содержания меди в чае после открытого кислотного разложения методами КЗЭ и ААС

| Масса навески чая, г | КЗЭ | | ААС | |
|----------------------|---|-------------------------|---|-------------------------|
| | $C_{\text{Cu}} \cdot 10^6$, моль/дм ³ | C_{Cu} , мкг/г | $C_{\text{Cu}} \cdot 10^6$, моль/дм ³ | C_{Cu} , мкг/г |
| 2.0024 | 0.59 | 5.2 | 2.1 | 18.6 |
| 6.0018 | 2.1 | 8.6 | 5.0 | 15.1 |

Концентрирование раствора упариванием в данном случае нежелательно, так как приводит к высоким значениям тока в капилляре и искажению вида ЭФГ, при котором все пики оказываются размыты и наложены один на другой. Этот эффект можно объяснить влиянием большой ионной силы раствора из-за применяемого способа

нейтрализации кислот. Высокий солевой фон также неблагоприятно влияет на результаты атомно-абсорбционного анализа.

Пробоподготовка чая методом открытого кислотного разложения имеет свои недостатки: длительность процедуры, неполное растворение матрицы, возможность потери определяемого компонента при выпаривании и разбрызгивании раствора. Кислотное разложение в закрытых сосудах с использованием микроволнового излучения позволило преодолеть эти недостатки. Пробоподготовку в этом варианте проводили следующим образом. Точную навеску чая массой около 0.5 г помещали в тефлоновый сосуд и добавляли 5 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ концентрированной фтороводородной кислоты и 2 см³ деионизованной воды. Разложение проводили с использованием системы Mars 5 в следующих условиях: мощность микроволнового излучения 800 Вт, контроль давления 150 psi, контроль температуры 210 °С, время выхода на режим 20 минут, время выдерживания при заданных условиях 15 минут. Полученный раствор нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до pH ≈ 8, добавляли навеску ЭДТА массой 0.0186 г и доводили объём раствора до 50.0 см³. Таким образом, удалось упростить процедуру пробоподготовки, уменьшить расход реактивов и улучшить вид получаемых ЭФГ (рисунок 6.5).

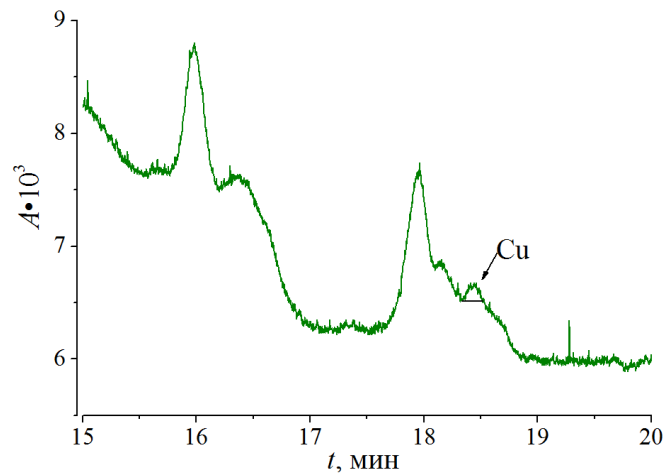


Рисунок 6.5 – ЭФГ чая после закрытого кислотного разложения с использованием микроволнового излучения с добавками 0 (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (3) сульфата меди(II). $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.04 моль/дм³ тетраборат натрия, pH 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С

Использование для нейтрализации концентрированного раствора аммиака вместо гидроксида натрия уменьшает неблагоприятное влияние высокой ионной силы. В выбранных условиях возможно достичь практически полного переведения пробы в раствор и чувствительного определения ионов меди(II) без предварительного концентрирования раствора.

Результаты параллельных определений содержания ионов меди(II) в четырёх пробах чая из разных пакетиков одной партии приведены в таблице 6.6. Сравнение данных таблиц 6.4–6.6 подтверждает, что кислотное разложение в системе микроволновой пробоподготовки лучше всего подходит для определения общего содержания меди в чайных листьях. Невысокая воспроизводимость полученных результатов, по-видимому, объясняется неоднородностью анализируемых проб чая, поэтому требуется тщательное измельчение и усреднение пробы.

Таблица 6.6 – Определение содержания меди в чае после закрытого кислотного разложения с использованием микроволнового излучения методами КЗЭ и ААС

| Масса навески чая, г | КЗЭ | | ААС | |
|-------------------------|--|------------------|--|------------------|
| | $C_{Cu} \cdot 10^6$, моль/дм ³ | C_{Cu} , мкг/г | $C_{Cu} \cdot 10^6$, моль/дм ³ | C_{Cu} , мкг/г |
| 0.5005 | 7.6 | 48.3 | 5.0 | 31.7 |
| 0.4999 | 3.5 | 22.3 | 3.3 | 20.8 |
| 0.5002 | 3.6 | 22.9 | 2.9 | 18.3 |
| 0.5000 | 6.8 | 43.2 | 1.5 | 9.5 |

Полученные величины содержаний меди согласуются с результатами других исследований, согласно которым медь в чайных листьях содержится обычно на уровне 10–20 мкг/г [189, 193, 196, 197, 200]. Можно заметить, что найденное содержание меди в чае невелико и не превышает норм по содержанию меди, принятых в России и в других странах [193].

6.1.3 Удобрения

В качестве анализируемых удобрений были выбраны «Здравень ТУРБО» для комнатных цветов (ООО «Ваше хозяйство»), «БиоМастер» для цветущих растений» и

«БиоМастер» для декоративно-лиственных растений» (ООО «Экспресс Кемикалс»). Отбор проб осуществляли в соответствии с [201, 202]. Гомогенизацию отобранных проб осуществляли растиранием в фарфоровой ступке с последующим перемешиванием.

Пробы готовили к анализу растворением точной навески в деионизованной воде в мерной колбе вместимостью 25.0 см³ с последующим добавлением раствора ЭДТА и фильтрованием. На рисунке 6.6 приведены примеры ЭФГ растворов исследованных удобрений. Для каждого вида удобрений проводили по шесть параллельных измерений методом КЗЭ и по три параллельных измерения методом ААС. Рассчитанные величины концентраций меди в пробах приведены в таблице 6.7. Содержание меди в удобрении «Здравень ТУРБО», определенное методами КЗЭ и ААС, согласуется с указанным производителем.

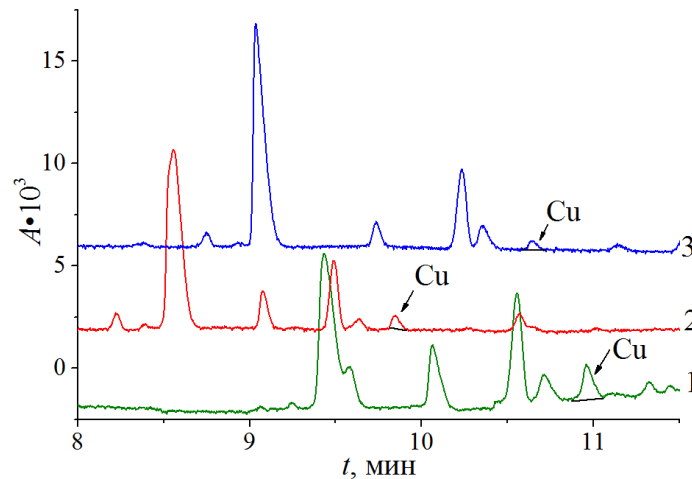


Рисунок 6.6 – ЭФГ растворов удобрений «Здравень ТУРБО» (1), «БиоМастер» для декоративно-лиственных растений» (2), «БиоМастер» для цветущих растений» (3). $C_{\text{ЭДТА}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.02 моль/дм³ тетраборат натрия, рН 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С

Таблица 6.7 – Определение ионов меди(II) в удобрениях методами КЗЭ и ААС

| Проба | C_{Cu} , мг/г | | | $F_{\text{расч}}$ | $F_{\text{табл}}$ | $t_{\text{расч}}$ | $t_{\text{табл}}$ |
|---|------------------------|-----------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | КЗЭ | ААС | Производитель | | | | |
| «Здравень ТУРБО» | 167±19 | 174±84 | 200 | 3.37 | 5.79 | 1.40 | 2.36 |
| «БиоМастер» для цветущих растений | 14.5±0.9 | 14.3±3.4 | Нет данных | 2.70 | | 0.91 | |
| «БиоМастер» для декоративно-лиственных растений | 20.8±4.6 | 21.2±15.3 | Нет данных | 2.01 | | 0.35 | |

Согласно [203] при определении меди на уровне 1 мг/дм³ допускается относительная погрешность до 25%. Такая же погрешность допускается для объектов окружающей среды и продуктов питания. Таким образом, полученные величины погрешностей являются допустимыми (учитывая, что в ряде случаев концентрации были ниже 1 мг/дм³).

Установлено, что изменение характеристической концентрации при анализе проб методом ААС не превышает 5% от этой величины для стандартных водных растворов, что свидетельствует об отсутствии мешающего влияния матрицы на результаты ААС определения [204].

Сравнение результатов двух методов по критерию Фишера показывает, что дисперсии выборок однородны, результаты равнозначны. Сравнение средних результатов двух серий с использованием *t*-критерия свидетельствует, что различие между средними значениями незначимо, между результатами опыта наблюдается лишь случайная погрешность.

6.1.4 Почва

Почвы являются депонирующей средой для токсикантов и могут служить индикатором экологической обстановки, а произрастающие на ней растения являются основными «поставщиками» тяжёлых металлов в организм животных и человека. В связи с этим мониторинг техногенного загрязнения почв и выращиваемой на них растениеводческой продукции тяжёлыми металлами в зоне воздействия предприятий-загрязнителей особенно важен.

Представляет интерес определение как общего количества меди в почве, так и того её количества, которое может поглощаться растениями из почвенного раствора [205, 206], поэтому пробоподготовку почвы осуществляли двумя способами.

Отбор проб анализируемого торфогрунта проводили в соответствии с [207]. Для определения водорастворимых форм меди готовили аммиачно-ацетатную вытяжку: к точной навеске добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН 4.8 в соотношении 1:10 (на 1 г почвы 10 см³ буферного раствора) согласно [208]. Раствор оставляли на 6–8 часов.

Электрофоретические исследования аммиачно-ацетатной вытяжки почвы показали, что высокая концентрация буферного раствора мешает определению ионов меди(II), поскольку пик ацетат-иона накладывается на пик комплекса Cu-ЭДТА. Качественное и количественное определение ионов меди(II) становится возможным при концентрации буферного раствора, равной 0.001 моль/дм^3 или меньше (рисунок 6.7, ЭФГ 1). Результаты анализа, проведённого методом стандартных добавок, в сравнении с результатами, полученными методом ААС, приведены в таблице 6.8. Можно отметить, что случайная погрешность определения достаточно велика, что объясняется невысокой концентрацией аналита в пробе, но, в целом, результаты двух методов хорошо согласуются между собой. Результаты, очень близкие к приведённым в таблице 6.8, были получены при анализе водной вытяжки почвы.

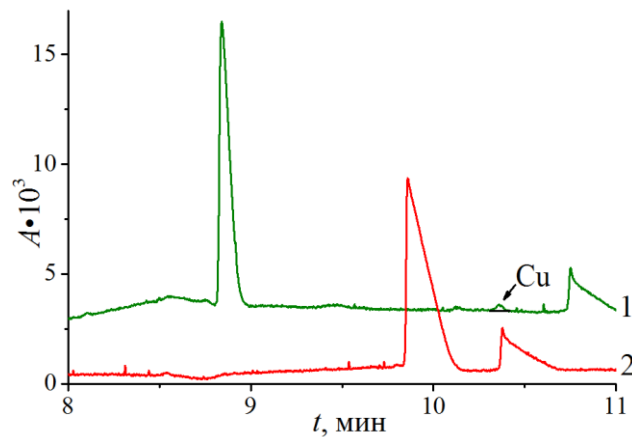


Рисунок 6.7 – ЭФГ торфогрунта после аммиачно-ацетатной вытяжки (1), закрытого кислотного разложения с использованием микроволнового излучения (2).

$C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Ввод пробы $150 \text{ мбар} \cdot \text{с}$. Фоновый электролит: 0.015 моль/дм^3 тетраборат натрия, pH 9.18. $U = +20 \text{ кВ}$, $\lambda = 190 \text{ нм}$, $t^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 6.8 – Определение подвижных форм меди в почве методами КЗЭ и ААС

| Проба | C_{Cu} , мг/г | | | $F_{\text{расч}}$ | $F_{\text{табл}}$ | $t_{\text{расч}}$ | $t_{\text{табл}}$ |
|------------|------------------------|-----------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | КЗЭ | ААС | Производитель | | | | |
| Торфогрунт | 0.62 ± 0.32 | 0.57 ± 0.37 | <3 | 1.96 | 19.00 | 2.44 | 2.78 |

Для определения общего содержания меди в почве её подвергали кислотному разложению с использованием микроволнового излучения. Точную навеску почвы массой около 0.5 г помещали в тефлоновый сосуд для микроволнового разложения и

добавляли 5 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ концентрированной хлороводородной кислоты, 3 см³ концентрированной фтороводородной кислоты, 10 см³ деионизованной воды. Пробу подвергали микроволновому разложению при следующих параметрах: мощность микроволнового излучения 1600 Вт, контроль давления 175 psi, контроль температуры 210 °С, время выхода на режим 15 минут, время выдерживания при заданных условиях 30 минут со средней скоростью перемешивания. После разложения сосуд доставали и охлаждали. К полученному раствору добавляли 28 см³ 4%-го водного раствора борной кислоты. Затем содержимое переносили в мерную колбу объёмом 50.0 см³ и доводили до метки деионизованной водой. Аликвотную порцию полученного раствора 6.00 см³ помещали в химический стакан, добавляли 3 см³ концентрированного раствора аммиака (до pH = 6–7), 1 см³ раствора ЭДТА с концентрацией 0.01 моль/дм³, фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр и подвергали электрофоретическому анализу.

Предполагалось, что при использовании данного способа пробоподготовки извлечение меди в раствор будет наибольшим. Однако на ЭФГ пики, соответствующие комплексу меди(II) с ЭДТА, не были обнаружены (рисунок 6.7, ЭФГ 2). Отсутствие на ЭФГ пика комплекса Cu-ЭДТА можно объяснить влиянием высокой ионной силы раствора пробы из-за необходимости нейтрализации кислот. Таким образом, данный способ пробоподготовки неприменим для определения содержания ионов меди(II) в почве методом КЗЭ.

6.1.5 Витаминно-минеральные комплексы

Для того чтобы исследовать применимость предлагаемой методики к другим объектам, которые могут служить источниками поступления меди в организм человека, были проанализированы некоторые медьсодержащие шипучие витаминно-минеральные комплексы: «Супрадин» («Байер», Франция), «Мультифорт» («Сантефарм», Россия), «Мультипродукт для мужчин» и «Мультипродукт для женщин» («Натур Продукт», Нидерланды). Исследование метрологических характеристик методики проводили, руководствуясь [209].

Отбор проб осуществляли в соответствии с [210]. Десять шипучих таблеток взвешивали для определения средней массы таблетки, измельчали, тщательно перемешивали. Навеску образца массой (0.2500 ± 0.0001) г растворяли в деионизованной воде, к раствору добавляли требуемый объём 0.01 моль/дм³ раствора ЭДТА так, чтобы конечная концентрация комплексообразующего реагента составляла около $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, и необходимое количество стандартного раствора Cu(II).

Градуировочные графики, построенные на основе ЭФГ стандартных растворов Cu(II), были линейны во всём исследованном диапазоне концентраций – от 0.05 до 32 мг/дм³. Времена миграции и величины электрофоретической подвижности комплекса Cu-ЭДТА хорошо воспроизводятся ($S_r = 3.7\%$ для $n = 3$). Для расчёта концентрации меди использовали величину исправленной площади пика. Величины пределов обнаружения и определения составили 0.05 и 0.27 мг/дм³, соответственно.

Следует отметить, что градуировочные зависимости, построенные на основе шипучих витаминно-минеральных комплексов, не содержащих меди, таких, как «Берокка» («Байер», Франция) и «Мультипродукт для пожилых людей» («Натур Продукт», Нидерланды), имеют такие же характеристики. Таким образом, матрица препарата не оказывает влияния на электрофоретическое поведение исследуемых ионов.

Примеры ЭФГ четырёх исследованных витаминно-минеральных препаратов, содержащих различное количество меди, показаны на рисунке 6.8. Полученные результаты в сопоставлении с данными, указанными на упаковках, приведены в таблице 6.9. К сожалению, производители не дают данных о точности указанного значения содержания меди. Кроме того, в случае «Супрадина» наблюдалось значительное отличие заявленной производителем массы таблетки от реальной. С учётом погрешности определения можно считать, что результаты анализа согласуются с данными производителя.

Для расчёта показателей прецизионности проводили по два измерения содержания ионов Cu(II) для каждой пробы в условиях повторяемости и по десять измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности. Соответствующие величины относительного стандартного отклонения исправленной площади пика Cu ЭДТА представлены в таблице 6.9 как S_r и S_R соответственно. Величины электрофоретической подвижности комплекса Cu-ЭДТА хорошо воспроизводятся ($S_R =$

0.7–3.3% для разных проб). Оценку правильности результатов измерений проводили методом стандартных добавок с использованием ГСО состава ионов меди(II). Результаты измерений концентрации меди приведены в таблице 6.9.

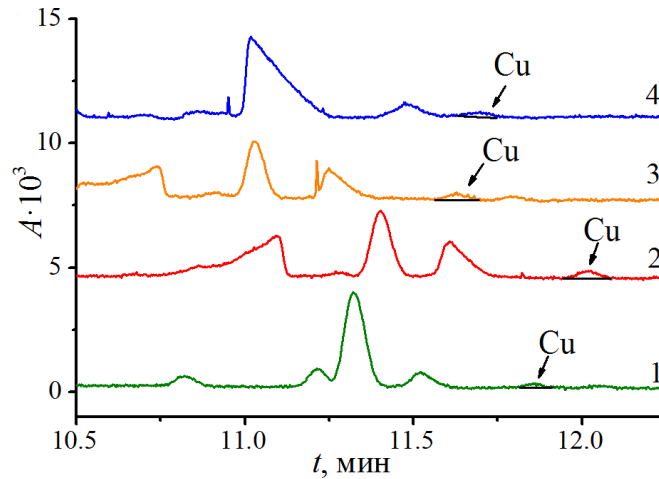


Рисунок 6.8 – ЭФГ растворов шипучих таблеток «Мультифорт» (1), «Мультипродукт для мужчин» (2), «Мультипродукт для женщин» (3), «Супрадин» (4).

$C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/дм³. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит: 0.01 моль/дм³ тетраборат натрия, рН 9.18. $U = +20$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С

Таблица 6.9 – Определение меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ с использованием градуировочного графика

| Препарат | $m_{\text{табл}}$ средн., г | C_{Cu} , мг/г | | $S_{\text{г}}$, % | S_{R} , % | Введено, мг/г | Найдено, мг/г |
|----------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| | | Производитель | КЗЭ | | | | |
| «Мультифорт» | 3.8 | 0.105 | 0.134±0.034 | 9.9 | 11.6 | 0.100 | 0.232±0.034 |
| «Мультипродукт для женщин» | 3.5 | 0.057 | 0.082±0.021 | 7.0 | 11.7 | 0.100 | 0.184±0.023 |
| «Мультипродукт для мужчин» | 3.5 | 0.057 | 0.069±0.023 | 11.1 | 15.4 | 0.100 | 0.164±0.027 |
| «Супрадин» | 4.7 | 0.021 | 0.042±0.014 | 16.6 | 13.8 | 0.100 | 0.139±0.021 |

Сравнение результатов, полученными методом КЗЭ, с данными анализа тех же проб методом ААС с использованием t -критерия показало, что, что полученные величины хорошо согласуются между собой (таблица 6.10).

Таблица 6.10 – Определение меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ с использованием метода стандартных добавок в сравнении с результатами ААС ($n = 4$, $P = 0.95$)

| Проба | C_{Cu} , мг/г | | $F_{расч}$ | $F_{табл}$ | $t_{расч}$ | $t_{табл}$ |
|----------------------------|-----------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| | КЗЭ | ААС | | | | |
| «Мультифорт» | 0.101±0.027 | 0.095±0.014 | 3.72 | 9.28 | 1.79 | 2.446 |
| «Мультипродукт для мужчин» | 0.077±0.021 | 0.080±0.012 | 3.06 | | 1.12 | |
| «Супрадин» | 0.040±0.013 | 0.039±0.007 | 3.45 | | 0.61 | |

ФГУП «УНИИМ» проведена процедура метрологической аттестации методики определения содержания меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ. Текст этой методики приведён в Приложении А. По сравнению с традиционными методами определения меди в фармацевтических препаратах предлагаемая методика обладает рядом преимуществ: она обеспечивает селективное и чувствительное определение без необходимости использования сложного и дорогого оборудования, как в случае ААС [211, 212] или АЭС-ИСП [213]. Она может быть применена к различным пробам, поскольку компоненты матрицы не мешают определению (что часто является проблемой в вольтамперометрических [214] или потенциометрических [215] методах). Кроме того, процедура определения экспрессна, проста и безопасна; не требуется ни предварительное разделение, ни концентрирование с использованием токсичных растворителей, как в спектрофотометрических [216–218], флуоресцентных [219] или хроматографических методах [213, 214, 220].

6.2 Определение ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) при отрицательной полярности

Разработанный способ анализа был применён для определения содержания ионов $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$ и $Bi(III)$ в зелёном цейлонском чае, отходах металлургического производства, шлаках и сложнооксидных материалах. Идентификацию компонентов проводили по совпадению времён миграции пиков компонентов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе, либо с использованием метода добавок. Количественное содержание ионов металлов

определяли по предварительно построенному градуировочному графику – зависимости исправленной площади пика от концентрации металла в пробе. Правильность результатов анализа проверяли с использованием метода стандартных добавок, а также сравнением с результатами анализа тех же проб методами ААС и АЭС.

Образец отходов металлургического производства был получен в Центре лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу. Основной его составляющей являлся хлорид меди(II). Подготовку пробы к анализу осуществляли следующим образом. Навеску пробы массой 2–3 г растворяли в царской водке при нагревании. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до объёма 250.0 см³ и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с размером пор 0.20 мкм. После разбавления полученного раствора в нём определяли содержание ионов меди(II) методом ААС. Электрофоретически содержание меди в пробе определяли после разбавления раствора и добавления к нему ЭДТА.

Образцы печного шлака, содержащего кальций, железо, титан, марганец и ванадий, растворяли в хлороводородной кислоте и далее анализировали по той же схеме.

Для анализа сложного оксида предполагаемого состава $\text{Vi}_{12.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ навеску образца массой 0.05 г нагревали с 25 см³ раствора гидроксида натрия, затем добавляли концентрированную азотную кислоту до создания сильноокислой среды и полного растворения пробы. Раствор разбавляли до объёма 250.0 см³ 0.01 моль/дм³ раствором азотной кислоты и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр. Затем к раствору пробы добавляли раствор ЭДТА и необходимые количества стандартного раствора нитрата висмута(III) и записывали ЭФГ в оптимизированных условиях анализа.

Подготовку пробы зелёного цейлонского чая к анализу осуществляли двумя способами: завариванием и открытым кислотным разложением, как описано в разделе 6.1. Примеры полученных ЭФГ приведены на рисунке 6.9, результаты анализов – в таблице 6.11. Установлено, что ЭФГ растворов холостых проб в интервале 4–12 минут пиков не содержат.

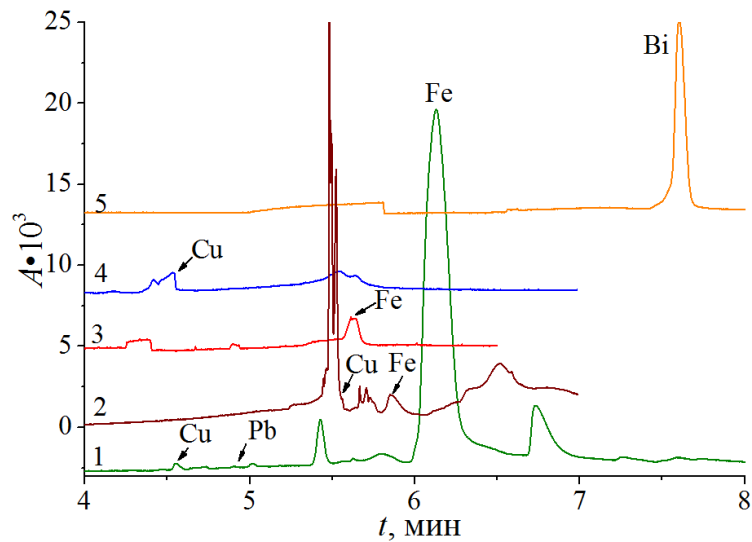


Рисунок 6.9 – ЭФГ настоя зелёного чая (1), растворов зелёного чая (2), печного шлака (3), отходов металлургического производства (4) и сложного оксида (5).

Ввод $1.67 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ГГГ (рН 4.5) 750 мбар·с. Ввод пробы 300 мбар·с.

Фоновый электролит: 0.100 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

ЦТА-ОН, рН 4.5. $U = -20$ кВ, $\lambda = 260$ нм, $t^\circ = 20$ °С.

Таблица 6.11 – Определение содержания тяжёлых металлов в различных пробах

| Проба | Металл | С, мг/дм ³ | |
|--|---------|-----------------------|-------------|
| | | КЗЭ | АЭС |
| Раствор отходов металлургического производства | Cu(II) | 7302±555 | 7550±206* |
| Раствор печного шлака | Fe(III) | 22.8±4.1 | 19.0±0.2 |
| Раствор сложного оксида | Bi(III) | 682±75 | 687±20 |
| Настой зелёного чая | Pb(II) | 0.073±0.027 | 0.077±0.067 |
| | Fe(III) | 1.63±0.08 | – |
| | Cu(II) | 0.263±0.025 | 0.266±0.007 |
| Раствор зелёного чая | Fe(III) | 3.04±0.12 | – |
| | Cu(II) | 0.527±0.021 | 0.533±0.017 |

Примечание: *ААС

Сравнение ЭФГ 1 и 2 на рисунке 6.9 показывает, что вид ЭФГ чая сильно зависит от способа его пробоподготовки. После кислотного разложения наблюдается большое число высоких и узких пиков, что может свидетельствовать о разложении сложных органических веществ до более простых. Изменение относительного

положения и площадей пиков комплексов металлов, вероятнее всего, обусловлено уменьшением устойчивости комплексов Me-ЭДТА в сильноокислой среде и возможностью конкурентного комплексообразования ионов металлов с компонентами пробы. Отсутствие пика, соответствующего ионам Pb(II), на ЭФГ 2 (рисунок 6.9) можно объяснить образованием малорастворимого хлорида свинца при разложении пробы.

Следует отметить, что использование данной методики по сравнению с проведением анализа при положительной полярности (раздел 6.1) кроме возможности одновременного определения четырёх металлов имеет практическое преимущество, заключающееся в отсутствии необходимости нейтрализовать пробу после разложения.

Все пробы анализировали, проводя по три параллельных определения. Сравнение результатов, полученных методом КЗЭ, с данными, полученными методами ААС и АЭС (таблица 6.11), показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой с учётом случайной погрешности, при этом электрофоретическая методика обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов при определении ионов Pb(II) и даёт возможность определять содержание ионов Fe(III). Содержание меди и свинца в исследуемом чае не превышает установленных норм ПДК [184].

По результатам проведённых исследований получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

6.3 Определение ионов кобальта(II) и никеля(II) в виде комплексов с 1,10-фенантролином

В качестве исследуемых проб для определения ионов никеля(II) и кобальта(II) были выбраны: водопроводная вода г. Екатеринбурга, удобрения «Сударушка» (ООО «Агровит», Россия) и «Микро-Fe» (ООО «Ортон», Россия).

В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состоянии, количественное соотношение между которыми зависит от состава воды, температуры и значений pH. Растворённые формы представляют собой главным образом комплексные ионы, наиболее часто с аминокислотами, гуминовыми и

фульвокислотами, а также в виде прочного цианидного комплекса. В речных незагрязнённых и слабозагрязнённых водах концентрация никеля колеблется обычно от 0.8 до 10 мкг/дм³; в загрязнённых она составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм³. Содержание никеля в водных объектах лимитируется: ПДК для вод бытового назначения составляет 0.1 мг/дм³, а для вод рыбохозяйственного назначения – 0.01 мг/дм³ [177].

Отбор и подготовку проб воды и удобрений осуществляли, как описано ранее (раздел 6.1), добавляя к пробе перед электрофоретическим анализом необходимое количество 0.01 моль/дм³ раствора 1,10-фенантролина. Для определения концентраций ионов Ni(II) и Co(II) использовали метод добавок. Для каждой пробы проводили по три параллельных электрофоретических и атомно-абсорбционных измерения в условиях повторяемости.

Полученные ЭФГ водопроводной воды (рисунок 6.10, ЭФГ 1) свидетельствуют, что содержание никеля и кобальта в водопроводной воде очень мало, ниже предела обнаружения методики. Результаты анализа воды методом ААС также близки к нулю. Результаты измерений содержания никеля и кобальта в пробах удобрений приведены в таблице 6.12, примеры соответствующих ЭФГ – на рисунке 6.10.

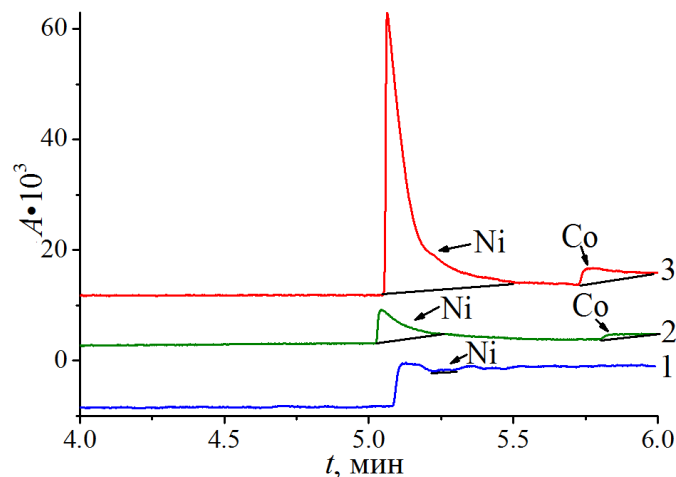


Рисунок 6.10 – ЭФГ водопроводной воды (1), растворов удобрений «Микро-Fe» (2) и «Сударушка» (3) с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ 1,10-фенантролина. Ведущий электролит: 0.025 моль/дм³ фосфатный буферный раствор, pH 8.0. $U = +15$ кВ, $\lambda = 190$ нм, $t^\circ = 25$ °С, ввод пробы 300 мбар · с

Таблица 6.12 – Определение ионов Co(II) и Ni(II) в удобрениях методами КЗЭ и ААС

| Удобрение | Металл | C, мг/кг | |
|-------------|--------|-----------|-----------|
| | | КЗЭ | ААС |
| «Сударушка» | Ni(II) | 0.86±0.22 | 0.83±0.10 |
| | Co(II) | 2.94±0.21 | 4.18±0.60 |
| «Микро-Fe» | Ni(II) | 0.18±0.06 | 0.23±0.05 |
| | Co(II) | 3.74±0.23 | 3.37±0.51 |

В целом, результаты, полученные методом КЗЭ, хорошо согласуются с результатами ААС с учётом погрешности. В то же время между результатами определения Co(II) в удобрении «Сударушка» методами КЗЭ и ААС существует значимая систематическая погрешность. Возможно, причиной данного факта является конкурентное комплексообразование катионов Co(II) с компонентами матрицы пробы. Поскольку устойчивость комплекса Co-Phen не очень высока, то существует вероятность, что металл не полностью перешёл в форму Co-Phen, и поэтому концентрация комплекса, определённая методом КЗЭ, оказалась ниже, чем результаты атомно-абсорбционного анализа, позволяющего определять общее содержание металла в пробе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые систематически изучено электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с катионами щёлочноземельных и переходных металлов при положительной и отрицательной полярности источника напряжения. Установлены оптимальные условия проведения электрофоретического анализа. Показана возможность селективного количественного определения ионов Cu(II) при использовании положительной полярности, а также Fe(III) и V(III) с отрицательной полярностью источника напряжения.

2. Показано, что селективность разделения комплексов ионов переходных металлов с ЭДТА можно повысить, используя дополнительное внутрикапиллярное комплексообразование с органическими реагентами, молекулы которых содержат трипептидный фрагмент. Впервые в качестве комплекс-селектора предложено вещество относительно простого состава, коммерчески доступное, длительно устойчивое в водных растворах и не засоряющее капилляр – диглицилглицин.

3. Установлено, что величина электрофоретической подвижности комплексов Me-ЭДТА определяется природой металла. Для переходных элементов четвёртого периода подвижность прямо пропорциональна константе устойчивости комплекса (в логарифмических координатах) и согласуется с рядом Ирвинга-Вильямса ($\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$). Кроме того, подвижность комплексов Me(II)-ЭДТА прямо пропорциональна величине отношения суммы первого и второго потенциалов ионизации к радиусу иона Me^{2+} .

4. Впервые предложена математическая модель, описывающая поведение комплекса при электрофоретическом анализе. Установлено, что возможность количественного определения комплексов металлов с органическими реагентами зависит от их термодинамической и кинетической устойчивости. Критерием возможности наблюдения пика кинетически лабильного комплекса на ЭФГ может служить величина условной константы его устойчивости. Пики малоустойчивых при условиях анализа комплексов не наблюдаются на ЭФГ. Для прочных комплексов площадь пика прямолинейно зависит от содержания иона металла в пробе в довольно широком диапазоне концентраций, что делает возможным его количественное

определение. Комплексам с промежуточной устойчивостью соответствуют непрямолинейные или невоспроизводимые градуировочные графики.

5. Разработана методика капиллярно-электрофоретического определения ионов меди(II) в водах, напитках, почвах и удобрениях в виде их комплекса с ЭДТА в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения. Метрологически аттестована методика измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах.

6. Предложена методика одновременного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и V(III) в кислой среде при отрицательной полярности источника напряжения в присутствии диглицилглицина. Показана применимость методики для анализа объектов различной природы: вод, напитков, промышленных отходов и сложнооксидных материалов.

7. Предложены условия совместного определения ионов Ni(II) и Co(II) в водах и удобрениях с использованием 1,10-фенантролина в качестве комплексообразующего реагента.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААПК – N-арил-3-аминопропионовые кислоты

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГГГ – диглицилглицин

ГСО – государственный стандартный образец

КЗЭ – капиллярный зонный электрофорез

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

КЭ – капиллярный электрофорез

МЭКХ – мицеллярная электрокинетическая хроматография

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАР – 4-(2-пиридилазо)резорцин

ПДК – предельно допустимая концентрация

УрГУ – Уральский государственный университет имени А.М.Горького

УрФУ – Уральский федеральный университет имени первого президента России
Б.Н.Ельцина

УФ – ультрафиолетовый

ЦДТА – циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота

ЦТА-ОН – гидроксид цетилтриметиламмония

ЭДТА – динатриевая соль диаминтетрауксусной кислоты

ЭОП – электроосмотический поток

ЭФГ – электрофореграмма

A, B – компоненты фонового электролита

L – лиганд

M, Me – металл

pH – водородный показатель

Phen – 1,10-фенантролин

RI – N,N,N',N'-тетра(2-карбоксиэтил)-*n*-фенилендиамин

RII – N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилин

RIII – N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин

RIV – N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*n*-анизидин

RV – N,N-ди(2-карбоксиэтил)-*o*-метиланилин гидрохлорид

RVI – N-(2-карбоксиэтил)антраниловая кислота

Y – кислотный остаток этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты

α_i – мольная доля комплекса ML_i

β_i – общая константа устойчивости комплекса ML_i

ε – диэлектрическая проницаемость среды

ε_0 – диэлектрическая постоянная, $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

ξ – кинетический потенциал поверхности капилляра, В

η – вязкость раствора, Па·с

λ – длина волны, нм

$\mu_{эл}$ – собственная подвижность частицы, $m^2/(V \cdot c)$

$\mu_{эфф}$ – эффективная подвижность частицы, $m^2/(V \cdot c)$

$\mu_{ЭОП}$ – подвижность электроосмотического потока, $m^2/(V \cdot c)$

$\mu_{отн}$ – относительная подвижность, $m^2/(V \cdot c)$

μ_0 – подвижность катиона металла, $m^2/(V \cdot c)$

μ_c – средняя подвижность иона металла, $m^2/(V \cdot c)$

$\Delta\mu$ – разность между средней подвижностью иона и подвижностью иона в неравновесном состоянии, $m^2/(V \cdot c)$

$[i]$ – равновесная концентрация i -й частицы, моль/дм³

$[i]_t$ – равновесная концентрация i -й частицы в момент времени t , моль/дм³

$[ML]_{cp}$ – средняя равновесная концентрация комплекса, моль/дм³

A – оптическая плотность

b – свободный коэффициент в уравнении прямолинейного градуировочного графика

C_i – общая концентрация i -й частицы, моль/дм³

C_{i0} – общая концентрация i -й частицы в начальный момент времени, моль/дм³

C'_M – суммарная концентрация частиц, в которых металл не связан с реагентом, моль/дм³

C'_{ML} – суммарная концентрация частиц, в которых металл связан с реагентом, моль/дм³

C'_L – суммарная концентрация частиц, в которых реагент не связан с металлом, моль/дм³

C_{lim} – предел определения

C_{min} – предел обнаружения

d – диаметр капилляра

$D_{эл}$ – коэффициент электродиффузии, м²/с

E – напряжённость электрического поля, В/м

$F_{расч}$ – рассчитанное значение критерия Фишера

$F_{табл}$ – табличное значение критерия Фишера

h – высота пика

I_1 – первый потенциал ионизации атома металла, эВ

I_2 – второй потенциал ионизации атома металла, эВ

k – тангенс угла наклона прямолинейного градуировочного графика

k_1 – константа скорости образования комплекса

k_2 – константа скорости диссоциации комплекса

$K_{усл}$ – условная константа устойчивости комплекса

$L_{общ}$ – общая длина капилляра, м

$L_{эфф}$ – эффективная длина капилляра, м

l_t – расстояние, пройденное зоной, м

$l_{вп}$ – длина зоны введённой пробы, м

N – число теоретических тарелок

n – число параллельных измерений

P – доверительная вероятность

$p_{вп}$ – давление ввода пробы, мбар

$p_0 t_0$ – время и давление ввода пробы, необходимые для того, чтобы проба достигла детектора, мбар·с

pK_a – показатель константы кислотной диссоциации

R – коэффициент корреляции

r – эффективный радиус иона, м

r_{Me} – ионный радиус металла, м

R_s – разрешение пиков

S – площадь пика, с

S_f – фактор селективности

S_R – относительное среднеквадратическое отклонение в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, %

S_r – относительное среднеквадратическое отклонение в условиях повторяемости, %

t° – температура, °С

t – время миграции

$t_{ЭОП}$ – время электроосмотического потока

$t_{вп}$ – время ввода пробы, с

$t_{ML, \text{эксп}}$ – время миграции комплекса ML, полученное экспериментально, минуты

$t_{ML, \text{расч}}$ – рассчитанное время миграции комплекса ML, минуты

$t_{ж}$ – время жизни комплекса, минуты

$t_{\text{расч}}$ – рассчитанное значение t-критерия

$t_{\text{табл}}$ – табличное значение t-критерия

U – разность потенциалов, В

$v_{эл}$ – электрофоретическая скорость движения частицы, м/с

$v_{ЭОП}$ – скорость ЭОП, м/с

v_M – относительная скорость движения катиона металла, м/с

v_L – относительная скорость движения лиганда, м/с

V – объём зоны пробы, м³

w – ширина пика при основании

W – величина шума базовой линий электрофореграммы

$w_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты

x – уменьшение концентрации комплекса, моль/дм³

z – эффективный поверхностный заряд иона

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова, Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев. — СПб. : ООО «Веда», 2006. — 212 с.
2. Руководство по капиллярному электрофорезу / под ред. А.М. Волощука. — М. : Научный совет Российской академии наук по хроматографии, 1996. — 112 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 книгах. Книга 2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2004. — 503 с.
4. Беленький, Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез в экологическом мониторинге / Б.Г. Беленький, Ю.В. Белов, Г.Е. Касалайнен // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51, № 8. — С. 817–834.
5. Бабский, В.Г. Математическая теория электрофореза: применение к методам фракционирования биополимеров / В.Г. Бабский, М.Ю. Жуков, В.И. Юдович. — Киев : Наукова думка, 1983. — 201 с.
6. Бабский, В.Г. Биофизические методы. Теоретические основы электрофореза / В.Г. Бабский, М.Ю. Жуков. — М. : Издательство МГУ, 1990. — 77 с.
7. Cucinotta, V. 3-Amino derivative of β -cyclodextrin: thermodynamics of copper(II) complexes and exploitation of its enantioselectivity in the separation of amino acid racemates by ligand exchange capillary electrophoresis / V. Cucinotta // J. Chrom. B. — 2004. — Vol. 800, N 1–2. — P. 127–133.
8. Vogt, C. Separation of metal ions by capillary electrophoresis—diversity, advantages, and drawbacks of detection methods / C. Vogt, G.L. Klunder // Fresenius J. Anal. Chem. — 2001. — V. 370, N 4. — P. 316–331.
9. Buchberger, W. Separation of metallo-cyanide complexes by capillary zone electrophoresis / W. Buchberger, P.R. Haddad // J. Chrom. A. — 1994. — Vol. 687, N 2. — P. 343–349.
10. Macka, M. Separation of some metallochromic ligands by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic capillary chromatography / M. Macka, P.R. Haddad, W. Buchberger // J. Chrom. A. — 1995. — Vol. 706, N 1–2. — P. 493–501.

11. Buchberger, W. Metal ion capillary zone electrophoresis with direct UV detection: Separation of metal cyanide complexes / W. Buchberger, O.P. Semenova, A.R. Timerbaev // *J. High Res. Chrom.* — 1993. — Vol. 16, N 3. — P. 153–156.
12. Aguilar, M. Determination of gold(I) and silver(I) cyanide in ores by capillary zone electrophoresis / M. Aguilar, A. Farran, M. Martínez // *J. Chrom. A.* — 1993. — Vol. 635, N 1. — P. 127–131.
13. Timerbaev, A.R. Analysis of inorganic pollutants by capillary electrophoresis / A.R. Timerbaev // *Electrophoresis.* — 1997. — Vol. 18, N 2. — P. 185–195.
14. Saitoh, T. Separation of 4-(2-pyridylazo)resorcinolato metal chelates by micellar electrokinetic capillary chromatography / T. Saitoh, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi // *J. Chrom. A.* — 1989. — Vol. 469. — P. 175–181.
15. Saitoh, T. Micellar electrokinetic capillary chromatography of porphinato chelates as a spectrophotometric approach to sub-femtomole detection of metal chelates. / T. Saitoh, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi // *Anal. Sci.* — 1991. — Vol. 7, N 3. — P. 495–497.
16. Almeda, S. Potential of porphyrins as chromogenic reagents for determining metals in capillary electrophoresis / S. Almeda, H.E. Gandolfi, L. Arce, M. Valcárcel // *J. Chrom. A.* — 2009. — Vol. 1216, N 34. — P. 6256–6258.
17. Isoo, K. Analysis of metal ions by sweeping via dynamic complexation and cation-selective exhaustive injection in capillary electrophoresis / K. Isoo, S. Terabe // *Anal. Chem.* — 2003. — Vol. 75, N 24. — P. 6789–6798.
18. Kubáň, P. Trace-metal analysis with separation methods / P. Kubáň, R. Guchardi, P.C. Hauser // *TrAC-Trend. Anal. Chem.* — 2005. — Vol. 24, N 3. — P. 192–198.
19. Padaruskas, A. CE determination of small ions: methods and techniques / A. Padaruskas // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2005. — Vol. 384, N 1. — P. 132–144.
20. Thornton, M.J. Separation of metal cations in acidic solution by capillary electrophoresis with direct and indirect UV detection / M.J. Thornton, J.S. Fritz // *J. High Res. Chrom.* — 1997. — Vol. 20, N 12. — P. 653–656.
21. Motomizu, S. Separation and determination of alkaline-earth metal ions as UV-absorbing chelates with EDTA by capillary electrophoresis. Determination of calcium and magnesium in water and serum samples. / S. Motomizu, M. Oshima, S. Matsuda, Y. Obata, H. Tanaka // *Anal. Sci.* — 1992. — Vol. 8, N 5. — P. 619–625.

22. Norden, M. Study of metal-fulvic acid interactions by capillary electrophoresis / M. Norden, E. Dabek-Zlotorzynska // *J. Chrom. A.* — 1996. — Vol. 739, N 1–2. — P. 421–429.
23. Padarauskas, A. Capillary electrophoresis in metal analysis: Investigations of multi-elemental separation of metal chelates with aminopolycarboxylic acids / A. Padarauskas, G. Schwedt // *J. Chrom. A.* — 1997. — Vol. 773, N 1–2. — P. 351–360.
24. Timerbaev, A.R. Improved photometric detection of metal ions by capillary zone electrophoresis after precapillary complexation / A.R. Timerbaev, O.P. Semenova, J.S. Fritz // *J. Chrom. A.* — 1998. — Vol. 811, N 1–2. — P. 233–239.
25. Pozdniakova, S. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in water by capillary electrophoresis / S. Pozdniakova, A. Padarauskas, G. Schwedt // *Anal. Chim. Acta.* — 1997. — Vol. 351, N 1–3. — P. 41–48.
26. Naujalis, E. Speciation of Co(II), Co(III), and Cu(II) in ethylenediamine solutions by capillary electrophoresis / E. Naujalis, J. Čepytė, A. Padarauskas // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 376, N 5. — P. 759–762.
27. Erim, F.B. Determination of metal ions by capillary electrophoresis using pre-column complexation with 1,10-phenanthroline / F.B. Erim, K. Akın-Şenel // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 1998. — Vol. 362, N 4. — P. 418–421.
28. Fung, Y. Determination of trace metals by capillary electrophoresis / Y. Fung, K. Lau // *Electrophoresis.* — 2001. — Vol. 22, N 11. — P. 2192–2200.
29. Dabek-Zlotorzynska, E. Development and validation of capillary electrophoresis for the determination of selected metal ions in airborne particulate matter after sequential extraction / E. Dabek-Zlotorzynska, R. Aranda-Rodriguez, S. Buykx // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2002. — Vol. 372, N 3. — P. 467–472.
30. Xu, J. Determination of iron in rainwater, lakewater, and tapwater by high performance capillary electrophoresis after precolumn complexation with 1,10-phenanthroline / J. Xu, Y. Ma // *J. Microcolumn Sep.* — 1996. — Vol. 8, N 2. — P. 137–143.
31. Naujalis, E. Development of capillary electrophoresis for the determination of metal ions using mixed partial and complete complexation techniques / E. Naujalis, A. Padarauskas // *J. Chrom. A.* — 2002. — Vol. 977, N 1. — P. 135–142.

32. Padarauskas, A. Capillary electrophoretic speciation of Cu(II) and Co(III) in the electroless copper plating baths / A. Padarauskas, E. Naujalis, E. Norkus, J. Jačiauskiene // *Chromatographia*. — 2000. — Vol. 52, N 7–8. — P. 509–512.

33. Ванифатова, Н.Г. Использование метода капиллярного зонного электрофореза с прямым фотометрическим определением для разделения ионов переходных металлов в виде комплексов с органическими реагентами. Разделение 2,2'-дипиридилатов кобальта(II), (III), меди(II), железа(II) и никеля(II) / Н.Г. Ванифатова, Б.Я. Спиваков // *Журн. аналит. химии*. — 1997. — Т. 52, № 2. — С. 177–182.

34. Liu, B.-F. Analysis of metal complexes in the presence of mixed ion pairing additives in capillary electrophoresis / B.-F. Liu, L.-B. Liu, J.-K. Cheng // *J. Chrom. A*. — 1999. — Vol. 848, N 1–2. — P. 473–484.

35. Chen, G. Chemical modification of capillary column for electrophoretic separations of transition metal ions / G. Chen, N. Lee, C. Hu, C. Liu // *J. Chrom. A*. — 1995. — Vol. 699, N 1–2. — P. 343–351.

36. Feng, H. Sensitive determination of trace-metal elements in tea with capillary electrophoresis by using chelating agent 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) / H. Feng, T. Wang, S. Fong Yau Li // *Food Chem.* — 2003. — Vol. 81, N 4. — P. 607–611.

37. Liu, B.-F. Separation of vanadium, niobium and tantalum as ternary mixed-ligand complexes by capillary electrophoresis using chelation with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and tartaric acid / B.-F. Liu, L.-B. Liu, H. Chen, J.-K. Cheng // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 2001. — Vol. 369, N 2. — P. 195–197.

38. Regan, F.-B. Determination of metal ions by capillary electrophoresis using on-column complexation with 4-(2-pyridylazo)resorcinol following trace enrichment by peak stacking / F.B. Regan, M.P. Meaney, S.M. Lunte // *J. Chrom. B*. — 1994. — Vol. 657, N 2. — P. 409–417.

39. Liu, B.-F. Analysis of metal complexes by capillary electrophoresis: Effect of organic additives on separation of highly hydrophobic complexes / B.-F. Liu, L.-B. Liu, H. Chen, J.-K. Cheng // *Anal. Chim. Acta*. — 2001. — Vol. 434, N 2. — P. 309–313.

40. Wang, M. On-capillary complexation of metal ions with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol in capillary electrophoresis / M. Wang, J.-M. Lin, F. Qu, X. Shan, Z. Chen // *J. Chrom. A*. — 2004. — Vol. 1029, N 1–2. — P. 249–254.

41. Evans, L. Separation of uranium(VI) and transition metal ions with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol by capillary electrophoresis / L. Evans 3rd, G.E. Collins // *J. Chrom. A.* — 2001. — Vol. 911, N 1. — P. 127–133.
42. Timerbaev, A.R. Metal ion capillary zone electrophoresis with direct UV detection: determination of transition metals using an 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid chelating system / A.R. Timerbaev, W. Buchberger, O.P. Semenova, G.K. Bonn // *J. Chrom. A.* — 1993. — Vol. 630, N 1–2. — P. 379–389.
43. Timerbaev, A. Metal ion capillary zone electrophoresis with direct UV detection: Comparison of different migration modes for negatively charged chelates / A. Timerbaev, O. Semenova, G. Bonn // *Chromatographia.* — 1993. — Vol. 37, N 9–10. — P. 497–500.
44. Conradi, S. Capillary electrophoretic separation of metal ions using complex forming equilibria of different stabilities / S. Conradi, C. Vogt, H. Wittrisch, G. Knobloch, G. Werner // *J. Chrom. A.* — 1996. — Vol. 745, N 1–2. — P. 103–109.
45. Motomizu, S. Separation and sensitive determination of metal ions by capillary zone electrophoresis with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol / S. Motomizu, M. Oshima, M. Kuwabara, Y. Obata // *Analyst.* — 1994. — Vol. 119, N 8. — P. 1787–1792.
46. Motomizu, S. Separation and sensitive determination of metal ions by capillary zone electrophoresis with 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol / S. Motomizu, N. Mori, M. Kuwabara, M. Oshima // *Anal. Sci.* — 1994. — Vol. 10, N 1. — P. 101–103.
47. Oxspring, D.A. UV-visible spectrophotometric, adsorptive stripping voltammetric and capillary electrophoretic study of 2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and its chelates with selected metal ions: application to the determination of Co(III) in vitamin B12 / D.A. Oxspring, T.J. Maxwell, W.F. Smyth // *Anal. Chim. Acta.* — 1996. — Vol. 323, N 1–3. — P. 97–105.
48. Oxspring, D.A. Comparison of adsorptive stripping voltammetry (AdSV) and capillary zone electrophoresis (CZE) for the trace determination of selected metal ions, chelated with 2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol (PADAP) / D.A. Oxspring, T.J. Maxwell, W.F. Smyth // *Anal. Proc.* — 1995. — Vol. 32, N 12. — P. 489–491.

49. Rudnev, A. Solid-phase extraction and subsequent capillary zone electrophoresis of trace metal ions as soluble dithiocarbamate complexes / A. Rudnev, B. Spivakov, A. Timerbaev // *Chromatographia*. — 2000. — Vol. 52, N 1–2. — P. 99–102.
50. Saito, S. Simultaneous detection of [metal(II)-tpen]₂⁺ as kinetically inert cationic complexes using pre-capillary derivatization electrophoresis: an application to biological samples / S. Saito, S. Sasamura, S. Hoshi // *Analyst*. — 2005. — Vol. 130, N 5. — P. 659–663.
51. Semenova, O.P. Determination of metal ions complexed with 2,6-diacetylpyridine bis(N-methylenepyridiniohydrazone) by capillary electrophoresis / O.P. Semenova, A.R. Timerbaev // *Anal. Chim. Acta*. — 1994. — Vol. 296, N 2. — P. 119–128.
52. Dahlén, J. Determination of iron(II) in natural waters by capillary zone electrophoresis using on-capillary complexation with 2,4,6-tri(2'-pyridyl)-1,3,5-triazine / J. Dahlén, S. Karlsson // *J. Chrom. A*. — 1999. — Vol. 848, N 1–2. — P. 491–502.
53. Owens, G. Determination of NTA and EDTA and speciation of their metal complexes in aqueous solution by capillary electrophoresis / G. Owens, V.K. Ferguson, M.J. McLaughlin, I. Singleton, R.J. Reid, F.A. Smith // *Environ. Sci. Technol.* — 2000. — Vol. 34, N 5. — P. 885–891.
54. Nagaraju, N. Determination of copper and iron using [S,S']-ethylenediaminedisuccinic acid as a chelating agent in wood pulp by capillary electrophoresis / V. Nagaraju, T. Goje, A.M. Crouch // *Anal. Sci.* — 2007. — Vol. 23, N 4. — P. 493–496.
55. Baraj, B. Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing EDTA complexes by capillary zone electrophoresis / B. Baraj, M. Martínez, A. Sastre, M. Aguilar // *J. Chrom. A*. — 1995. — Vol. 695, N 1. — P. 103–111.
56. Jen, J.-F. Simultaneous determination of vanadium(IV) and vanadium(V) as EDTA complexes by capillary zone electrophoresis / J.-F. Jen, M.-H. Wu, T.C. Yang // *Anal. Chim. Acta*. — 1997. — Vol. 339, N 3. — P. 251–257.
57. Fan, L. Quantitative investigations on moving chelation boundary within a continuous EDTA-based sample sweeping system in capillary electrophoresis / L. Fan, C. Li, W. Zhang, C. Cao, P. Zhou, Z. Deng // *Electrophoresis*. — 2008. — Vol. 29, N 19. — P. 3989–3998.

58. Okemgbo A.A. Metal ion interferences in reverse polarity capillary zone electrophoretic analysis of Hanford Defense Waste for ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and N-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) / A.A. Okemgbo, H.H. Hill, S.G. Metcalf, M. Bachelor // *Anal. Chim. Acta.* — 1999. — Vol. 396, N 2–3. — P. 105–116.

59. Threeprom, J. Determination of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) with capillary electrophoresis using ethylenediaminetetraacetic acid as a complexing agent and vancomycin as a complex selector / J. Threeprom, W. Som-Aum, J.-M. Lin // *Anal. Sci.* — 2006. — Vol. 22, N 9. — P. 1179–1184.

60. Threeprom, J. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector / J. Threeprom, W. Som-aum, J. Lin // *Chin. J. Chem.* — 2006. — Vol. 24, N 12. — P. 1747–1753.

61. Buchberger, W. Determination of chelating agents and metal chelates by capillary zone electrophoresis / W. Buchberger, S. Mülleder // *Microchim. Acta.* — 1995. — Vol. 119, N 1. — P. 103–111.

62. Timerbaev, A. Advanced possibilities on multi-element separation and detection of metal ions by capillary zone electrophoresis using precapillary complexation I. Separation aspects / A. Timerbaev, O. Semenova, J. Fritz // *J. Chrom. A.* — 1996. — Vol. 756, N 1–2. — P. 300–306.

63. Isoo, K. Sweeping via dynamic complexation with cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic acid for trace metal analysis in capillary electrophoresis / K. Isoo, S. Terabe // *Chromatographia.* — 2004. — Vol. 61, N 1–2. — P. 49–53.

64. Haumann, I. On-column chelation of metal ions in capillary zone electrophoresis / I. Haumann, K. Bächmann // *J. Chrom. A.* — 1995. — Vol. 717, N 1–2. — P. 385–391.

65. Theobald, A. Capillary zone electrophoresis with UV-scanning detection for the analysis of metal species and their organic binding partners in biological systems / A. Theobald, L. Dunemann // *J. High Res. Chrom.* — 1996. — Vol. 19, N 11. — P. 608–612.

66. Vachirapatama, N. Separation of niobium(V) and tantalum(V) as ternary complexes with citrate and metallochromic ligands by capillary electrophoresis /

N. Vachirapatama, P. Doble, Z. Yu, M. Macka, P.R. Haddad // *Anal. Chim. Acta.* — 2001. — Vol. 434, N 2. — P. 301–307.

67. Chen, Z. On-column complexation of metal ions using 2,6-pyridinedicarboxylic acid and separation of their anionic complexes by capillary electrophoresis with direct UV detection / Z. Chen, R. Naidu // *J. Chrom. A.* — 2002. — Vol. 966, N 1–2. — P. 245–251.

68. Soga, T. Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids and metal cations by capillary electrophoresis / T. Soga, G. Ross // *J. Chrom. A.* — 1999. — Vol. 834, N 1–2. — P. 65–71.

69. McClean, S. Capillary electrophoretic determination of trace metals in hair samples and its comparison with high performance liquid chromatography and atomic absorption spectrometry techniques / S. McClean, E. O'Kane, D.J. Coulter, S. McLean, W.F. Smyth // *Electrophoresis.* — 1998. — Vol. 19, N 1. — P. 11–18.

70. Iki, N. Ion-association capillary electrophoresis: New separation mode for equally and highly charged metal chelates / N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi // *J. Chrom. A.* — 1993. — Vol. 652, N 2. — P. 539–546.

71. Himeno, S. Simultaneous capillary electrophoretic determination of Sb(III) and Bi(III) based on the complex-formation with a W(VI)–P(V) reagent / S. Himeno // *Talanta.* — 2003. — Vol. 61, N 5. — P. 591–596.

72. Himeno, S. Selective determination of cadmium(II) from divalent metal ions in environmental samples by capillary electrophoresis using in-capillary complexation with a lacunary Keggin-type $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ complex / S. Himeno, E. Kitano, K. Morishita // *Anal. Sci.* — 2007. — Vol. 23, N 8. — P. 959–962.

73. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях / под ред. В.П. Шведова. — М. : Атомиздат, 1971. — 296 с.

74. Timerbaev, A.R. Strategies for selectivity control in capillary electrophoresis of metal species / A.R. Timerbaev // *J. Chrom. A.* — 1997. — Vol. 792, N 1–2. — P. 495–518.

75. Chiari, M. Enhancement of selectivity in capillary electrophoretic separations of metals and ligands through complex formation / M. Chiari // *J. Chrom. A.* — 1998. — Vol. 805, N 1–2. — P. 1–15.

76. Billiet, H.A.H. Computer optimization of background electrolyte composition in the separation of metal ions by capillary electrophoresis / H.A.H. Billiet, P.E. Andersson, P.R. Haddad // *Electrophoresis*. — 1996. — Vol. 17, N 8. — P. 1367–1372.
77. Macka, M. Determination of metal ions by capillary electrophoresis / M. Macka, P.R. Haddad // *Electrophoresis*. — 1997. — Vol. 18, N 12–13. — P. 2482–2501.
78. Shi, Y. New electrolyte systems for the determination of metal cations by capillary zone electrophoresis / Y. Shi, J. Fritz // *J. Chrom. A*. — 1994. — Vol. 671, N 1–2. — P. 429–435.
79. Timerbaev, A.R. Metal ion capillary electrophoresis with direct UV detection effect of a charged surfactant on the migration behaviour of metal chelates / A.R. Timerbaev, O.P. Semenova, P. Jandik, G.K. Bonn // *J. Chrom. A*. — 1994. — Vol. 671, N 1–2. — P. 419–427.
80. Swaile, D.F. Determination of metal ions by capillary zone electrophoresis with on-column chelation using 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid / D.F. Swaile, M.J. Sepaniak // *Anal. Chem.* — 1991. — Vol. 63, N 2. — P. 179–184.
81. Šimuničová, E. Separation of alkali and alkaline earth metal and ammonium cations by capillary zone electrophoresis with indirect UV absorbance detection / E. Šimuničová, D. Kaniansky, K. Lokšíková // *J. Chrom. A*. — 1994. — Vol. 665, N 1. — P. 203–209.
82. Timerbaev, A.R. Theoretical estimation of capillary zone electrophoresis behaviour of metal complexes using multivariate regression analysis / A.R. Timerbaev, O.P. Semenova // *J. Chrom. A*. — 1995. — Vol. 690, N 1. — P. 141–148.
83. Malik, A.K. Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA / A.K. Malik, B.S. Seidel, W. Faubel // *J. Chrom. A*. — 1999. — Vol. 857, N 1–2. — P. 365–368.
84. Fukushi, K. Determination of magnesium and calcium ions in seawater by capillary zone electrophoresis / K. Fukushi, K. Hiroy // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 1996. — Vol. 356, N 2. — P. 150–154.
85. Liu, W. Simultaneous analysis of lead, mercury and selenium species by capillary electrophoresis with combined ethylenediaminetetraacetic acid complexation and

field-amplified stacking injection / W. Liu, H.K. Lee // *Electrophoresis*. — 1999. — Vol. 20, N 12. — P. 2475–2483.

86. Schäffer S. Direct determination of iron(II), iron(III) and total iron as UV-absorbing complexes by capillary electrophoresis / S. Schäffer, P. Gareil, C. Dezael, D. Richard // *J. Chrom. A*. — 1996. — Vol. 740, N 1. — P. 151–157.

87. Pozdniakova, S. Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones / S. Pozdniakova, A. Padaruskas // *Analyst*. — 1998. — Vol. 123, N 7. — P. 1497–1500.

88. Chen, Z. On-column complexation and simultaneous separation of vanadium(IV) and vanadium(V) by capillary electrophoresis with direct UV detection / Z. Chen, R. Naidu // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2002. — Vol. 374, N 3. — P. 520–525.

89. Пршибил, Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. — М. : Мир, 1975. — 533 с.

90. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. — М. : Химия, 1988. — 543 с.

91. Tang, A.-N. Cloud point extraction preconcentration for capillary electrophoresis of metal ions / A.-N. Tang, D.-Q. Jiang, X.-P. Yan // *Anal. Chim. Acta*. — 2004. — Vol. 507, N 2. — P. 199–204.

92. Quirino, J.P. Exceeding 5000-fold concentration of dilute analytes in micellar electrokinetic chromatography / J.P. Quirino // *Science*. — 1998. — Vol. 282, N 5388. — P. 465–468.

93. Xu, J. More sensitive way to determine iron using an iron(II)-1,10-phenanthroline complex and capillary electrophoresis / J. Xu, P. Che, Y. Ma // *J. Chrom. A*. — 1996. — Vol. 749, N 1–2. — P. 287–294.

94. Chiral separation techniques: A practical approach / ed. G. Subramanian. — Weinheim : Wiley, 2007. — 618 p.

95. Tsioupi, D.A. Chiral selectors in CE: Recent developments and applications / D.A. Tsioupi, R.-I. Stefan-vanStaden, C.P. Kapnissi-Christodoulou // *Electrophoresis*. — 2013. — Vol. 34, N 1. — P. 178–204.

96. Карцова, Л.А. Влияние α - и β -циклодекстринов на разделение позиционных изомеров нитро-, amino-, хлор-, гидроксипроизводных бензойной кислоты

с использованием капиллярного электрофореза / Л.А. Карцова, Н.В. Комарова // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58, № 10. — С. 1085–1092.

97. Cucinotta, V. Application of charged single isomer derivatives of cyclodextrins in capillary electrophoresis for chiral analysis / V. Cucinotta, A. Contino, A. Giuffrida, G. Maccarrone, M. Messina // *J. Chrom. A.* — 2010. — Vol. 1217, N 7. — P. 953–967.

98. Шпигун, О.А. Использование циклодекстринов для разделения энантиомеров / О.А. Шпигун, И.А. Ананьева, Н.Ю. Буданова, Е.Н. Шаповалова // *Усп. химии.* — 2003. — Т. 72, № 12. — С. 1167–1189.

99. Kuhn, R. Chiral separations by host-guest complexation with cyclodextrin and crown ether in capillary zone electrophoresis / R. Kuhn, F. Stoecklin, F. Erni // *Chromatographia.* — 1992. — Vol. 33, N 1–2. — P. 32–36.

100. Kuwahara, Y. Detection and separation of free amino acid enantiomers by capillary electrophoresis with a chiral crown ether and indirect photometric detection / Y. Kuwahara, H. Nagata, H. Nishi, Y. Tanaka, K. Kakehi // *Chromatographia.* — 2005. — Vol. 62, N 9–10. — P. 505–510.

101. Ward, T.J. Chiral separations using the macrocyclic antibiotics: a review / T.J. Ward, A.B. Farris III // *J. Chrom. A.* — 2001. — Vol. 906, N 1–2. — P. 73–89.

102. Timerbaev, A.R. Migration behavior of metal complexes in capillary zone electrophoresis. Interpretation in terms of quantitative structure-mobility relationships / A.R. Timerbaev, O.P. Semenova, O.M. Petrukhin // *J. Chrom. A.* — 2002. — Vol. 943, N 2. — P. 263–274.

103. Urbanek, M. Analysis of sub-ppb levels of Fe(II), Co(II), and Ni(II) by electrokinetic supercharging preconcentration, CZE separation, and in-capillary derivatization / M. Urbanek, N. Delaunay, R. Michel, A. Varenne, P. Gareil // *Electrophoresis.* — 2007. — Vol. 28, N 20. — P. 3767–3776.

104. Clark, S.B. Using capillary electrophoresis to separate trivalent f-elements based on their speciation when complexed with simple organic ligands / S.B. Clark, J.I. Friese // *J. Radioanal. Nucl. Ch.* — 2009. — Vol. 282, N 2. — P. 329–333.

105. Weston, A. Factors affecting the separation of inorganic metal cations by capillary electrophoresis / A. Weston, P.R. Brown, P. Jandik, W.R. Jones, A.L. Heckenberg // *J. Chrom. A.* — 1992. — Vol. 593, N 1–2. — P. 289–295.

106. Quang, C. Prediction and optimization of the separation of metal cations by capillary electrophoresis with indirect UV detection / C. Quang, M. Khaledi // *J. Chrom. A.* — 1994. — Vol. 659, N 2. — P. 459–466.

107. Wang, T. Migration behaviour of alkali and alkaline-earth metal ion-EDTA complexes and quantitative analysis of magnesium in real samples by capillary electrophoresis with indirect ultraviolet detection / T. Wang, S.F.Y. Li // *J. Chrom. A.* — 1995. — Vol. 707, N 2. — P. 343–353.

108. Francois, C. Effect of the concentration of 18-crown-6 added to the electrolyte upon the separation of ammonium, alkali and alkaline-earth cations by capillary electrophoresis / C. Francois, P. Morin, M. Dreux // *J. Chrom. A.* — 1995. — Vol. 706, N 1–2. — P. 535–553.

109. Ito, K. Separation of alkali and alkaline-earth metal and ammonium cations by capillary electrophoresis using poly(ethylene glycol) and tartaric acid / K. Ito, T. Hirokawa // *J. Chrom. A.* — 1996. — Vol. 742, N 1–2. — P. 281–288.

110. Liu, W. Simultaneous analysis of inorganic and organic lead, mercury and selenium by capillary electrophoresis with nitrilotriacetic acid as derivatization agent / W. Liu, H.K. Lee // *J. Chrom. A.* — 1998. — Vol. 796, N 2. — P. 385–395.

111. Iki, N. System design of kinetic differentiation mode capillary electrophoresis for separation and determination of ultratrace metal chelates / N. Iki // *Bunseki Kagaku.* — 2002. — Vol. 51, N 7. — P. 495–505.

112. Foret, F. Capillary electrophoresis of small ions using complex formation and indirect detection / F. Foret // *Electrophoresis.* — 2009. — Vol. 30, N S1. — P. S34–39.

113. Yang, Q. Simultaneous separation of ammonium and alkali, alkaline earth and transition metal ions in aqueous-organic media by capillary ion analysis / Q. Yang, J. Smeyers-Verbeke, W. Wu, M.S. Knots, D.L. Massart // *J. Chrom. A.* — 1994. — Vol. 688, N 1–2. — P. 339–349.

114. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979. — 376 с.

115. Erim, F.B. Applicability of capillary zone electrophoresis to study metal complexation in solution / F.B. Erim, H.F.M. Boelens, J.C. Kraak // *Anal. Chim. Acta.* — 1994. — Vol. 294, № 2. — P. 155–163.

116. Shi, Y. Separation of metal ions by capillary electrophoresis with a complexing electrolyte / Y. Shi, J.S. Fritz // *J. Chrom. A.* — 1993. — Vol. 640, N 1–2. — P. 473–479.

117. Sun, Y. Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis / Y. Sun // *J. Chrom. A.* — 2004. — Vol. 1048, N 2. — P. 245–251.

118. Bürgisser, C.S. Determination of EDTA, NTA, and other amino carboxylic acids and their Co(II) and Co(III) complexes by capillary electrophoresis / C.S. Bürgisser, A.T. Stone // *Environ. Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 31, N 9. — P. 2656–2664.

119. Macka, M. Separation of uranium(VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo III / M. Macka, P. Nesterenko, P. Andersson, P.R. Haddad // *J. Chrom. A.* — 1998. — Vol. 803, N 1–2. — P. 279–290.

120. Carbonaro, R.F. Speciation of chromium(III) and cobalt(III) (amino)carboxylate complexes using capillary electrophoresis / R.F. Carbonaro, A.T. Stone // *Anal. Chem.* — 2005. — Vol. 77, N 1. — P. 155–164.

121. ГОСТ 10398–76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. — М. : Стандартинформ, 2008. — 17 с.

122. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М. : Альянс, 2007. — 447 с.

123. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. — М. : Атомиздат, 1979. — 192 с.

124. Фиштик, И.Ф. Термодинамика гидролиза ионов металлов / И.Ф. Фиштик, И.И. Ватаман. — Кишинёв : Штиинца, 1988. — 293 с.

125. Pettit, L.D. The IUPAC Stability Constants Database (SC-Database) [Электронный ресурс] / L. D. Pettit, K. J. Powell // *Academic Software.* — 2008. — Режим доступа: <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>.

126. Pettit, L. A more realistic approach to speciation using the IUPAC Stability Constants Database / L. Pettit, G. Pettit // *Pure and Applied Chemistry.* — 2009. — Vol. 81, N 9. — P. 1585–1590.

127. Alderighi, L. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species / L. Alderighi,

P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca // *Coordination Chemistry Reviews*. — 1999. — Vol. 184, N 1. — P. 311–318.

128. Hyperquad Simulation and Speciation [Электронный ресурс]. — Protonic Software. — Режим доступа: <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>.

129. Müller, B. ChemEQL [Электронный ресурс] / Beat Müller // EAWAG. — Режим доступа: http://www.eawag.ch/research_e/surf/Researchgroups/sensors_and_analytic/chemeql.html

130. Неудачина, Л.К. Электрофоретическое определение содержания ионов меди (II) в водах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой / Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза, Е.Л. Лебедева // *Зав. лаб.* — 2011. — Т. 77, № 1. — С. 8–13.

131. Лебедева, Е.Л. Электрофоретическое поведение этилендиаминтетраацетатных комплексов переходных и щёлочноземельных металлов / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // *Материалы Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»*. Краснодар, 2010. — С. 225.

132. Irving, H. The stability of transition-metal complexes / H. Irving, R.J.P. Williams // *J. Chem. Soc.* — 1953. — P. 3192—3210.

133. Boyce, M.C. Tailoring the separation selectivity of metal complexes and organometallic compounds resolved by capillary electrophoresis using auxiliary separation processes / M.C. Boyce, P.R. Haddad // *Electrophoresis*. — 2003. — Vol. 24, N 12–13. — P. 2013–2022.

134. Aguilar, M. Capillary electrophoretic determination of cyanide leaching solutions from automobile catalytic converters / M. Aguilar, A. Farran, V. Marti // *J. Chrom. A*. — 1997. — Vol. 778, N 1–2. — P. 397–402.

135. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 528 с.

136. Лебедева, Е.Л. Совместное определение ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // *Материалы*

II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 2013. — С. 58.

137. Świątek, M. Unusual binding ability of vancomycin towards Cu^{2+} ions / M. Świątek, D. Valensin, C. Migliorini, E. Gaggelli, G. Valensin, M. Jeżowska-Bojczuk // Dalton T. — 2005. — N 23. — P. 3808–3813.

138. Kucharczyk, M. Structural features of the $\text{Cu}(2+)$ -vancomycin complex / M. Kucharczyk, M. Brzezowska, A. Maciag, T. Lis, M. Jezowska-Bojczuk // J. Inorg. Biochem. — 2008. — Vol. 102, N 4. — P. 936–942.

139. Carnegie, P.R. Filter-Paper ionophoresis of cupric complexes of neutral amino acids and oligopeptides / P.R. Carnegie, R.L.M. Synge // Biochem. J. — 1961. — Vol. 78, N 4. — P. 692–696.

140. Talukdar, H. Thermodynamics of transfer of glycine, diglycine, and triglycine from water to aqueous solutions of urea, glycerol, and sodium nitrate / H. Talukdar, S. Rudra, K.K. Kundu // Can. J. Chem. — 1988. — Vol. 66, N 3. — P. 461–468.

141. Stiasny, E. Das Säure- und Alkali-Bindungsvermögen von Peptiden / E. Stiasny, H. Scotti // Ber. Dtsch. Chem. Ges. — 1930. — Vol. 63, N 11. — P. 2977–2983.

142. Toroz, D. Structure of the gas-phase glycine tripeptide / D. Toroz, T. van Mourik // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 12, N 14. — P. 3463–3473.

143. Dobbie, H. Complex-formation between polypeptides and metals. 3. The reaction between cupric ions and diglycylglycine / H. Dobbie, W.O. Kermack // Biochem. J. — 1955. — Vol. 59, N 2. — P. 257–264.

144. Murphy, C.B. Metal chelates of glycine and glycine peptides / C.B. Murphy, A.E. Martell // J. Biol. Chem. — 1957. — Vol. 226, N 1. — P. 037–050.

145. Várnagy, K. Equilibrium and structural studies on copper(II) complexes of tetra-, penta- and hexa-peptides containing histidyl residues at the C-termini / K. Várnagy, J. Szabó, I. Sóvágó, G. Malandrinos, N. Hadjiliadis, D. Sanna, G. Micera // Dalton T. — 2000. — N 4. — P. 467–472.

146. Лебедева, Е.Л. Исследование электрофоретического поведения N-арил-3-аминопропионовых кислот и их комплексов с ионами переходных металлов / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // Материалы III Всероссийской

конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар, 2009. — С. 85.

147. Лебедева, Е.Л. Математическая модель разделения комплексов ионов металлов в методе капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар, 2014. — С. 223.

148. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. — М. : Химия, 1970. — 359 с.

149. Скорик, Ю.А. Комплексообразование ионов меди(II) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинами в водных растворах / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков, В.Х. Мурсалимова // Журн. неорг. химии. — 2001. — Т. 46, № 1. — С. 143–145.

150. Скорик, Ю.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков // Журн. общ. химии. — 1999. — Т. 69, № 2. — С. 296–301.

151. Скорик, Ю.А. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди(II). Синтез и кристаллическая структура $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Adp = анилин-N,N-ди-3-пропионат) / Ю.А. Скорик, Н.В. Подберезская, Г.В. Романенко, Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков // Журн. неорг. химии. — 2003. — Т. 48, № 2. — С. 250–256.

152. Неудачина, Л.К. N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства / Л.К. Неудачина, Е.В. Осинцева, Ю.А. Скорик, А.А. Вшивков // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60, № 3. — С. 271–277.

153. Скорик, Ю.А. Спектрофотометрическое определение меди в $\text{La}(\text{Sr})\text{Me}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (Me – Co, Mn) с реагентом N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, Е.В. Коротовских, А.А. Вшивков // Зав. лаб. — 2001. — Т. 67, № 3. — С. 15–16.

154. А. с. 1068421 СССР, С 07 С 101/447; G 01 N 31/10. N,N,N',N'-тетра-(β-карбоксиэтил)-*n*-фенилендиамин в качестве комплексона для определения меди / М.А. Панюкова, М.И. Забоева, В.В. Водолеев, З.А. Зверева (СССР).—№ 3424592/23-04 ; заявл. 19.04.82 ; опубл. 22.09.1983, Бюл. № 3. — 6 с.

155. Осинцева, Е.В. Люминесцентный метод определения меди в сухих мелочных смесях для детского питания / Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, А.В. Амфитеатрова, Н.В. Печищева // Зав. лаб. — 2006. — Т. 72, № 9. — С. 11–15.

156. Печищева, Н.В. Люминесцентные свойства некоторых *N*-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и сточной воде / Н.В. Печищева, Е.В. Осинцева, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Л.И. Леонтьев, К.Ю. Шуняев, А.А. Вшивков // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 2. — С. 199–203.

157. Скорик, Ю.А. N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин: синтез, протолитические равновесия, комплексообразование с ионами меди(II) / Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков, Ю.Г. Ятлук, Н.В. Герт // Журн. физ. химии. — 1999. — Т. 73, № 12. — С. 2269–2271.

158. Мелкозеров, В.П. Спектрофотометрическое и потенциометрическое изучение состояния *N*-арил-3-аминопропионовых кислот в водных растворах / В.П. Мелкозеров, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков // Журн. общ. химии. — 1997. — Т. 67, № 1. — С. 98–103.

159. Скорик, Ю.А. Кислотно-основные равновесия в водных растворах N,N,N',N'-тетра(2-карбоксиэтил)-*n*-фенилендиамина / Ю.А. Скорик, В.П. Мелкозеров, А.А. Вшивков, Л.К. Неудачина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1998. — Т. 41, № 1. — С. 29–33.

160. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. — М. : Мир, 1971. — 501 с.

161. Yokoyama, T. Capillary electrophoretic separation of several transition-metal ions as their complexes with 1,10-phenanthroline derivatives and its application to the determination of copper in duralmin alloys / T. Yokoyama // Anal. Chim. Acta. — 1998. — Vol. 364, N 1–3. — P. 75–81.

162. Туровцева, И.Е. Электрофоретическое поведение комплексов переходных металлов с *o*-фенантролином / И.Е. Туровцева, Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2013. — С. 186–187.

163. Dean, J.A. Lange's handbook of chemistry / J.A. Dean. — New York : McGraw-Hill Professional, 1998. — 1424 p.

164. Mikkers, F.E.P. Concentration distributions in free zone electrophoresis / F.E.P. Mikkers, F.M. Everaerts, T.P.E.M. Verheggen // J. Chrom. A. — 1979. — V. 169. — P. 1–10.

165. Неудачина, Л.К. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае / Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева, А.О. Кузнецов // Химия раст. сырья. — 2011. — № 4. — С. 161–167.

166. Неудачина, Л.К. Определение ионов меди(II) методом капиллярного зонного электрофореза в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой / Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева // Аналитика и контроль. — 2012. — Т. 16, № 2. — С. 162–168.

167. Лебедева, Е.Л. Определение содержания тяжёлых металлов в чае методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // — Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2014. — С. 299–301.

168. Лебедева, Е.Л. Использование метода капиллярного зонного электрофореза для определения меди в витаминно-минеральных комплексах / Е.Л. Лебедева // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Санкт-Петербург, 2012. — С. 219–221.

169. Лебедева, Е.Л. Определение содержания меди в витаминах методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Сборник материалов Молодежной конференции «Международный год химии». Казань, 2011. — С. 75–76.

170. Лебедева, Е.Л. Применение капиллярного электрофореза для определения меди в почвах, удобрениях и растительном сырье / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина //

Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2012. — С. 481–483.

171. Лебедева, Е.Л. Электрофоретическое определение ионов меди(II) в напитках / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // Материалы Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 2010. — С. 251.

172. Пат. 2535009 Российская Федерация, МПК G01 N27/26. Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза / Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Е.Л. Лебедева, патентообладатель Уральск. федер. ун-т. — № 2012137357/15 ; заявл. 31.08.12, опубл. 2014.

173. Подчайнова, В.Н. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. — М. : Наука, 1990. — 278 с.

174. ГОСТ Р 51592—2000. Вода. Общие требования к отбору проб. — М. : Стандартиформ, 2005. — 35 с.

175. СанПиН 2.1.4.1116-02. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. — М. : Минздрав России, 2002. — 28 с.

176. СанПиН 2.1.4.1074-01. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. — М. : Минздрав России, 2002. — 103 с.

177. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. — М. : Издательство ВНИРО, 1999. — 304 с.

178. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. — М. : Мир, 1994. — 268 с.

179. ГОСТ Р 51309—99. Вода питьевая. Определения содержания элементов методами атомной спектроскопии. — М. : Стандартиформ, 2006. — 20 с.

180. Определение концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения хемилюминесцентным методом: МУК 4.1.965–4.1.968–00. — М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. — 32 с.
181. ГОСТ Р 52180—2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. — М. : Стандартинформ, 2007. — 20 с.
182. ГОСТ 13938.1—78 Медь. Методы определения меди. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1997. — 7 с.
183. ГОСТ 4388—72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1986. — 11 с.
184. СанПиН 42-123-4089—86 Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в продовольственном сырье и пищевых продуктах. — М. : ЦИНАО, 1992. — 56 с.
185. ГОСТ Р 51355—99. Водки и водки особые. Общие технические условия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. — 11 с.
186. ГОСТ 6687.0—86 Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб. — М.: Издательство стандартов, 2006. — 9 с.
187. ГОСТ 12786—80 Пиво. Правила приемки и методы отбора проб. — М. : Стандартинформ, 2011. — 4 с.
188. Marcos, A. Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea / A. Marcos, A. Fisher, G. Rea, S.J. Hill // *J. Anal. Atom. Spectrom.* — 1998. — Vol. 13, N 6. — P. 521–525.
189. Fernández-Cáceres, P.L. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content / P.L. Fernández-Cáceres, M.J. Martín, F. Pablos, A.G. González // *J. Agr. Food Chem.* — 2001. — Vol. 49, N 10. — P. 4775–4779.
190. Khatun, S. Copper toxicity in *Withania somnifera*: Growth and antioxidant enzymes responses of in vitro grown plants / S. Khatun, M.B. Ali, E.-J. Hahn, K.-Y. Paek // *Environ. Exp. Bot.* — 2008. — Vol. 64, N 3. — P. 279–285.

191. Salahinejad, M. Toxic and essential mineral elements content of black tea leaves and their tea infusions consumed in Iran / M. Salahinejad, F. Aflaki // *Biol. Trace Elem. Res.* — 2010. — Vol. 134, N 1. — P. 109–117.

192. Weber, G. Untersuchungen zu den Bindungsformen von Eisen, Kupfer und Zink in verschiedenen Teesorten / G. Weber, G. Schwedt // *Z. Lebensm. Unters. F. A.* — 1984. — Vol. 178, N 2. — P. 110–114.

193. Qin, F. Lead and copper levels in tea samples marketed in Beijing, China / F. Qin, W. Chen // *B. Environ. Contam. Tox.* — 2007. — Vol. 78, N 2. — P. 128–131.

194. Han, W.-Y. Arsenic, cadmium, chromium, cobalt, and copper in different types of Chinese tea / W.-Y. Han, Y.-Z. Shi, L.-F. Ma, J.-Y. Ruan // *B. Environ. Contam. Tox.* — 2005. — Vol. 75, N 2. — P. 272–277.

195. Fung, Y.S. Separation and determination of cations in beverage products by capillary zone electrophoresis / Y.S. Fung, K.M. Lau // *J. Chrom. A.* — 2006. — Vol. 1118, N 1. — P. 144–150.

196. Zeyuan, D. Effect of green tea and black tea on the metabolisms of mineral elements in old rats / D. Zeyuan, T. Bingying, L. Xiaolin, H. Jinming, C. Yifeng // *Biol. Trace Elem. Res.* — 1998. — Vol. 65, N 1. — P. 75–86.

197. Shen, F.-M. Element composition of tea leaves and tea infusions and its impact on health / F.-M. Shen, H.-W. Chen // *B. Environ. Contam. Tox.* — 2008. — Vol. 80, N 3. — P. 300–304.

198. Ashraf, W. Levels of selected heavy metals in black tea varieties consumed in Saudi Arabia / W. Ashraf, A. Mian // *B. Environ. Contam. Tox.* — 2008. — Vol. 81, N 1. — P. 101–104.

199. Алемасова, А.С. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе / А.С. Алемасова, В.В. Рафалюк, Н.Д. Щепина, С.Н. Романов // *Аналитика и контроль.* — 2001. — Т. 5, № 1. — С. 4–13.

200. Narin, I. Heavy metals in black tea samples produced in Turkey / I. Narin, H. Colak, O. Turkoglu, M. Soylak, M. Dogan // *B. Environ. Contam. Tox.* — 2004. — Vol. 72, N 4. — P. 844–849.

201. ГОСТ Р 54519—2011. Удобрения органические. Методы отбора проб. — М.: Стандартиформ, 2012. — 12 с.
202. ГОСТ 21560.0—82. Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 14 с.
203. ГОСТ 27384—2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. — 14 с.
204. Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. — М. : Техносфера, 2009. — 784 с.
205. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. — Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1991. — 156 с.
206. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. — М. : Химия, 1996. — 318 с.
207. ГОСТ 28168—89. Почвы. Отбор проб. — М.: Стандартиформ, 2008. — 7 с.
208. ГОСТ Р 50683—94. Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. — М. : Издательство стандартов, 1994. — 17 с.
209. РМГ 61—2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 63 с.
210. ГОСТ 7047—55. Витамины А, С, D, В(1), В(2) и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов. — М. : ИПК Издательство стандартов, 2008. — 49 с.
211. Khuhawar, M.Y. Determination of copper(II), cobalt(II) and iron(II) in pharmaceutical preparations using 2-acetylpyridine-4-phenyl-3-thiosemicarbazone derivatizing agent / M.Y. Khuhawar, Z.P. Memon, S.N. Lanjwani // *Chromatographia*. — 1995. — Vol. 41, N 5–6. — P. 236–237.
212. Khuhawar, M.Y. High performance liquid chromatographic separation and UV determination of cobalt, copper iron and platinum in pharmaceutical preparations using bis(isovalerylacetone)ethylenediimine as complexing reagent / M.Y. Khuhawar, S.N. Lanjwani // *Microchim. Acta*. — 1998. — Vol. 129, N 1–2. — P. 65–70.

213. Takara, E.A. On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / E.A. Takara, S.D. Pasini-Cabello, S. Cerutti, J.A. Gásquez, L.D. Martinez // *J. Pharm. Biomed. Anal.* — 2005. — Vol. 39, N 3–4. — P. 735–739.

214. Kubiak, W.W. The sequential injection system with adsorptive stripping voltammetric detection / W.W. Kubiak, R.M. Latonen, A. Ivaska // *Talanta.* — 2001. — Vol. 53, N 6. — P. 1211–1219.

215. Marzouk, S.A.M. A novel 1,10-phenanthroline-sensitive membrane sensor for potentiometric determination of Hg(II) and Cu(II) cations / S.A.M. Marzouk, W.T. Al-Ariqui, S.S.M. Hassan // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 375, N 8. — P. 1186–1192.

216. Dalman, O. Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-(ethylamino)-ethyl-imino]-butan-2-one oxime} / O. Dalman, M. Tüfekçi, S. Nohut, S. Güner, S. Karaböcek // *J. Pharm. Biomed. Anal.* — 2002. — Vol. 27, N 1–2. — P. 183–189.

217. Sweileh, J.A. On-line flow injection solid sample introduction digestion and analysis: spectrophotometric and atomic absorption determination of iron, copper and zinc in multi-vitamin tablets / J.A. Sweileh // *Microchem. J.* — 2000. — Vol. 65, N 1. — P. 87–95.

218. Хашем, Е.И. Спектрофотометрическое определение содержания меди (II) в фармацевтических и биологических образцах и в пробах воды с помощью 4-(2'-бензотиазолилазо)-салициловой кислоты / Е.И. Хашем, М.М. Селеим, А.М. Эль-Зофри // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2011. — Т. 78, № 4. — С. 625–632.

219. Tabrizi, A.B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions / A.B. Tabrizi // *J. Hazard. Mater.* — 2007. — Vol. 139, N 2. — P. 260–264.

220. Karthikeyan, J. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone / J. Karthikeyan, P.P. Naik, A. Nityananda Shetty // *Environ. Monit. Assess.* — 2010. — Vol. 176, N 1–4. — P. 419–426.

ПРИЛОЖЕНИЕ**Методика измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза**

Министерство образования и науки
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»
(ФГАОУ ВПО «УрФУ»)

М.251.0029/01.00258/2012

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ МЕДИ (II)
В ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ
КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА**

Аттестована

Федеральным государственным
унитарным предприятием
«Уральский научно-
исследовательский институт

метрологии»

(ФГУП «УНИИМ»)

Регистрационный номер в

Федеральном
информационном фонде по
обеспечению единства
измерений

Екатеринбург

2012

Предисловие

Сведения о методике измерений

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА ФГАОУ ВПО «УрФУ»

ИСПОЛНИТЕЛИ:

заведующий кафедрой аналитической химии института естественных наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ»

 Л.К. Неудачина

« 20 » 02 2012 г.

аспирант кафедры аналитической химии института естественных наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ»

 Е.Л. Лебедева

« 20 » 02 2012 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Федеральным государственным унитарным предприятием
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»), ФГУП «УНИИМ».

Аттестат аккредитации метрологической службы на право аттестации
методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы
документов № 01.00258 от 30.12.2008 г.

Свидетельство об аттестации методики измерений №251.0029/01.00258/2012
от 22.02.2012 г.

620000, ГСП-824, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4,
тел.: 8 (343) 350-26-18, факс: 8 (343) 350-20-39

И.о. директора ФГУП «УНИИМ»

 С.В. Медведевских

« 20 » 02 2012 г.

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру

Содержание

| | |
|---|----|
| 1 Назначение и область применения | 4 |
| 2 Нормативные ссылки | 4 |
| 3 Требования к показателям точности | 5 |
| 4 Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы..... | 6 |
| 5 Метод измерений..... | 7 |
| 6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и экологической безопасности | 7 |
| 7 Требования к квалификации операторов..... | 8 |
| 8 Требования к условиям выполнения измерений..... | 8 |
| 9 Подготовка к выполнению измерений..... | 8 |
| 10 Порядок выполнения измерений | 11 |
| 11 Обработка результатов измерений | 12 |
| 12 Оформление результатов измерений..... | 13 |
| 13 Контроль точности результатов измерений | 13 |
| Библиография..... | 15 |

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ МЕДИ (II)
В ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ
КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Дата введения март 2012 г.

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерения массовой доли ионов меди (II) в шипучих витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза.

К шипучим витаминно-минеральным комплексам относятся «Супрадин», «Мультифорт», «Мультипродукт для мужчин», «Мультипродукт для женщин» и др.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 7886-1-2009 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамина-
N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7047-55 Витамины А, С, Д, В1, В2 и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов

ГОСТ 8429-77 Бура. Технические условия

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной
отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки
градуированные. Часть 1. Общие требования.

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности

3.1 Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли меди (II) в шипучих витаминно-минеральных комплексах в диапазоне измерений с относительными погрешностями измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$, приведенными в Таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности результатов измерений

| Диапазон измерений массовой доли меди (II), мг/г | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), σ_R | Показатель правильности (границы, в которых находится относительная неисключенная систематическая погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$), $\pm\delta_c$, % | Показатель точности (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$), $\pm\delta$, % |
|--|--|--|--|--|
| от 0,05 до 0,25 вкл. | 10 | 14 | 10 | 30 |

3.2 По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля показатели качества результатов измерений по настоящей методике измерений могут быть уточнены с учетом фактически обеспечиваемых лабораторией значений с оформлением протокола по РМГ 76.

4 Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и оборудование:

4.1 Средства измерений

4.1.1 Система капиллярного электрофореза «Капель 105М» (Госреестр № 17727-06) с источником напряжения положительной полярности, оснащённая немодифицированным кварцевым капилляром внутренним диаметром 75 мкм, эффективной длиной 50 см, общей длиной 60 см (ТУ 4215-023-20506233-98).

4.1.2 Программное обеспечение «Эльфوران».

4.1.3 Весы лабораторные I (специального) класса точности с ценой деления 0,1 мг и наибольшим пределом взвешивания не менее 210 г по ГОСТ Р 53228.

4.1.4 Колбы мерные вместимостью 50,0 см³, 25,0 см³ II класса точности по ГОСТ 1770.

4.1.5 Пипетки мерные II класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227 либо дозаторы пипеточные переменного объёма по ГОСТ 28311.

4.1.6 рН-метр лабораторный (диапазон измерений от 1 до 14 рН, абсолютная погрешность измерения не более $\pm 0,05$ рН)

Средства измерения должны быть поверены в соответствующие сроки. Допускается использование других средств измерения, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

4.2 Стандартные образцы

4.2.1 Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди (II), 1 мг/см³ (ГСО 7255-96).

4.3 Реактивы

4.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.3.2 Гидроксид натрия, х.ч. по ГОСТ 4328.

4.3.3 Хлористоводородная кислота, х.ч. по ГОСТ 3118.

4.3.4 Тетраборат натрия, ч.д.а. по ГОСТ 8429.

4.2.5 Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2-водная (ЭДТА), ч.д.а. по ГОСТ 10652.

4.3 Вспомогательные устройства и материалы

4.3.1 Система очистки воды Milli-Q Academic A10 System.

4.3.2 Центрифуга лабораторная марки ШХ 2.779.040 со скоростью вращения не менее 5000 об/мин.

4.3.3 Пробирки одноразовые (типа Эппендорф) вместимостью 1,5 см³ по ТУ 62-2-300-80.

4.3.4 Шприц медицинский одноразовый типа «Луер» вместимостью 10 или 20 см³ по ГОСТ Р ИСО 7886-1-2009.

4.3.5 Фильтры целлюлозно-ацетатные, размер пор 0,45 мкм, диаметр 25 мм

4.3.6 Насадка для фильтра.

5 Метод измерений

Измерение массовой доли ионов меди (II) выполняют методом капиллярного зонного электрофореза, который основан на разделении ионов под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Идентификацию и количественное определение ионов меди (II), находящихся в растворе виде этилендиаминтетаацетатного комплекса, проводят, регистрируя светопоглощение при длине волны 190 нм.

6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и экологической безопасности

При выполнении измерений массовой доли ионов меди (II) должны быть соблюдены требования к технике безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электрооборудованием по ГОСТ 12.1.019,

а также требования, изложенные в технической документации на систему капиллярного электрофореза.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

Организация обучения работающих безопасности труда должна соответствовать ГОСТ 12.0.004.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, не имеющие медицинских противопоказаний, изучившие техническое описание устройства и эксплуатации прибора, прошедшие инструктаж на рабочем месте, освоившие метод в процессе обучения под руководством опытного специалиста и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8 Требования к условиям выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,
- относительная влажность воздуха не более 80% при температуре 25°C ,
- атмосферное давление 84–107 кПа (630–800 мм рт.ст.),
- напряжение в сети 198–242 В,
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор проб

Отбор проб витаминно-минеральных комплексов производят согласно ГОСТ 7047.

9.2 Приготовление вспомогательных растворов

Все растворы готовят на дистиллированной воде по ГОСТ 6709.

9.2.1 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация $0,5 \text{ моль/дм}^3$

Гидроксид натрия массой 3 г споласкивают дистиллированной водой, затем растворяют в $50\text{--}60 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и доводят объём раствора до 100 см^3 . Срок хранения в сосуде из полиэтилена с плотно завинчивающейся крышкой – 2 месяца.

9.2.2 Раствор хлористоводородной кислоты, молярная концентрация 1 моль/дм^3

В небольшом объёме дистиллированной воды растворяют $8,3 \text{ см}^3$ концентрированной хлористоводородной кислоты и доводят объём раствора до 100 см^3 . Срок хранения не ограничен.

9.2.3 Раствор ЭДТА, молярная концентрация $0,01 \text{ моль/дм}^3$

Навеску 0,0931 г ЭДГА растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе вместимостью 25,0 см³ и доводят водой до метки.

9.2.4 Раствор ведущего электролита

Навеску 0,38 г десятиводного кристаллогидрата тетрабората натрия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 50,0 см³ и доводят водой до метки. Приготовленный раствор содержит 0,02 моль/дм³ тетрабората натрия. Проверяют значение pH полученного раствора, которое должно лежать в интервале 9,20±0,05. Перед анализом раствор фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в пластиковый сосуд с плотно завинчивающейся крышкой. Срок хранения раствора – 1 день.

9.2.5 Стандартные растворы ионов меди(II)

Раствор А. В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают 1,25 см³ ГСО 7255-96 состава раствора ионов меди (II) с концентрацией 1 мг/см³ и доводят дистиллированной (деионизованной) водой до метки. Концентрация полученного раствора составляет 50 мг/дм³.

Раствор Б. В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают 2,50 см³ раствора А и доводят дистиллированной (деионизованной) водой до метки. Концентрация полученного раствора составляет 5 мг/дм³.

9.2.6 Градуировочные растворы

В семь мерных колб вместимостью 25,0 см³ помещают 2,50 см³ раствора ЭДГА с концентрацией 0,01 моль/дм³, указанный в таблице объём стандартного раствора меди (II) и доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов

| Номер градуировочного раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Стандартный раствор меди | А | А | А | А | Б | Б | Б |
| Объём стандартного раствора, см ³ | 2,50 | 1,25 | 0,50 | 0,25 | 1,25 | 0,50 | 0,25 |
| Концентрация меди, мг/дм ³ | 5,0 | 2,5 | 1,0 | 0,5 | 0,25 | 0,10 | 0,05 |

9.4 Подготовка системы капиллярного электрофореза к работе

Подготовка системы капиллярного электрофореза к работе осуществляется в соответствии с Руководством по эксплуатации.

9.4.1 Подготовка нового капилляра

Подготовку нового капилляра к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации системы капиллярного электрофореза. В общем случае можно использовать следующую схему промывки: дистиллированная вода, 1 моль/дм³ раствор хлористоводородной кислоты, дистиллированная вода, 0,5 моль/дм³ раствор гидроксида натрия, дистиллированная вода, ведущий электролит; продолжительность каждого этапа 30 минут.

9.4.2 Ежедневная подготовка капилляра к работе

Перед работой капилляр промывают 1 моль/дм³ раствором хлористоводородной кислоты, дистиллированной водой, 0,5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия, дистиллированной водой, и, наконец, раствором ведущего электролита по 3 минуты.

9.4.3 Промывка капилляра между анализами

После анализа капилляр промывают в течение 3–5 минут раствором ведущего электролита.

9.4.4 Хранение капилляра

При ежедневной работе после окончания последнего анализа капилляр промывают раствором ведущего электролита в течение 5–10 минут и оставляют на ночь в этом же растворе.

При перерывах в работе на срок от нескольких дней до недели капилляр промывают водой в течение 5–10 минут и оставляют в воде.

При перерывах на срок более недели капилляр промывают водой в течение 10–15 минут, затем осуществляют продувку воздухом и оставляют капилляр в сухом состоянии. Для восстановления работоспособности капилляра его готовят к работе, как новый.

При смене буферных растворов и кассеты предварительное кондиционирование капилляра проводят аналогично промывке нового капилляра.

9.5 Способы установления и контроля стабильности градуировочной характеристики

Для проведения градуировки системы последовательно анализируют градуировочные растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. Непосредственно перед анализом все растворы фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр и центрифугируют со скоростью 5000 оборотов в минуту в течение 3 минут. Пробу вводят в капилляр гидродинамически, при давлении 30 мбар в течение 5 с. Устанавливают следующие параметры анализа: длина волны прямого УФ-детектирования 190 нм, напряжение +20 кВ, температура +25 °С, время анализа 10–13 минут. После анализа капилляр промывают согласно п. 9.4.3.

Электрофореграммы обрабатывают с использованием программного обеспечения прибора. Находят пик, площадь которого возрастает с увеличением концентрации ионов меди(II) в пробе. Определяют время его выхода t и площадь S . Строят градуировочный график в координатах «исправленная площадь пика S/t – концентрация ионов меди(II), мг/дм³». Прямолинейная градуировочная зависимость признаётся удовлетворительной, если коэффициент корреляции превышает 0,99.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале рабочего дня, записывая электрофореграммы градуировочных растворов 3 или 4. Различия во временах выхода пика Cu-ЭДГА не должны превышать 5%, в противном случае капилляр тщательно промывают и

градуировку проводят заново. Градуировка признаётся стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X_i - C| \leq 0,01 \cdot G \cdot C, \quad (1)$$

где X – измеренное по градуировочной зависимости значение массовой концентрации меди в образце для контроля, мг/дм³,

C – действительное значение массовой концентрации меди в образце для контроля, мг/дм³,

G – норматив оперативного контроля стабильности градуировочной характеристики, который принимают равным $0,5 \cdot \delta$, где δ – показатель точности измерений (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$) в соответствии с таблицей 1.

При невыполнении условия (1) контроль повторяют и при повторном превышении указанного норматива заново градуируют систему.

Градуировка системы проводится заново при:

- замене капилляра,
- изменении параметров анализа,
- замене партии хотя бы одного из используемых реактивов,
- отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Подготовка пробы к анализу

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают точную навеску измельчённого витаминно-минерального препарата массой около 0,25 г, взвешенную на весах лабораторных I (специального) класса точности, осторожно прибавляют 2,50 см³ раствора ЭДТА с концентрацией 0,01 моль/дм³, избегая разбрызгивания, и после окончания растворения пробы доводят водой до метки. Перед электрофоретическим анализом пробу фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр и центрифугируют со скоростью 5000 оборотов в минуту в течение 3 минут.

Примечание. При необходимости можно изменить массу навески пробы.

10.2 Измерение массовой концентрации ионов меди (II)

Для каждой пробы анализируют не менее двух порций подготовленной пробы. Анализ проводят аналогично анализу градуировочных растворов (п. 9.5). По окончании анализа проводят разметку пиков, рассчитывают величину исправленной площади пика, соответствующего комплексу Cu-ЭДТА, и определяют массовую концентрацию ионов меди (II) по градуировочному графику.

Примечание. На стадии освоения методики для идентификации пика Cu-ЭДТА можно использовать метод добавок. Для этого в раствор подготовленной пробы добавляют стандартный раствор меди (II) так, чтобы её концентрация составила 150–200% от предполагаемого содержания.

Увеличение высоты (и площади) соответствующего пика подтверждает правильность идентификации.

11 Обработка результатов измерений

Электрофореграммы обрабатывают согласно процедуре, описанной в руководстве пользователя программы сбора и обработки данных (программное обеспечение «Эльфоран»).

Массовую долю меди (II) в пробе X (мг/г) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{X_{\text{изм}} \cdot V}{1000 \cdot g}, \quad (2)$$

где $X_{\text{изм}}$ – измеренная концентрация меди в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³,

V – объём мерной колбы, в котором растворена навеска пробы, см³,

g – масса навески пробы, г.

При $V=25,0$ см³ и $g=0,2500$ г

$$X = 0,1X_{\text{изм}}. \quad (3)$$

За результат измерений массовой концентрации меди в пробе (\bar{X}) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 , полученных в условиях повторяемости:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot \bar{X}, \quad (5)$$

где r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (таблица 3).

Если абсолютное расхождение превышает предел повторяемости r , необходимо получить еще один результат.

Если диапазон $\left| \frac{X_{\text{max}} - X_{\text{min}}}{\bar{X}} \right|$ результатов трех измерений меньше или равен по значению критическому диапазону $CR_{0,95}(3)$ для уровня вероятности 95% и числе определений $n=3$, то в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение результатов трех измерений. Значения критического диапазона для $n=3$ находят по формуле

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\sigma_r, \quad (6)$$

где $f(n)$ – коэффициент критического диапазона для числа измерений 3, равный 3,3;

σ_r – относительное стандартное отклонение повторяемости по Таблице 1.

Если диапазон результатов трех определений больше критического диапазона по (6), выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями разделов 9 и 10.

Таблица 3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовой доли меди (II), мг/г | Предел повторяемости, $r, \%$ | Предел внутрिलाбораторной прецизионности, $R, \%$ | Значения критического диапазона $CR_{0,95}(n)$ для $n = 3$ |
|--|-------------------------------|---|--|
| от 0,05 до 0,25 вкл. | 28 | 39 | 33 |

12 Оформление результатов измерений

Результат измерения оформляют записью в журнале измерений по следующей форме:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/г}, P=0,95,$$

где Δ – показатель точности методики (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$), равный $\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}$; Значение δ приведено в таблице 1.

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Контроль повторяемости результатов измерений п.11.

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля внутрिलाбораторной прецизионности и точности.

13.2.1 Контроль внутрिलाбораторной прецизионности

Контроль внутрिलाбораторной прецизионности результатов измерений проводят путём сравнения расхождения двух результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности (разные исполнители, разное время измерений, разные реактивы, разные наборы посуды), с пределом внутрिलाбораторной прецизионности R , значения которого приведены в таблице 3.

Внутрिलाбораторная прецизионность результатов измерений удовлетворительна, если выполняется условие:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 \cdot R \cdot \bar{X}, \quad (7)$$

где \bar{X}_1, \bar{X}_2 – результаты полученные в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, мг/г;

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов измерений полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, мг/г;

R – значение предела внутрिलाбораторной прецизионности, %.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.2.2 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K_n . Образцами для контроля являются рабочие пробы витаминно-минеральных комплексов и пробы, приготовленные с добавкой известного количества меди с использованием стандартного образца по ГОСТ 8.315 или аттестованной смеси по РМГ 60.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left| \bar{X}_o - \bar{X} - C_o \right|, \quad (8)$$

где \bar{X} – результат измерения массовой доли меди (II) в рабочей пробе – среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п. 11), мг/г,

\bar{X}_o – результат измерения массовой доли ионов меди (II) в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п. 11), мг/г,

C_o – величина добавки, мг/г.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150% от содержания меди в исходной пробе. Величину добавки рассчитывают следующим образом:

$$C_o = \frac{C_0 \cdot V_0}{1000 \cdot g}, \quad (9)$$

где C_0 – концентрация ионов меди (II) в стандартном образце (аттестованной смеси), мг/дм³,

V_0 – объём стандартного образца (аттестованной смеси), внесённого в качестве добавки, см³,

g – масса навески пробы, г.

Норматив контроля K_n рассчитывают по формуле:

$$K_n = \sqrt{\Delta_{\bar{X}_o}^2 + \Delta_{\bar{X}_k}^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{\bar{X}_o}$ и $\Delta_{\bar{X}_k}$ – показатели точности измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности 0,95), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию меди в рабочей пробе и в пробе с добавкой, соответственно, мг/г.

Качество контрольной процедуры признается удовлетворительным, если $K_k \leq K_n$. В противном случае процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Библиография

1. ТУ 4215-023-20506233-98 Система капиллярного электрофореза "Капель"
2. РМГ 60-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
3. ТУ 64-2-300-80 Пробирки для микропроб однократного применения
4. РМГ 76-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

УДК 543.545.2: 543.645.5

Ключевые слова: витаминно-минеральные комплексы, капиллярный электрофорез

Страница 16



000378

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений

№ 251.0029/01.00258/2012

Методика измерений массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в лаборатории кафедры аналитической химии ИЕН ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина"
область использования

разработанная ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина", 620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48 а
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

и содержащаяся в М.251.0029/01.00258/2012 "Методика измерений массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза", 2012, 16 страниц
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и теоретических и экспериментальных исследований
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав. лабораторией

С.В. Медведевских

Дата выдачи

22.02.2012

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений:

22.02.2017



М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

