

УДК 543.544:546.9

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
С ЦИКЛОГЕКСАНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ МЕТОДОМ
ИОНООБМЕННОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

О. В. Крохин, А. В. Адамов, О. В. Кузина, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Методом ионообменной электрокинетической хроматографии с прямым спектрофотометрическим детектированием разделены комплексы Mn(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cu(II) с этилендиаминтетрауксусной и циклогександиаминтетрауксусной кислотами. Изучено влияние состава буферного электролита (концентрации противоиона и катионного полимера) на электрофоретические подвижности анионных комплексов. Показано, что разделение анионов происходит по ионообменному механизму. Для снижения пределов обнаружения использовали введение большого объема пробы в сочетании с образованием комплексов непосредственно в капилляре.

В последнее время метод капиллярного электрофореза (КЭ) находит все большее применение для определения катионов металлов. Переведение в форму хелатов является одним из основных приемов, применяемых для повышения чувствительности их определения [1, 2]. Методы определения хелатов металлов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и КЭ можно разделить на две большие группы в зависимости от того, добавляется лиганд в подвижную фазу или нет. Во втором случае возможно определение только кинетически устойчивых комплексов, поскольку вследствие различия скоростей движения зон лиганда и комплекса по колонке неустойчивость последнего приводит к его разрушению. Такой подход, позволяющий достичь максимальной чувствительности определения (поскольку прямое спектрофотометрическое детектирование проводят на фоне непоглощающего элюента), называется методом «кинетического дифференцирования» [3]. Однако возможности этого метода для многокомпонентного определения катионов переходных металлов ограничены, поскольку большинство органических лигандов образуют устойчивые комплексы с ограниченным набором катионов металлов. Так, при использовании 4-(2-пиридилазо)резорцина возможно определение лишь V(V), Co(II), Fe(II) и Ni(II) [4]. Полиаминокислоты образуют устойчивые комплексы с большинством катионов переходных металлов. Однако селективность их разделения методом КЭ достаточно низка, поскольку образующиеся анионные комплексы имеют сходное строение и, как следствие, электрофоретическую подвижность [5].

Возможность высокоэффективного одновременного определения нескольких анионных комплексов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой была продемонстрирована при использовании нового варианта метода капиллярного электрофореза – ионообменной электрокинетической хроматографии [6]. Добавление катионного полимера в буферный электролит приводит к изменению заряда стенок кварцевого капилляра и, как следствие, к обращению электроосмотического потока. Кроме того, катионный полимер оказывает дифференцирующее воздействие на электрофоретические подвижности анионов: скорость их движения снижается тем сильнее, чем выше сродство к жидкому анионообменнику.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния параметров электролита на селективность разделения комплексов Mn(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cu(II) с циклогександиаминтетрауксусной (ЦГДТА) и этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислотами методом ионообменной капиллярной электрокинетической хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе применяли прибор для капиллярного электрофореза «Bio-Rad HPE-100» (Bio-Rad, США), модифи-

цированный для гидростатического ввода пробы и использования сменных кварцевых капилляров с внешним диаметром 375 мкм. Этот прибор позволяет работать с напряжением переменной полярности до 12 кВ. Использовали также кварцевый капилляр (GL Science Inc., Japan), имеющий следующие характеристики: общая длина 40 см, длина капилляра до детектора 32 см, внешний диаметр 375 мкм, внутренний диаметр 50 мкм. Зоны комплексов металл – ЭДТА (ЦГДТА) детектировали непосредственно в капилляре при длине волны 200–220 нм. Для регистрации электрофореграмм использовали программное обеспечение «WinPeak» (Eppendorf-Biotronik, Германия).

Растворы полимера – поли(диаллилдиметиламмония хлорида) (ПДАДМА, Aldrich, США, 20 об. %) с концентрацией 100 мМ по функциональной группе готовили разбавлением исходного продукта. Для приготовления растворов буферных электролитов использовали растворы сульфата и ацетата натрия. Процедура подготовки капилляра к работе включала в себя последовательную промывку водой (5 мин), 0,1 М раствором NaOH (10 мин), водой (10 мин) и буферным раствором электролита (30 мин). Раствор электролита пропускали через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазировали. Между определениями капилляр промывали раствором буферного электролита (1 мин). Образцы комплексов металлов готовили добавлением растворов солей металлов к растворам ЭДТА или ЦГДТА (концентрация 5 мМ, pH 7,0). При проведении экспериментов по обогащению пробы образование комплексов проводили непосредственно в капилляре. Структура полимера, использованного в работе, представлена на рис. 1. Введение пробы осуществляли путем поднятия катодного конца капилляра на 7 см в течение 15 с. Длину зоны вводимой пробы (для данного случая 3 мм) определяли методом «непрерывного введения пробы» [3].

Электрофоретические подвижности анионных комплексов вычисляли по формуле

$$\mu_{ep} = (v_{миг} - v_{зоп})/E,$$

где $v_{миг}$ и $v_{зоп}$ – скорости миграции (см/с) определяемого компонента и маркера (ацетон) электроосмотического

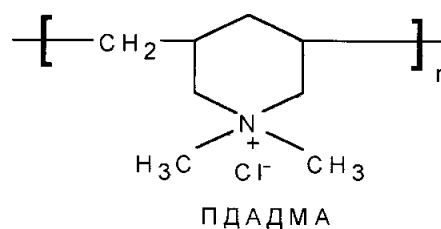


Рис. 1. Структура используемого в работе полимера

потока (ЭОП) соответственно; E – напряженность электрического поля (кВ/см).

Результаты и их обсуждение

ЭДТА и ЦГДТА образуют устойчивые комплексы со многими катионами металлов общей формулы ML^{n-4} ; где n – положительный заряд центрального атома. В нейтральной области pH большинство катионов металлов образуют двух- и однозарядные анионные комплексы, а степень образования смешанных гидроксокомплексов не велика. Таким образом, для разделения было выбрано значение pH 7,0. Выбор других параметров буферного электролита был осуществлен ранее [6]: 5 мМ сульфат натрия, 10 мМ ацетат натрия, 50 мМ ПДАДМА.

На рис. 2 показано различие в селективности разделения комплексов металлов с ЭДТА и с ЦГДТА. Собственные подвижности двухзарядных комплексов Mn(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) очень близки. Добавление

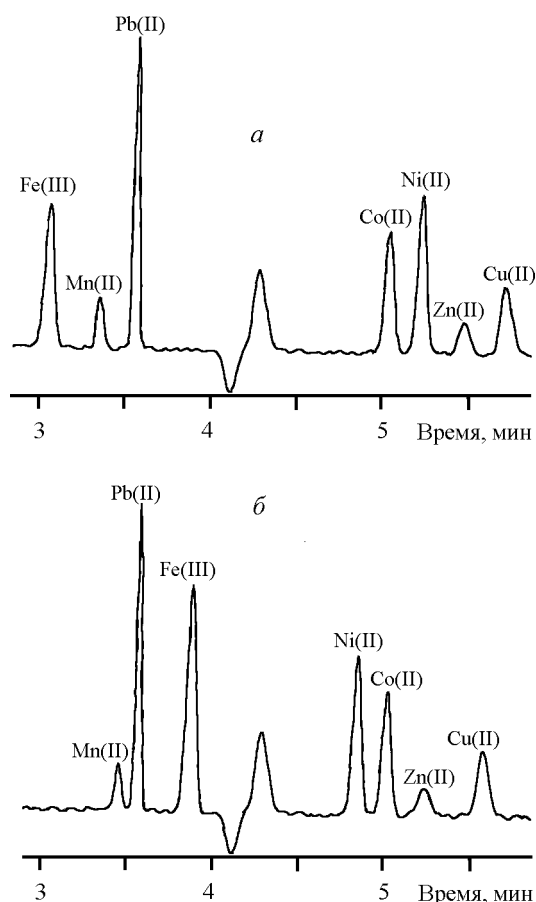


Рис. 2. Сравнение селективности разделения комплексов металлов с ЭДТА (а) и ЦГДТА (б). Капилляр: длина 40 см (32 см до детектора)×375 мкм × 50 мкм; буферный электролит: 5 мМ Na_2SO_4 , 10 мМ CH_3COONa , 50 мМ ПДАДМА, pH 7,0; условия: напряжение 10 кВ; прямое спектрофотометрическое детектирование 200 нм; ввод пробы гидростатический 7см×15с (3 мм)

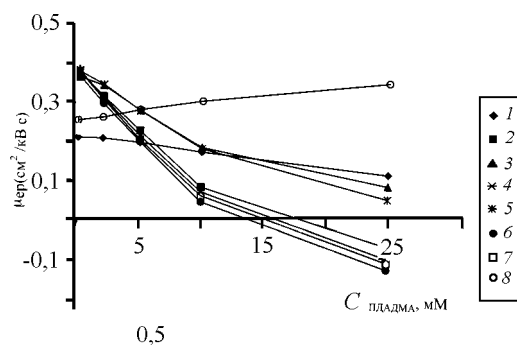


Рис. 3. Зависимость электрофоретических подвижностей комплексов металлов с ЦГДТА от концентрации ПДАДМА: 1 – Fe(III), 2 – Co(II), 3 – Mn(II), 4 – Ni(II), 5 – Pb(II), 6 – Cu(II), 7 – Zn(II), 8 – ЭОП. Буферный электролит: 5 мМ Na_2SO_4 , 10 мМ CH_3COONa , x мМ ПДАДМА, pH 7,0; остальные условия см. в подписи к рис. 2

большого количества полимера приводит к разделению этих комплексов на две группы: хелаты Mn(II) и Pb(II) движутся по капилляру быстрее, чем Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) для обоих лигандов. Это явление можно объяснить с точки зрения ионообменного механизма взаимодействия разделяемых анионов с молекулами полимера. Сродство к полимеру зависит от размера анионов и от их заряда. Mn(II) и Pb(II) в этих комплексах имеют максимальное координационное число 7 и могут дополнительно координировать молекулу воды. Это приводит к увеличению размера комплекса и уменьшению сродства к полимеру. Из всех исследуемых хелатов однозарядный FeL^- имеет наименьшую собственную подвижность. Добавление ПДАДМА существенно уменьшает времена миграции двухзарядных анионов [7] за счет более сильного ионообменного взаимодействия, и порядок миграции меняется.

Комплексы металлов с ЦГДТА (за исключением Fe(III)) имеют большее время миграции, чем их аналоги с ЭДТА. По-видимому, это можно объяснить сильным взаимодействием гидрофобного циклогексанового фрагмента молекулы ЦГДТА с полимером. Интересно отметить, что при переходе от ЭДТА к ЦГДТА меняется порядок выхода в паре Ni(II) и Co(II) и улучшается разрешение пиков Mn(II) и Pb(II).

Основной особенностью метода ионообменной электрокинетической хроматографии является возможность непрерывного изменения концентрации жидкого анионообменника в разделяющей среде. В целом характер зависимостей подвижностей разделяемых компонентов от концентрации полимера и противоиона (в нашем случае SO_4^{2-}) совпадает с соответствующими зависимостями для ионной хроматографии [8]

$$\log k' = (a/b)\log Q - (a/b)\log C + \text{constant}, \quad (1)$$

где k' – коэффициент емкости для определяемого иона, Q – емкость ионообменной колонки, C – концентрация элюента. Для случая ионообменной электрокинетической

хроматографии k' соответствует величина, обратная электрофоретической подвижности, Q – концентрация полимера, а C – концентрация противоиона. Приведенная на рис. 3 зависимость электрофоретических подвижностей комплексов металлов с ЦГДТА от концентрации полимера в буферном электролите подтверждает наши предположения. Так, с ростом концентрации ПДАДМА подвижности уменьшаются, причем для FeL^- это происходит быстрее, чем для двухзарядных анионов. Такая разница обусловлена различием в отношении зарядов разделяемых ионов и противоионов a/b .

Согласно (1), добавление Na_2SO_4 приводит к увеличению подвижностей анионов. Повышение концентрации SO_4^{2-} сдвигает ионообменное равновесие, в результате чего возрастает концентрация комплексов не связанных с молекулами полимера и, соответственно, увеличивается их подвижность. На рис. 4 показана зависимость электрофоретических подвижностей анионных комплексов металлов с ЦГДТА от концентрации сульфата. В этом случае также с увеличением концентрации сульфат-аниона времена миграции двухзарядных комплексов уменьшаются быстрее, чем однозарядного комплекса FeL^- .

Таким образом, метод ионообменной электрокинетической хроматографии обладает большими возможностями для варьирования селективности разделения, чем ионная хроматография. Высокая растворимость ионных полимеров позволяет варьировать емкость ионообменной разделяющей среды, «растягивая» и «сжимая» шкалу селективностей для проведения разделения заданных компонентов.

К основным недостаткам метода капиллярного электрофореза следует отнести его низкую чувствительность. Добиться существенного снижения пределов обнаружения позволяет использование эффектов обогащения пробы при вводе больших объемов проб с низкой электропроводностью. Падение напряжения в непроводящей электричество зоне так велико, что определяемые компоненты концентрируются на границе раздела буферный электролит – проба. Этот вариант концентрирования получил название «электростэкинг».

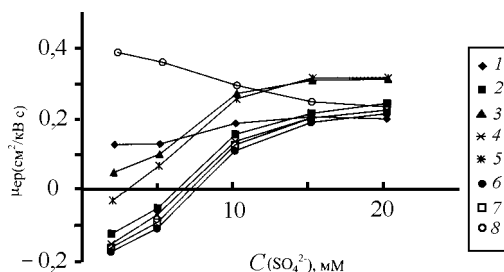


Рис. 4. Зависимость электрофоретических подвижностей комплексов металлов с ЦГДТА от концентрации сульфат-аниона: 1 – Fe(III), 2 – Co(II), 3 – Mn(II), 4 – Ni(II), 5 – Pb(II), 6 – Cu(II), 7 – Zn(II), 8 – ЭОП. Буферный электролит: 10 мМ CH_3COONa , 25 мМ ПДАДМА, x мМ Na_2SO_4 , pH 7,0; остальные условия см. в подписи к рис. 2

При проведении обогащения пробы необходимым условием является ее низкая электропроводность, поэтому в работе использовали образование комплексов непосредственно в капилляре. Это позволяет сделать высокие константы устойчивости и скорости образования комплексов [9]. Раствор ЭДТА с концентрацией 5 мМ, pH 7,0 (длина зоны 3 мм) вводили сразу после пробы (длина зоны 3–30 мм). При приложении напряжения анионы H_2L^{2-} и катионы металлов начинают двигаться навстречу друг другу за счет собственных электрофоретических подвижностей. Образовавшиеся комплексы ML^{n-4} попадают в зону с низкой электропроводностью и концентрируются на границе раздела буферный электролит – проба. Найдено, что форма пиков и эффективность разделения при таком способе введения пробы не зависят от протяженности зоны образца в диапазоне 3–30 мм. Комплексы металлов с ЭДТА сравнительно слабо поглощают в области 200–220 нм. Увеличение объема пробы позволило снизить пределы обнаружения на один порядок величины для всех исследованных катионов металлов: 0,2, 0,002, 0,003, 0,012, 0,01, 0,025 и 0,015 мМ/л для Mn(II), Pb(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) соответственно.

Данное исследование проводилось при поддержке РФФИ (проект 99-03-32617а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Saitoh T., Hoshino H., Yotsuyanagi T. // J. Chromatogr. 1989. **469**. P. 175.
- Timerbaev A.R., Semenova O.P., JandIk P., Bonn G.K. // J. Chromatogr. 1995. **671**. P. 419.
- Iki N., Hoshino H., Yotsuyanagi T. // Chem. Lett. 1993. P. 701.
- Krokhin O. V., Hoshino H., Shpigun O. A., Yotsuyanagi T. // J. Chromatogr. 1997. **772**. P. 339.
- Baraj B., Martinez M., Sastre A., Aguilar M. // J. Chromatogr. 1995. **695**. P. 103.
- Krokhin O. V., Xu W., Hoshino H., Shpigun O. A., Yotsuyanagi T. // Chem. Lett. 1996. P. 1095.
- Stathakis C., Cassidy R. M. // Anal.Chem. 1994. **66**. P. 2110.
- Шпигун О. А., Золотов Ю.А. // Ионная хроматография. М., 1990. С. 56.
- Haumann I., Bachmann K. // J. Chromatogr. 1995. **717**. P. 385.

Поступила в редакцию 05.10.99