

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ПОДТВЕРЖДЕНИИ ЭФФЕКТА КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ФОКУСИРОВКИ ПРИ ЭЛЕКТРОИНЖЕКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ*

В.П.Андреев, Н.Б.Ильина

Институт аналитического приборостроения РАН

Поступила в редакцию 15.05.97

Доработана 01.07.97

Получено экспериментальное подтверждение эффекта кинематической фокусировки при электроинжекционном анализе, ранее предсказанное авторами теоретически. Показано, что чувствительность электроинжекционного определения меди реакцией с ЭДТА существенно выше, чем при электрофорезе готового комплекса Cu-ЭДТА.

Относительно недавно [1,2] был предложен новый метод анализа состава жидких проб, названный электроинжекционным анализом (ЭИА). Основная особенность ЭИА заключается в том, что проба и реагент вводятся электрокинетически с противоположных концов заполненного буферным раствором капилляра, в котором создано продольное электрическое поле. Смещение пробы и реагента достигается благодаря их встречному движению в электрическом поле. Как показала математическая модель [3], важным достоинством ЭИА является кинематическая фокусировка образующегося продукта химической реакции. Было показано [3], что амплитуда пика концентрации продукта пропорциональна фактору кинематической фокусировки:

$$f = \frac{v_1 - v_R}{|v_R - v_2|} = \frac{\mu_{1EP} - \mu_{REP}}{|\mu_{REP} - \mu_{2EP}|} \quad (1)$$

где v_1 , v_R , v_2 - скорости движения пробы, реагента и продукта в электрическом поле E , а μ_{1EP} , μ_{REP} , μ_{2EP} - соответствующие электрофоретические подвижности.

Физический смысл этого результата наиболее очевиден, если рассмотреть случай, когда концентрация реагента значительно превышает концентрацию пробы, а химическая реакция быстрая, т.е. характерное время химической реакции много меньше, чем время прохождения зоны пробы через зону реагента. В этом случае практически весь продукт образуется на фронте реагента и, если скорость движения продукта v_2 совпадает или близка

к скорости движения реагента v_R , то порции продукта, образовавшиеся в разные моменты времени, будут собираться в одной или близких точках пространства, т.е. будет иметь место кинематическая фокусировка продукта на фронте реагента.

Цель настоящей работы заключается в экспериментальной проверке указанного эффекта. Для этого проведено сравнение результатов электроинжекционного определения меди с помощью реакции с ЭДТА с образованием комплекса Cu-ЭДТА и результатов электрофореза готового комплекса Cu-ЭДТА.

Для проведения экспериментов использовалась экспериментальная установка для электроинжекционного анализа, созданная в лаборатории и описанная в [2]. Анализ проводился в кварцевом капилляре внутренним диаметром 120 мкм, длиной 50 см. Детектор располагался на расстоянии 35 см от анодного конца. Капилляр был заполнен ацетатным буферным раствором с рН 4.8, концентрацией 0.01 М. Проба, водный раствор, содержащий ионы меди, вводилась с анодного конца и двигалась электрофоретически в направлении, совпадающим с направлением электроосмотического потока. ЭДТА в концентрации 0.001 М вводилась против электроосмоса с катодного конца. Напряжение инъекции и рабочее напряжение составляли 10 КВ. Время инъекции - 10 с. Продукт детектировался фотометрически непосредственно в капилляре при $\lambda = 254$ нм. Время анализа составляло 2.5 мин. Ионы меди и ЭДТА встречались в капилляре на расстоянии примерно равном 36.2 см от анодного конца. В результате химической реакции образовывался комплекс

* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований США (CRDF) грант № RC1-183

Cu-ЭДТА, который начинал двигаться по направлению к анодному концу со скоростью близкой к скорости движения ЭДТА. Как показали измерения при pH 4.8 и E=20 КВ/м скорость комплекса составляла $v_{Cu-ЭДТА} = 4.2$ см/мин, в то время как скорость реагента составляла $v_{ЭДТА} = 6.0$ см/мин. Это означает, что скорости движения продукта и реагента достаточно близки, и согласно [3] должна иметь место кинематическая фокусировка. Для того, чтобы проверить так ли это, на той же экспериментальной установке, в тех же условиях проводился электрокинетический ввод готового комплекса Cu-ЭДТА с катодного конца капилляра. Комплекс Cu-ЭДТА был приготовлен в пробирке при тех же, что и в случае ЭИА, концентрациях ионов меди 10^{-4} М и ЭДТА 10^{-3} М. На рис. 1 представлены формы пиков концентрации продукта полученные: рис. 1 а при электроинжекционном определении меди с образованием комплекса Cu-ЭДТА и рис. 1 б при электрофорезе готового комплекса Cu-ЭДТА. Нетрудно видеть, что амплитуды пиков в первом случае почти в 3 раза больше. Поскольку все остальные условия совпадают, то естественно предположить, что увеличение амплитуды пика продукта в случае ЭИА объясняется предсказанным в [3] эффектом кинематической фокусировки.

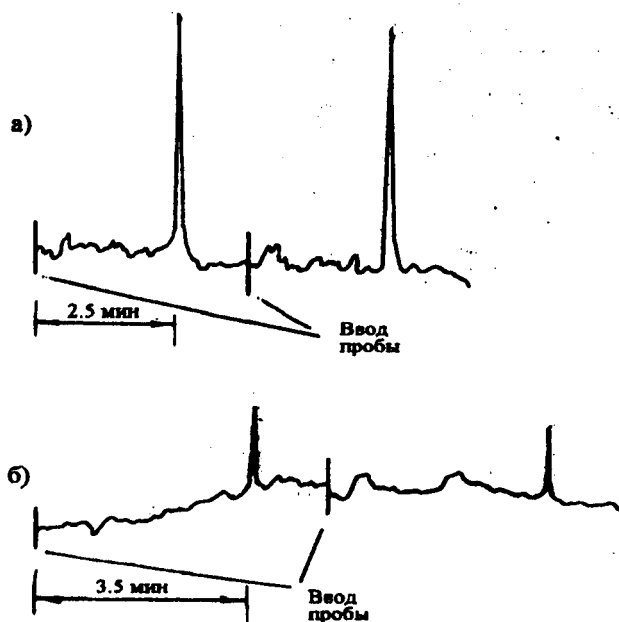


Рис. 1. Сопоставление входных сигналов детектора для комплекса Cu-ЭДТА, полученного в результате электроинжекционного анализа (а) и при элек. трофорезе готового продукта (б).

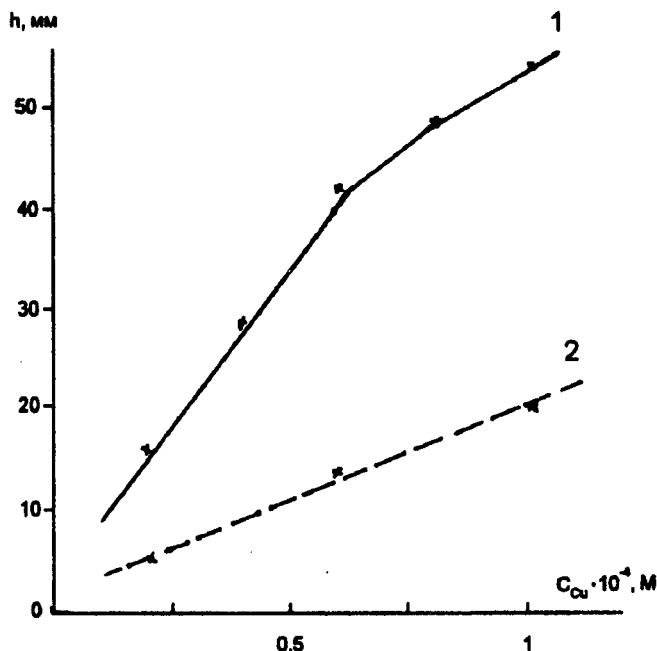


Рис. 2. Сравнение зависимостей амплитуды пика продукта от концентрации ионов меди
1 - электроинжекционный анализ
2 - электрофорез готового комплекса

На рис. 2 представлено сравнение зависимостей амплитуды пика продукта (отклик детектора в мм) от концентрации ионов меди в пробе. Кривая 1 соответствует ЭИА, кривая 2 - электрофорезу готового комплекса. Нетрудно видеть, что выигрыш в амплитуде пика продукта сильнее выражен при малых концентрациях пробы, т.е. при выполнении одного из условий кинематической фокусировки, а именно, концентрация пробы много меньше концентрации реагента [3]. Эффект кинематической фокусировки имеет большое практическое значение, поскольку позволяет, подбирая условия эксперимента и добиваясь близости электрофоретических подвижностей продукта и реагента, существенно увеличивать чувствительность определения компонентов исследуемой пробы.

Литература

1. В.П.Андреев. Заявка на патент РФ № 93036828 от 19.07.93, положительное решение о выдаче патента от 29.11.95
2. V.P.Andreev, A.G.Kamenev, N.S.Popov, Talanta, v 43, 909-914, (1996)
3. V.P.Andreev, N.B.Ilyina, E.V.Lebedeva, A.G.Kamenev, N.S.Popov, J of Chromatogr. (1997) in press, special ITP - 96 issue.

**ON THE EXPERIMENTAL PROVE
OF THE EFFECT OF KINEMATICAL FOCUSING
IN ELECTROINJECTION ANALYSIS.**

V.P.Andreev, N.B.Ilyina

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg

The effect of kinematical focusing in electroinjection analysis is proved experimentally, that was previously predicted by the authors theoretically. It is shown that the sensitivity of electroinjection determination of Cu by reaction with EDTA is significantly higher than the sensitivity of electrophoresis of the ready Cu-EDTA complex.