

高效毛细管区带电泳分离 Cu(II), Zn(II), Pb(II) 和 Al(III)-EDTA 配合物

胡汉芳 王 洪* 丁天惠

(河北大学化学系 保定 071002)

傅若农

(北京理工大学 北京 100081)

提 要 建立了用高效毛细管区带电泳(CZE)分离 Cu(II), Zn(II), Pb(II) 和 Al(III)-EDTA 配合物的方法。对影响 M-EDTA 配合物分离的主要因素, 如 pH 值、EDTA 用量和阳离子表面活性剂用量等进行了讨论。采用控制加权可变步长单纯形算法动态寻优对影响 [Al-EDTA] 形成的因素进行了优化。

关键词 高效毛细管区带电泳, Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), EDTA 配合物, 控制加权可变步长单纯形算法

分类号 O658

1 前言

高效毛细管区带电泳(CZE)以高分离效能而广泛用于分离和测定有机和无机离子^[1]。利用金属螯合剂与金属离子反应形成具有紫外吸收的金属配合物, 然后再进行 CZE 分离和柱上检测的研究已有报道^[2-4]。EDTA 作为一种广谱螯合剂, 可与大多数金属离子形成 1: 1 的金属配合物。本文使用 CZE 对 Cu(II), Zn(II), Pb(II) 和 Al(III)-EDTA 配合物的分离进行了研究。对影响 M-EDTA 配合物分离的主要因素, 如 pH 值、EDTA 用量和阳离子表面活性剂用量等进行了讨论。

目前运用化学计量学方法对分离体系进行优化的研究已引起人们的广泛重视, 如全因子设计、正交设计和旋转设计^[5-7]。这些方法充分考虑了各影响因素之间的相互关联性, 但实验设计复杂并受因子数的限制, 特别是在按照已确定的实验设计进行优化的过程中, 并不能根据实验过程中目标函数的优化结果对实验设计进行调整, 即不能进行动态寻优。Castagnola^[8]用可变步长单纯形算法对 PTH-氨基酸的 MECC 分离进行了研究。本文采用控制加权可变步长单纯形算法对影响 [Al-EDTA] 形成的因素如温度、EDTA 用量等进行了动态优化。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HPCE-I 型高效毛细管电泳仪(国家专利: 94111564x, 河北大学研制), 连续可调波长紫外检测器(上海光学仪器厂), 石英毛细管柱(62 cm × 75 μm, 有效长度 56 cm)(河北永年光导纤维厂)。台式

自动平衡记录仪(上海大华仪表厂), PHS-3C(601B) 型酸度计(江苏电分析仪器厂)。

HAc, NaAc, CTAB(十六烷基三甲基溴化铵), Cu(CH₃COO)₂·H₂O, ZnCl₂, Pb(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ 均为分析纯, 所用水为二次石英蒸馏水。

2.2 实验方法

以 60 mmol/L HAc-NaAc, 0.4 mmol/L CTAB (pH 5.5) 为背景电解质(BGE)。进样和冲洗均通过气压进样装置, 冲洗压力 0.4 MPa, 进样压力 3.5 kPa × 4 s。工作电压 -20.0 kV, 检测波长 230 nm, 溶液经 0.45 μm 的纤维树脂膜过滤, 毛细管柱依次用 1.0 mol/L NaOH, 0.1 mol/L NaOH 及蒸馏水冲洗 5 min, 再用 BGE 冲洗 5 min。每次分析后需用 BGE 冲洗 2 min 再进行下次分析。

用 BGE 分别配制 Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III) 和 EDTA 标准溶液。Cu(II), Zn(II), Pb(II) 与 EDTA 在室温下反应即形成较稳定的 EDTA 配合物。在 pH 3.50 的 HAc-NaAc 溶液中加入 0.50 mmol/L Al(III) 和过量的 EDTA 标准溶液, 煮沸, 然后调 pH 值为 5.50, 使 Al(III) 和 EDTA 的反应定量进行。

3 结果与讨论

3.1 EDTA 用量和温度对 [Al-EDTA] 的影响

确定影响 [Al-EDTA] 形成的因子有两个: EDTA 用量和煮沸时间。它们的初始值、步长和使用范围见表 1。

由均匀设计表构成法确定初始顶点并用 WSDS 软件进行控制加权可变步长单纯形算法动态寻优实

* 通讯联系人
本文收稿日期: 1997-08-19, 修回日期: 1997-10-04

验,以 $[Al-EDTA]$ 峰高为目标函数,结果见表2。

表1 $[Al-EDTA]$ 影响因子的初始值、步长和使用范围

Table 1 The influence factors, initial values, interval and ranges for the formation of $[Al-EDTA]$

因子 Factor	上限 Upper limit	下限 Lower limit	步 长 Interval	初始值 Initial value
EDTA(mmol/L)	5.0	1.0	0.5	1.5
煮沸时间 Boiling time(min)	25	5	2.5	5

表2 控制加权可变步长单纯形算法研究 $[Al-EDTA]$

Table 2 Study on the formation of $[Al-EDTA]$ using a controlled weighted centroid variable size simplex algorithm

顶点 Vertex	EDTA (mmol/L)	煮沸时间 Boiling time (min)	峰高 Peak height (cm)	淘汰点 Rejected vertex	运算* Simplex operation
1	1.5	10.0	5.85		start 1
2	2.0	15.0	6.12		start 2
3	2.5	7.5	6.16		start 3
4	3.0	12.5	6.31	1	REF
4	3.8	13.7	6.32		EXP
5	3.2	21.2	6.31	3	REF
6	1.5	22.5	5.87	4	REF
6	3.2	16.0	6.33		CON
7	1.9	9.7	6.10	2	REF
7	2.9	18.4	6.32		EXP
8	1.7	17.4	6.16	5	REF
8	2.8	16.3	6.30		CON
9	1.9	13.0	6.12	6	REF
9	2.7	17.0	6.33		CON

* : REF,反射(reflection); EXP,扩展(expansion); CON,收缩(constriction)。

由表2可知,当 $[EDTA]:[Al] \geq 6$,煮沸时间 $t \geq 12.5$ min时, $[Al-EDTA]$ 就可定量形成。

3.2 $[Al-EDTA]$ 的CZE研究

检测波长 在 λ 为230 nm处, $[Cu-EDTA]^{2-}$, $[Zn-EDTA]^{2-}$, $[Pb-EDTA]^{2-}$ 和 $[Al-EDTA]$ 均有较强的吸收峰,而EDTA在200 nm处有最大吸收峰。为了同时测定上述4种离子的EDTA配合物,设置检测波长 λ 为230 nm。

电渗流的控制 丙酮(用以测定电渗流)的迁移时间随着BGE浓度的增加而增加,金属配合物的迁移时间随着BGE浓度的增加而减小。这是因为当BGE浓度增加时,双电层的厚度减少,Zeta电位降低,导致电渗流减小;由于金属配合物的电泳方向与电渗流异向,致使金属配合物的迁移时间较长,色谱

峰的谱带展宽且拖尾严重。当向BGE中加入阳离子表面活性剂(CTAB)时,发现在60 mmol/L HAc-NaAc中,随着CTAB浓度的增加,丙酮的迁移时间增加,即电渗流减小。当 $[CTAB] = 0.1$ mmol/L时,丙酮的迁移时间超过40 min。当 $[CTAB] \geq 0.15$ mmol/L时,电渗流甚小;当 $[CTAB] \geq 0.2$ mmol/L时,电渗流方向发生逆转,即由阴极转向阳极。这是因为带负电荷的CTAB通过静电吸引和分子间作用力而吸附在毛细管内壁,使Zeta电位的大小和方向发生改变的缘故。

背景电解质 pH 值对分离的影响 根据 $[M-EDTA]$ 的pH值分布可知,在 $pH \in [4.0 \sim 6.5]$ 范围内,主要存在 $[Cu-EDTA]^{2-}$, $[Zn-EDTA]^{2-}$, $[Pb-EDTA]^{2-}$ 和 $[Al-EDTA]$ 组分。图1为60 mmol/L HAc-NaAc和0.4 mmol/L CTAB体系中pH值对M-EDTA配合物迁移时间的影响。结果发现pH值在5.5附近时,pH值对 t_R 影响不大,且灵敏度较高,故本文选用背景电解质的pH值为5.5。

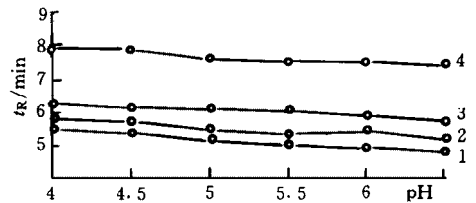


图1 pH值对M-EDTA配合物迁移时间的影响

Fig. 1 The influence of pH on the migration of M-EDTA
1. Cu, 2. Zn, 3. Pb, 4. Al

背景电解质浓度对分离的影响 在pH 5.5, $[CTAB] = 0.40$ mmol/L时,以不同浓度的HAc-NaAc实验,发现在25~100 mmol/L范围内,背景电解质浓度对4种金属配合物分离的影响不大。随着背景电解质浓度的增加,产生的焦耳热也随之增加,进而降低了分离效能且增大了基线噪声,故此本文选择60 mmol/L HAc-NaAc进行分离。

表面活性剂浓度对分离的影响 在CTAB浓度为0.4~1.0 mmol/L范围内实验,发现CTAB浓度的增加对4种金属配合物的分离度没有显著影响。随着CTAB浓度的增大,基线噪声也随之增大。因此,CTAB浓度以0.4 mmol/L为宜。

金属配合物的分离 以60 mmol/L HAc-NaAc和0.40 mmol/L CTAB为BGE,所得色谱峰的峰形尖锐且对称,各金属配合物的迁移时间大大缩短,4种金属配合物得到基线分离(见图2)。

工作曲线、检测限及重现性 在75 mg/L的质

量浓度范围内, 测得 4 种金属配合物的峰高 H (cm) 与质量浓度 C (mg/L) 呈线性关系, 相关系数均大于 0.998。检测限 ($\mu\text{mol/L}$) 分别为: Cu(II) 13.5, Zn(II) 20.0, Pb(II) 12.5, Al(III) 25.5。对 4 种金属配合物的混合液 (20 mg/L) 连续 11 次测定, 峰高 (H) 和迁移时间 (t_m) 的标准偏差列于表 3。

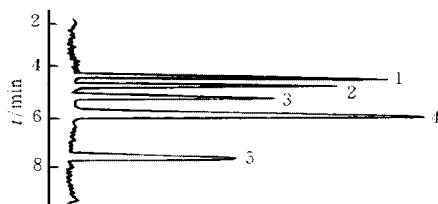


图 2 金属配合物电泳分离谱图

Fig. 2 Electropherogram obtained for a mixture of standard metal solutions in excess of EDTA

色谱条件见正文。

fused silica capillary: 62 cm \times 75 μm i.d., injection pressure: 3.5 kPa \times 4 s, applied voltage: - 20.0 kV, detection wavelength: $\lambda = 230$ nm, BGE: 60 mmol/L HAc-NaAc, 0.4 mmol/L CTAB (pH 5.5).

1. EDTA, 2. Cu-EDTA, 3. Zn-EDTA,
4. Pb-EDTA, 5. Al-EDTA.

表 3 重现性结果 ($X \pm SD$) ($n = 11$)

Table 3 Results for reproducibility ($X \pm SD$) ($n = 11$)

配合物 Complex	t_m /min	H /cm
Cu-EDTA	4.82 ± 0.008	3.78 ± 0.17
Zn-EDTA	5.43 ± 0.009	3.07 ± 0.19
Pb-EDTA	5.98 ± 0.012	4.76 ± 0.21
Al-EDTA	7.86 ± 0.015	2.56 ± 0.22

参 考 文 献

- 1 Simunicova E, Kaniansky D, Laksikova K. J Chromatogr, 1994, 665: 203-209
- 2 Aguilar M, Earran A, Martinez M. J Chromatogr, 1993, 635: 127-131
- 3 Weston A, Brown P R, Jandik P et al. J Chromatogr, 1992, 593: 289-295
- 4 Swaile D F, Sepianak M J. Anal Chem, 1991, 63: 179-184
- 5 Wan H, Andersson P E, Engstrom A et al. J Chromatogr, 1995, 704: 179-193
- 6 Vindevogel J, Sandra P. Anal Chem, 1991, 63: 1530-1536
- 7 Ahujia S, Foley J P. Analyst, 1994, 119: 353-360
- 8 Castagnola M, Rossetti D V, Cassiano L et al. J Chromatogr, 1993, 638: 327-334

Separation of Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Al(III) EDTA Complexes by Capillary Zone Electrophoresis

Hu Hanfang, Wang Hong*, Ding Tianhui and Fu Ruonong¹

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding, 071002)

¹(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract High performance capillary zone electrophoresis (HPCZE) with on-column UV detection was used to separate Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Al(III) complexes with EDTA. A dynamic scouting optimization method-controlled weighted centroid variable-size simplex algorithm was applied for the study on the formation of the [Al-EDTA]⁻ complex. The results showed that the [Al-EDTA]⁻ complex was formed quantitatively when the molar ratio of EDTA to Al(III) was at 6 and boiling time was over 12.5 min. The improvement in the peak shapes and shorter migration times were achieved by adding a cationic surfactant, such as CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide), to the background electrolyte (BGE). The chelating complexes showed the following order of mobility in electropherogram: [Cu-EDTA]²⁻ > [Zn-EDTA]²⁻ > [Pb-EDTA]²⁻ > [Al-EDTA]⁻. At 230 nm under a negative applied voltage of 20 kV, using a capillary of 56 cm effective length, in 60 mmol/L acetate buffer and 0.4 mmol/L CTAB as carrier solution (pH 5.50), the complexes were baseline-separated with in 10 min.

Key words high performance capillary zone electrophoresis, Cu, Zn, Pb, Al, EDTA complex, controlled weighted centroid variable-size simplex algorithm