

УДК 543.544

Антонюк Н. Г., Василенко О. О.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ КАПІЛЯРНОГО ЗОНАЛЬНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЙОНІВ

У роботі досліджено сучасний стан використання методу капілярного зонального електрофорезу для визначення неорганічних йонів. Розглянуто теоретичні засади методу, описано можливі підходи під час розробки методик аналізу неорганічних йонів, зазначено сфери використання методу.

1. Вступ

Аналіз неорганічних йонів у зразках з різними матрицями на сьогодні є дуже актуальною проблемою, оскільки він є потрібним у багатьох сферах людської діяльності. Донедавна проведення такого аналізу займало дуже багато часу, потребувало використання великої кількості різних методів та не було автоматизоване [1-3].

Останні досягнення в науці й техніці дають змогу значно швидше провести такий аналіз. Катіони металів можна визначити за допомогою атомно-адсорбційної спектрометрії [2,7] або атомно-емісійної спектрометрії [2, 4, 5]. Причому ці методи забезпечують достатню межу чутливості: від 0,2 мг/л для кальцію до 0,0001 мг/л для міді й кадмію (атомно-адсорбційна спектрометрія) та

від 1,0 мг/л для калію і натрію до 0,00002 мг/л для берилію (атомно-емісійна спектрометрія). Аніони (хлориди, нітрати, фториди, броміди, сульфати, фосфати) можна визначити за допомогою йонної хроматографії (межа чутливості - 0,05-0,02 мг/л) [2, 6].

Проте для рутинних вимірювань метод, який дав би змогу швидкого та чутливого визначення як катіонів, так і аніонів, є дуже бажаним і може переважати над іншими. Можливим претендентом на цю роль є капілярний електрофорез (інша назва - капілярний зональний електрофорез (КЗЕ)), що належить до групи капілярно-електрофоретичних (КЕ) методів [8]¹. Розділення в КЕ методах відбувається в капілярі за рахунок прикладення напруги до його кінців.

Розвиток КЕ методів почався з робіт Міккерса

¹ В інших джерелах для позначення КЕ методів використовується термін «режим» (mode), а термін «капілярний електрофорез» використовується для позначення методу, в рамках якого можливі різні режими.

та Еверіртса (кінець 70-х років) [9, 10] та Йоргенсона і Лукаса (початок 80-х років) [11]. Швидкий розвиток КЕ методів був обумовлений двома вирішальними вдосконаленнями: по-перше, було суттєво зменшено внутрішній діаметр капіляра; по-друге, детектування за електропровідністю було замінено на пряме УФ-детектування в потоці рідини. Історія розвитку електрофоретичних методів розділення викладена в роботі Олофа Вестерберга [12].

Капілярно-електрофоретичні методи широко використовуються для аналізу зразків різних типів. Така універсальність обумовлена різними принципами розділення, що покладено в основу КЕ методів: капілярний зональний електрофорез (КЗЕ) - розділення частинок на основі неоднакового співвідношення маси до заряду; ізотахофорез (ІТФ) — той самий принцип розділення, що і в КЗЕ, однак цей метод характеризується поєднанням двох буферних систем; міцелярна електрокінетична хроматографія (МЕКХ) — розділення частинок за рахунок гідрофобних та електростатичних взаємодій із міцелями; ізоелектричне фокусування в капілярі (ІФК) - розділення амфотерних молекул на основі різних значень рі; капілярний гель-електрофорез (КГЕ) - розділення за принципом молекулярного сита в капілярі, заповненому гелем; капілярна електрохроматографія (КЕХ) - КЕ розділення відбувається в капілярі, заповненому або покритому нерухомою фазою; мікроемульсійна електрокінетична хроматографія (МЕЕКХ) — подібний до МЕКХ метод, але використовує мікроемульсії. Залежно від мети та об'єктів аналізу обирають найбільш прийнятний у такому випадку метод.

Для аналізу частинок, які мають однакове співвідношення маси із зарядом (ліки, вітаміни), використовують міцелярну електрокінетичну хроматографію [13]. За допомогою ізоелектричного фокусування в капілярі визначають значення рі білкових молекул та проводять їхнє розділення [14, 15]. Найбільш широкоживаним методом для аналізу біологічних макромолекул є капілярний гель-електрофорез [16-17]. КГЕ використовувався для розшифровки ДНК в рамках проекту «Геном людини». Ізоахофорез переважно використовують для попереднього концентрування зразка (стекинг) перед проведенням КЗЕ розділення [18-19]. Зміна методу не є складною, в більшості випадків для цього достатньо змінити лише склад буферного розчину.

Першим КЕ методом, який використовувався для розділення неорганічних йонів, був Ізоахо-

форез [19-20]. На сьогодні майже всі КЕ методи можуть використовуватися з цією метою [22-26], хоча найбільш поширеним є капілярний зональний електрофорез [27], який і будемо розглядати в цій роботі.

Основними аспектами розгляду є теоретичні засади капілярного зонального електрофорезу, проведення аналізу неорганічних йонів за допомогою цього методу (пробопідготовка, введення проб, розділення, детектування), а також сфери використання капілярного зонального електрофорезу в іонному аналізі.

2. Теоретичні засади методу капілярного зонального електрофорезу

Загальну схему капілярно-електрофоретичної установки зображено на рис. 1. Основними елементами приладу є капілярна трубка (переважно кварцова, хоча можливі й інші типи капілярів - поліетиленові, політетрафторетиленові тощо [28-29]) з внутрішнім діаметром 20-100 мкм та довжиною до 1 м, інжектор (пристрій для введення проби) та детектор. Більшість приладів також обладнані термостатом для підтримання сталої температури під час аналізу.

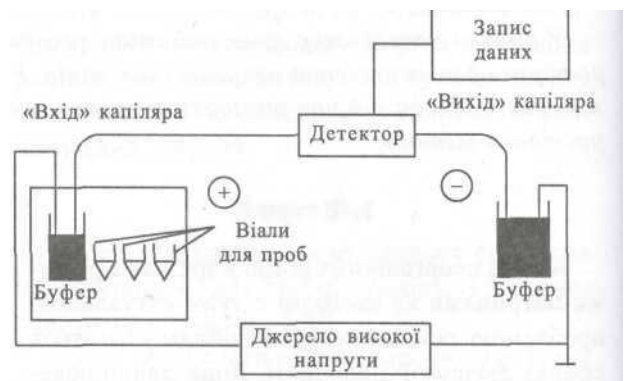


Рис. 1. Схема капілярно-електрофоретичної установки

Розділення компонентів проби в капілярі, заповненому електролітним розчином, відбувається (в результаті прикладання напруги) за рахунок накладання двох типів рухливості: електрофоретичної та електроосмотичної. Електрофоретична рухливість є відповіддю розчиненої речовини на прикладене електричне поле. Катіони рухаються до негативно зарядженого катода, аніони рухаються до позитивно зарядженого анода. *Електрофоретична рухливість* ($\mu_{\epsilon\psi_r}$) частинки визначається як:

$$\mu_{\epsilon\psi_r} = aib\psi_r, \quad (1)$$

де q — заряд частинки, η — в'язкість буферного розчину; r - радіус частинки.

Інший внесок у міграцію розчинених речовин

робить електроосмотичний потік (ЕОП), який спостерігається під час руху буферного розчину вздовж капіляра у відповідь на прикладене електричне поле. Електроосмос відбувається через те, що стінки капілярної трубки є електрично зарядженими. Поверхня кварцового капіляра містить велику кількість силанольних груп (Si-OH). За умови $pH > 2-3$ силанольні групи іонізуються і перетворюються на негативно заряджені силанат-йони (Si-O⁻). Катіони з буфера притягуються силанат-йонами, утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). Катіони зовнішнього шару, що не так міцно зв'язані з силанат-йонами, мігрують у напрямку катода. Оскільки ці катіони є сольватованими, з ними захоплюється і сам розчин, створюючи таким чином електроосмотичний потік.

Електроосмотична рухливість (μ_{eo}) визначається як:

$$\begin{aligned} \mu_{eo} &= \varepsilon \zeta / 4\pi \eta, \\ v_{eo} &= \mu_{eo} E, \end{aligned} \quad (2)$$

де ε – діелектрична стала буферного розчину; ζ – зета-потенціал; η – в'язкість буферного розчину; v_{eo} – швидкість електроосмотичного потоку; E – напруженість електричного поля.

З рівняння (2) випливає, що зета-потенціал відіграє важливу роль у визначенні швидкості електроосмотичного потоку. Він є прямо пропорційним до заряду стінок капіляра. Нижче pH 2 є мало силанат-йонів, тому зета-потенціал та швидкість електроосмотичного потоку дорівнюють нулю. З підвищенням рівня pH зета-потенціал та швидкість електроосмотичного потоку зростають. По-друге, зета-потенціал є прямо пропорційним товщині подвійного електричного шару. Збільшення йонної сили буферного розчину веде до зменшення товщини ПЕШ і, відповідно, величини ЕОП.

Електроосмотичний потік у перерізі дуже відрізняється від профілю фази, що вимушено рухається під дією тиску (рис. 2). Плаский профіль електроосмотичного потоку допомагає мінімізувати розширення зон у капілярному електрофорезі, таким чином покращуючи ефективність розділення.

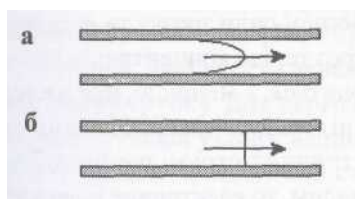


Рис. 2. Профілі гідродинамічного (а) та електроосмотичного (б) потоків

Абсолютне значення та напрям вектора швидкості електроосмотичного потоку дуже часто є тим вирішальним фактором, який визначає розділення. Так, збільшення швидкості ЕОП зменшує тривалість аналізу та підвищує ефективність розділення. Однак при цьому спостерігаються і негативні наслідки — зменшення розділювальної здатності та збільшення джоулевого тепла, в результаті чого встановлюється градієнт температури в капілярі. Водночас зменшення швидкості ЕОП приводить до прямо протилежних результатів. З іншого боку, розвертання ЕОП у напрямку до анода є необхідною умовою для аналізу неорганічних аніонів.

Основними факторами, що впливають на ЕОП [30, 31], є:

1. Величина електричного поля (прямо пропорційна залежність);
2. pH (прямо пропорційна залежність), йонна сила та концентрація буфера (обернено пропорційна залежність);
3. Температура (опосередкований вплив через в'язкість);
4. Поверхнево-активні речовини, полімери (змінюють абсолютну швидкість або напрям ЕОП);
5. Ковалентне покриття (змінює абсолютну швидкість або напрям ЕОП).

Остаточні напрямок і швидкість руху частинок визначає фактична рухливість (μ_{ϕ}), яка є сумою електрофоретичної рухливості частинки та рухливості електроосмотичного потоку: $\mu_{\phi} = \mu_{efp} + \mu_{eo}$. Звідси фактична швидкість частинки (v_{ϕ}) дорівнює:

$$v_{\phi} = \mu_{\phi} E = (\mu_{efp} + \mu_{eo}) E.$$

Від фактичної швидкості залежать значення таких важливих характеристик КЗЕ, як тривалість міграції, ефективність, селективність та розділювальна здатність.

Тривалість міграції (t_m) – період, за який частинка, що аналізується, проходить відстань / від точки введення до детектора, – розраховується за формулою:

$$t_m = l / v_{\phi} = l / (\mu_{efp} + \mu_{eo}) E.$$

Оскільки напруженість електричного поля дорівнює: $E = V/L$ (V – прикладена напруга; L – довжина капілярної трубки), отримуємо:

$$t_m = lL / (\mu_{efp} + \mu_{eo}) V. \quad (3)$$

З рівняння (3) випливає, що ми можемо зменшити тривалість міграції розчиненої речовини (і, таким чином, загальний період аналізу), при-

кладаючи більшу напругу або використовуючи коротшу капілярну трубку. Збільшення ЕОП також зменшує тривалість аналізу, але за рахунок розділювальної здатності. Відтворюваність тривалості міграції досягається за рахунок правильного кондиціонування капіляра перед проведенням аналізу [32].

Ефективність у капілярному електрофорезі, як і в газовій хроматографії та ВЕРХ, характеризується кількістю теоретичних тарілок (N) і визначається як:

$$N = (\mu_{\text{ефр}} + \mu_{\text{ео}})V/2D, \quad (4)$$

де D - коефіцієнт дифузії розчиненої речовини. З рівняння (4) видно, що ефективність капілярно-електрофоретичного розділення збільшується з підвищенням прикладеної напруги. Знову ж таки збільшення швидкості електроосмотичного потоку покращує ефективність, але за рахунок розділювальної здатності. Ще два додаткових спостереження заслуговують на увагу. По-перше, частинки, які рухаються в тому ж напрямку, що й електроосмотичний потік, мають більшу ефективність розділення; таким чином, менші, з більшим зарядом частинки не тільки першими елюються, але роблять це з більшою ефективністю. По-друге, ефективність у капілярному електрофорезі не залежить від довжини капіляра [33]. Типова кількість теоретичних тарілок для капілярного електрофорезу - приблизно 200 000-500 000 (для окремих методик - до 1 000 000 [34, 35]).

У капілярному електрофорезі *селективність розділення* (S) дорівнює [36]:

$$S = \frac{\Delta v_{\phi}}{\bar{v}_{\phi}},$$

де Δv_{ϕ} - різниця між фактичними швидкостями першого і другого компонента проби, що аналізуються, \bar{v}_{ϕ} - середнє арифметичне значення фактичної швидкості для двох компонентів проби, що аналізуються.

Основними факторами, які впливають на селективність, є:

1. рН буферного розчину (зміна рН поблизу точки рі досліджуваної речовини призводить до зміни її заряду і, таким чином, до зміни її фактичної швидкості) [34, 37, 38];

2. Температура (опосередковано впливає [через зміну в'язкості] під час розділення частинок невеликого розміру і впливає напряму [конформаційні зміни] під час розділення великих молекул) [39];

3. Використання добавок до буфера (зміна швидкості та напрямку ЕОП, солюбілізація гідрофобних частинок, хіральне розділення):

* лінійні гідрофільні полімери [40,41];

* хіральні селектори [42-44];

* комплексоутворювачі [45-47];

* четвертинні аміни, ПАР [34,48-51];

4. Використання органічних розчинників (аналіз гідрофобних речовин; впливають на взаємодії «розчинена речовина-добавки»): метанолу, ацетонітрилу, трифтороцтової кислоти тощо [37,50-55].

Розділювальна здатність між двома компонентами проби, що аналізуються, дорівнює:

$$R = 2(t_{m2} - t_{m1})/(w_1 + w_2),$$

де t_{m1} і t_{m2} - термін міграції відповідно компонента 1 та компонента 2, w_1 і w_2 — ширина основи піка компонентів 1 та 2 відповідно (виражена в одиницях часу).

Теоретичні основи капілярного електрофорезу ґрунтовно викладено в роботах [30, 31, 33, 56-59] та на сайті [60].

3. Пробопідготовка

У багатьох випадках підготовка зразків для КЗЕ аналізу обмежується такими простими операціями, як фільтрація, розбавлення зразка та встановлення необхідного рівня рН. Однак у випадку низької концентрації досліджуваної речовини (йону) в зразку або наявності в матриці зразка речовин (йонів), що заважають визначенню, цих операцій вже недостатньо.

Методи пробопідготовки для КЕ аналізу можна поділити на дві великі групи:

1) пробопідготовка до введення зразка в капіляр;

2) пробопідготовка, що відбувається в самому капілярі.

Перша група методів включає стандартні методи пробопідготовки - осадження та співосадження, екстракцію, фільтрацію, йонний обмін [61], а також автоматизований варіант цих методів — систему потокового введення (flow injection system) [62-65].

До другої групи методів належать електростекінг та ізотахофоретичний стекінг (концентрування).

Електростекінг [66-69] досягається за рахунок різної йонної сили зразка та електролітного розчину. Через те, що концентрація йонів у зразку, який вводиться, є меншою, ніж в електролітному розчині, зразок чинить більший опір. Оскільки електричний струм, що проходить крізь капіляр, є сталим, то електричне поле в зоні зразка буде більшим, ніж у буферному розчині (згідно з законом Ома). Електрофоретична швидкість

є прямо пропорційною електричному полю; звідси, йони в зоні зразка мігрують із більшою швидкістю. Коли вони досягають межі між зоною зразка та електролітним розчином, електричне поле зменшується та зменшуються їхні електрофоретичні швидкості, в результаті чого йони «накладаються один на одний», і зона зразка звужується.

Іншим шляхом для досягнення такого ефекту є створення ізотахофоретичної системи [70-72], в якій відбувається концентрування менш швидких йонів за рахунок обмеження їхнього руху йонами з вищою рухливістю, які присутні у зразку в більшій концентрації.

Огляд теорії та методологічних розробок стейкінгу заряджених речовин, що аналізуються методом КЗЕ, зроблено в роботі [73].

4. Введення проб

Точне та відтворюване введення проби є найбільш складною проблемою для капілярно-електрофоретичних методів, і саме в області його вдосконалення сконцентровані найбільші зусилля виробників КЕ установок [74].

Кількість проби, що вводиться в капіляр, має бути дуже малою (від 5 до 50 нл), для того щоб не викликати уширення піків. Крім того, капілярно-електрофоретичні методи застосовуються для аналізу надзвичайно малих кількостей зразків, наприклад крапель дощу, туману (нл-фл [75]).

На цей момент у КЕ існує три типи введення: гідростатичне, гідродинамічне та електрокінетичне. В усіх трьох випадках капілярна трубка заповнена електролітним розчином. Один кінець капілярної трубки поміщається у резервуар на виході (резервуар «призначення»), а другий - у віалі^{*} зі зразком.

Гідростатичне введення [76, 77] відбувається за рахунок різниці висоти (5-10 см) між місткістю з електролітним розчином та місткістю для проб. Кількість проби, що вводиться, залежить від різниці висоти, часу та гідродинамічних властивостей електролітного розчину (в'язкість, густина). Відносне середнє квадратичне відхилення введення становить 4,1 % [31].

Гідродинамічне введення [78, 79] використовує тиск для того, щоб увести невеликі порції зразка в капілярну трубку. Для цього необхідно створити різницю тисків уздовж капіляра: збільшуючи тиск у віалі зі зразком або створюючи

вакуум у вихідному резервуарі. Кількість проби, що вводиться, залежить від часу та тиску. Такий тип введення також використовується для попередньої промивки (кондиціонування) капіляра. Відносне середнє квадратичне відхилення введення < 2,9 %.

Електрокінетичне введення [67, 68, 80, 81] відбувається в результаті розміщення капіляра у віалі зі зразком та прикладання напруги. Кількість проби, що вводиться, залежить від величини прикладеної напруги, часу, протягом якого прикладається напруга, та рухливості компонентів проби. Останній фактор і є основним джерелом виникнення похибок у разі електрокінетичного введення [82]. У роботі [78] було проведено порівняння залежності між площею піків та концентрацією йонів у пробі для гідродинамічного та електрокінетичного введення і було встановлено, що в останньому випадку вона не була лінійною. Це явище пояснюється тим, що йон, який мігрує швидше (з більшою фактичною рухливістю), буде вводиться у капіляр із певною селективністю й завжди дасть більший пік, ніж це відповідає його реальній концентрації в пробі.

Другим джерелом виникнення похибок у разі електрокінетичного введення проби є різниця між електричним опором проби (йонною силою) та електролітного розчину. Найбільші відхилення спостерігаються, коли вводиться проба, розчинена в чистій воді [31].

Відносне середнє квадратичне відхилення для електрокінетичного введення становить 2-3 %. Незважаючи на недостатньо високу відтворюваність, цей тип введення широко використовується, оскільки дає змогу проводити попереднє концентрування проби в капілярі (див. електростейкінг), в результаті чого значно збільшується чутливість (у сотні разів) порівняно з гідродинамічним введенням [83].

5. Розділення

Вибір методики для визначення неорганічних йонів методом капілярного зонального електрофорезу передбачає врахування таких факторів, які відіграють визначальну роль під час розділення йонів: заряд, розмір йонів, значення pK_a кислот, аніони яких визначаються, константи стійкості комплексів, що утворюють йони з різними комплексоутворювачами тощо.

^{*} Віала - спеціальна місткість, що використовується під електролітний розчин та зразок під час проведення аналізу в КЕ системі з автосемплером.

Виходячи з даних про заряд та розмір йонів, можна зробити припущення про напрямок руху і швидкість йонів, що визначаються. На основі цих припущень обирають полярність напруги на електродах (анод/катод на вхідному кінці капіляра і катод/анод на вихідному кінці капіляра відповідно), приймають рішення про необхідність модифікування капілярної стінки з метою зменшення, збільшення або обернення ЕОП, розглядають можливість використання різних комплексоутворювачів, які взаємодіють із йонами, що визначаються, і таким чином змінюють їхню електрофоретичну рухливість, а також можливість використання органічних розчинників, що модифікують взаємодії між йонами та іншими добавками [84, 85].

Для наочності розглянемо схему руху аніонів та катіонів у капілярі, на якій зображено три найбільш типові випадки в КЗЕ аналізі неорганічних йонів (рис. 3). У випадку (а) до детектора доходять лише катіони та повільні аніони, швидкість яких є меншою за швидкість електроосмотичного потоку. Порядок проходження частинками детектора є такий: швидкі катіони - повільні катіони - повільні аніони. Швидкі аніони рухаються в напрямку, протилежному від детектора. У випадку (б) детектуються лише швидкі аніони, швидкість яких є вищою за швидкість електроосмотичного потоку. Всі інші частинки рухаються до катода (в бік від детектора). І, нарешті, у випадку (в) не детектуються лише швидкі катіони, швидкість яких перевищує швидкість електроосмотичного потоку. Порядок проходження частинками детектора у цьому випадку такий: швидкі аніони — повільні аніони - повільні катіони.

Для проведення аналізу неорганічних аніонів переважно використовують систему, яка зображена на рис. 3(в). У ній вектор електрофоретичної швидкості аніонів є однонаправленим із вектором швидкості ЕОП. Для цього змінюють полярність напруги на електродах та обертають ЕОП. В усіх сучасних приладах полярність регулюється через програмне забезпечення. Зміну напрямку ЕОП можна досягти, модифікуючи внутрішню поверхню капіляра (рис. 4). Узагальнений перелік речовин, які використовуються для модифікування капілярної поверхні, наведено в статті [86]. В основному, це алкіламонієві солі або гідроксиди (цетилтриметиламонію [55, 78, 87, 88], тетрадецилтриметиламонію [89,90], гексонію (гексан-1,6-біс(триметил)амонію) [76, 91-93]), ди- або багатовалентні органічні основи [62, 94, 95], а також катіонні полімери [40, 96, 97].

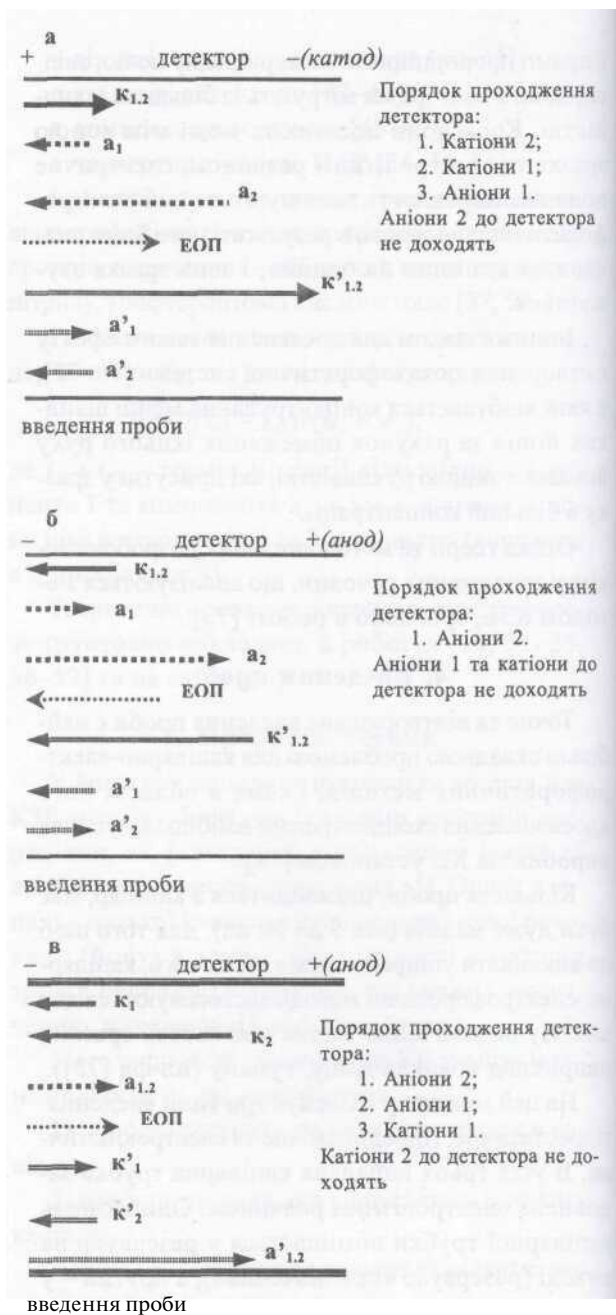


Рис. 3. Рух заряджених частинок у капілярі: (а) нормальна полярність (катод на виході), немодифікована капілярна поверхня (заряджена негативно); (б) обернена полярність, немодифікована капілярна поверхня; (в) обернена полярність, модифікована капілярна поверхня (заряджена позитивно). Умовні позначення: a_1, a_2 - електрофоретичні швидкості аніонів 1 та 2 ($a_1 < a_2$); a'_1, a'_2 - фактичні швидкості аніонів 1 та 2; k_1, k_2 - електрофоретичні швидкості катіонів 1 та 2 ($k_1 < k_2$); k'_1, k'_2 - фактичні швидкості катіонів 1 та 2; ЕОП - швидкість електроосмотичного потоку

Інша система, що може використовуватися для аналізу неорганічних аніонів, зображена на рис. 4 (б). У цьому випадку для детектування повільних аніонів (аніони 1) необхідно зменшити швидкість ЕОП практично до нульового значення

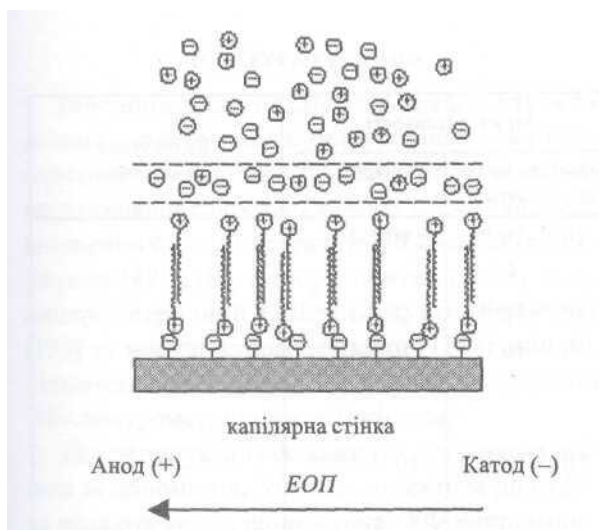


Рис. 4. Модифікування капілярної стінки

(за рахунок зменшення ζ -потенціалу або збільшення в'язкості буферного розчину) додаванням проведення аналізу з використанням кислого електролітного розчину [98], додаванням у відповідних концентраціях водорозчинних полімерів [99] або одночасного додавання амфифільного катіона з водорозчинним нейтральним полімером [100]. Крім того, можна використовувати капіляри з уже нанесеним нейтральним покриттям, які є у продажу [101].

Використання для аналізу неорганічних аніонів системи, що зображена на рис. 3(а), зі збільшеною швидкістю ЕОП (так, щоб $EOP > a_1$) є обмеженим через велике значення терміну міграції для швидких аніонів (аніони 2) та розмивання зон у результаті утворення градієнта температури в капілярі.

Комплексоутворення рідко використовується для аналізу неорганічних аніонів, оскільки ефективність розділення всіх типових аніонів є достатньою для того, щоб не вдаватися до ускладнення аналізу введенням інших добавок до буферного розчину, крім тих, що використовуються для обертання (зменшення) ЕОП та детектування аніонів. Однак, якщо як елементи матриці зразка присутні катіони металів (наприклад Fe^{3+} [102]), які перешкоджають визначенню деяких аніонів у результаті утворення з ними комплексів, до буферного розчину додаються маскуючі реагенти (ЕДТА, тиоціанати).

Для проведення аналізу катіонів переважно використовують систему, зображену на рис. 3(а). Однак неорганічні катіони (у вигляді негативно заряджених комплексних сполук) можуть також аналізуватися з використанням системи, зображеної на рис. 3(в) [79, 103].

Однією з проблем, яку необхідно вирішити

для проведення аналізу катіонів, є подібна мобільність багатьох катіонів (NH_4^+ та K^+ , йонів перехідних металів, лантаноїдів). Для зміни мобільності катіонів використовують речовини, що утворюють із цими катіонами комплекси (табл. 1). Ці речовини можуть додаватися до буферного розчину, до самого зразка (попереднє комплексоутворення), а також і туди, і туди одночасно [104]. Оптимізація розділення проводиться, виходячи з залежності ефективних рухливостей катіонів від основних параметрів буферного розчину (концентрації та типу ліганду, значення рН) [105].

Ще одним важливим фактором, що визначає розділення, є значення рН буферного розчину. Електролітний буферний розчин, що використовується для проведення аналізу неорганічних аніонів, має бути лужним (рН 7,8-9,1), оскільки більшість аніонів, що визначаються, є аніонами слабких кислот, а тому існують лише в лужному середовищі. Використання сильнолужних розчинів є не вигідним через зменшення розділювальної здатності. Методом теоретичних розрахунків було виведено [105] рівняння для визначення оптимального рівня рН для розділення двох неорганічних кислот:

$$pH_{opt} = \frac{(pK_{a1} - pK_{a2})}{2} - \log \frac{\sqrt{\frac{\mu_{A_2^-}}{\mu_{A_1^-}}} - \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}}{1 - \sqrt{\frac{\mu_{A_2^-} \cdot K_{a2}}{\mu_{A_1^-} \cdot K_{a1}}}}$$

У той час як значення рН електролітних розчинів, що використовуються для аналізу катіонів (на основі системи рис. 3(а)), в основному коливаються в межах 3,5-5.

Дуже важливим для відтворюваності результатів (особливо за терміном міграції) є підтримання сталого значення рН електролітного розчину. Зазвичай для його буферування користуються такимиспособами:

- як буфер використовують катіонні буферні розчини (Тгіс [106, 107], триетаноламін [76, 108, 109, 110]);

- як буфер використовують аніонні буферні розчини (боратний [55, 78, 109, 111], фосфатний [89]);

- допоміжна речовина, що вводиться в електролітний розчин для непрямого детектування (похідні бензойної кислоти [75], імідазол, піридин та похідні [77, 112]), також слугує і буфером; значення рН електролітного розчину при цьому підтримується біля точки pK_a цієї речовини.

Таблиця 1. Детектори для капілярного електрофорезу

Детектор	Селективність	Межа чутливості		Визначення в капілярі
		Кількість моль, що вводяться	Молярність*	
УФ-вид. поглинання	Речовина, що аналізується, повинна мати УФ-вид. хромофори	10^{-13} – 10^{-16}	10^{-5} – 10^{-7}	+
Непряме поглинання Флуоресцентний	Універсальний	10^{-12} – 10^{-15}	10^{-4} – 10^{-6}	+
	Речовина, що аналізується, повинна мати добрий квантовий флуоресцентний вихід	10^{-15} – 10^{-17}	10^{-7} – 10^{-9}	+
Лазерно-флуоресцентний	Речовина, що аналізується, повинна мати добрий квантовий флуоресцентний вихід	10^{-18} – 10^{-20}	10^{-13} – 10^{-16}	+
Мас-спектрометричний	Універсальний для моніторинга всіх йонів	10^{-16} – 10^{-17}	10^{-8} – 10^{-10}	–
Амперометричний	Речовина має окиснюватись або відновлюватись	10^{-18} – 10^{-19}	10^{-7} – 10^{-10}	–
Кондуктометричний	Універсальний	10^{-15} – 10^{-16}	10^{-7} – 10^{-9}	–
Радіометричний	Речовини мають бути радіоактивними	10^{-17} – 10^{-19}	10^{-10} – 10^{-12}	+

* Припускається, що об'єм зразка, який вводиться, 10 нл.

Для досягнення високої ефективності розділення необхідно враховувати електрофоретичну рухливість компонентів електролітного розчину та компонентів зразка, що аналізуються. Стосовно цього, головною умовою успішності розділення та отримання піків правильної (симетричної) форми є збіг згаданих вище рухливостей. У випадку, коли рухливість йонів зразка є більшою, ніж тих, що входять до складу електролітного розчину, спостерігаються фронтальні піки, в протилежному випадку спостерігаються піки з «хвостами» [9].

Можливість проведення одночасного аналізу неорганічних катіонів та аніонів методом капілярного електрофорезу була показана дослідниками [47, 107, 108, 113]. Підходами, які використовуються для цього, є:

1. Введення зразка з обох кінців капіляра (рис. 3(а), детекторне віконце капіляра розташоване ближче до його середини; в пробі, що вводиться з анода, визначаються катіони та повільні аніони, а в пробі, що вводиться з катода - швидкі аніони);

2. Перетворення катіонів на аніонні комплекси та їхнє розділення в системі, яка зображена на рис. 3(в);

3. Перетворення аніонів на катіонні комплекси та їхнє розділення в системі, яка зображена на рис. 3(а);

4. Збільшення ЕОП (рис. 3(а, в)) до такого значення, щоб швидкі аніони (а) та катіони (в) виносились електроосмотичним потоком до детектора.

Однак в усіх цих випадках основною проблемою є відтворюваність результатів: використання комплексоутворення ускладнює розділення, а збільшення ЕОП веде до виникнення градієнта температури в капілярі та розмивання зон. Що стосується першого підходу, то він є складним з апаратурної точки зору.

Загальну картину сучасних розробок в області розділення неорганічних йонів методом капілярного електрофорезу подано в оглядових роботах [86, 114-117]. У роботі [86] ґрунтовно викладено теоретичні основи КЕ аналізу неорганічних аніонів. У роботах [114, 115] основну увагу сфокусовано, в першу чергу, на методах, призначених для аналізу металічних йонів з різними ступенями окиснення, металічних комплексів із неорганічними та органічними лігандами, органометалічних сполук тощо; обговорюються сильні та слабкі сторони цих методик. У роботі [117] досліджено використання різних КЕ підходів для аналізу елементів групи платини. У роботі [116] розглянуто основні способи контролю за селективністю розділення катіонів металів.

6. Детектування

Речовини після розділення аналізуються за допомогою *детектора*. Детектування може проводитися як у капілярі, так і після того, як розчинена речовина елюювала з нього. Серед найбільш поширених є такі детектори: УФ-спектрометричний [89, 118], флуоресцентний [118, 119], амперометричний [120], кондуктометричний [120] та мас-спектрометричний [121] (табл. 1). Більшість комерційних КЕ приладів обладнані УФ-спектрометричним детектором.

Для детектування більшості неорганічних аніонів за допомогою УФ-вид. детектора до буфера додають аніон, що поглинає УФ-випромінювання. Для цього переважно використовують хромати [55, 78, 87, 90, 93], а також бензойну кислоту та її похідні [76, 91, 92, 106, 109, 112, 122]. Це є так званим непрямым детектуванням (вперше використано у 1987 році [123]), коли детектувальний пристрій фіксує зменшення поглинання в зонах зразка (за рахунок заміщення аніона, що поглинає УФ-випромінювання, на аніони, що аналізуються) і збільшення в зонах буфера. Деякі неорганічні аніони поглинають світло в ультрафіолетовій області (190-230 нм), тому їхнє детектування провадять прямо (без допоміжних речовин). В основному, це нітрати, нітрити, броміди та йодиди [89, 96, 124].

Детектування катіонів, так само як і аніонів, можуть провадити за допомогою прямого і непрямого методів. У випадку прямого метода до буфера додають речовини-комплексотворювачі, які, крім того, містять хромофорні групи (табл. 2). Речовини, які використовують для проведення непрямого детектування катіонів, наведено в табл. 2 (див. колонку детектування).

Межа чутливості непрямого визначення неорганічного катіона або аніона, що не поглинає УФ-випромінювання, розраховується за формулою [128]:

$$C_{\text{мч}} = \frac{C_x}{TR \cdot D_p} = \frac{N_{\text{BL}}}{TR \cdot \epsilon \cdot l}, \quad (4)$$

де $C_{\text{мч}}$ - межа чутливості непрямого детектування (в одиницях концентрації); C_x - концентрація йону, що містить УФ-хромофорні групи, в електролітному розчині; TR - коефіцієнт переносу (кількість молів речовини, що поглинає УФ-випромінювання, яка заміщується на один моль речовини, що аналізується); D_p - динамічний резерв (відношення поглинання УФ-випромінювання електролітним розчином до шуму); N_{BL} - фоновий шум; ϵ - значення молярної екстинції речовини, що вводиться до електролітного роз-

чину для непрямого детектування; l - довжина оптичного шляху.

З рівняння (4) видно, що покращити чутливість детектування можна, збільшивши довжину оптичного шляху або обравши речовину для непрямого детектування з більшим значенням молярної екстинції.

Збільшення довжини оптичного шляху за рахунок збільшення діаметра капіляра приводить до одночасного збільшення джоулевого тепла і, таким чином, до розмивання зон. Тому з цією метою використовують капіляри зі спеціальними комірками («бульбашками») в точці детектування, що дає змогу збільшити довжину оптичного шляху без збільшення джоулевого тепла [129, 130].

Вибір речовини для непрямого детектування є іншим способом оптимізації чутливості детектування. Збільшення коефіцієнта молярної екстинції приводить до збільшення динамічного резерву та одночасно зменшує концентрацію допоміжної речовини, необхідну для непрямого детектування, що, відповідно, призводить до зменшення межі чутливості. Однак, обираючи речовину для проведення непрямого детектування, слід враховувати, що вона повинна мати електрофоретичну рухливість, подібну до рухливості речовин, що аналізуються.

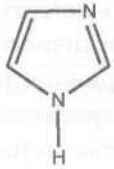
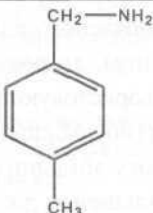
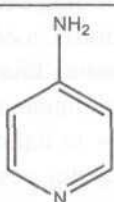
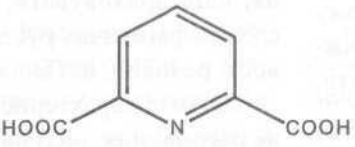
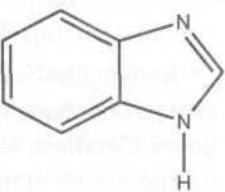
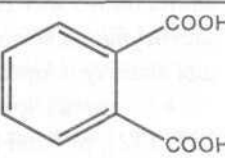
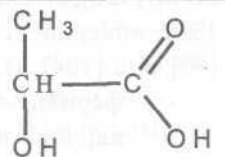
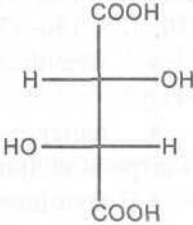
Основні характеристики (рухливість, молярне поглинання, pK_a) наведено в роботі [118].

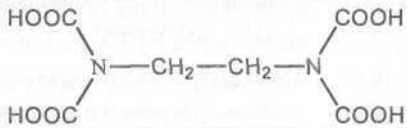
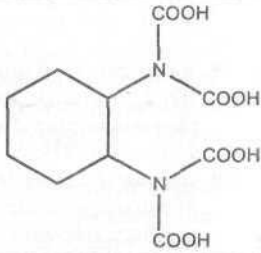
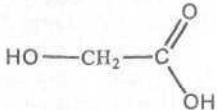
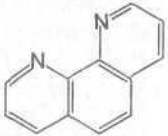
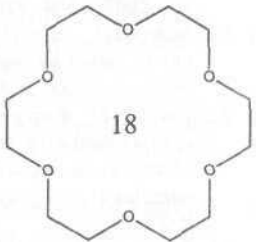
7. Використання

Капілярний електрофорез є дешевим, чутливим та швидким методом аналізу неорганічних йонів. Останнім часом зростає кількість теоретичних розробок та прикладів практичного застосування цього методу. Узагальнений перелік сфер застосування методу капілярного електрофорезу для аналізу неорганічних йонів наведено нижче:

- * аналіз зразків довкілля (дошові [75, 76, 131, 132], річкові [55, 77, 122], морські [71, 88], стічні [126], водопровідні [78], ґрунтові [79, 112, 133], поверхневі води [78], ґрунти [89], град [90], сніг [104], атмосферні аерозолі [127, 134]);
- * фармацевтика [106, 117, 124, 135];
- * харчова промисловість (м'ясо, овочі, молочні продукти, напої, вода) [38, 93, 95, 96, ПО, 125, 136-139];
- * медицина (тканини, кров) [18, 117, 140, 141];
- * паперово-целюлозна промисловість (контроль за процесом виробництва) [142];
- * криміналістика (залишки після вибухів - азиди, хлорати, хлориди, нітрати, нітрити,

Таблиця 2. Речовини, що використовуються для комплексоутворення та детектування під час аналізу катіонів

Речовина, брутто-формула	Структурна формула	Комплексо- утворення	Детектування	Посилання
Імідазол $C_3H_4N_2$			+	[77, 125]
4-метилбензиламін $C_9H_{11}N$			+	[77]
4-амінопіридин $C_5H_6N_2$			+	[77]
Етилендіамін $C_2H_8N_2$	$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	+	+	[110]
2,6-піридиндикар- бонова кислота $C_7H_5NO_4$		+	+	[79]
Бензімідазол $C_7H_6N_2$			+	[91]
Фталева кислота $C_8H_6O_4$		+	+	[108]
Молочна кислота $C_3H_6O_3$		+		[108]
Винна кислота $C_4H_6O_6$				[91]

Речовина, брутто-формула	Структурна формула	Комплексо- утворення	Детектування	Посилання
Етилендіамінтетра- оцтова кислота (ЕДТА) $C_{10}H_{16}N_2O_8$		+	+	[126]
Циклогексан-1,2- діамінтетраоцтова кислота $C_{10}H_{14}N_2O_8$		+	+	[126]
Гліколева кислота $C_2H_4O_3$		+		[77, 47]
1,10-фенантролін $C_{12}H_8N_2$		+	+	[104]
18-краун-6 ефір $C_{12}H_{24}O_6$		+		[112, 91, 127]

перхлорати, сульфати, тiocianати), судова медицина (отрути) [109];

- * електропромисловість (провідники) [81, 126, 143];
- * металургійна промисловість [144, 145];
- * атомна енергетика [80].

Огляд сфер застосування капілярного електрофорезу для аналізу неорганічних йонів наведено в роботах [146–150]. У роботах [146, 147] зроблено огляд КЕ методик аналізу неорганічних йонів у зразках доквілля. А в роботах [148–150] увагу сфокусовано на визначенні неорганічних йонів у продуктах харчування.

8. Висновки

Пошук альтернативних методів для іонного аналізу вод є на сьогодні дуже актуальним. Методи, що традиційно застосовуються для цього в Україні, не забезпечують достатньої швидкості та чутливості аналізу, а також є недостатньо автоматизованими. Метод капілярного електро-

форезу, який широко використовується з цією метою в країнах Західної Європи та Північної Америки, в Україні до недавнього часу був невідомим.

Виходячи з даних, наведених у літературному огляді, можна зробити висновок, що капілярний електрофорез є чудовою альтернативою Високо-ефективній рідинній хроматографії (ВЕРХ) та іншим традиційним методам аналізу в різних областях застосування, у тому числі й під час проведення аналізу води.

Багатьма дослідниками було проведено порівняння результатів аналізу неорганічних йонів методом капілярного зонального електрофорезу з результатами, отриманими іншими методами: у випадку аніонів - йонною хроматографією [55, 76, 78, 93], йон-селективною електродною потенціометрією [55], калориметрією [133], у випадку катіонів — полум'яною атомною спектрометрією [125], атомно-адсорбційною спектрометрією [113, 124], титруванням [124], індуктивно зв'язаною плазмовою спектроскопією [107].

Результати, отримані різними методами, у більшості випадків повністю узгоджувались.

Метод капілярного електрофорезу дає змогу провести аналіз неорганічних йонів (катионів, аніонів) за 30 хвилин і швидше. Чутливість методу - до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Для проведення аналізу використовуються мікрокількості буферного розчину та зразка.

1. Шредер Г., Ніколаєвський А., Рибаченко В., Онейда Л. Швидкі аналітичні тести в хімічних дослідженнях докілья.- Донецьк, 2001.- 162 с.
2. Бювети Києва. Якість артезіанської води / За ред. В. В. Гончарука.- К.: Геопринт, 2003.- ПО с.
3. Калиниченко И. Е. Применение комплексных соединений для анализа воды // Химия и технология воды.- 1998.-Т. 20, № 1.-С. 84-91.
4. Караяннис М. И., Бланк А. Б., Эксперандова Л. П., Васюков А. Е., Беликов К. И., Фокина И. И., Лачин С. В., Черевик А. В. Химический состав поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения Харьковского региона // Химия и технология воды.- 2002.-Т. 24.-№ 1.
5. Золотовицкая Э. С., Глушкова Л. В., Штительман З. В., Бланк А. Б. Анализ питьевой воды с промышленных стокватомно-эмиссионным спектрографическим методом // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15.- № 4.
6. Luyez-Ruiz B. Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography // Journal of Chromatography A.- 2000.- Vol. 881, N 1-2.- P. 607.
7. www.rosslab.ru/chemistry
8. Riekkola M.-L., Jonsson J. A. Terminology for analytical capillary electromigration techniques. - ШПАС, 2002.
9. Mikkers F. E. P., Everaerts F. M., Verheggen Th. P. E. M. Concentration distributions in free zone electrophoresis // J. Chromatogr.- 1979.- Vol. 169.- P. 1.
10. Mikkers F. E. P., Everaerts F. M., Verheggen Th. P. E. M. High-performance zone electrophoresis // J. Chromatogr.- 1979.-Vol. 169.-P. 11.
11. Jorgenson J. W., Lukacs K. High-resolution separations based on electrophoresis and electroosmosis // J. Chromatogr.- 1981.- Vol. 218.- P. 209.
12. Vesterberg O. History of electrophoretic methods // J. Chromatogr. A.- 1989.- Vol. 480.- P. 3.
13. Terabe Sh. Micellar Electrokinetic Chromatography.- Beckman, 1992.
14. Shimura K. Recent advances in capillary isoelectric focusing: 1997-2001 // Electrophoresis.- 2002.- Vol. 23, N 22-23.- P. 3847.
15. Mohan D., Lee Ch. S. Extension of separation range in capillary isoelectric focusing for resolving highly basic biomolecules // J. Chromatogr. A.- 2002.- Vol. 979, N 1-2.-P. 271.
16. Guttman A., Shi L., Khandurina J., Wang X. Differential gene expression analysis by micro-preparative capillary gel electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 2003.- Vol. 1014, N 1-2.- P. 29.
17. Geoun M. B., Choi K. S., Lee Y.-L., Kim Y. Characterization of single-stranded DNA separation by capillary gel electrophoresis // Microchemical Journal.- 2002.- Vol. 72, N 3.- P. 305.
18. Kantiansky D., Marak J., Madajova V., Simunicova E. Capillary zone electrophoresis of complex ionic mixtures with on-line isotachophoretic sample pretreatment // J. Chromatogr. A.- 1993.- Vol. 638.- P. 137.
19. Wainright A., Williams S. J., Ciambone G., Xue Q., Wei J., Harris D. Sample pre-concentration by isotachopheresis in microfluidic devices // J. Chromatogr. A.- 2002.- Vol. 979, N 1-2.- P. 69.
20. Gebauer P., Demi M., Boček P., Janak J. Determination of nitrate, chloride and sulphate in drinking water by capillary free-zone electrophoresis // J. Chromatogr.- 1983.-Vol. 267.-P. 455.
21. Boček P., Foret F. Isotachopheresis In Inorganic Chemistry // J. Chromatogr.- 1984.- Vol. 313.- P. 189.
22. Fritz J. S., Breadmore M. C., Hilder E. F., Haddad P. R. Use of ionic polymers as stationary and pseudo-stationary phases in the separation of ions by capillary electrophoresis and capillary electrochromatography // J. Chromatogr. A.- 2002.- Vol. 942, N 1-2.- P. 11.
23. Sazelova P., Kaika V., Koval D., Kilar F., Knopp D., Peltre G. Analysis of water extracts from airborne dust samples by capillary isotachopheresis // J. Chromatogr. A.- 2003.- Vol. 990, N 1-2.- P. 303.
24. Sąddecka J., Polonsky J. Determination of inorganic anions in saliva by capillary isotachopheresis // Talanta.- 2003.- Vol. 59, N 4.- P. 643.
25. Jimidar M., Bourguignon B., Massart D. L. Selectivity optimization after prediction of the migration behaviour of anions in capillary ion analysis in the presence of micelles // Analytica Chimica Acta.- 1995.- Vol. 310.- P. 27.
26. Bjerregaard C., Moller P., Sørensen H. Determination of thiocyanate, iodide, nitrate and nitrite in biological samples by micellar electrokinetic capillary chromatography // J. Chromatogr. A.- 1995.- Vol. 717.- P. 409.
27. Jones P. (Guest Editor) // J. Chromatogr A.- 1999.-Vol. 834.- P. 1-460.
28. Rohlicek V., Deyl Z., Mikšík I. Determination of the isoelectric point of the capillary wall in capillary electrophoresis. Application to plastic capillaries // J. Chromatogr. A.- 1994.- Vol. 662.- P. 369.
29. Lamb J. D., Huxford T. L., Czirr K. B. Capillary electrophoresis of anions in an untreated polypropylene hollow fiber // J. Chromatogr. A.- 1996.- Vol. 739.- P. 373.
30. David Heiger. High performance capillary electrophoresis.- Agilent Technologies, 2000.
31. Руководство по капиллярному электрофорезу // Под ред. А. М. Волошук.- М., 1996.- 192 с.
32. Smith S. C., Strasters J. K., Khaledi M. G. Influence of operating parameters on reproducibility in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1991.- Vol. 559, N 1-2.- P. 57.
33. Harvey David. Modern analytical chemistry.- McGraw-Hill Higher Education, 2000.
34. Jones W. R., Jandik P. Controlled changes of selectivity in the separation of ions by capillary electrophoresis // J. Chromatogr.- 1991.- Vol. 546.- P. 445.
35. Jones W. R., Jandik P. Various approaches to analysis of difficult sample matrices of anions using capillary ion electrophoresis // J. Chromatogr.- 1992.- Vol. 608.- P. 385.

36. Boček P., Vespalec R., Giese R. W. Selectivity in CE // Analytical chemistry.- September 2000.- P. 587.
37. Harrold M. P., Wojtusik M. J., Riviello J., Henson P. Parameters influencing separation and detection of anions by capillary electrophoresis // J. Chromatogr.- 1993.- Vol. 640.- P. 463.
38. Soga T., Ross G. A. Capillary electrophoretic determination of inorganic and organic anions using 2,6-pyridinedicarboxylic acid: effect of electrolyte's complexing ability // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 767.- P. 223.
39. Harrold M., Stillian J., Bao L., Rocklin R., Avdalovic N. Capillary electrophoresis of inorganic anions and organic acids using suppressed conductivity detection strategies for selectivity control // J. Chromatogr. A.- 1995.- Vol. 717.- P. 371.
40. Stathakis C., Cassidy R. M. Effect of electrolyte composition in the capillary electrophoretic separation of inorganic/organic anions in the presence of cationic polymers // J. Chromatogr. A.- 1995.- Vol. 699.- P. 353.
41. Madajova V., Turcelova E., Kaniansky D. Influence of poly(vinylpyrrolidone) on isotachopheric separations of inorganic anions in aqueous electrolyte systems // J. Chromatogr.- 1992.- Vol. 589.- P. 329.
42. Fukushi K., Hiiro K. Use of cyclodextrins in the isotachopheric determination of various inorganic anions // J. Chromatogr.- 1990.- Vol. 518.- P. 189.
43. Gubitz G., Schmid M. G. Chiral separation principles in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 792.- P. 179.
44. Fanali S. Controlling enantioselectivity in chiral capillary electrophoresis with inclusion-complexation // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 792.- P. 227.
45. Chiari M. Enhancement of selectivity in capillary electrophoretic separations of metals and ligands through complex formation // J. Chromatogr. A.- 1998.- Vol. 805, N 1-2.- P. 1.
46. Shi Y., Fritz J. S. Separation of metal ions by capillary electrophoresis with a complexing electrolyte // J. Chromatogr. A.- 1993.- Vol. 640.- P. 473.
47. Kuban P., Kuban P., Kuban V. Simultaneous capillary electrophoretic separation of small anions and cations after complexation with ethylenediaminetetraacetic acid // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 836, N 1.- P. 75.
48. Shelton C. M., Koch J. T., Desai N., Wheeler J. F. Enhanced selectivity for capillary zone electrophoresis using ion-pair agents // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 792.- P. 455.
49. Iki N., Hoshino H., Yotsuyanagi T. Ion-association capillary electrophoresis. New separation mode for equally and highly charged metal chelates // J. Chromatogr. A.- 1993.- Vol. 652.- P. 539.
50. Harakuwe A. H., Haddad P. R., Buchberger W. Optimization of separation selectivity in capillary zone electrophoresis of inorganic anions using binary cationic surfactant mixtures // J. Chromatogr. A.- 1994.- Vol. 685.- P. 161.
51. Buchberger W., Haddad P. R. Effects of carrier electrolyte composition on separation selectivity in capillary zone electrophoresis of low- molecular-mass anions // J. Chromatogr.- 1992.- Vol. 608.- P. 59.
52. Sarmini K., Kennedler E. Influence of organic solvents on the separation selectivity in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 792.- P. 3.
53. Nair J. B., Izzo C. G. Anion screening for drugs and intermediates by capillary ion electrophoresis // J. Chromatogr.- 1993.- Vol. 640.- P. 445.
54. Riekkola M.-L., Wiedmer S. K., Valko I. E., Siren H. Selectivity in capillary electrophoresis in the presence of micelles, chiral selectors and non-aqueous media // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 792.- P. 13.
55. Yang Y., Liu F., Kang J., Ou Q. Improved selectivity of anions with methanol as additive. Determination of Cl⁻, NO₂⁻ and SO₄²⁻ in river water by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 393.
56. Schnierle P., Hauser P. C. Prevention of peak overlap in the capillary electrophoretic separation of inorganic cations by use of a positively charged coated capillary // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 779.- P. 347.
57. Yao X.-W., Wu D., Regnier F. E. Manipulation of electroosmotic flow in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1993.- Vol. 636, N 1.- P. 21.
58. Huang X., Coleman W. F., Zare R. N. Analysis of factors causing peak broadening in capillary zone electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1989.- Vol. 480.- P. 95.
59. Smith S. C., Strasters J. K., Khaleidi M. G. Influence of operating parameters on reproducibility in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1991.- Vol. 559.- P. 57.
60. www.ceandcec.com
61. Saari-Nordhaus R., Anderson J. M. Jr. Membrane-based solid-phase extraction as a sample clean-up technique for anion analysis by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1995.- Vol. 706.- P. 563.
62. Arce L., Rios A., Valcarcel M. Flow injection-capillary electrophoresis coupling to automate on-line sample treatment for the determination of inorganic ions in waters // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 791.- P. 279.
63. Valcarcel M., Arce L., Rios A. Coupling continuous separation techniques to capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 2001.- Vol. 924.- P. 3.
64. Saito Y., Jinno K. Miniaturized sample preparation combined with liquid phase separations // J. Chromatogr. A.- 2003.- Vol. 1000.- P. 53.
65. Kuban P., Karlberg B. On-line coupling of gas diffusion to capillary electrophoresis // Talanta.- 1998.- Vol. 45, N 3.- P. 477.
66. Boden J., Darius M., Bachmann K. Determination of inorganic and small organic anions in pure boric acid using capillary zone electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1995.- Vol. 716.- P. 311.
67. Jackson P. E., Haddad P. R. Optimization of injection technique in capillary ion electrophoresis for the determination of trace level anions in environmental samples // J. Chromatogr.- 1993.- Vol. 640.- P. 481-487.
68. Wojtusik M. J., Harrold M. P. Factors influencing trace ion analysis with preconcentration by electrostacking // J. Chromatogr. A.- 1994.- Vol. 671.- P. 411.
69. Cancelon P. F., Bryan C. R. Use of capillary electrophoresis for monitoring citrus juice composition // J. Chromatogr. A.- 1993.- Vol. 652.- P. 555.
70. Gebauer P., Thormann W., Boček P. Sample self-stacking in zone electrophoresis. Theoretical description of the zone electrophoretic separation of minor compounds in the presence of bulk amounts of a sample component with high mobility and like charge // J. Chromatogr.- 1992.- Vol. 608.- P. 47.
71. Tu Ch., Lee H. K. Determination of nitrate in seawater by capillary zone electrophoresis with chloride-induced sample self-stacking // J. Chromatogr. A.- 2002.- Vol. 966.- P. 205.
72. Wainright A., Williams S. J., Ciambone G., Xue Q., Wei J., Harris D. Sample pre-concentration by isotachopheric separation in microfluidic devices // J. Chromatogr. A.- 2002.- Vol. 979.- P. 69.

73. *Quirino J. P., Terabe Sh.* Sample stacking of cationic and anionic analytes in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 2000.- Vol. 902, N 1.- P. 119.
74. *Altria K. D.* Overview of capillary electrophoresis and capillary electrochromatography // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 856.- P. 443.
75. *Tenberken B., Ebert P., Hartmann M., Kibler M., Mainka A., Prokop T., Roder A., Bachmann K.* Analysis of single raindrops in the nl range by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1996.- Vol. 745.- P. 209.
76. *van den Hoop M. A. G. T., Cleven R. F. M. J., van Staden J., Neele J.* Analysis of fluoride in rain water comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion-selective electrode potentiometry // *J. Chromatogr. A.*- 1996.- Vol. 739.- P. 241.
77. *Shakulashvili N., Fuller T., Engelhardt H.* Simultaneous determination of alkali, alkaline earth and transition metal ions by capillary electrophoresis with indirect UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 2000.- Vol. 895.- P. 205.
78. *Kubaň P., Kubaň P., Kubaň V.* Capillary electrophoretic determination of inorganic anions in the drainage and surface water samples // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 848.- P. 545.
79. *Chen Z. L., Naidu R.* On-column complexation of metal ions using 2,6-pyridinedicarboxylic acid and separation of their anionic complexes by capillary electrophoresis with direct UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 966.- P. 245.
80. *Bondoux G., Jandik P., Jones W. R.* New approach to the analysis of low levels of anions in water // *J. Chromatogr.*- 1992.- Vol. 602.- P. 79.
81. *Carpio R. A., Jandik P., Fallen E.* Capillary electrophoresis methods for the trace cation analysis of semiconductor grades of hydrogen peroxide // *J. Chromatogr. A.*- 1993.- Vol. 657.- P. 185.
82. *Huang X., Gordon M. J., Zare R. N.* Bias in quantitative capillary zone electrophoresis caused by electrokinetic sample injection // *Analytical Chemistry.*- 1988.- Vol. 60, N 4.- P. 375.
83. *Jandik P., Jones W. R.* Optimization of detection sensitivity in the capillary electrophoresis of inorganic anions // *J. Chromatogr.*- 1991.- Vol. 546.- P. 431.
84. *Janoš P.* Role of chemical equilibria in the capillary electrophoresis of inorganic substances // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.- P. 3.
85. *Harakuwe A. H., Haddad P. R.* Control of separation selectivity in capillary zone electrophoresis of inorganic anions // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.- P. 213.
86. *Kaniansky D., Masar M., Marak J., Bodor R.* Capillary electrophoresis of inorganic anions // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.- P. 133.
87. *Wang P., Li S. F. Y., Lee H. K.* Measurement of nitrate and chlorate in swimming pool water by capillary zone electrophoresis // *Talanta.*- 1998.- Vol. 45.- P. 657.
88. *Fukushi K., Tada K., Takeda S., Wakida S., Yamane M., Higashi K., Hiiro K.* Simultaneous determination of nitrate and nitrite ions in seawater by capillary zone electrophoresis using artificial seawater as the carrier solution // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 838.- P. 303.
89. *Xu J., Chen Z., Yu J. C., Tang C.* Simultaneous determination of inorganic anions, carboxylic and aromatic carboxylic acids by capillary zone electrophoresis with direct UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 942.- P. 289.
90. *Santoyo E., Garcia R., Martinez-Frias J., Lopez-Vera F., Surendra P. Verma.* Capillary electrophoretic analysis of inorganic anions in atmospheric hailstone samples // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 956.- P. 279.
91. *Ehmann T., Fabry L., Riifer H., Kotz L., Pahlke S., Manlier C.* Modification and validation of the pyromellitic acid electrolyte for capillary electrophoretic determination of anions // *J. Chromatogr. A.*- 2003.- Vol. 995.- P. 217.
92. *Stover F. S.* Capillary electrophoresis of longer-chain polyphosphates // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 769.- P. 349.
93. *Oehrle S. A.* Analysis of anions in drinking water by capillary ion electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1996.- Vol. 733.- P. 101.
94. *Motellier S., Gurdale K., Pitsch H.* Sulfur speciation by capillary electrophoresis with indirect spectrophotometric detection: In search of a suitable carrier electrolyte to maximize sensitivity // *J. Chrom. A.*- 1997.- Vol. 770.- P. 311-319.
95. *Arellano M., Andrianary J., Dedieu F., Couderc F., Puig Ph.* Method development and validation for the simultaneous determination of organic and inorganic acids by capillary zone electrophoresis // *J. Chrom. A.*- 1997.- Vol. 765.- P. 321-328.
96. *Öztekın N., Nutku M. S., Erim F. B.* Simultaneous determination of nitrite and nitrate in meat products and vegetables by capillary electrophoresis // *Food chemistry.*- 2002.- Vol. 76.- P. 103.
97. *Zemann A. J.* Sub-minute separations of organic and inorganic anions with co-electroosmotic capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 787.- P. 243.
98. *Thornton M. J., Fritz J. S.* Separation of inorganic anions in acidic solution by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 770.- P. 301.
99. *Kaniansky D., Masar M., Bielicikova J.* Electroosmotic flow suppressing additives for capillary zone electrophoresis in a hydrodynamically closed separation system // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 792.- P. 483.
100. *Ve rheggen T. P. E. M., Everaerts F. M.* Equipment for multifunctional use in high-performance capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1993.- Vol. 638.- P. 147.
101. *Tindall G. W., Perry R. L.* Separation of fast anions by capillary electrophoresis without flow reversal // *J. Chromatogr. A.*- 1995.- Vol. 696.- P. 349.
102. *Harakuwe A. H., Haddad P. R., Thomas R.* Analysis of difficult samples by capillary zone electrophoresis. Simultaneous separation of detrimental anions in concrete digested with concentrated nitric acid // *J. Chromatogr. A.*- 1998.- Vol. 793.- P. 187.
103. *Buchberger W., Haddad P. R.* Separation of metallo-cyanide complexes by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 1994.- Vol. 687.- P. 343.
104. *Naujalis E., Padarauskas A.* Development of capillary electrophoresis for the determination of metal ions using mixed partial and complete complexation techniques // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 977.- P. 135.
105. *Janoš P.* Role of chemical equilibria in the capillary electrophoresis of inorganic substances // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.- P. 3.
106. *Geiser L., Varesio E., Veuthey J.-L.* Simultaneous analysis of metabisulfite and sulfate by CE with indirect UV detection. Application to and validation for a pharmaceutical formulation // *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*- 2003.- Vol. 31, N 6.- P. 1059.
107. *Ragueñas C., Xiong X., Lee H. K.* Single UV-absorbing background electrolyte for simultaneous detection of cations and anions in capillary electrophoresis // *J. Liquid*

- Chromatography.- 1999.- Vol. 22, N 15.- P. 2353.
108. *Padarauskas A., Olšauskaite V., Paliulionyte V.* Simultaneous determination of inorganic anions and cations in waters by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1998.- Vol. 829.- P. 359.
 109. *Miller M. L., Doyle J. M., Lee R. A., Gillette R.* Analysis of Anions by Capillary Electrophoresis and Ion Chromatography for Forensic Applications // *Forensic Science Communications.*- 2001.- Vol. 3.- N 3.
 110. *Padarauskas A., Olšauskaite V., Paliulionyte V.* New electrolyte system for the determination of ammonium, alkali and alkaline earth cations by capillary electrophoresis // *Anal. Chim. Acta.*- 1998.- Vol. 374, N 2-3.-P. 159.
 111. *Pozdniakova S., Padarauskas A., Schwedt G.* Simultaneous determination of iron (II) and iron (III) in water by capillary electrophoresis // *Analytica Chimica Acta.*- 1997.- Vol. 351, N 1-3.-P. 41.
 112. *Hiissa T., Siren H., Kotiaho T., Snellman M., Hautajarvi A.* Quantification of anions and cations in environmental water samples. Measurements with capillary electrophoresis and indirect-UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 853.- P. 403.
 113. *Haumann J., Boden J., Mainka A., Jegle U.* Simultaneous determination of inorganic anions and cations by capillary electrophoresis with indirect UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 2000.- Vol. 895.- P. 269.
 114. *Dabek-Zlotorzynska E., Lai E. P. C., Timerbaev A. R.* Capillary electrophoresis: the state-of-the art in metal speciation studies // *Anal. Chim. Acta.*- 1998.- Vol. 359.-P. 1.
 115. *Timerbaev A. R.* Element speciation analysis by capillary electrophoresis // *Talanta.*- 2000.- Vol. 52.- P. 573.
 116. *Timerbaev A. R.* Strategies for selectivity control in capillary electrophoresis of metal species // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 792.-P. 495.
 117. *Timerbaev A. R., Kung A., Keppler B. K.* Capillary electrophoresis of platinum-group elements. Analytical, speciation and biochemical studies // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 945.-P. 25.
 118. *Doble P., Haddad P. R.* Indirect photometric detection of anions in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.-P. 189.
 119. *Bardelmeijer H.A., Lingeman H., De Ruiter C., Underberg W. J. M.* Derivatization in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.*- 1998.- Vol. 807.- P. 3.
 120. *Kappes T., Hauser P. C.* Electrochemical detection methods in capillary electrophoresis and applications to inorganic species // *J. Chromatogr. A.*- 1999.- Vol. 834.- P. 89.
 121. *Schmitt-Kopplin P., Frommberger M.* Capillary electrophoresis - mass spectrometry: 15 years of developments and applications // *Electrophoresis.*- 2003.- Vol. 24, N 22-23.- P. 3837.
 122. *Siren H., Vantsi S.* Environmental water monitoring by capillary electrophoresis and result comparison with solvent chemistry techniques // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 957.-P. 17.
 123. *Hjerten S., Elenbring K., Kilar F., Liao J., Chen A. J. C., Siebert C. J., Zhu M.* Carrier-free zone electrophoresis, displacement electrophoresis and isoelectric focusing in a high-performance electrophoresis apparatus // *J. Chromatogr.*- 1987.- Vol. 403.- P. 47.
 124. *Stalberg O., Sander K., Sanger C.* The determination of bromide in a local anaesthetic hydrochloride by capillary electrophoresis using direct UV detection // *J. Chromatogr. A.*- 2002.- Vol. 977, N 2.- P. 265.
 125. *Yang Q., Jimidar M., Hamoir T. P., Smeyers-Verbeke J., Massart D. L.* Determination of alkali and alkaline earth metals in real samples by capillary ion analysis // *J. Chromatogr. A.*- 1994.- Vol. 673.- P. 275.
 126. *Padarauskas A., Schwedt G.* Capillary electrophoresis in metal analysis: Investigations of multi-elemental separation of metal chelates with aminopolycarboxylic acids // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 773.- P. 351.
 127. *Dabek-Zlotorzynska E., Dlouhy J. F.* Application of capillary electrophoresis in atmospheric aerosol analysis: determination of cations // *J. Chromatogr. A.*- 1995.- Vol. 706.- P. 527.
 128. *Macka M., Haddad P.* Determination of metal ions by capillary electrophoresis // *Electrophoresis.*- 1997.- Vol. 18.-P. 2482.
 129. *Weston A., Brown P. R., Jandik P., Heckenberg A. L., Jones W. R.* Optimization of detection sensitivity in the analysis of inorganic cations by capillary ion electrophoresis using indirect photometric detection // *J. Chromatogr.*- 1992.- Vol. 608.- P. 395.
 130. *Buchberger W., Cousins S. M., Haddad P. R.* Optimization of indirect UV detection in capillary zone electrophoresis of low-molecular-mass anions // *Trends in analytical chemistry.*- 1994.- Vol. 13, N 8.- P. 313.
 131. *Rocha F. R., Fracassi da Silva J. A., Lago C. L., Fornaro A., Ivano G. R.* Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection // *Atmospheric Environment.*- 2003.- Vol. 37, N 1.-P. 105.
 132. *Valsecchi S., Tartari G., Polesello S.* Determination of anions in rainwater by capillary electrophoresis with conductivity detection // *J. Chromatogr.*- 1997.- Vol. 760.-P. 326.
 133. *Hoop van den M. A. G. T., Staden van J. J.* Determination of phosphate in natural waters by capillary electrophoresis. Influence of solution composition on migration time and response // *J. Chromatogr. A.*- 1997.- Vol. 770.- P. 32.
 134. *Dabek-Zlotorzynska E., Dlouhy J. F., Houle N., Piechowski M., Ritchie S.* Comparison of capillary zone electrophoresis with ion Chromatography and standard photometric methods for the determination of inorganic anions in atmospheric aerosols // *J. Chromatogr. A.*- 1995.- Vol. 706.-P. 469.
 135. *Schwarz M. E.* Capillary electrophoretic determination of inorganic ions in prenatal vitamin formulation // *J. Chromatogr.*- 1993.- Vol. 640.- P. 441.
 136. *Saad B., Pok F. W., Sujari A. N. A., Saleh M. L.* Analysis of anions and cations in drinking water samples by Capillary Ion Analysis // *Food chemistry.*- 1998.- Vol. 61.-P. 249.
 137. *Cortacero-Ramirez S., Hernainz-Bermudez de Castro M., Segura-Carretero A., Cruces-Blanco C., Fernandez-Gutierrez A.* Analysis of beer components by capillary electrophoretic methods // *Trends in Analytical Chemistry.*- 2003.- Vol. 22.- P. 440.
 138. *Marshall P. A., Trenerry V. C.* The determination of nitrite and nitrate in foods by capillary ion electrophoresis // *Food chemistry.*- 1996.- Vol. 57.- P. 339.
 139. *Schmitt M., Saulnier F., Malhautier L., Linden G.* Effect of temperature on the salt balance of milk studied by capillary ion electrophoresis // *J. Chromatogr.*- 1993.- Vol. 640.- P. 419.
 140. *Friedberg M. A., Hinsdale M. E., Shihabi Z. K.* Analysis of nitrate in biological fluids by capillary electrophoresis //

- J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 781.- P. 491.
141. *Boudko D. Y., Cooper B. Y., Harvey W. R., Moroz L. L.* High-resolution microanalysis of nitrite and nitrate in neuronal tissues by capillary electrophoresis with conductivity detection // J. Chromatogr. B.- 2002.- Vol. 774.- P. 97.
 142. *Siren H., Kokkonen R., Hiissa T., Sarne T., Rimpinen O., Laitinen R.* Determination of soluble anions and cations from waters of pulp and paper mills with on-line coupled capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 2000.-Vol. 895.-P. 189.
 143. *Verhelst V., Mollie J.-P., Campeol F.* Capillary zone electrophoretic determination of ionic impurities in silicone products used for electronic applications // J. Chromatogr. A.- 1997.- Vol. 770.- P. 337.
 144. *Kelly R. G., Yuan J., Weyant C. M., Lewis K. S.* Applications of capillary electrophoresis in corrosion science and engineering // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 433.
 145. *Oehrle S. A.* Determination of inorganic and organic ions in nickel-plating baths by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1996.- Vol. 739.- P. 413.
 146. *Valsecchi S. M., Polesello S.* Analysis of inorganic species in environmental samples by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 363.
 147. *Fukushi K., Takeda S., Chayama K., Wakida S.-I.* Application of capillary electrophoresis to the analysis of inorganic ions in environmental samples // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 349.
 148. *Handbook of Food Analysis // Barry Mopper.* Determination of cations and anions by capillary electrophoresis.- NY: Marcel Dekker, 1996.- P. 1867-1887.
 149. *Blatny P., Kvasnicka F.* Application of capillary isotachophoresis and capillary zone electrophoresis to the determination of inorganic ions in food and feed samples // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 419.
 150. *Sqdecka J., Polonsky J.* Determination of inorganic ions in food and beverages by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A.- 1999.- Vol. 834.- P. 401.

N. Antoniuk, O. Vasylenko

THE USE OF CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS FOR THE DETERMINATION OF INORGANIC IONS

This paper provides an overview of the current state of the capillary zone electrophoresis application for the inorganic ions analysis. Theoretical bases, approaches to the development of the new methods and application areas are covered.