

УДК 543.545

Interfering Influence of Organic Acids Anions on the Determination of Fluoride Ions by Capillary Electrophoresis Using Chromate Background Electrolyte

Viktoria V. Sursyakova^{*a} and Anatoly I. Rubaylo^{a,b,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Siberian Federal University*

^c*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

^c*FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

^c*50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 21.11.2017, received in revised form 22.11.2017, accepted 06.12.2017

The interfering influence of the anions of typical low-molecular organic acids (citric, formic, maleic, fumaric, tartaric, succinic, and malic) on the determination of fluoride ions by capillary electrophoresis with using chromate background electrolyte was studied. For low concentration of fluoride ions, it was found that the peaks of anions of citric, maleic, and fumaric acids were well separated from the peak of fluoride ions. The peak of succinic acid was nearly baseline separated from the peak of fluoride ions. The peaks of anions of malic and formic acids were poorly separated from the peak of fluoride ions. The peak of tartaric acid was not separated from the peak of fluoride ions. It is shown that the anions of studied acids were baseline separated with the peak of fluoride ions when the difference between their effective electrophoretic mobility and mobility of fluoride ions was above or equal to $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords: capillary electrophoresis, organic acids, fluoride ions, anions determination.

DOI: 10.17516/1998-2836-0049.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: viktoria_vs@list.ru

Изучение мешающего влияния органических кислот на определение фторид-ионов методом капиллярного электрофореза с применением хроматного фонового электролита

В.В. Сурсякова^а, А.И. Рубайло^{а,б,в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/24

^бСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^вФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50

Изучено мешающее влияние анионов типичных низкомолекулярных органических кислот (лимонной, муравьиной, малеиновой, фумаровой, винной, янтарной, яблочной) на определение фторид-ионов методом капиллярного электрофореза с применением хроматного фонового электролита. Найдено, что для низкой концентрации аналитов (0.25 мМ) хорошо отделяются от пика фторид-ионов пики анионов лимонной, малеиновой и фумаровой кислот; практически до базовой линии делятся пики анионов янтарной кислоты и фторид-ионов; плохо отделяются от пика фторид-ионов пики анионов яблочной и муравьиной кислот; пик анионов винной кислоты при изученных условиях не делится с пиком фторид-ионов. Установлено, что анионы исследуемых кислот делятся до базовой линии с пиком фторид-ионов, если разность между их эффективной электрофоретической подвижностью и подвижностью фторид-ионов больше либо равна $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, органические кислоты, фторид-ионы, определение анионов.

Введение

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является одним из современных методов определения ионного состава различных объектов [1-11]. Типичная область применения КЭ – определение неорганических анионов, среди которых важное значение имеет определение фторид-ионов. С этой целью часто используется хроматный фоновый электролит [1-3]. Однако определению фторид-ионов методом капиллярного электрофореза могут мешать органические кислоты. Данная проблема недостаточно освещена в литературе. Обычно органические кислоты определяют методом КЭ с использованием фоновых электролитов другого состава с рН около 3 [5, 8].

Целью данной работы являлось изучение мешающего влияния органических кислот на определение фторид-ионов методом капиллярного электрофореза с применением хроматного фонового электролита.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на приборе КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН – системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent ³DCE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 48.5 см (эффективной длиной 40 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 °С. Детектирование проводили в УФ-области при 450 нм с опорной длиной волны 375 нм. Использовали напряжение -15 кВ. Для частичного подавления электроосмотического потока применяли гидродинамическое давление 50 мбар. Сигнал детектора обрабатывали при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы гидродинамический при давлении 50 мбар в течение 4 с.

Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore, France) с электропроводностью менее $0.1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Использовали хроматный фоновый электролит 4.7 мМ K_2CrO_4 , 0.3 мМ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (рН 7.2), который готовили следующим образом: в колбу на 100 мл с 50 мл дистиллированной воды добавляли 2.35 мл 200 мМ хромата калия и 0.3 мл 100 мМ дихромата калия, перемешивали и доводили до метки.

Перед работой капилляр последовательно промывали 0.1 М раствором NaOH в течение 5 мин, затем дважды по 5 мин деионизованной водой, 12 мин – раствором фонового электролита, между анализами – раствором фонового электролита в течение 5 мин.

Эффективную электрофоретическую подвижность анионов $\mu_{эл,i}$ рассчитывали по уравнению [1, 2]

$$\mu_{эл,i} = \mu_{сумм,i} + \mu_{ЭОП} - v_p \cdot \frac{l}{U} = \frac{l}{U} \left(\frac{l_{эфф}}{t_i} + \frac{l - l_{эфф}}{t_{ЭОП}} \right), \quad (1)$$

где $\mu_{сумм,i}$ – суммарная электрофоретическая подвижность иона; $\mu_{ЭОП}$ – вклад в подвижность электроосмотического потока; v_p – скорость потока электролита в капилляре, создаваемая приложением гидродинамического давления (м/с); U – напряжение; t_i – время миграции определяемого иона; l и $l_{эфф}$ – общая и эффективная длина капилляра (расстояние от входного конца капилляра до детектора); $t_{ЭОП}$ – время миграции sp_0 – системного пика с нулевой подвижностью, возникающего на выходном торце капилляра в начальный момент времени и достигающего детектора за счет ЭОП [2, 7].

Разности подвижностей находили по уравнению

$$\Delta\mu_{эл} = \mu_{эл,i} - \mu_{эл,F}, \quad (2)$$

где $\mu_{эл,F}$ – эффективная электрофоретическая подвижность фторид-ионов.

Разрешение пиков рассчитывали с использованием программы ChemStation следующим образом:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{(w_2 + w_1)/2}, \quad (3)$$

где t_1 и t_2 – времена миграции соседних пиков; w_1 и w_2 – ширина соответствующих пиков, измеренная у их основания.

Результаты и их обсуждение

Зарегистрированы электрофореграммы стандартного раствора фторид-ионов с концентрацией (0.25 мМ), а также фторид-ионов с добавками стандартных растворов типичных органических кислот с той же концентрацией с использованием хроматного фонового электролита (рис. 1). Применяли фиксированные условия электрофоретического разделения, оптимальные для определения типичных неорганических анионов, в том числе и фторид-иона [1, 2]. На рис. 1 видно, что хорошо отделяются от пика фторид-ионов пики анионов лимонной, малеиновой и фумаровой кислот. Также делятся практически до базовой линии пики анионов янтарной кислоты и фторид-ионов. Плохо отделяются от пика фторид-ионов пики анионов яблочной и муравьиной кислот. А пик анионов винной кислоты вообще при данных условиях не делится с пиком фторид-ионов.

В табл. 1 приведены разрешения пиков, значения электрофоретических подвижностей и разностей подвижностей, рассчитанные по уравнениям (1)-(3). Разделение пиков считается полным, если разрешение превышает 1.5. Из данных табл. 1 видно, что анионы исследуемых кислот делятся до базовой линии с пиком фторид-ионов, если их эффективная электрофо-

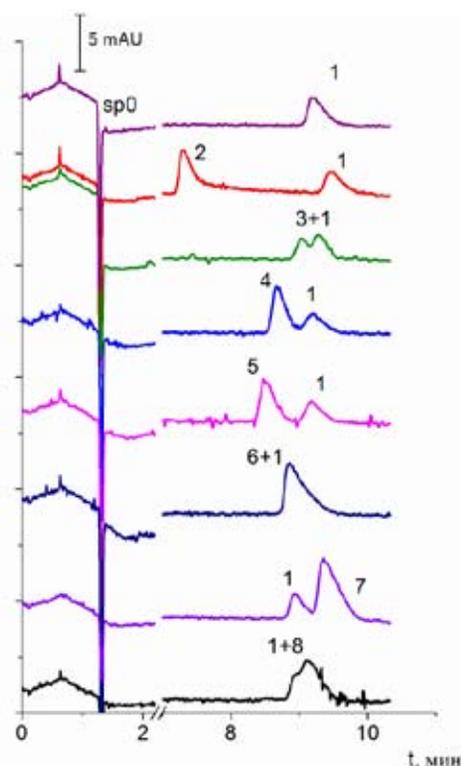


Рис. 1. Электрофореграммы фторид-ионов и анионов органических кислот (0.25 мМ). Пики: sp0 – системный пик с нулевой подвижностью, возникающий на выходном торце капилляра в начальный момент времени; 1 – фторид-ионы; 2 – лимонная кислота; 3 – муравьиная; 4 – малеиновая; 5 – фумаровая; 6 – винная; 7 – янтарная; 8 – яблочная

Fig. 1. Electropherograms of fluoride ions and anions of organic acids (0.25 mM). Peaks: sp0 is the system peak with null mobility (forming at outlet end of capillary at initial time); 1 – fluoride ion; 2 – citric acid; 3 – formic acid; 4 – maleic acid; 5 – fumaric acid; 6 – tartaric acid; 7 – succinic acid; 8 – malic acid

Таблица 1. Электрофоретические подвижности и их разности для изученных смесей ионов

Table 1. Electrophoretic mobilities and their differences for studied mixture of ions

№ раствора	Кислота	R_s	$\mu_{эл,i} \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta\mu_{эл} \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	HF	-	-59.6	-
2	Лимонная	4.6	-65.5	-6.8
	HF		-58.7	
3	Муравьиная	0.5	-59.4	-0.7
	HF		-58.7	
4	Малеиновая	1.5	-60.2	-1.5
	HF		-58.7	
5	Фумаровая	1.8	-60.2	-1.9
	HF		-58.3	
6	Винная + HF	0	-59.5	0
7	HF	1.0	-59.2	1.1
	Янтарная		-58.1	
8	HF	0.2	-59.1	0.3
	Яблочная		-58.8	

ретиическая подвижность отличается от подвижности фторид-ионов на $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или больше.

Однако стоит отметить, что эти заключения применимы для невысокой концентрации фторид-ионов и исследуемых органических кислот. При высокой концентрации этих веществ определению фторид-ионов не будет мешать только лимонная кислота. Для окончательной идентификации рекомендуется использовать стратегию нецелевого ионного анализа методом КЭ, в частности использовать два и более специально подобранных фоновых электролита [12].

Таким образом, показано, что определению фторид-ионов методом КЭ с применением хроматного фонового электролита может мешать присутствие винной, яблочной и муравьиной кислот. В высокой концентрации могут мешать малеиновая, фумаровая и янтарная кислоты. Из всех изученных кислот только лимонная кислота обладает сильно отличающейся подвижностью и не будет мешать определению фторид-ионов даже в высокой концентрации.

Список литературы

1. Kalyakin S.N., Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubailo A.I. Hydrodynamic suppression of the electroosmotic flow in capillary electrophoresis with indirect spectrophotometric detection. *Journal of Analytical Chemistry* 2009. Vol. 64(4), P. 398-403.
2. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. System peaks and optimization of anion separation in capillary electrophoresis with non-reversed electroosmotic flow. *Journal of Analytical Chemistry* 2012. Vol. 67(9), P. 783-789.
3. ГОСТ 31867-2012. Вода питьевая. Определение содержания анионов методами хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с. [GOST 31867-2012.

Drinking water. Determination of anions content by chromatography and capillary electrophoresis method. Moscow: Standardinform, 2014. 16 p. (In Russ.)]

4. Гуляева У.Е., Калякина О.П., Качин С.В., Полынцева Е.А., Сурсякова В.В., Азнаева М.Р. Применение ступенчатого элюирования для определения некоторых органических и неорганических анионов в снежном покрове. *Фундаментальные исследования* 2012 (6), С. 689-693. [Gulyaeva U.E., Kalyakina O.P., Kachin S.V., Polyntseva E.A., Sursyakova V.V., Aznaeva M.R. Applying of stepwise elution for determination of some organic and inorganic anion in snow cover. *Fundamental Research* 2012 (6), P. 689-693. (In Russ.)]

5. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Определение органических кислот во фруктовых и овощных соках методом капиллярного электрофореза. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2016. Т. 9(1), С. 100-108. [Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Determination of organic acids in fruit and vegetable juices using capillary electrophoresis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016. Vol. 9(1), P. 100-108. (In Russ.)]

6. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. New peak broadening parameter for the characterization of separation capability in capillary electrophoresis. *Journal of Separation Science* 2015. Vol. 38(4), P. 690-696.

7. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. System peaks in capillary zone electrophoresis of anions with negative voltage polarity and counter-electroosmotic flow. *Electrophoresis* 2011. Vol. 32(2), P. 210-217.

8. Сурсякова В.В., Попова О.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Новая методика определения органических кислот в винах методом капиллярного электрофореза. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2011. Т. 4(4), С. 393-400. [Sursyakova V.V., Popova O.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Novel method for determination of organic acids in wine using capillary electrophoresis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2011. Vol. 4(4), P. 393-400. (In Russ.)]

9. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Использование внутреннего стандарта при определении анионов методом капиллярного электрофореза с косвенным спектрофотометрическим детектированием. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2009. Т. 2(1), С. 42-47. [Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. The using of internal standard in determination of anions by capillary electrophoresis technique with indirect spectrophotometric detection. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2009. Vol. 2(1), P. 42-47. (In Russ.)]

10. Сургутскова А.Г., Бурмакина Г.В., Сурсякова В.В., Рубайло А.И. Применение метода высокоэффективного капиллярного электрофореза для мониторинга анионного состава пресноводных экосистем на примере реки Енисей. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2009. Т. 2(3), С. 266-274. [Surgutskova A.G., Burmakina G.V., Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. The using of high-performance capillary electrophoresis technique for monitoring of freshwater ecosystems by example river Yenisei. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2009. Vol. 2(3), P. 266-274. (In Russ.)]

11. Бондарева Л.Г., Калякина О.П., Бурмакина Г.В., Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Рубайло А.И. Исследование анионного состава объектов окружающей среды промышленной зоны г. Красноярск методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. *Жур-*

нал Сибирского федерального университета. *Химия* 2009. Т. 2(4), С. 368-376. [Bondareva L.G., Kalyakina O.P., Burmakina G.V., Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Rubailo A.I. The Study of anionic composition of the environment of the Krasnoyarsk's industrial zone by ion chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2009. Vol. 2(4), P. 368-376. (In Russ.)]

12. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Strategy for non-target ionic analysis by capillary electrophoresis with ultraviolet detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2017. Vol. 409(4), P. 1067-1077.