

## СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКС-СЕЛЕКТОРА

**Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
Ludmila.Neudachina@usu.ru

Поступила в редакцию 30 июня 2014 г.,  
после исправления – 30 июля 2014г.

На основании анализа литературных данных выбрано соединение (диглицилглицин – ГГГ), способное повысить селективность разделения этилендиаминтетраацетатных комплексов ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза (**КЗЭ**). Показано, что трипептид глицина, взаимодействуя с комплексами Ме-ЭДТА в капилляре, может выступать в роли комплекс-селектора.

Влияние ГГГ на электрофоретическое разделение комплексов десяти металлов (Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Bi(III)) исследовано в кислой среде, при отрицательной полярности источника напряжения, с использованием трех вариантов осуществления внутрикапиллярного комплексообразования. Добавление реагента в состав фосфатного ведущего электролита приводит к изменению собственных подвижностей комплексов Ме-ЭДТА и позволяет отделить комплексы Cr(III) от Zn(II), а Ni(II) и Co(II) – от Cd(II) и Mn(II). Возможно селективное определение комплексов Fe(III) и Bi(III) в присутствии других переходных металлов.

Разделение ионов тяжелых металлов при вводе отдельных зон комплексообразующих реагентов и пробы оказывается недостаточно селективным. При вводе отдельных зон ГГГ и комплексов Ме-ЭДТА достигается разделение комплексов Cu(II) и Pb(II). Таким образом, становится возможным одновременное определение ионов четырех металлов (Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III)) при 260 нм.

В оптимальных условиях анализа градуировочные графики линейны в диапазоне  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, величины пределов обнаружения составляют от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> для Pb(II) до 0.72 мг/дм<sup>3</sup> для Bi(III). Разработанный способ применен для анализа образцов отходов металлургического производства, печного шлака, сложного оксида, а также зеленого чая. Результаты анализа хорошо соотносятся с результатами, полученными методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

**Ключевые слова:** капиллярный зонный электрофорез, медь, свинец, железо, висмут, ЭДТА, диглицилглицин.

**Неудачина Людмила Константиновна** – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Института естественных наук УрФУ имени Б.Н. Ельцина.

**Область научных интересов:** свойства и аналитическое применение координационных соединений; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов металлов.

Автор более 100 публикаций.

**Лебедева Елена Леонидовна** – инженер кафедры аналитической химии Института естественных наук УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

**Область научных интересов:** электрофоретическое определение ионов тяжелых металлов.

Автор 3 статей.

### ВВЕДЕНИЕ

В капиллярном зонном электрофорезе разделение всегда основано на различной величине электрофоретических подвижностей электрозаряженных частиц. При этом определяющими факторами

разделения являются размер движущихся частиц и их заряд. Гидратированные ионы переходных металлов обладают близкими значениями радиусов и зарядов, а, следовательно, близкими значениями электрофоретических подвижностей, поэтому не используются для разделения методом капил-

лярного электрофореза. Использование комплексов ионов металлов с органическими реагентами дает положительные результаты при электрофоретическом разделении ионов, для которых константы устойчивости комплексов с данным реагентом значительно отличаются [1-3]. Дополнительным фактором, обеспечивающим разделение в этом случае, может быть увеличение кислотности среды, приводящее к разрушению малопрочных комплексов.

Известно, что электрофоретическое определение ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА возможно при использовании как положительной [4, 5], так и отрицательной [6-9] полярности источника напряжения. В то же время, поскольку данный реагент со всеми исследуемыми ионами образует прочные комплексы состава 1 : 1 и комплексы эти обладают близкими размерами и зарядами, то селективность разделения невелика. В частности, нами показано, что при pH = 9 и положительной полярности источника комплексы Fe(III), Zn(II) и Pb(II); Co(II) и Ni(II); а также Cd(II) и Mn(II) мигрируют вместе [10]. В кислой среде при отрицательной полярности источника не удается разделить этилендиаминтетраацетатные комплексы Cu(II) и Pb(II) [11].

Для повышения селективности разделения необходимо увеличить разницу в электрофоретических подвижностях комплексных ионов. Одним из способов решения этой задачи в рамках метода капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) является использование дополнительного реагента, способного образовывать с разделяемыми ионами комплексы, значительно различающиеся по устойчивости. Применение такого подхода, однако, ограничивается небольшим числом подходящих реагентов [12, 13].

Другим подходом к повышению селективности разделения этилендиаминтетраацетатных комплексов ионов металлов может служить применение реагентов, способных взаимодействовать с комплексами Me-ЭДТА по типу «гость-хозяин». Взаимодействия такого рода широко применяются в методах КЗЭ и мицеллярной электрокинетической хроматографии для эффективного разделения хиральных изомеров [14]. В качестве селекторов используются циклодекстрины [15-17], краун-эфир [18, 19] и другие соединения.

Макроциклический антибиотик ванкомицин был использован в качестве комплекс-селектора при капиллярном электрофоретическом определении этилендиаминтетраацетатных комплексов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) [20] и Cu(II), Pb(II), Fe(III) [21]. Однако авторы столкнулись с рядом трудностей, обусловленных невысокой химической устойчивостью ванкомицина, сильным поглощением реагента в УФ-области и склонностью его к адсорбции на стенках кварцевого капилляра. Задачей настоящего исследования является изучение возможности использования в качестве комплекс-селектора соединения более простого состава, коммерчески

доступного или легко синтезируемого, по возможности свободного от указанных недостатков. Таким соединением является диглицилглицин (ГГГ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в работе, имели квалификацию не ниже «х.ч.». Все растворы готовили ежедневно путем растворения необходимых количеств реагентов в деионизованной воде (удельным сопротивлением 18.2 МОм·см), приготовленной с использованием системы очистки воды Milli-Q A10 Academic (Millipore, США).

Электрофоретические и спектрофотометрические исследования проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург) с возможностью установки длины волны детектирования (190-400 нм), оснащенной кварцевым капилляром внутренним диаметром 75 мкм.

Новый капилляр готовили к работе последовательными 30-минутными промывками 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором HCl, деионизованной водой, 0.5 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH, затем водой и ведущим электролитом. Между измерениями капилляр промывали ведущим электролитом в течение 3 минут, на ночь оставляли его заполненным водой.

Электрофореграммы (ЭФГ) записывали и обрабатывали с помощью программного обеспечения Эльфоран 3.2.3. Сигналом детектора являлась безразмерная величина оптической плотности раствора в капилляре. Скорость миграции ионов оценивали по величине подвижности относительно нитрат-анионов  $\mu_{\text{отн}}$ , рассчитываемой по формуле:

$$\mu_{\text{отн}} = \frac{L_{\text{общ}} L_{\text{эфф}}}{U} \left| \frac{1}{t_{\text{Me-ЭДТА}}} - \frac{1}{t_{\text{NO}_3^-}} \right|,$$

где  $L_{\text{общ}}$  – общая длина капилляра, 0.6 м;  $L_{\text{эфф}}$  – эффективная длина капилляра, 0.5 м;  $U$  – напряжение, 20000 В;  $t_{\text{Me-ЭДТА}}$  и  $t_{\text{NO}_3^-}$  – времена миграции пиков комплексов и нитрата, соответственно, с.

Идентификацию компонентов проводили с использованием метода добавок либо по совпадению времен миграции компонентов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе. Количественное содержание ионов металлов определяли по предварительно построенному градуировочному графику – зависимости исправленной площади пика ( $S/t$ ) от концентрации металла в пробе. Правильность результатов анализа проверяли с использованием метода стандартных добавок, а также сравнением с результатами анализа тех же проб методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивной связанной плазмой.

Определение концентрации ионов металлов методом ААС проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 (Thermo Electron, США) с

Таблица 1

Длины волн для атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения ионов металлов, нм

Метод анализа	Cu	Pb	Fe	Bi
ААС	324.8	217.0	Не проводили	Не проводили
АЭС	324.754	220.353	259.9	190.6

атомизацией в пламени ацетилен-воздух по предварительно построенным градуировочным графикам. В качестве нулевого раствора и раствора сравнения использовали деионизованную воду. Проводили по три параллельных измерения, время каждого измерения – 4 с. Длины волн аналитических линий определяемых элементов приведены в табл. 1.

Атомно-эмиссионные измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo с индуктивно-связанной плазмой (Thermo Electron, США) методом градуировочного графика. Для анализа использовали аналитические линии, приведенные в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Выбор комплекс-селектора

Авторы [20, 21] считают, что взаимодействие ванкомицина с комплексами Me-ЭДТА обусловлено, с одной стороны, комплексообразованием по типу «гость-хозяин» с частью молекулы антибиотика, включающей три связанных макроциклических кольца, а с другой стороны – электростатическим взаимодействием ионизованных карбоксильных групп ЭДТА с вторичными аминогруппами молекулы ванкомицина.

Однако, поскольку молекула ванкомицина содержит множество функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов,

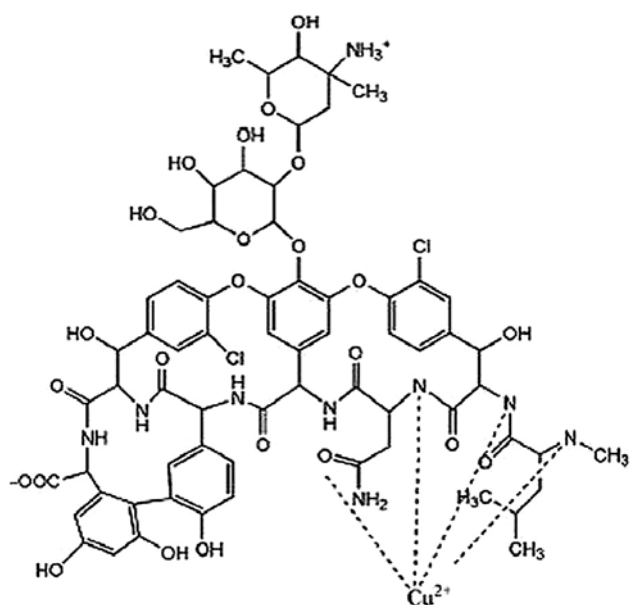


Рис. 1. Структура комплекса медь(II) – ванкомицин [23]

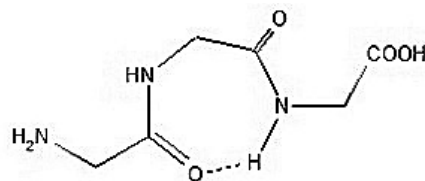


Рис. 2. Структурная формула диглицилглицина

можно предположить, что другие типы взаимодействия также вносят вклад в разделение комплексов Me-ЭДТА. В работе [22] показано, что ионы меди(II) способны образовывать прочный комплекс с ванкомицином состава 1 : 1, взаимодействуя с атомами азота пептидной цепи молекулы. Комплексообразующий фрагмент в молекуле ванкомицина содержит трипептидный блок и остаток аспарагина, при этом комплекс имеет квадратную координацию [23] (рис. 1).

В связи с этим в качестве потенциальных комплекс-селекторов были рассмотрены пептиды наиболее простой аминокислоты – глицина. Комплексообразование ионов меди(II) с пептидами глицина исследовано авторами [24] методом бумажного электрофореза. Показано, что электрофоретическая подвижность медных комплексов возрастает в ряду: глицин < глицилглицин < диглицилглицин = триглицилглицин, при этом все комплексы имеют состав 1 : 1. Таким образом, трипептид обеспечивает достаточную степень комплексообразования, и именно он был выбран в качестве вспомогательного комплексообразующего реагента в настоящей работе.

Диглицилглицин (рис. 2) хорошо растворим в воде [25]. Молекула реагента является амфолитом, изоэлектрическая точка составляет 5.5 [26]. За счет образования внутримолекулярных водородных связей молекула ГГГ может находиться в циклической форме [27].

ГГГ образует комплексы с ионами щелочно-земельных и переходных металлов, выступая как тетраденатный лиганд [28 – 30]. Можно предположить, что при взаимодействии с этилендиаминтетраацетатными комплексами переходных металлов, в частности меди(II), ГГГ может выступать как бидентатный лиганд (рис. 3).

Следует отметить, что диглицилглицин является промышленно выпускаемым и относительно недорогим химическим реактивом. Его растворы более стабильны, чем растворы ванкомицина, и могут храниться при комнатной температуре в течение недели.

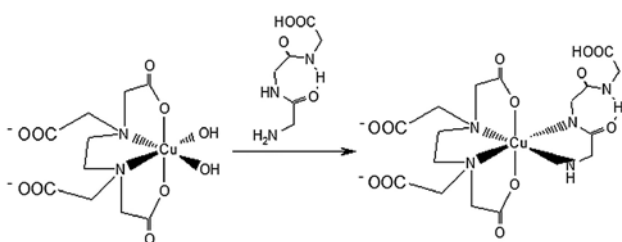


Рис. 3. Возможная структурная формула комплекса меди(II) с ЭДТА и диглицилглицином

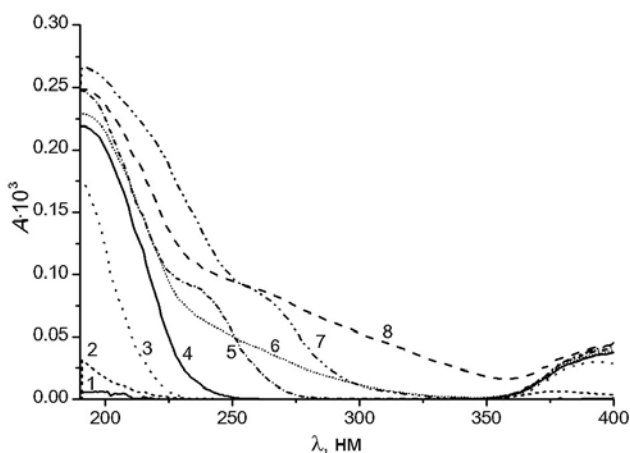


Рис. 4. Спектры поглощения фосфатного ведущего электролита (1),  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА (2),  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ГГГ (3),  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворов комплексов Cd(II) (4), Pb(II) (5), Cu(II) (6), Bi(III) (7), Fe(III) (8) с ЭДТА. pH = 5. «Капель 105М»,  $l = 75$  мкм. Раствор сравнения – деионизованная вода

### Изучение влияния комплекс-селектора на процесс электрофоретического разделения ионов переходных металлов

Исследование влияния ГГГ на разделение комплексов Ме-ЭДТА проводили, используя фосфатный ведущий электролит с добавкой гидроксида цетилтриметиламмония (ЦТА-ОН), при отрицательной полярности источника напряжения. Начальные условия разделения были выбраны, исходя из литературных данных [20, 21].

Для выбора длины волны прямого спектрофотометрического детектирования записывали спектры поглощения растворов комплексов Ме-ЭДТА, ГГГ и фосфатного ведущего электролита (рис. 4). С изменением pH вид спектров изменяется незначительно. Спектры поглощения комплексов Cd(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) и Cr(III) практически совпадают. На основании анализа спектров для прямого спектрофотометрического детектирования были выбраны длины волн 195 нм (обеспечивает наиболь-

шую чувствительность детектирования комплексов всех исследуемых металлов) или 260 нм (обеспечивает возможность селективного определения комплексов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III)), в отличие от авторов [20, 21], записывавших ЭФГ при 242 нм.

При изучении влияния ГГГ на разделение комплексов Ме-ЭДТА использовали три схемы проведения эксперимента:

- 1) предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА; ГГГ добавляли в состав ведущего электролита;
- 2) предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА; раствор ГГГ вводили в капилляр в виде отдельной зоны перед зоной пробы;
- 3) в капилляр вводили три последовательных зоны: ГГГ, соли металлов, ЭДТА.

Принцип разделения ионов в каждом из трех случаев схематично показан на рис. 5.

### Введение ГГГ в состав ведущего электролита

Типичный вид ЭФГ раствора, содержащего смесь ионов девяти тяжелых металлов с избытком ЭДТА, в присутствии и в отсутствии ГГГ в составе фосфатного ведущего электролита, приведен на рис. 6. Длина волны 195 нм выбрана для того, чтобы иметь возможность наблюдать на ЭФГ пики всех компонентов.

В отсутствие ГГГ возможно селективное определение только одного комплекса – Fe(III)-ЭДТА, поскольку комплексы остальных исследуемых металлов появляются в виде неразделенных пиков (ЭФГ 1, рис. 6). Введение ГГГ в состав ведущего электролита приводит к изменению собственных подвижностей комплексов Ме-ЭДТА, что проявляется в инверсии порядка миграции некоторых ионов и в появлении на ЭФГ новых пиков (ЭФГ 2, рис. 6). Хотя пары комплексов Cu(II) и Pb(II), Co(II) и Ni(II), Cd(II) и Mn(II) по-прежнему мигрируют совместно, становится возможным отделить комплексы Cr(III) и Zn(II) друг от друга, а Ni(II) и Co(II) – от Cd(II) и

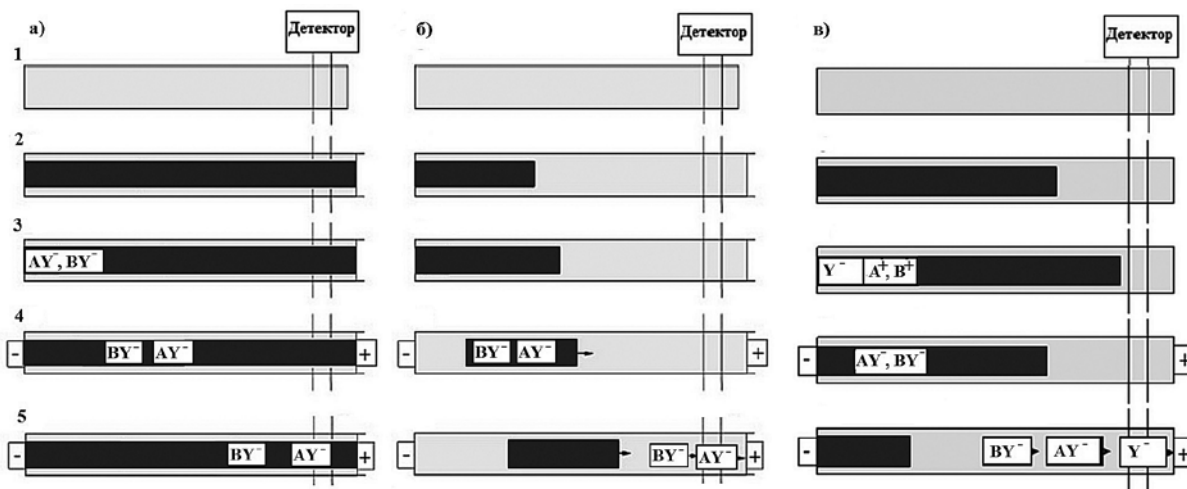


Рис. 5. Схема разделения ионов при различных вариантах осуществления внутрикапиллярного комплексообразования. AY<sup>-</sup>, BY<sup>-</sup> – комплексы Ме-ЭДТА, Y<sup>-</sup> – анион ЭДТА, A<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> - катионы металлов. Зона ГГГ выделена темным



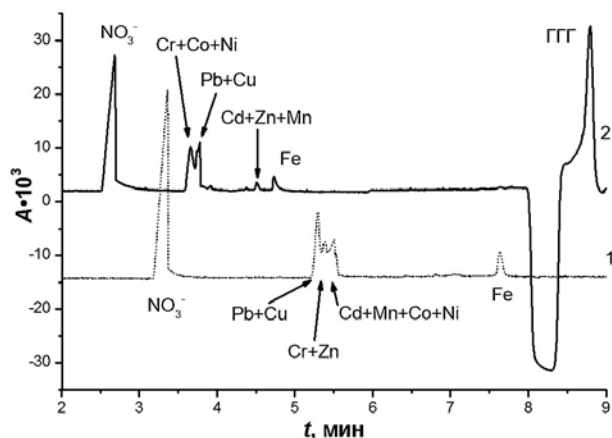


Рис. 6. ЭФГ раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Водущий электролит:  $0.025$  моль/дм<sup>3</sup> (1),  $0.05$  моль/дм<sup>3</sup> (2) фосфат,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН с добавкой 0 (1),  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (2) ГГГ, pH = 4.5.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 195$  нм,  $t^\circ = 25$  °C, ввод пробы 250 мбар·с

Mn(II). Из-за поглощения реагентом УФ-излучения возрастает уровень базовой линии, а также становится возможным наблюдать на ЭФГ отрицательный пик нейтральных компонентов при временах миграции около 9 минут.

Если принять, что собственная подвижность нитрат-анионов при изменении состава ведущего электролита остается примерно постоянной, то можно сравнить величины подвижностей комплексов относительно данного аниона  $\mu_{\text{отн}}$  для случаев отсутствия и присутствия ГГГ в составе ведущего электролита (табл. 2).

Анализ табл. 2 показывает, что добавление ГГГ приводит к уменьшению относительных подвижностей комплексов всех металлов, кроме Cd(II), Mn(II) и Zn(II), для которых устойчивость комплексов с ГГГ невысока. Отделение комплексов Cr(III) от Zn(II), Ni(II) и Co(II) от Cd(II) и Mn(II) также можно объяснить протекающим внутрикапиллярным комплексообразованием с ГГГ.

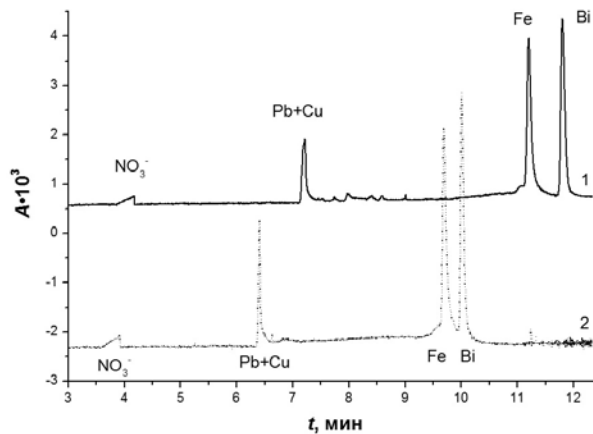


Рис. 7. ЭФГ растворов, содержащих по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III) и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Ввод пробы 150 мбар·с. Водущий электролит:  $0.100$  моль/дм<sup>3</sup> фосфат,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, pH = 4.50,  $C_{\text{ГГГ}} = 1.67 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (1), 0 (2).  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 260$  нм,  $t^\circ = 25$  °C

Варьирование параметров анализа, природы и состава ведущего электролита не приводит к улучшению разрешения пиков.

Для изучения возможности селективного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) на фоне других тяжелых металлов проводили исследование при длине волны детектирования 260 нм, при которой комплексы данных металлов с ЭДТА характеризуются избирательным светопоглощением. На ЭФГ раствора, содержащего смесь комплексов четырех указанных металлов, появляются четыре пика (рис. 7, ЭФГ 1). Комплексы Fe(III)-ЭДТА и Bi(III)-ЭДТА могут быть определены селективно, в то время как комплексы Cu(II) и Pb(II) мигрируют совместно. В целом картина ЭФГ идентична той, что наблюдается при использовании ведущего электролита, не содержащего ГГГ (рис. 7, ЭФГ 2).

### Ввод отдельных зон ГГГ, ионов металлов и ЭДТА

Таблица 2

Влияние присутствия ГГГ в составе ведущего электролита на относительные подвижности комплексов Me-ЭДТА

Ион металла	Логарифмы констант устойчивости комплексов Me-ГГГ [31]		Подвижность комплекса Me-ЭДТА относительно нитрат-аниона $\mu_{\text{отн}} \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	
	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	В отсутствии ГГГ	В присутствии ГГГ
Pb(II)	3.97	—	2.74	2.69
Cu(II)	5.127	9.6	2.74	2.69
Cr(III)	—	—	2.84	2.47
Zn(II)	3.28	6.45	2.84	3.76
Cd(II)	—	—	2.93	3.76
Mn(II)	—	—	2.93	3.76
Co(II)	3.14	5.44	2.93	2.47
Ni(II)	3.800	6.88	2.93	2.47
Fe(III)	—	—	4.16	4.02

Примечание: Прочерк означает отсутствие данных

Метод частичного заполнения капилляра до-полнительным комплексообразующим реагентом был использован, например, авторами [21] при раз-делении ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Селективность разделения комплексов этих металлов с ЭДТА как при предварительном, так и при внутрикапиллярном комплексообразовании оказалась невелика, и ком-плексы  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  мигрировали совместно в виде одного раздваивающегося пика. Добавление ванкомицина в качестве дополнительного комплексообра-зующего реагента в состав ведущего электролита было нежелательно, так как реагент обладает зна-чительным поглощением в области детектирования, что понижает чувствительность определения. Если же капилляр заполнить раствором ванкомицина не полностью, то при анализе реагент взаимодействует с аналитами в капилляре, но при этом не дости-гает зоны детектирования и не мешает определе-нию ионов металлов при выбранной длине волны детектирования. Была достигнута достаточно высо-кая чувствительность (пределы обнаружения ионов металлов  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>), но влияние ионов дру-гих металлов на определение  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  не было исследовано.

В данной работе изучали электрофоретиче-ское поведение ионов девяти тяжелых металлов:  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$ , вводя в капилляр последовательно зоны растворов ГГГ, ионов металлов и ЭДТА. Схема раз-деления при таком способе проведения анализа приведена на рис. 5, в. При подаче напряжения на электроды катионы металлов и анионы ЭДТА начи-нают двигаться навстречу друг другу, и на границе их зон происходит внутрикапиллярное комплексо-образование. В результате величина собственной подвижности ионов металлов, которая сначала была отрицательной (катионы металлов двига-лись в направлении, противоположном детектору), постепенно становится положительной, и анионы

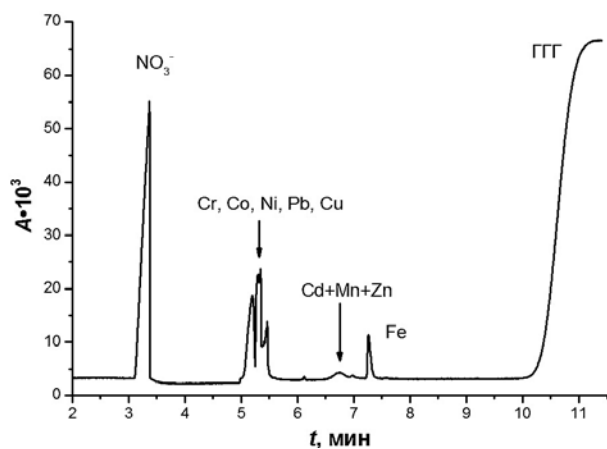


Рис. 8. ЭФГ раствора, содержащего по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Ввод  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ГГГ (рН 4.5) 5000 мбар·с. Ввод пробы 250 мбар·с. Ведущий электролит: 0.050 моль/дм<sup>3</sup> фосфат,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, рН = 4.5.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 195$  нм,  $t^\circ = 25$  °C

$\text{Me-ЭДТА}$  мигрируют к детектору. На своем пути эти анионы проходят через зону раствора ГГГ, обладающего малой собственной подвижностью. Взаимодействие комплексов с ГГГ может привести к тому, что их собственные подвижности дифференцируются, и произойдет разделение комплексов.

Установлено, однако, что разделение ионов тяжелых металлов при вводе отдельных зон комплексообразующих реагентов и пробы оказывается недостаточно селективным, поскольку даже в оптимальных условиях все комплексы металлов, образующиеся в капилляре в процессе анализа, появляются на ЭФГ в виде двух пиков и, таким образом, оказывают мешающее влияние на определение друг друга при совместном присутствии. Поэтому следующим этапом исследования было изучение возможности определения ионов металлов после предварительного комплексообразования с ЭДТА при вводе в капилляр отдельных зон ГГГ и комплексов  $\text{Me-ЭДТА}$ .

### Ввод отдельных зон ГГГ и комплексов $\text{Me-ЭДТА}$

Внутрикапиллярное взаимодействие комплексов  $\text{Me-ЭДТА}$  с ГГГ можно осуществить, используя ввод отдельных зон комплексов и селектора (рис. 5, б). Отрицательно заряженные комплексы мигрируют в процессе анализа в направлении детектора. В ту же сторону направлен электроосмотический поток. Если перед зоной пробы в капилляр поместить зону раствора, содержащего ГГГ, то комплексы  $\text{Me-ЭДТА}$  будут двигаться сквозь нее и произойдет взаимодействие. При этом заряд частиц ГГГ не играет решающей роли, важно лишь, чтобы скорость их движения была намного меньше скорости миграции комплексов  $\text{Me-ЭДТА}$ . Таким образом, можно предположить, что разделение лучше всего проводить в кислой или нейтральной среде, где ГГГ находится в виде катионов или медленно мигрирующих анионов. Проведение анализа в щелочной среде нежелательно, во-первых, из-за возрастания эффективного отрицательного заряда ГГГ, что должно привести к увеличению скорости его миграции к детектору, а во-вторых, из-за возможного щелочного гидролиза олигопептида.

Пример ЭФГ, полученных с использованием фосфатного ведущего электролита при рН 5.0 и длине волны детектирования 195 нм, показан на рис. 8. При этих условиях возможно селективное определение ионов  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$ . Добиться полного разделения комплексов тяжелых металлов данным способом не удастся, поскольку комплексы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  выйдут в виде четырех неразделенных пиков при временах миграции 5- 5.5 минут. Несмотря на то, что комплексообразование с триглицилглицином меняет подвижности исследуемых ионов, варьирование условий эксперимента (кислотность растворов, соотношение концентраций компонентов в пробе и

ведущем электролите, температура, ввод пробы в капилляр и др.) не привело к удовлетворительному электрофоретическому разделению всех десяти изученных металлов.

Изменение длины волны детектирования на 260 нм для селективного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) показывает, что введение зоны ГГГ перед зоной пробы приводит к качественному изменению подвижностей ионов Cu(II) и Pb(II) (рис. 9).

При отсутствии ГГГ эффективные (и относительные) подвижности комплексов с увеличением pH изменяются незначительно, достигая минимальных значений при pH = 4.5. В присутствии ГГГ увеличение pH приводит к тому, что подвижности комплексов изменяются в разной степени, т.е. осуществляется их дифференциация. В интервале pH 4.0-5.5 становится возможным разделение ионов Cu(II) и Pb(II), поскольку подвижность комплекса Cu(II) оказывается несколько больше подвижности комплекса Pb(II). Данный эффект можно объяснить существованием дополнительного химического равновесия с участием ионов ГГГ. Если обратиться к диаграммам распределения частиц в растворах, содержащих ионы Cu(II) или Pb(II) в присутствии ГГГ (рис. 10), то можно заметить, что в данном интервале pH состав (и заряд) комплексов, образуемых ионами металлов с ГГГ, отличается: в то время как для ионов Cu(II) характерно образование смешанного основного комплекса CuOH(ГГГ), ионы Pb(II) образуют с ГГГ кислые комплексы PbH(ГГГ)<sup>2+</sup>.

В то же время скорость миграции Fe(III) постепенно возрастает, а Bi(III) – уменьшается во всем исследованном диапазоне pH. В этом случае характер изменения подвижностей комплексов в отсутствие и в присутствии ГГГ одинаков. Отсутствие значительного влияния ГГГ на подвижности комплексов этих металлов объясняется тем, что химическое взаимодействие с ГГГ для них не характерно.

Путем последовательного варьирования параметров установлено, что оптимальными условиями для качественного и количественного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в виде их комплексов можно считать следующие: напряже-

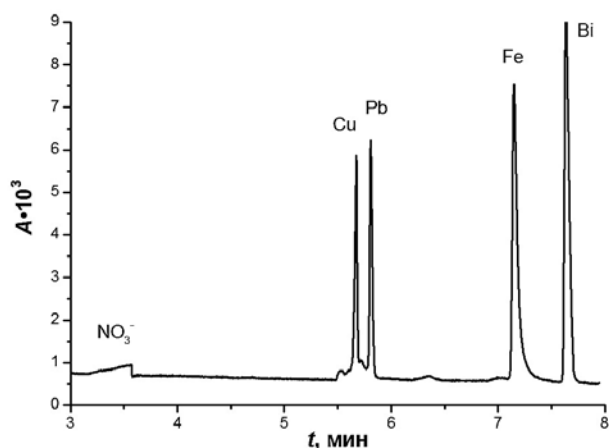


Рис. 9. ЭФГ растворов, содержащих по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Fe(III), Bi(III), Pb(II) и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Ввод  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ГГГ (pH = 4.5) 5000 мбар·с. Ввод пробы 250 мбар·с. Ведущий электролит: 0.050 моль/дм<sup>3</sup> фосфат,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, pH = 4.5.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 260$  нм,  $t^\circ = 25$  °С

ние -20 кВ; температура +20...+25 °С; длина волны 260 нм; ведущий электролит на основе фосфатного буферного раствора с pH = 4.5, общей концентрацией фосфата 0.1 моль/дм<sup>3</sup> и добавкой  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН; концентрация ЭДТА в пробе превышает общую концентрацию металлов в 7-10 раз; гидродинамический ввод  $12 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ГГГ, содержащего 0.1 моль/дм<sup>3</sup> фосфата с pH = 4.5, 750 мбар·с; гидродинамический ввод пробы 300 мбар·с.

Время анализа при этих условиях не превышает 8 минут. Между анализами рекомендуется проводить промывку раствором ведущего электролита в течение 2.5-5 минут, при этом ЭФГ характеризуются достаточно хорошей повторяемостью: относительное стандартное отклонение времен миграции пиков меньше 1 %, соответствующие величины для высот и площадей пиков не превышают 3-5 %.

В качестве аналитического сигнала для количественного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) можно использовать площадь или исправленную площадь соответствующих пиков. Используя растворы индивидуальных металлов различных

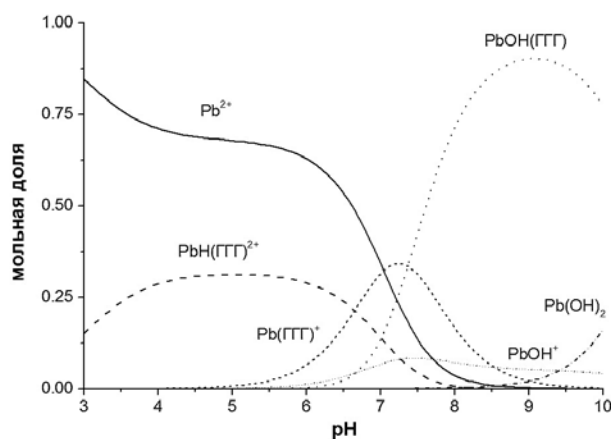
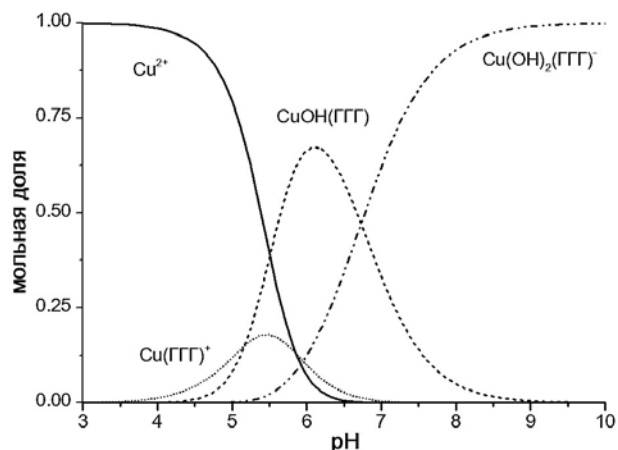


Рис. 10. Диаграммы распределения частиц в растворах, содержащих  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> Cu(II) (а) или Pb(II) (б) и  $1 \cdot 10^{-3}$  триглицилглицина. Диаграммы построены с использованием программы Hyperquad Simulation and Speciation [32]

**Таблица 3**

Величины пределов обнаружения и определения ионов металлов

Ион металла	Предел обнаружения		Предел определения	
	мг/дм <sup>3</sup>	моль/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	моль/дм <sup>3</sup>
Cu(II)	0.25	$3.91 \cdot 10^{-6}$	1.29	$2.03 \cdot 10^{-5}$
Pb(II)	0.05	$2.41 \cdot 10^{-7}$	0.35	$1.69 \cdot 10^{-6}$
Bi(III)	0.72	$3.44 \cdot 10^{-6}$	1.14	$5.45 \cdot 10^{-6}$
Fe(III)	0.60	$1.07 \cdot 10^{-5}$	0.80	$1.43 \cdot 10^{-5}$

концентраций, было установлено, что градуировочные графики в обоих случаях линейны в диапазоне от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. При анализе проб с большим содержанием ионов металлов требуется предварительное разбавление пробы. Величины пределов обнаружения и определения рассчитывали как концентрации, соответствующие отношению сигнал/шум = 3 и 10, соответственно. Полученные значения для каждого металла, выраженные в мг/дм<sup>3</sup> и моль/дм<sup>3</sup>, приведены в табл. 3.

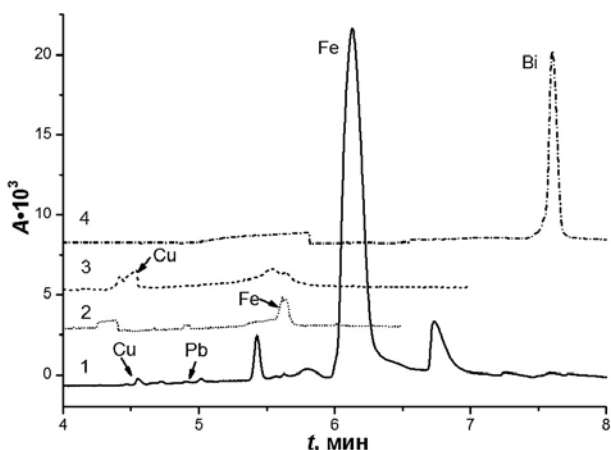


Рис. 11. ЭФГ растворов зеленого чая (1), печного шлака (2), отходов металлургического производства (3) и сложного оксида (4). Ввод  $1.67 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ГГГ (рН = 4.5) 750 мбар·с. Ввод пробы 300 мбар·с. Ведущий электролит: 0.100 моль/дм<sup>3</sup> фосфат,  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, рН 4.5.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 260$  нм,  $t^0 = 20$  °С

Таким образом, данный способ позволяет проводить определение ионов тяжелых металлов с достаточной хорошей чувствительностью.

**Анализ реальных объектов**

Разработанный способ анализа был применен для определения содержания ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в различных природных и технических объектах.

Образец отходов металлургического производства, основным компонентом которого является хлорид меди(II), растворяли в царской водке при нагревании. Пробу печного шлака, содержащего кальций, железо, титан, марганец и ванадий, растворяли в хлороводородной кислоте. Для разложения сложного оксида предполагаемого состава  $Bi_{12.8}Ca_{0.2}Mo_5O_{34}$  его сначала нагревали с раствором гидроксида натрия, а затем добавляли концентрированную азотную кислоту до полного растворения пробы. Подготовку пробы зеленого цейлонского чая к анализу осуществляли двумя способами: завариванием и открытым кислотным разложением. Чтобы оценить концентрацию ионов металлов, содержащихся в напитке, навеску чая массой около 1 г заливали вскипевшей деионизованной водой в количестве примерно 20 см<sup>3</sup> и настаивали 5 минут. Для определения общего содержания металлов в чайном листе пробу чая массой около 1 г разлагали при нагревании в смеси азотной и хлороводородной кислот в соотношении 1 : 3 с последующим упариванием раствора [33].

Приготовленные растворы затем охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и разбавляли до определенного объема деионизованной водой в мерной колбе. В пробирку Эппендорфа помещали необходимый объем приготовленного раствора, добавляли раствор ЭДТА и подвергали электрофоретическому анализу. Примеры полученных ЭФГ приведены на рис. 11. Результаты анализов приведены в табл. 4. Установлено, что электрофореграммы растворов холостых проб в интервале 4 – 12 минут пиков не содержат.

Сравнение результатов, полученных методом КЗЭ, с результатами, полученными методами

**Таблица 4**

Определение содержания тяжелых металлов в различных пробах, мг/дм<sup>3</sup>

Проба	Ион металла	Метод анализа	
		КЗЭ	АЭС
Раствор отходов металлургического производства	Cu(II)	$6102 \pm 1472$	$7550 \pm 206^*$
Раствор печного шлака	Fe(III)	$23.2 \pm 13.1$	$19.0 \pm 0.2$
Раствор сложного оксида	Bi(III)	$667 \pm 274$	$687 \pm 20$
Настой зеленого чая	Pb(II)	$0.073 \pm 0.027$	$0.077 \pm 0.067$
	Fe(III)	$1.63 \pm 0.08$	–
	Cu(II)	$0.263 \pm 0.025$	$0.266 \pm 0.007$
Раствор зеленого чая	Fe(III)	$3.04 \pm 0.12$	–
	Cu(II)	$0.527 \pm 0.021$	$0.533 \pm 0.017$

Примечание: \* – ААС; прочерк означает отсутствие данных



ААС и АЭС (табл. 4), показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой с учетом случайной погрешности, при этом электрофоретическая методика обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов при определении ионов Pb(II) и дает возможность определять содержание ионов Fe(III).

По результатам проведенных исследований подана заявка на выдачу патента на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза», зарегистрированная под № 2012137357 от 31.08.2012, имеется решение о выдаче патента от 04.07.2014.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано электрофоретическое поведение комплексов десяти тяжелых металлов (Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Bi(III)) с ЭДТА в кислой среде, при отрицательной полярности источника напряжения. Показано, что использование комплекс-селектора достаточно простого состава – диглицилглицина – повышает селективность разделения. Установлены условия для электрофоретического разделения и определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III), определен диапазон линейности градуировочных графиков, рассчитаны пределы определения и обнаружения данных ионов. Показана возможность применения разработанной методики для анализа различных природных и промышленных объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Vogt C., Klunder G.L. Separation of metal ions by capillary electrophoresis—diversity, advantages, and drawbacks of detection methods // *Fresen. J. Anal. Chem.* 2001. V. 370, № 4. P. 316-331.
- Timerbaev A.R. Strategies for selectivity control in capillary electrophoresis of metal species // *J. Chrom. A.* 1997. V. 792, № 12. P. 495-518.
- Chiari M. Enhancement of selectivity in capillary electrophoretic separations of metals and ligands through complex formation // *J. Chrom. A.* 1998. V. 805, № 1-2. P. 1-15.
- Fukushi K., Hiio K. Determination of magnesium and calcium ions in seawater by capillary zone electrophoresis // *Fresen. J. Anal. Chem.* 1996. V. 356, № 2. P. 150-154.
- Malik A.K., Seidel B.S., Faubel W. Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA // *J. Chrom. A.* 1999. V. 857, № 1-2. P. 365-368.
- Kubán P., Kubán P., Kubán V. Simultaneous capillary electrophoretic separation of small anions and cations after complexation with ethylenediaminetetraacetic acid // *J. Chrom. A.* 1999. V. 836, № 1. P. 75-80.
- Chen Z., Naidu R. On-column complexation and simultaneous separation of vanadium(IV) and vanadium(V) by capillary electrophoresis with direct UV detection // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 374, № 3. P. 520-525.
- Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing EDTA complexes by capillary zone electrophoresis / B. Baraj [et al.] // *J. Chrom. A.* 1995. V. 695, № 1. P. 103-111.

- Pozdniakova S., Padaruskas A. Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones // *Analyst.* 1998. V. 123, № 7. P. 1497-1500.
- Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Лебедева Е.Л. Электрофоретическое определение содержания ионов меди(II) в водах после комплексообразования с этилендиаминетрауксусной кислотой // *Зав. лаб.* 2011. Т. 77, № 1. С. 8-13.
- Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К. Совместное определение ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза // *Мат. II Всерос. конф. «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез».* Краснодар, 2013. С. 58.
- Capillary electrophoretic separation of metal ions using complex forming equilibria of different stabilities / S. Conradi [et al.] // *J. Chrom. A.* 1996. V. 745, № 1-2. P. 103-109.
- Haumann I., Bächmann K. On-column chelation of metal ions in capillary zone electrophoresis // *J. Chrom. A.* 1995. V. 717, № 1-2. P. 385-391.
- Tsioupi D.A., Stefan-vanStaden R.-I., Kapnissi-Christodoulou C.P. Chiral selectors in CE: Recent developments and applications // *Electrophoresis.* 2013. V. 34, № 1. P. 178-204.
- Карцова Л.А., Комарова Н.В. Влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринов на разделение позиционных изомеров нитро-, amino-, хлор-, гидроксипроизводных бензойной кислоты с использованием капиллярного электрофореза // *Журн. аналит. химии.* 2003. V. 58, № 10. P. 1085-1092.
- Использование циклодекстринов для разделения энантиомеров / О.А. Шпигун [и др.] // *Успехи химии.* 2003. V. 72, № 12. P. 1167-1189.
- Application of charged single isomer derivatives of cyclodextrins in capillary electrophoresis for chiral analysis / V. Cucinotta [et al.] // *J. Chrom. A.* 2010. V. 1217, № 7. P. 953-967.
- Kuhn R., Stoecklin F., Erni F. Chiral separations by host-guest complexation with cyclodextrin and crown ether in capillary zone electrophoresis // *Chromatographia.* 1992. V. 33, № 1-2. P. 32-36.
- Detection and separation of free amino acid enantiomers by capillary electrophoresis with a chiral crown ether and indirect photometric detection / Y. Kuwahara [et al.] // *Chromatographia.* 2005. V. 62, № 9-10. P. 505-510.
- Threeprom J., Som-aum W., Lin J. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector // *Chinese J. Chem.* 2006. V. 24, № 12. P. 1747-1753.
- Threeprom J., Som-Aum W., Lin J.-M. Determination of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) with capillary electrophoresis using ethylenediaminetetraacetic acid as a complexing agent and vancomycin as a complex selector // *Anal. Sci.* 2006. V. 22, № 9. P. 1179-1184.
- Unusual binding ability of vancomycin towards Cu<sup>2+</sup> ions / M. Świątek [et al.] // *Dalton T.* 2005. № 23. P. 3808-3813.
- Structural features of the Cu(2+)-vancomycin complex / M. Kucharczyk [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* 2008. V. 102, № 4. P. 936-942.
- Carnegie P.R., Synge R.L.M. Filter-Paper ionophoresis of cupric complexes of neutral amino acids and oligopeptides // *Biochem. J.* 1961. V. 78, № 4. P. 692-696.
- Talukdar H., Rudra S., Kundu K.K. Thermodynamics of transfer of glycine, diglycine, and triglycine from water to aqueous solutions of urea, glycerol, and sodium nitrate // *Can. J. Chem.* 1988. V. 66, № 3. P. 461-468.
- Stiasny E., Scotti H. Das Säure- und Alkali-Bindungsvermögen von Peptiden // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1930. V. 63, № 11. P. 2977-2983.

27. Toroz D., van Mourik T. Structure of the gas-phase glycine tripeptide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12, № 14. P. 3463-3473.
28. Dobbie H., Kermack W.O. Complex-formation between polypeptides and metals. 3. The reaction between cupric ions and diglycylglycine // *Biochem. J.* 1955. V. 59, № 2. P. 257-264.
29. Murphy C.B., Martell A.E. Metal chelates of glycine and glycine peptides // *J. Biol. Chem.* 1957. V. 226, № 1. P. 037-050.
30. Equilibrium and structural studies on copper(II) complexes of tetra-, penta- and hexa-peptides containing histidyl residues at the C-termini / K. Várnagy [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton.* 2000. № 4. P. 467-472.
31. The IUPAC Stability Constants Database, SC-Database and Mini-SCDatabase // Academic Software. [Электронный ресурс]: <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm> (дата обращения: 17.06.2014)
32. HySS2009. Hyperquad Simulation and Speciation // Protonic Software. [Электронный ресурс]: <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm> (дата обращения: 17.06.2014)
33. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л., Кузнецов А.О. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае // *Химия раст. сырья.* 2011. № 4. С. 161-167.

## SIMULTANEOUS DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS BY CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS USING A COMPLEX SELECTOR

L.K. Neudachina, E.L. Lebedeva

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin» (UrFU)  
pr. Lenina, 51, Ekaterinburg, 620000, Russian Federation  
Ludmila.Neudachina@usu.ru

The usage of diglycylglycine (GGG) was proposed to improve the separation of the complexes of heavy metal ions with EDTA by capillary zone electrophoresis. The tripeptide can interact with the complexes in capillary and thereby acts as a complex selector.

The influence of GGG on the electrophoretic behavior of ten metal complexes (Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Bi(III)) was studied in an acidic media using a negative polarity voltage supply. Three modes were proposed for the implementation of the in-capillary complexation. An addition of the reagent to the phosphate buffer solution changes the migration order of the complexes thus enabling separation of Cr(III) from Zn(II) and Ni(II) and Co(II) from Cd(II) and Mn(II). It is possible to determine Fe(III) and Bi(III) complexes selectively in presence of other heavy metal ions.

An injection of separate zones of EDTA, metal ions and GGG doesn't provide good separation. A consecutive injection of Me-EDTA and GGG zones leads to Cu(II) and Pb(II) separation. So, it is possible to determine four metal ions (Cu(II), Pb(II), Fe(III) and Bi(III)) simultaneously at 260 nm.

Calibration graphs plotted in optimal conditions show linearity within the concentration range from  $5 \cdot 10^{-6}$  to  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Limits of detection were calculated to be from 0.05 mg/dm<sup>3</sup> for Pb(II) ions to 0.72 mg/dm<sup>3</sup> for Bi(III). The proposed technique was applied for the determination of copper, lead, iron and bismuth in some natural and industrial samples.

**Keywords:** capillary zone electrophoresis, copper, lead, iron, bismuth, EDTA, diglycylglycine.

## REFERENCES

- Vogt C., Klunder G.L. Separation of metal ions by capillary electrophoresis—diversity, advantages, and drawbacks of detection methods. *Fresen. J. Anal. Chem.* 2001, vol. 370, no. 4, pp. 316-331. doi:10.1007/s002160100830.
- Timerbaev A.R. Strategies for selectivity control in capillary electrophoresis of metal species. *J. Chrom. A*, 1997, vol. 792, no. 1-2, pp. 495-518. doi: 10.1016/S0021-9673(97)00618-3.
- Chiari M. Enhancement of selectivity in capillary electrophoretic separations of metals and ligands through complex formation. *J. Chrom. A*, 1998, vol. 805, no. 1-2, pp. 1-15. doi: 10.1016/S0021-9673(98)00012-0.
- Fukushi K., Hiroy K. Determination of magnesium and calcium ions in seawater by capillary zone electrophoresis. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 356, no. 2, pp. 150154. doi:10.1007/s0021663560150.
- Malik A.K., Seidel B.S., Faubel W. Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA. *J. Chrom. A*, 1999, vol. 857, no. 1-2, pp. 365-368. doi:10.1016/S0021-9673(99)00789-X.
- Kubán P., Kubán P., Kubán V. Simultaneous capillary electrophoretic separation of small anions and cations after complexation with ethylenediaminetetraacetic acid. *J. Chrom. A*, 1999, vol. 836, no. 1, pp. 75-80. doi:10.1016/S0021-9673(98)00980-7.
- Chen Z., Naidu R. On-column complexation and simultaneous separation of vanadium(IV) and vanadium(V) by capillary electrophoresis with direct UV detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, vol. 374, no. 3, pp. 520-525. doi: 10.1007/s00216-002-1456-y.
- Baraj B., Martínez M., Sastre A., Aguilar M. Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing EDTA complexes by capillary zone electrophoresis. *J. Chrom. A*, 1995, vol. 695, no. 1, pp. 103-111. doi: 10.1016/0021-9673(94)01078-S.
- Pozdniakova S., Padaruskas A. Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones. *Analyst*, 1998, vol. 123, no. 7, pp. 1497-1500. doi: 10.1039/A800892B.

10. Neudachina L.K., Lakiza N.V., Lebedeva E.L. [Electrophoretic determination of copper(II) ions content in waters after complexation with ethylenediaminetetraacetic acid]. *Zavodskaya laboratoriya [Industrial Laboratory]*, 2011, vol. 77, no. 1, pp. 813 (in Russian).
11. Lebedeva E.L., Neudachina L.K. [Simultaneous determination of heavy metal ions by capillary zone electrophoresis]. *Materialy II Vserossiiskoi konferentsii «Analiticheskaya khromatografiya i kapillarnyi elektroforez»* [Proc. II All-Russ. Conf. "Analytical chromatography and capillary electrophoresis"]. Krasnodar, 2013, p. 58 (in Russian).
12. Conradi S., Vogt C., Wittrisch H., Knobloch G., Werner G. Capillary electrophoretic separation of metal ions using complex forming equilibria of different stabilities. *J. Chrom. A*, 1996, vol. 745, no. 1–2, pp. 103–109. doi:10.1016/0021-9673(96)00268-3.
13. Haumann I., Bächmann K. On-column chelation of metal ions in capillary zone electrophoresis. *J. Chrom. A*, 1995, vol. 717, no. 1–2, pp. 385–391. doi:10.1021/ac00002a017.
14. Tsioupi D.A., Stefan-vanStaden R.-I., Kapnissi-Christodoulou C.P. Chiral selectors in CE: Recent developments and applications // *Electrophoresis*. 2013, vol. 34, no. 1, pp. 178–204. doi: 10.1002/elps.201370013.
15. Kartsova L.A., Komarova N.V. [Influence of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins on the separation of positional isomers of benzoic acid nitro, amino, chloro, and hydroxy derivatives by capillary electrophoresis]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical chemistry]. 2003, vol. 58, no. 10, pp. 1085–1092 (in Russian).
16. Shpigun O.A., Anan'eva I.A., Budanova N.I., Shapovalova E.N. [Use of cyclodextrins for separation of enantiomers]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2003, vol. 72, no. 12, pp. 1167–1189 (in Russian).
17. Cucinotta V., Contino A., Giuffrida A., Maccarrone G., Messina M. Application of charged single isomer derivatives of cyclodextrins in capillary electrophoresis for chiral analysis. *J. Chrom. A*, 2010, vol. 1217, no. 7, pp. 953–967. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.094.
18. Kuhn R., Stoecklin F., Erni F. Chiral separations by host-guest complexation with cyclodextrin and crown ether in capillary zone electrophoresis. *Chromatographia*, 1992, vol. 33, no. 1–2, pp. 32–36. doi:10.1007/BF02276847.
19. Kuwahara Y., Nagata H., Nishi H., Tanaka Y., Kakehi K. Detection and separation of free amino acid enantiomers by capillary electrophoresis with a chiral crown ether and indirect photometric detection. *Chromatographia*, 2005, vol. 62, no. 9–10, pp. 5055–510. doi 10.1365/s10337-005-0658-9.
20. Threeprom J., Som-aum W., Lin J. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector. *Chinese J. Chem*, 2006, vol. 24, no. 12, pp. 1747–1753. doi: 10.1002/cjoc.200690327
21. Threeprom J., Som-aum W., Lin J.-M. Determination of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) with capillary electrophoresis using ethylenediaminetetraacetic acid as a complexing agent and vancomycin as a complex selector. *Anal. Sci.*, 2006, vol. 22, no. 9, pp. 1179–1184. doi:10.2116/analsci.22.1179.
22. Świątek M., Valensin D., Migliorini C., Gaggelli E., Valensin G., Jeżowska-Bojczuk M. Unusual binding ability of vancomycin towards Cu<sup>2+</sup> ions. *Dalton T.*, 2005, no. 23, pp. 3808–3813. doi: 10.1039/b508662k.
23. Kucharczyk M., Brzezowska M., Maciag A., Lis T., Jeżowska-Bojczuk M. Structural features of the Cu(2+)-vancomycin complex. *J. Inorg. Biochem.*, 2008, vol. 102, no. 4, pp. 936–942. doi:10.1016/j.jinorgbio.2007.12.014.
24. Carnegie P.R., Syngé R.L.M. Filter-Paper ionophoresis of cupric complexes of neutral amino acids and oligopeptides. *Biochem. J.*, 1961, vol. 78, no. 4, pp. 692–696.
25. Talukdar H., Rudra S., Kundu K.K. Thermodynamics of transfer of glycine, diglycine, and triglycine from water to aqueous solutions of urea, glycerol, and sodium nitrate. *Can. J. Chem.*, 1988, vol. 66, no. 3, pp. 461–468. doi:10.1139/v88-080.
26. Stiasny E., Scotti H. Das Säure- und Alkali-Bindungsvermögen von Peptiden // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1930, vol. 63, no. 11, pp. 2977–2983. doi: 10.1002/cber.19300631110.
27. Toroz D., van Mourik T. Structure of the gas-phase glycine tripeptide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, no. 14, pp. 3463–3473. doi:10.1039/b921897a.
28. Dobbie H., Kermack W.O. Complex-formation between polypeptides and metals. 3. The reaction between cupric ions and diglycylglycine. *Biochem. J.*, 1955, vol. 59, no. 2, pp. 257–264.
29. Murphy C.B., Martell A.E. Metal chelates of glycine and glycine peptides. *J. Biol. Chem.*, 1957, vol. 226, no. 1, pp. 037–050.
30. Várnagy K., Szabó J., Sóvágó I., Malandrinos G., Hadjilias N., Sanna D., Micera G. Equilibrium and structural studies on copper(II) complexes of tetra-, penta- and hexa-peptides containing histidyl residues at the C-termini. *J. Chem. Soc. Dalton.*, 2000, no. 4, pp. 467–472. doi: 10.1039/A907342F.
31. *The IUPAC Stability Constants Database, SC-Database and Mini-SCDatabase*. Available at: <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm> (accessed 17 June 2014).
32. *HySS2009. Hyperquad Simulation and Speciation*. Available at: <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm> (accessed 17 June 2014).
33. Neudachina L.K., Lebedeva E.L., Kuznetsov A.O. [Application of capillary zone electrophoresis to the determination of copper in tea]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw material]. 2011, no 4, pp. 161–167 (in Russian).