

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

**Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51  
[Ludmila.Neudachina@usu.ru](mailto:Ludmila.Neudachina@usu.ru)

Поступила в редакцию 21 марта 2012 г.

Показана возможность селективного определения ионов меди(II) методом капиллярно-го электрофореза в различных объектах, используя прямое УФ-детектирование комплекса Cu(II)-ЭДТА в щелочной среде при положительной полярности. Предел обнаружения меди составляет около 0.05 мг/дм<sup>3</sup>. Проведена оценка метрологических характеристик методики. Разработанная методика применена к анализу почв, удобрений, напитков и витаминно-минеральных комплексов. Методика определения меди в витаминно-минеральных комплексах аттестована ФГУП «УНИИМ».

**Ключевые слова:** медь, ЭДТА, капиллярный зонный электрофорез

**Неудачина Людмила Константиновна** – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии института естественных наук Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

**Область научных интересов:** свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

**Автор более 100 публикаций.**

**Лебедева Елена Леонидовна** – аспирант кафедры аналитической химии института естественных наук Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

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

**Автор 2 статей.**

### ВВЕДЕНИЕ

Метод капиллярного электрофореза интенсивно развивается в последнее время для определения неорганических катионов в различных объектах. Разработаны методики как прямого, так и косвенного определения катионов металлов, в частности меди(II), в варианте капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) с ультрафиолетовым (УФ) детектированием, использующие комплексообразование с различными реагентами. Тем не менее, лишь небольшая часть разработанных методик применена для анализа реальных объектов, таких, как воды [1-3], напитки [4-6] и витаминные препараты [7, 8].

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) широко используется в аналитической практике для определения ионов переходных металлов, но примеров ее применения в КЗЭ не так много [2, 9-14]. Обычно электрофоретическое разделение ионов металлов в виде отрицательно заряженных

комплексов Me-ЭДТА проводят в слабощелочной или нейтральной среде при отрицательной полярности источника напряжения [2, 9, 10]. Для обращения направления электроосмотического потока (ЭОП) в ведущий электролит добавляют катионные ПАВ. Таким образом, сокращается время собственно электрофоретического разделения, но в ряде случаев требуется длительное кондиционирование капилляра между анализами для получения воспроизводимых результатов [2].

Электрофоретическое поведение комплексов Me-ЭДТА в щелочных средах мало изучено [11-14]; об аналитическом определении меди в таких условиях ранее не сообщалось.

Целью настоящей статьи являлось исследование возможности электрофоретического определения ионов меди(II) в виде комплекса с ЭДТА в различных реальных объектах с использованием боратного ведущего электролита (рН = 9.18) при положительном напряжении.

## 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).

В качестве ведущего электролита применяли 0.01 моль/дм<sup>3</sup> раствор тетрабората натрия (рН 9.18). Исходные растворы ионов металлов концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup> готовили из хлоридов или нитратов, их стандартизацию проводили комплексометрически, рабочие растворы готовили разбавлением исходных. Для аттестации аналитической методики использовали государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов меди(II), содержащий 1 мг/см<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Следует отметить, что растворы ЭДТА и меди(II) при ежедневном проведении однотипных анализов могут быть приготовлены заранее. В исследовательских целях, однако, ежедневное приготовление растворов было более удобным благодаря использованию меньших навесок и объемов растворов, уменьшению погрешности, связанной с операциями последовательного их разбавления, и отсутствием возможного загрязнения пробы анионами кислот, используемыми для консервации растворов. В то же время растворы проб и боратного ведущего электролита значительно изменяют свои электрофоретические свойства при хранении в течение нескольких дней, поэтому их следует использовать свежеприготовленными.

Отбор проб проводили согласно нормативным документам [15-20]. Подготовку проб к анализу осуществляли следующим образом.

**Напитки** (апельсиновый сок, холодный чай, водку, пиво) фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм. При этом происходит удаление мякоти сока, которая будет мешать продвижению исследуемого раствора по капилляру и регистрации светопоглощения пробы в детекторе прибора, и частичная дегазация пива. Полная дегазация всех жидких проб достигается при центрифугировании на скорости 5000 оборотов в минуту в течение 10 минут непосредственно перед введением пробы в капилляр.

**Удобрения и фунгициды:** гомогенизацию отобранных проб осуществляли растиранием в фарфоровой ступке с последующим перемешиванием. Точную навеску пробы (около 1 г) растворяли в деионизованной воде и доводили объем до 25.0 см<sup>3</sup>.

**Почвы** высушивали на воздухе, отделяли крупные части растений, растирали в фарфоровой ступке, затем просеивали через сито с диаметром пор 1 мм. Для оценки возможности поглощения меди из почвы растениями важно определять ее водорастворимые формы [21, 22]. С этой целью к просеянной пробе добавляли аммиачно-ацетатный

буферный раствор (рН = 4.8) в соотношении 10:1 и оставляли на 6–8 часов.

**Витаминно-минеральные препарат «Элевит Пренаталь»** («Байер», Франция): таблетку точно взвешивали, растворяли в смеси 10 см<sup>3</sup> HCl, 5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 10 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O при нагревании на электрической плитке и упаривали раствор до объема примерно 15 см<sup>3</sup>. Добавляли 1 см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH для нейтрализации и доводили объем раствора до 100.0 см<sup>3</sup> деионизованной водой.

**Шипучие витаминно-минеральные комплексы**, а именно «Супрадин» («Байер», Франция), «Мультифорт» («Сантефарм», Россия), «Мультипродукт для мужчин», «Мультипродукт для женщин», «Мультипродукт для людей пожилого возраста» («Натур Продукт», Нидерланды) и «Берокка» («Байер», Франция) использовали для аттестации капиллярной электрофоретической методики. Десять шипучих таблеток взвешивали для определения средней массы таблетки, измельчали, тщательно перемешивали. Необходимую точную навеску каждого образца растворяли в деионизованной воде.

Затем ко всем приготовленным растворам добавляли требуемый объем 0.01 моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА так, чтобы конечная концентрация комплексообразующего реагента составляла около 1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>. При необходимости в пробу вводили известное количество стандартного раствора меди(II). Перед электрофоретическим анализом все пробы и буферные растворы фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм, отбрасывая первые миллилитры фильтра. Пробы центрифугировали на скорости 5000 оборотов в минуту в течение 10 минут.

Электрофоретические исследования проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург) с возможностью установки длины волны детектирования (190–400 нм). Разделения проводили в капилляре из плавленого кварца внутренним диаметром 75 мкм, общей длиной 60 см и эффективной длиной 50 см.

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

Длина волны детектирования была установлена на 190 нм, напряжение разделения +20 кВ. Температура капилляра поддерживалась равной 25 °С. Ввод пробы осуществляли гидродинамически, при давлении 30 мбар в течение 5 с. Электрофореграммы (ЭФГ) записывали и обрабатывали с помощью программного обеспечения Эльфоран 3.0.3. Сигналом детектора являлась безразмерная величина оптической плотности раствора в

капилляре. Площадь пика, определяемая интегрированием сигнала по времени, имела, таким образом, размерность времени.

Величину электрофоретической подвижности  $\mu$  комплекса Cu-ЭДТА, движущегося против электроосмотического потока, вычисляли по формуле

$$\mu = \frac{L_{\text{эфф}} L_{\text{общ}}}{U} \left( \frac{1}{t_{\text{ЭОП}}} - \frac{1}{t_{\text{м}}} \right),$$

где  $L_{\text{эфф}}$  и  $L_{\text{общ}}$  – эффективная и общая длина капилляра,  $U$  – приложенное напряжение,  $t_{\text{ЭОП}}$  и  $t_{\text{м}}$  – времена миграции электроосмотического потока (ЭОП) и комплекса, соответственно. В качестве маркера потока использовали ацетон. Количественное определение меди проводили по методам градуировочного графика или стандартных добавок.

Атомно-абсорбционные измерения проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Solaar M6 (ThermoElectron) в пламени ацетилен-воздух, скорость потока горючего газа составляла 1.0 дм<sup>3</sup>/мин, длина волны поглощения 327.4 нм. Содержание меди в пробах определяли по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам, приготовленным из ГСО и содержащим 1.0, 5.0 и 10.0 мг/дм<sup>3</sup> меди.

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Excel, величину доверительной вероятности устанавливали равной  $P = 0.95$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразующие реагенты широко применяются в электрофоретическом определении тяжелых металлов для увеличения чувствительности и селективности разделения. Обычно разделение ионов тяжелых металлов методом КЗЭ осуществляется при предварительном комплексообразовании. Этот подход делает возможным прямое УФ-детектирование ионов металлов, таким образом, уменьшая предел обнаружения.

ЭДТА является неселективным реагентом и легко взаимодействует со множеством металлосодержащих форм, образуя устойчивые отрицательно заряженные хелаты. Таким образом, разделение комплексов Me-ЭДТА основано главным образом на различиях в их размерах и зарядах. Увеличение pH ведущего электролита способствует депротонированию лиганда и ускоряет ЭОП, что позволяет одновременно определять как катионный, так и анионный состав пробы, используя положительную полярность источника напряжения.

Ранее нами было исследовано электрофоретическое поведение ЭДТА и ее комплексов с ионами девяти переходных и щелочноземельных металлов в щелочной среде (pH 9.18) при положительной полярности источника напряжения и прямом УФ-детектировании [23]. Установлено, что

электрофоретические подвижности их комплексов с ЭДТА в условиях эксперимента меньше, чем у комплекса медь-ЭДТА. Поэтому можно без помех фиксировать пик медного комплекса независимо от присутствия этих ионов. Показана возможность определения меди методом стандартных добавок в природных и питьевых водах [23] и чае [24].

В данном исследовании методика была применена для анализа разнообразных объектов, которые могут служить источниками поступления меди в организм человека: фруктовых соков, алкогольных напитков, почв, удобрений и витаминных препаратов.

Согласно [25] величина ПДК для меди в пиве, вине и других спиртных напитках составляет 10 мг/кг, в продуктах для детского питания на овощной и фруктовой основе (к которым относятся, в частности, фруктовые соки) – 10 мг/кг. Общий предел содержания меди в пищевых продуктах составляет 50 мг/кг. Таким образом, определение меди в указанных пробах является актуальной задачей.

Анализ методом КЗЭ проводили с использованием метода добавок, для сравнения те же объекты анализировали на содержание меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Массы навесок и объемы приготавливаемых растворов подбирали так, чтобы предполагаемая концентрация меди попадала в диапазон 1–5 мг/дм<sup>3</sup>. В целом же, точное ААС определение меди возможно и при меньших концентрациях, превышающих характеристическую концентрацию, которая составляет около 0.03 мг/дм<sup>3</sup>. На рис. 1 в качестве примера приведены электрофореграммы раствора удобрения «Здравень ТУРБО» с добавкой различных количеств стандартного раствора меди. Можно видеть, что определению меди методом КЗЭ не мешают компоненты матрицы. ЭФГ остальных изученных объектов также характеризуются высокой эффективно-

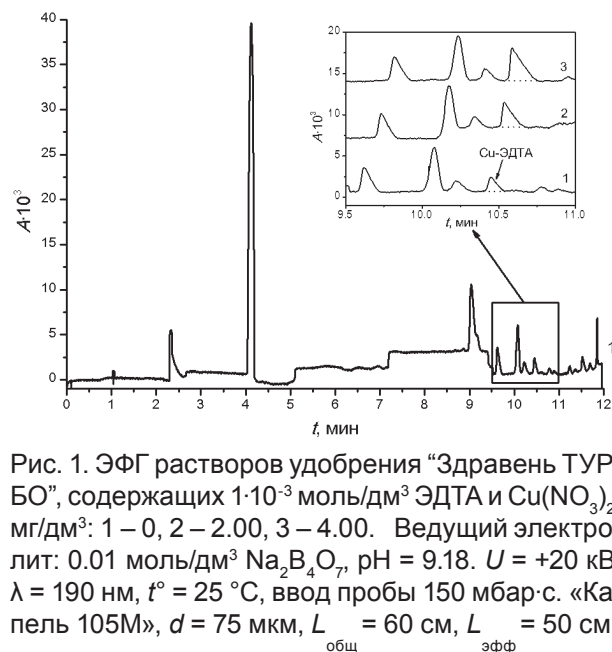


Рис. 1. ЭФГ растворов удобрения «Здравень ТУРБО», содержащих  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 0, 2 – 2.00, 3 – 4.00. Ведущий электролит: 0.01 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH = 9.18.  $U = +20$  кВ,  $\lambda = 190$  нм,  $t^\circ = 25$  °С, ввод пробы 150 мбар·с. «Капель 105М»,  $d = 75$  мкм,  $L_{\text{общ}} = 60$  см,  $L_{\text{эфф}} = 50$  см

Таблица 1

Содержание меди в напитках, почве, удобрениях и витаминах, определенное методами КЗЭ и ААС ( $n = 3, P = 0.95$ )

Единицы $C_{Cu}$	Проба	КЗЭ	ААС	Производитель
мг/дм <sup>3</sup>	Апельсиновый сок «Добрый»	0.25	0.28	Нет данных
	Холодный чай «Липтон»	0.070	0.095	Нет данных
	Холодный чай «Nestea»	0.032	0.029	Нет данных
	Водка «Метелица»	0.019	0.020	Нет данных
	Пиво «Клинское светлое»	0.058	0.055	Нет данных
мг/кг	Поливитаминовый препарат «Элевит Пронаталь»	490 ± 12	474 ± 24	667
	Торфогрунт	0.62 ± 0.32	0.57 ± 0.37	<3
	Фунгицид «Ордан, СП»	359 ± 8	364 ± 4	393
	Удобрение «Здравень ТУРБО» для комнатных цветов	166.6 ± 19.3	174.4 ± 83.8	200
	Удобрение «БиоМастер» для цветущих растений	14.5 ± 0.9	14.3 ± 3.4	Нет данных
Удобрение «БиоМастер» для декоративно-лиственных растений	20.8 ± 4.6	21.2 ± 15.3	Нет данных	

стью разделения пика комплекса Cu-ЭДТА от пиков других компонентов. Установлено, что изменение характеристической концентрации при анализе проб методом ААС не превышает 5 % от этой величины для стандартных водных растворов, что свидетельствует об отсутствии мешающего влияния матрицы на результаты ААС определения [26].

Величины концентраций меди, полученные методом КЗЭ, хорошо согласуются с результатами атомно-абсорбционного анализа (табл. 1). Согласно [27] при определении меди на уровне 1 мг/дм<sup>3</sup> допускается относительная погрешность до 25 %. Такая же погрешность допускается для объектов окружающей среды и продуктов питания. Таким образом, полученные величины погрешностей являются допустимыми (учитывая, что в ряде случаев концентрации были ниже 1 мг/дм<sup>3</sup>). Все пробы перед отбором навески гомогенизировали, поэтому погрешность от неоднородности не вносит значительного вклада в общую погрешность определения.

Для того чтобы исследовать применимость предлагаемой методики к другим объектам, которые могут служить источниками поступления меди в

организм человека, и детально изучить ее метрологические характеристики, были проанализированы некоторые медьсодержащие шипучие таблетки.

Для построения градуировочного графика записывали ЭФГ витаминных таблеток, не содержащих меди («Берокка» и «Мультипродукт для пожилых людей»), с добавками растворов меди известных концентраций (хлорида и нитрата). Концентрацию меди изменяли в интервале от 0.05 до 32 мг/дм<sup>3</sup>. Времена миграции и величины электрофоретической подвижности комплекса Cu-ЭДТА хорошо воспроизводятся; относительное стандартное отклонение для электрофоретической подвижности комплекса составило 3.7 %.

Как площадь  $S$ , так и исправленная площадь  $S/t$  пика Cu-ЭДТА линейно зависят от концентрации меди в пробе во всем исследованном диапазоне концентраций. Воспроизводимость градуировочных графиков была проверена в трех параллелях. В дальнейшем для расчета концентрации меди использовали величину исправленной площади пика, что связано с лучшей воспроизводимостью характеристик градуировочного графика (табл. 2). Предел обнаружения, рассчитанный как концентрация, соответствующая отношению сигнал/шум

Таблица 2

Характеристики градуировочных графиков для определения меди в витаминно-минеральных комплексах

Характеристика	Уравнение градуировочного графика	
	$S = k \cdot C$	$S/t = k \cdot C$
Наклон $k$	8.77	0.81
Относительное стандартное отклонение величины наклона ( $n = 3$ )	0.27	0.06
Коэффициент корреляции $R$	0.997	0.998

Примечание:  $C$  измеряется в мг/дм<sup>3</sup>,  $S$  и  $t$  – в минутах



Таблица 3

Определение меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ с использованием градуировочного графика

Препарат	$m_{\text{табл средн}}, \text{ г}$	$C_{\text{Cu}}, \text{ мг/г}$		$S_r, \%$	$S_R, \%$	Введено, мг/г	Найдено, мг/г
		Производитель	КЗЭ				
«Мультифорт»	3.8	0.105	0.134 ± 0.034	9.9	11.6	0.100	0.232 ± 0.034
«Мультипродукт для женщин»	3.5	0.057	0.082 ± 0.021	7.0	11.7	0.100	0.184 ± 0.023
«Мультипродукт для мужчин»	3.5	0.057	0.069 ± 0.023	11.1	15.4	0.100	0.164 ± 0.027
«Супрадин»	4.7	0.021	0.042 ± 0.014	16.6	13.8	0.100	0.139 ± 0.021

= 3, составил 0.05 мг/дм<sup>3</sup>, а предел определения (сигнал/шум = 10) – 0.27 мг/дм<sup>3</sup>. Эти величины оказались ниже пределов, рассчитанных ранее для искусственных смесей [23]. Данный факт можно объяснить уменьшением концентрации ведущего электролита с 0.03 до 0.01 моль/дм<sup>3</sup>, что привело к снижению величины шума базовой линии и времени анализа.

Анализ четырех витаминно-минеральных препаратов, содержащих различное количество меди, был проведен с использованием градуировочного графика. Масса навески составляла 0.2500 г. Примеры ЭФГ приведены на рис. 2. Полученные результаты в сопоставлении с данными, указанными на упаковке, приведены в табл. 3. К сожалению, производители не дают данных о точности указанного значения содержания меди. Кроме того, в случае «Супрадина» наблюдалось значительное отличие заявленной производителем массы таблетки от реальной. С учётом погрешности определения можно считать, что результаты анализа согласуются с данными производителя.

Прецизионность величины исправленной площади пика была исследована в условиях повторяемости (в течение одного дня,  $n = 2$ ) и внутрилабораторной воспроизводимости (в разные дни,  $n = 10$ ). Соответствующие величины относительного стандартного отклонения представлены в табл. 3 как  $S_r$  и  $S_R$  соответственно. Величины электрофоретической подвижности комплекса Си-ЭДТА хорошо воспроизводятся (0.7–3.3 % для разных проб).

Проверку точности методики проводили сравнением с результатами, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии ААС. Три витаминно-минеральных комплекса, а именно «Мультипродукт для мужчин», «Мультифорт» и «Супрадин», были электрофоретически проанализированы методом стандартных добавок. Сравнение результатов, полученных методами КЗЭ и ААС (табл. 4), с использованием  $t$ -критерия показало, что полученные величины хорошо согласуются между собой.

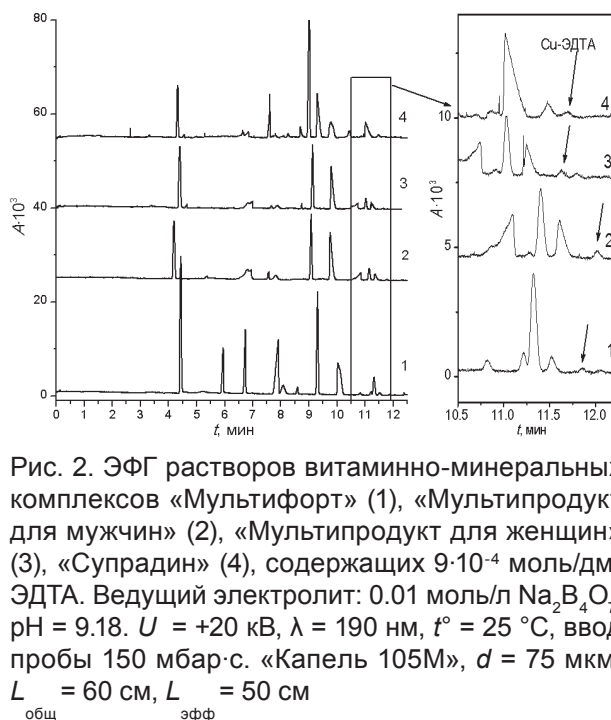


Рис. 2. ЭФГ растворов витаминно-минеральных комплексов «Мультифорт» (1), «Мультипродукт для мужчин» (2), «Мультипродукт для женщин» (3), «Супрадин» (4), содержащих  $9 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Ведущий электролит: 0.01 моль/л Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, рН = 9.18.  $U = +20$  кВ,  $\lambda = 190$  нм,  $t^\circ = 25$  °С, ввод пробы 150 мбар·с. «Капель 105М»,  $d = 75$  мкм,  $L_{\text{общ}} = 60$  см,  $L_{\text{эфф}} = 50$  см

Таблица 4

Определение меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ с использованием метода стандартных добавок в сравнении с результатами ААС ( $n = 4, P = 0.95$ )

Препарат	$C_{\text{Cu}}, \text{ мг/г}$	
	КЗЭ	ААС
«Мультифорт»	0.101 ± 0.027	0.095 ± 0.004
«Мультипродукт для мужчин»	0.077 ± 0.021	0.080 ± 0.012
«Супрадин»	0.040 ± 0.013	0.039 ± 0.007

Поскольку используемая методика атомно-абсорбционного определения меди не аттестована, то для доказательства отсутствия систематической погрешности капиллярной электрофоретической методики анализ проводили с использованием стандартных добавок ГСО меди методом «введено-найдено» (табл. 3).

Для изучения зависимости погрешности измерений от концентрации меди в более широком диапазоне массы образцов варьировали от 0.01 до 2.00 г таким образом, что концентрация меди в растворах составила от 0.09 до 7.7 мг/дм<sup>3</sup>. Повторяемость и внутрилабораторную прецизионность оценивали по трем и четырем параллельным измерениям соответственно. Установлено, что для метода КЗЭ стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости зависят от концентрации меди в пробе:  $\lg S_r = 0.88 \lg C_{Cu} - 3.55$  и  $\lg S_R = 0.94 \lg C_{Cu} - 1.17$ . Для метода ААС соответствующие величины можно выразить уравнениями:  $\lg S_r = 0.08 \lg C_{Cu} - 6.48$  и  $\lg S_R = 0.55 \lg C_{Cu} - 1.17$ . Таким образом, метод стандартных добавок обеспечивает несколько большую прецизионность, чем метод градуировочного графика, хоть и является более трудоемким.

ФГУП «УНИИМ» проведена процедура метрологической аттестации методики определения содержания меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ с использованием градуировочного графика [28]. По сравнению с традиционными методами, применяемыми для определения меди в фармацевтических препаратах, предлагаемая методика обладает рядом преимуществ. Электрофоретическая методика обеспечивает селективное и чувствительное определение меди без необходимости использования сложного и дорогого оборудования, как в случае ААС [29, 30] или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [31]. Она может быть применена к различным пробам, поскольку компоненты матрицы обычно не мешают определению (что часто является проблемой в вольтамперометрических [32] или потенциометрических [33] методах). Кроме того, процедура определения экспрессна, проста и безопасна; не требуется ни предварительное разделение, ни концентрирование с использованием токсичных растворителей, как в спектрофотометрических [34-36], флуоресцентных [37] или хроматографических методах [31, 32, 38].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана простая методика определения ионов меди(II) методом КЗЭ в растворах в диапазоне концентраций 0.05-32 мг/дм<sup>3</sup>. Время анализа составляет около 13 мин. Методика успешно применена для определения ионов меди(II) в различных напитках, почвах, удобрениях и фармацевтических препаратах. Повторяемость и воспроизводимость результатов определения меди в витаминно-минеральных комплексах характеризуется величинами относительного стандартного отклонения, соответственно, 6-18 % и 12-45 % в зависимости от величины определяемой концентрации. Таким образом, предлагаемая методика может быть использована для быстрого, селективного и чувствительного определения следовых концентраций ионов меди(II) в различных реальных объектах. Методика измерения массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах метрологически аттестована.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fung Y.F., Lau K.M. Determination of trace metals by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2001. V. 22, № 11. P. 2192-2200.
2. Isoo K., Terabe S. Analysis of metal ions by sweeping via dynamic complexation and cation-selective exhaustive injection in capillary electrophoresis // *Anal. Chem.* 2003. V. 75, № 24. P. 6789-6798.
3. Threeprom J., Som-Aum W., Lin J.-M. 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.
4. Theobald A., Dunemann L. Capillary zone electrophoresis with UV-scanning detection for the analysis of metal species and their organic binding partners in biological systems // *J. High Resol. Chromatogr.* 1996. V. 19, № 11. P. 608-612.
5. Feng H., Wang T., Li S. Sensitive determination of trace-metal elements in tea with capillary electrophoresis by using chelating agent 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) // *Food Chem.* 2003. V. 81, № 4. P. 607-611.
6. Fung Y.S., Lau K.M. Separation and determination of cations in beverage products by capillary zone electrophoresis // *J. Chrom. A.* 2006. V. 1118, № 1. P. 144-150.
7. Regan F.B., Meaney M.P., Lunte S.M. Determination of metal ions by capillary electrophoresis using on-column complexation with 4-(2-pyridylazo)resorcinol following trace enrichment by peak stacking // *J. Chrom. B.* 1994. V. 657, № 2. P. 409-417.
8. Erim F., Akin-Senel K. Determination of metal ions by capillary electrophoresis using pre-column complexation with 1,10-phenanthroline // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 362, № 4. P. 418-421.
9. 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.
10. 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.
11. Direct determination of iron(II), iron(III) and total iron as UV-absorbing complexes by capillary electrophoresis / S. Schäffer et al. // *J. Chrom.* 1996. V. 740, № 1. P. 151-157.
12. Kubáň P., Kubáň P., Kubáň 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.
13. 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.
14. Soga T., Imaizumi M. Capillary electrophoresis method for the analysis of inorganic anions, organic acids, amino acids, nucleotides, carbohydrates and other anionic compounds // *Electrophoresis*. 2001. V. 22, № 16. P. 3418-3425.

15. ГОСТ 6687.0-86. Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб. М., 2006. 9 с.
16. ГОСТ 12786-80. Пиво. Правила приемки и методы отбора проб. М., 2011. 4 с.
17. ГОСТ Р 51355-99. Водки и водки особые. Общие технические условия. М., 2010. 11 с.
18. ГОСТ 30182-94. Удобрения минеральные. Общие требования. Отбор проб. М., 2011. 4 с.
19. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. М., 2008. 7 с.
20. ГОСТ 7047-55. Витамины А, С, Д, В1, В2 и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов. М., 2008. 49 с.
21. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 151 с.
22. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
23. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Лебедева Е.Л. Электрофоретическое определение содержания ионов меди (II) в водах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой // Зав. лаб. 2011. Т. 77, № 1. С. 8-13.
24. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л., Кузнецов А.О. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае // Хим. раст. сырья. 2011. № 4. С. 161-167.
25. СанПиН 42-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. М., 1986. 56 с.
26. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
27. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М., 2008. 10 с.
28. Методика измерений массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза. Свид. об аттестации № 251.0029/01.00258/2012 от 22.02.2012.
29. Kuhuwar M.Y., Memon Z.P., Lanjwani S.N. HPLC determination of copper(II), cobalt(II) and iron(II) in pharmaceutical preparations using 2-acetylpyridine-4-phenyl-3-thiosemicarbazone derivatizing agent // Chromatographia. 1995. V. 41, № 3-4. P. 236-237.
30. Kuhuwar M.Y., Lanjwani S.N. High performance liquid chromatographic separation and UV determination of cobalt, copper iron and platinum in pharmaceutical preparations using bis(isovalerylacetone)ethylenediimine as complexing reagent // Mikrochim. Acta 1998. V. 129, № 1-2. P. 65-70.
31. On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / E.A. Takara et [al.] // J. Pharm. Biomed. Anal. 2005. V. 39, № 3-4. P. 735-739.
32. Kubiak W.W., Latonen R.-M., Ivaska A. The sequential injection system with adsorptive stripping voltammetric detection // Talanta. 2001. V. 53, № 6. P. 1211-1219.
33. Marzouk S., Al-Ariqui W., Hassan S. A novel 1,10-phenanthroline-sensitive membrane sensor for potentiometric determination of Hg(II) and Cu(II) cations // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 375, № 8. P. 1186-1192.
34. Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-(ethylamino)ethyl-imino]-butan-2-one oxime} / Dalman Ö. et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2002. V. 27, № 1-2. P. 183-189.
35. Sweileh J.A. On-line flow injection solid sample introduction digestion and analysis: spectrophotometric and atomic absorption determination of iron, copper and zinc in multivitamin tablets // Microchem. J. 2000. V. 65, № 1. P. 87-95.
36. Хашем Е.И., Селеим М.М., Эль-Зофри А.М. Спектрофотометрическое определение содержания меди (II) в фармацевтических и биологических образцах и в пробах воды с помощью 4-(2'-бензотиазолилазо)-салициловой кислоты // Ж. прикл. спектроскопии. 2011. Т. 78, № 4. С. 625-632.
37. Tabrizi A.B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions // J. Hazard. Mater. 2007. V. 139, № 2. P. 260-264.
38. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone // Environ. Monit. Assess. 2011. V. 176, № 1-4. P. 419-426.

## CAPILLARY ZONE ELECTROPHORETIC DETERMINATION OF COPPER(II) IONS IN THE FORM OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC COMPLEX

**L.K. Neudachina, E.L. Lebedeva**

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin  
51 Lenin Avenue, Ekaterinburg 620083, Russia*

The possibility of selective capillary electrophoretic determination of copper(II) ions in various objects using direct UV detection of Cu(II)-EDTA complex in an alkaline medium with a positive polarity is demonstrated. The detection limit for copper is about 0.05 mg/L. The metrological characteristics of the method are estimated. The technique is applied to the analysis of soils, fertilizers, beverages and vitamin-mineral complexes. The method of copper determination in vitamin and mineral complexes was certified by Federal State Unitary Enterprise "The Ural Research Institute for Metrology".

**Key words:** copper, EDTA, capillary zone electrophoresis.