

PeakMaster 软件模拟毛细管电泳中的系统峰

李萍, 王伟

(盐城工学院 信息工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:在毛细管电泳中, 由于缓冲溶液与样品溶液之间存在液液界面, 以及电解质在溶液中的迁移速度不一致, 会产生除了样品物质以外的系统峰, 全面了解系统峰的状况有助于更好地分析电泳图。介绍了计算机软件 PeakMaster 在模拟系统峰中的应用, 说明了需要输入的参数与输出的结果, 有利于毛细管电泳研究人员预见系统峰的情况。

关键词:计算机软件 PeakMaster; 毛细管电泳; 系统峰

中图分类号: TP212.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2009)04-0036-03

毛细管电泳, 是近年来发展最快的分析化学研究领域之一。由于毛细管电泳符合以生物工程为代表的生命科学各领域中生物大分子(肽、蛋白、DNA 等)的高度分离分析的要求, 得到了迅速发展, 正逐步成为生命科学及其它学科实验室中一种常用的分析手段。

毛细管电泳是以高压电场为驱动力。以毛细管为分离通道, 依据样品中各组成之间淌度和分配行为上的差异, 而实现分离的一类液相分离技术。仪器装置包括高压电源、毛细管、柱上检测器和供毛细管两端插入又和电源相连的两个缓冲液贮瓶, 在电解质溶液中, 带电粒子在电场作用下, 以不同的速度向其所带电荷相反方向迁移的现象称电泳。毛细管电泳所用的石英毛细管在 PH 大于 3 时, 其内液面带负电, 和溶液接触形成一双电层。在高电压作用下, 双电层中的水合阳离子层引起溶液在毛细管内整体向负极流动, 形成电渗液。带电粒子在毛细管内电解质溶液中的迁移速度等于电泳和电渗流二者的矢量和。带正电荷粒子最先流出; 中性粒子的电泳速度为“零”, 故其迁移速度相当于电渗流速度; 带负电荷粒子运动方向与电渗流方向相反, 因电渗流速度一般大于电泳速度, 故它将在中性粒子之后流出; 各种粒子因迁移速度不同而实现分离, 这就是毛细管区带电泳的分离原理。

毛细管电泳的实验过程中, 因为使用的缓冲

溶液与样品溶液之间有差异, 在分离结果的图谱上会出现被分析物质以外的峰。在色谱和毛细管电泳中不当的操作都会导致不正常峰的出现, 但在毛细管电泳由于溶液的差异出现的重现性很好的峰是系统峰。为了让研究人员更好地掌握系统峰的特征和位置, 最理想的解决方法是能有一套模拟系统峰的情形。

有文献报道^[1-4]基于依据仪器参数和背景电解质溶液参数计算有效淌度和电解质的峰型。本文介绍的软件 PeakMaster 不受电解质组分多少的限制, 也不受电解质溶液价态的影响, 提供的模拟图形可以方便地同实验数据比较, 操作界面简单。

1 计算模型介绍

PeakMaster 计算机模拟模型要求输入几个参数介绍背景电解质溶液的情况、待分离组分的种类和仪器设备的参数, 输出参数直接同实验数据相比较, 并且给出模拟图形。

1.1 输入参数

1.1.1 溶液组分

输入参数包括: 溶液中各组分的浓度, 标准离子淌度以及所有组分的离解常数。PeakMaster 本身自带一个数据库, 里面包含有各种组分的标准离子淌度, 另外使用者还可以根据自己的需要添加相关物质的标准淌度到数据库中。

1.1.2 离子强度的校正

收稿日期: 2009-09-08

作者简介: 李萍(1970-), 女, 江苏盐城人, 副教授, 硕士, 主要研究方向为计算机应用研究。

背景电解质溶液都是包含两种以上的组分,而每一种组分的离子强度不仅与自身有浓度有关,还与共存的组分的性质及浓度有关,为了保证计算准确,在本软件中都自带了校正系统,因为离子强度的影响对于不同的体系影响程度不一样,有时会很很小,如果不需要,可以在 PeakMaster 系统中关闭离子强度的校正功能。

1.1.3 仪器参数

仪器参数是很重要的指标,整个柱长,检测点距离检测器的距离,在毛细管一端所加电压的极性,所加电压的大小,电渗流淌度以及检测器的类型。检测器的类型包括:直接紫外检测,间接紫外检测或者电导检测。

1.2 输出参数

1.2.1 电解质溶液的 pH

在大多数情况下,背景电解质溶液的 pH 是决定组分分离的关键,通常背景电解质溶液是弱酸,弱碱或者两性电解质并且淌度取决于背景电解质溶液的 pH,特别的 pH 接近于电解质的离解常数时,情形更为明显。软件计算 pH 是通过文献[5]报道的方法解决的。

1.2.2 有效淌度

当溶液的 pH 已知时,所有组分各种形态的浓度和有效淌度就可以通过参考文献[3,4]中的相关公式进行计算,有效淌度就决定了所有组分在电泳图中的位置。

1.2.3 摩尔电导率检测响应

摩尔电导率的检测原理是基于背景电解质的导电能力的改变而产生的信号变化,摩尔电导率检测响应信号(b_s)的大小是由以下关系决定的:

$$b_s = \lim_{c_N \rightarrow 0} \frac{\partial k}{\partial c_N^{\text{in}}}$$

其中, k 是背景电解质的电导率, c_N^{in} 是最初在进样区导入的被分析物质的浓度。

1.2.4 相对速度曲线低斜率

相对速度曲线斜率(S_s)是按照以下公式计算的:

$$S_s = \lim_{c_N \rightarrow 0} \frac{k \partial v_N}{V_N \partial c_N^{\text{in}}}$$

其中, v_N 是被分析物组分的速率。

1.2.5 系统本征峰淌度

系统本征峰是本体溶液的移动产生的信号响应。当一个被分析物质的淌度与系统本征峰接近时,会导致被分析物质的峰形展宽,在极端的情况

下,当两者重合时,会导致共振现象,峰强度会大大提高且展宽,如果用间接检测或电导检测时,会得到一个之形的异形峰。

1.2.6 模拟电泳峰

峰形是通过 Haarhoff - van der Linde (HVL) 函数来模拟的,这个函数一直被用于色谱和电泳峰的模拟^[6-8]。HVL 函数描述的响应信号的位置(L_{DET})如下:

$$\text{HVL}(t) = \frac{\frac{a_0 a_2}{a_1 a_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(L_{\text{DET}} - a_1)^2}{2a_2^2}\right)}{\frac{1}{\exp\left(\frac{a_1 a_3}{a_2^2}\right) - 1} + \frac{1 + \text{erf}\left(\frac{L_{\text{DET}} - a_1}{\sqrt{2}a_2}\right)}{2}}$$

其中, a_0 是正比于被分析物的数量; a_1 是峰的位置, $a_1 = (v_N + v_{\text{EOF}})t$, v_{EOF} 是溶液的电渗流速度; a_2 是扩散导致的峰形展宽; a_3 是正比于相对速度曲线斜率 S_s 。

2 计算软件

PeakMaster 可以在网页上获得的免费软件,程序是利用 C++ 环境编写。图形使用的界面非常友好,输入参数和输出的信号如图 1 所示。

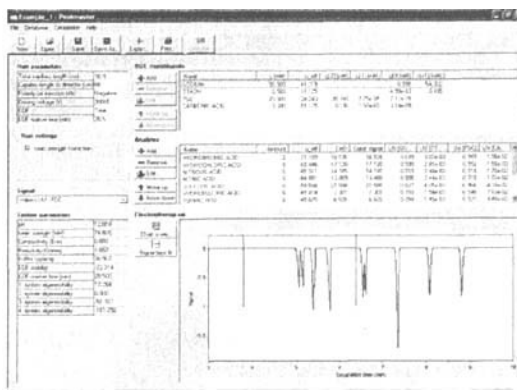


图1 PeakMaster 输入参数和输出的信号的截图

Fig.1 Screen capture for input and output parameters of PeakMaster

3 结论

毛细管电泳的计算机模拟是一个很有效的工具,如果能准确地输入各种参数,可以得到很吻合的输出结果,需要更好的改进的是一些理化常数的校正。即使输入的组分淌度值等是近似值,也可以对系统峰的情形有一个大致的了解。

参考文献:

- [1] Reijenga J C, Kenndler E. Training Software for Chiral Separations in Capillary Electrophoresis[J]. J. Chromatogr. A 1994,659:403 - 415.
- [2] Reijenga J C, Kenndler E. Results of simulation and comparison with measurements[J]. J. Chromatogr. A 1994,659:417 - 426.
- [3] Jaros M, Hruska M, Stedry M, et al. Training software for electrophoresis[J]. Electrophoresis 2004,25:3 080 - 3 085.
- [4] Dai J, Carr P W, McCalley D V. A new approach to the determination of column overload characteristics in reversed - phase liquid chromatography[J]. J. Chromatogr. A 2009,1216:2 474 - 2 482.
- [5] Stedry M, Jaros M, Hruska V, et al. Eigenmobilities in background electrolytes for capillary zone electrophoresis[J]. Electrophoresis 2004,25:3 071 - 3 079.
- [6] Haarhoff P C, Van der Linde H J. Concentration Dependence of Elution Curves in Non - Ideal Gas Chromatography[J]. Anal. Chem. 1966,38:573 - 582.
- [7] Nie F, Lu J R. Determination of fenfluramine based on potassium permanganate - calcein chemiluminescence system[J]. Talanta 2008,74:1 242 - 1 246.
- [8] Erny G L, Bergstrom E T, Goodall D M, et al. Predicting Peak Shape in Capillary Zone Electrophoresis: a Generic Approach to Parametrizing Peaks Using the Haarhoff? Van der Linde (HVL) Function[J]. Anal. Chem. 2003,75:5 197 - 5 206.

Simulation of Eigenmobilities in Background Electrolytes for Capillary Zone Electrophoresis with Computer Program PeakMaster

LI Ping, WANG Wei

(School of Informational Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: We are introducing an implementation of the mathematical model of capillary electrophoresis with program PeakMaster. The model requires the input of the BGE composition, the list of analytes to be separated, and the system instrumental configuration. The output parameters are directly comparable with experiments. The model also simulates electropherograms in a user - friendly way.

Keywords: computer program PeakMaster; eigenmobility; capillary zone electrophoresis

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)

(上接第 5 页)

Preparation of Catalyst Based on Chitosan and Its Application in Chiral Synthesis

CAI Zhao-sheng

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Chiral synthesis is an important aspect in organic synthesis. The reaction based on chiral catalyst could be found special status for the preparation of chiral compound. Chitosan, as a polymer containing chiral structure, could be utilized to prepare the chiral catalyst. In this paper, the typical methods for the preparation of metal chiral catalyst based on chitosan were introduced. Meanwhile, the application of chiral catalyst based on chitosan was also presented.

Keywords: chiral synthesis; chitosan; chiral catalyst

(责任编辑:范大和;校对:沈建新)