

电泳

原理：不同离子的迁移率不同

但是平板凝胶电泳分离电压低，分离效率低、分离速度慢

如果提高电压，会剧烈电解水，且产热烧坏凝胶

毛细管电泳

2. 毛细管电泳法的特点

- 分离效率高，几十万-百万塔板数/米；
- 分离速度快；
- 分离模式多；
- 应用范围广；
- 绝对检测量小，样品用量少；
- 仪器简单，分析成本低

电渗现象

石英毛细管的表面结构和电渗流（EOF）的形成
形成平头流，而不是压力的抛物线流，提高柱效

影响电渗流因素

- 与电场强度有关

$$v_{eof} = \mu_{eof} \cdot E = \mu_{eof} \frac{U}{L}$$

- 毛细管的材料有关

- 与缓冲液的pH有关

- 与缓冲液的离子强度有关
浓度大，电渗流小

- 与毛细管表面的性质有关
污染后，电渗流明显减小

电渗流作用

驱动作用: 使正离子、中性分子、负离子一起向阴极迁移。但对不同组分不具分辨能力。

调节EOF，影响分离速度、柱效和分离度

毛细管内表面状态对EOF有非常大的影响，EOF的

微小变化会**显著**地影响分离和分析的重现性。

毛细管电泳的基本原理

$$v = v_{ep} + v_{eof} = (\mu_{ep} + \mu_{eof}) \cdot E = (\mu_{ep} + \mu_{eof}) \frac{U}{L}$$

正离子, $v = v_{ep} + v_{eof}$

负离子, $v = -v_{ep} + v_{eof}$

中性分子, $v = v_{eof}$

迁移时间 $t = L/v$

定性分析的依据: 不同的(离子)组分具有不同的迁移时间

柱效

理论塔板数高达几十万，原因：平头流，涡轮扩散、液相传质扩散可忽略；无固定相，无固相传质阻力

影响毛细管电泳分离的因素

1. 纵向分子扩散引起峰变宽——扩散系数，温度，扩散时间
2. 进样引起峰变宽 纳升级-皮升级
3. 焦耳热引起峰变宽 径向温度梯度 管径 散热

焦耳热

当焦耳热通过毛细管壁向环境散逸时，在毛细管内部形成径向温度梯度。
径向温度梯度所造成的不良后果：

1. 溶液的密度不同，引起对流，使区带扩张
2. 溶液的黏度不同，使迁移率发生变化，区带扩张
小内径毛细管的温度梯度小，区带扩张小，柱效高。

毛细管电泳仪

毛细管、高压电源、缓冲液池和电极、进样系统、检测系统

检测系统

紫外检测：灵敏度低（光程短）

激光诱导荧光检测器

电化学检测器

进样系统

压力进样

电动进样：依靠电渗和电泳将组分引入毛细管，对淌度不同的离子有歧视效应

温控系统

毛细管电泳分离模式

有的时候负电荷不一定能检测出来，因为反向迁移速度大于正向的电渗流速度

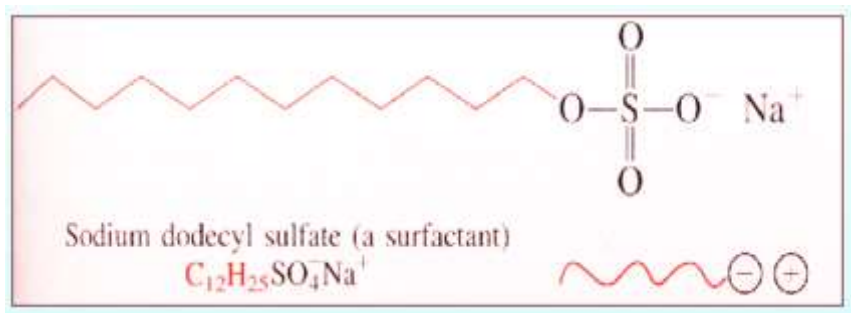
毛细管区带电泳 CZE

基本分离模式：工作电解质——缓冲溶液

pH和电压是主要变量

胶束电动毛细管色谱 MEKC

表面活性剂胶束作为流动固定相，同时分离离子性与中性组分。一般是阴离子胶束，所以会跑到后面去



毛细管凝胶电泳 CGE

填充聚合物粘胶，多孔，亲水，不吸附蛋白质
适于分离蛋白质核酸等大分子物质 第一代DNA测序
特点：

1. 凝胶流动性差,无对流扩散
2. 基本无电渗流,靠电泳分离
3. 分子扩散和管壁吸附小

毛细管电色谱 CEC

毛细管内填充固定相，电场驱动流动相
色谱与电泳的结合，理论分离效率极高。
实际实验中，容易产生气泡，影响系统工作可靠性