

Ny HPLC-FAAS-forbundet teknik

Den ny teknik kan benyttes til bestemmelse af aluminium og komplekser af aluminiumfluorid.

Af Dr. Marcin Frankowski, Department of Water and Soil Analysis, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University
Inger Bro, Analytisk Team, Holm & Halby A/S

Aluminium er et grundstof, som findes udbredt i jordoverfladen (8 w/w %). Dets forbindelser er karakteriseret ved at være stærkt amfotere [1], og det danner adskillige kompleksforbindelser [2].

En aluminiumforbindelses form bestemmer dens bevægelighed i miljøet, tilgængelighed og giftighed for levende organismer, både planter og dyr.

Aluminiums giftighed tilskrives hovedsagligt forekomsten af den frie Al^{3+} -ion på hydroxyform (inkl. $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) og uorganiske komplekser. Den dominerende form indenfor uorganiske komplekser er komplekser af aluminiumfluorid

[3,4]. De er karakteriseret ved høje ligevægtskonstanter (AlF_2^+ : $\log K = 12.000$; AlF^{2+} : $\log K = 7.000$).

Hvilken udgave af aluminiumfluoridkomplekser, (AlF_2^+ , AlF^{2+} , AlF_3^0 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) man har med at gøre, er afhængig af pH og koncentration af liganden (her F^-) i opløsningen [5].

Det skal understreges, at bestemmelse af den totale koncentration af aluminium ikke er nok til at afgøre, hvilke forbindelser af aluminium der indgår i det naturlige miljø og derfor ikke fortæller noget om dets bevægelighed, umiddelbare giftighed, tilgængelighed for levende organismer og ophobning særlige steder i miljøet.

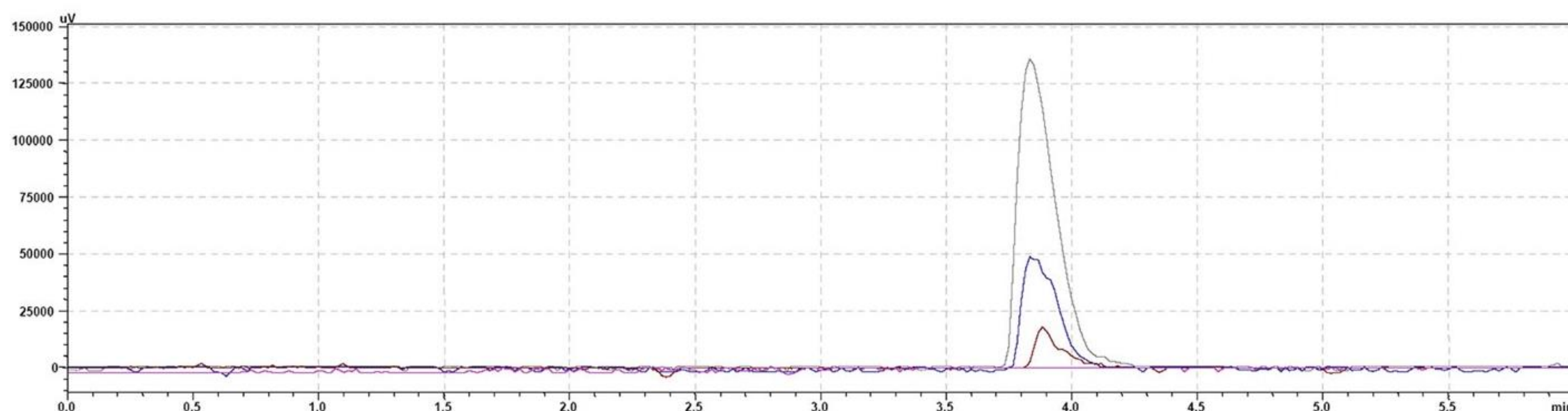
En af de bedst kendte og mest almindeligt brugte metoder til bestemmelse af pH-afhængige komplekser er Driscolls metode, der gør det muligt at isolere labile monomere uorganiske Al^{3+} -



Figur 1. HPLC-FAAS-analysesystem anvendt i laboratoriet i Afdeling for analyse af vand og jord, Kemisk Fakultet, Adam Mickiewicz Universitetet i Poznan, Polen. I den røde kasse ses forstørrelse af forbindelsen mellem HPLC og FAAS. Efter prøven er analyseret på HPLC flyder den umiddelbart videre til FAAS til videre analyse.

Chromatographic separation conditions	
eluent A	deionized water
eluent B	1.5 M NH_4Cl pH=3.0
eluent flow	2.0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
injection volume	200 μL
reaction loop	1.0 m
column temperature	20°C
sampling	1 Hz (AD2 detector – AAS)
Spectrometer operating conditions	
Wavelength	309.3 nm
Slit width	0.7 nm
Lamp mode	BGC-D2
Lamp current	Low(Peak) – 10 mA
Flame type	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$
Support gas flow rate	11.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Fuel gas flow rate	6.2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Atomiser position	11 mm

Tabel 1. Anvendte kromatografiske og spektroskopiske parametre.



Figur 2. Overlappende kromatogrammer af standarderne 10, 50 og 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ af aluminium-standardopløsninger (Al i HNO_3 , Merck).

ioner, som er kompleksbundne til fluorid og sulfat [6]. Med denne metode er det imidlertid ikke muligt at bestemme de specifikke former af aluminiumkomplekser, hverken fluoridkomplekser eller hydroxy-udgaverne Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

HPLC-metode til analyse af aluminiumfluorid

Anvendelse af væskerkromatografi giver mange muligheder for adskillelse af aluminiumforbindelser, både i form af positive og negative ioner. Bertsh og Anderson [7] var blandt de første forskere, der foreslog ionkromatografi til separation af aluminiumfluoridkomplekser. De separerede ionerne AlF_2^+ og Al^{3+} . Metoden blev brugt til bestemmelse af miljøprøver. Dog opnåede Willet [8] ikke nogen god separation af AlF_2^+ og AlF_2^+ på trods af den hurtige separation. Motelier og Pitsch [9] fik ikke en ordentlig separation af de to første toppe for AlF_2^+ og AlF_2^+ . Indtil videre har ionkromatografi til separation af AlF_x^- komplekser været baseret på isokratisk eluering.

Bormann og Seubert [10] anvendte UV-spektrofotometri efterfulgt af atomspektroskopi med ICP-AES til analyse af Al-citratkomplekser. De fundne signaler blev tilskrevet ionerne AlF_2^+ , AlF_2^+ og Al^{3+} . Til dato har man både online og offline brugt kombinationen af HPLC med ICP (massespektroskopi, ICP-MS, og atom-emissionsspektroskopi, ICP-AES). Forskerne har også anvendt atomabsorptionsspektrofotometri sammen med elektrotermisk forstøvning i offline-systemet.

Det første online-system, der var baseret på kombinationen af HPLC og FAAS blev udviklet af Ziola-Frankowska *et al.* [11] og Franskowski *et al.* [12]. Disse analysesystemer stødte på nogle problemer med kvantitative bestemmelser. Detektorens signaler blev opsamlet som 3-dobbeltbestemmelse i 30 sekunder (softwaren havde begrænsning på 90 sekunder), derefter blev absorbanserne talt manuelt hvert halve sekund og gemt i

en tekstfil, der derefter blev sendt videre til en anden software, som kunne beregne toppenes arealer. Denne metode er imidlertid tidskrævende og kræver flere redskaber.

Nyt HPLC-FAAS-system

Det er velkendt, at der stilles meget høje krav til stor følsomhed for det mest almindelige analyseudstyr til jord- og vandanalyser. Et nyt analysesystem skal være i stand til at adskille og bestemme både uorganiske og organiske forbindelser. På den anden side er der også krav om størst mulig automatisering for at kunne anvende forskellige analysetekniker i ét forløb.

Den mest lovende løsning til bestemmelse af ionkomplekser i vand synes at være anvendelse af en kromatografisk teknik til adskillelse af komplekserne umiddelbart efterfulgt af atomabsorption til at bestemme koncentrationerne af de samme

Intelligent Chemistry

NEW ! NRS-4100 Raman System

Easy to use

High Performance

Compact Size



NEW ! FTIR 4000 & 6000 Series

NEW ! IRT-5000 Series

NEW ! RMP-500 Portable Raman

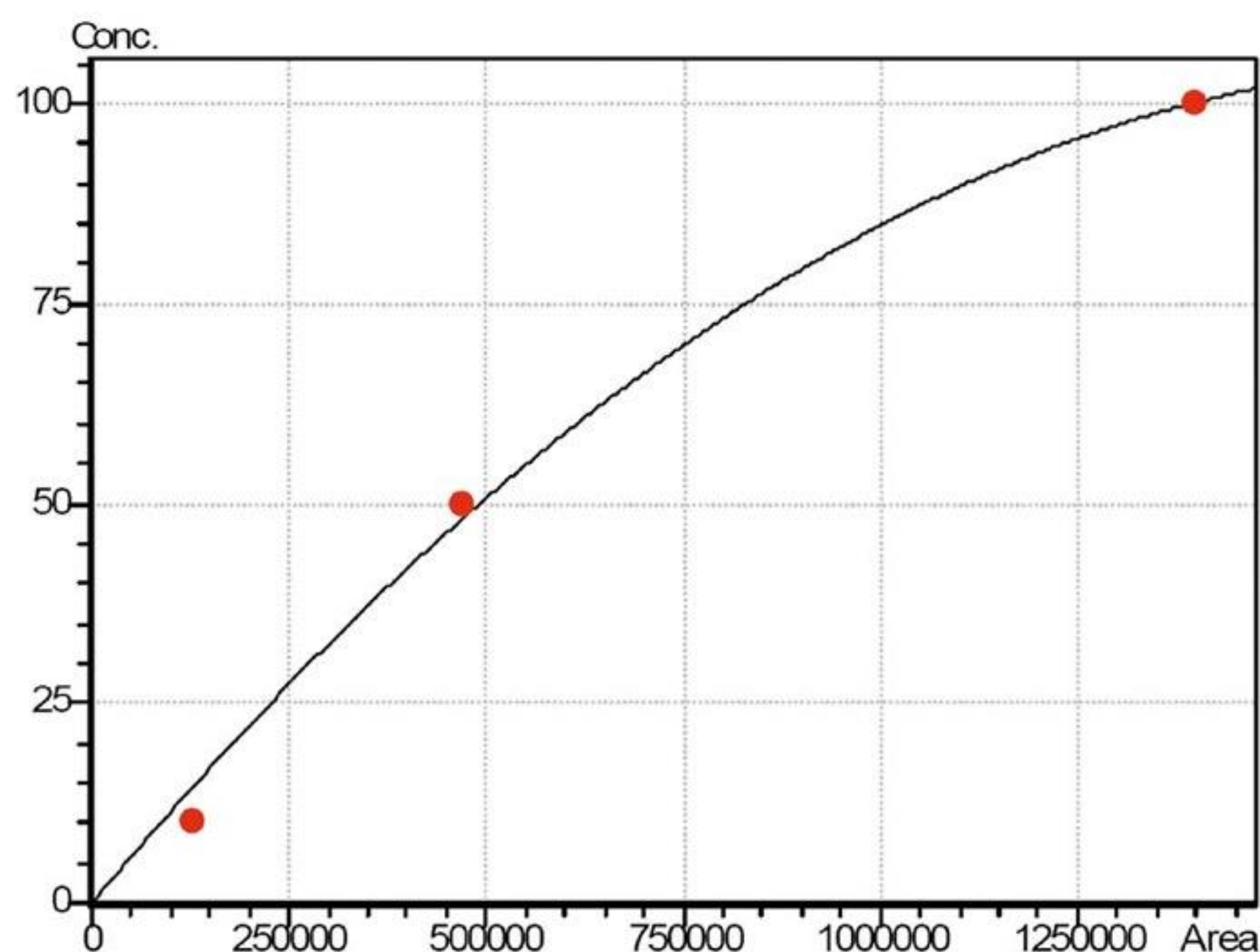
NEW ! CD J-1100 & 1500

Also available from Biolab A/S:



Gilson Automated SPE & HPLC
Gilson Robotic Solutions
Gilson Pipettes
CAMAG HPTLC
Radleys Reactions Systems
Genevac Evaporators
Virtis Freeze Dryers
Andrew Pipetting Robot

Biolab A/S
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov
Telefon 8621 2866
Telefax 8621 2301
E-mail: sales@biolab.dk



Figur 3. Kalibreringskurve for koncentrationer på: 10, 50, 100 mg/L af aluminium-standardopløsning (Al i HNO₃, Merck).

komplekser. En yderligere fordel ved denne løsning vil være forøgelse af produktionen af analyser.

Det eksperimentelle system bestod af Shimadzus LC-10 væsekromatograf (HPLC) og et nyt AA-7000 flamme-atomabsorptionsspektrofotometer (FAAS). Centralt i kommunikationen mellem disse to systemer var Shimadzu CBM-20A kommunikationsmodul og Lab-Solution software. SEG Shimadzu fra Duisberg i Tyskland etablerede den nødvendige elektroniske interface. Proceduren til den kromatografiske separation og hele HPLC-FAAS-systemet er allerede nævnt i denne artikel [11,12], men også vist i tabel 1. HPLC-FAAS-systemet er vist i figur 1.

Chromatogram number	(1)	(2)	(3)
Al [M]	1.85E-03	1.85E-03	1.85E-03
F [M]	2.63E-04	1.32E-03	3.95E-03

(1) Al/F (1.85E-03/2.63E-04)
(2) Al/F (1.85E-03/1.32E-03)
(3) Al/F (1.85E-03/3.95E-03)

Tabel 2. Anvendte koncentrationer af Al og F, som danner komplekser af formen AlF_x^{3-x} .

Analysereultater

Det tager 4 minutter at køre en enkelt analyse i de viste opløsningsmidler, og prøven skal ikke behandles efter kolonnen: Fra kolonnen kan prøve og eluent føres direkte ind i AA-spektrofotometerets forstøver gennem en kapillar.

Det testede systems linearitet ses på figur 2. R^2 blev beregnet til 0,996, så den lineære korrelationskoefficient var $R = 0,998$ (figur 3).

I tabel 2 ses kromatogrammer for 3 forskellige prøver. Analyserne blev udført på typiske opløsninger, hvor forholdet mellem koncentrationerne af aluminiumioner og fluoridioner varierede.

1PA – 1. signal (RT=0.9)	2PA – 2. signal (RT=2.5)	3PA – 3. signal (RT=3.9)
AlF_2^+ and/or AlF_4^-	AlF_2^+ and/or AlF_3^{0*}	Al^{3+}

Tabel 3. Rækkefølgen ved eluering for de forskellige ionformer antages at være: AlF_2^+ , AlF_3^{0*} , AlF_4^- , Al^{3+} . * AlF_3^{0*} – mulig eluering med +1 og -1 AlF (udgaverne er afhængige af Al:F-molforholdet).

Dette gjorde det muligt at iagttage forskellige aluminiumforbindelsers indflydelse på systemet.

De kvantitative resultater er i overensstemmelse med de referencerresultater, der blev fundet ved store mængder prøver udført med standardopløsningerne [11,12].

Den kvantitative analyse på FAAS blev derefter uden videre udført ved at anvende LABSolution kromatografisk software

Molar ratio Al/F	1PA (RT=0.9)	2 PA (RT=2.5)	3 PA (RT=3.9)
7.0 (1)	<LOD*	2.39	47.61
1.4 (2)	3.13	22.18	24.70
0.5 (3)	46.26	3.74	<LOD*

Tabel 4. Fundne koncentrationer for aluminium og komplekser af aluminiumfluorid. * loop 200 μ L er anvendt.

til atomabsorptionssignalerne. Denne løsning mindskede både tidsforbruget til databehandling og dataanalyse, samtidigt med, at både præcision og nøjagtighed af bestemmelserne blev øget. Tabel 4 viser koncentrationerne af de prøver, hvis signaler på HPLC ses i tabel 2.

Konklusion

Anvendelse af HPLC-AAS-systemet tillader en hurtig og specifik analyse af de vandforureninger, der skyldes ionforbindelser. Systemet kan udføre kvantitative og kvalitative analyser af forskellige aluminiumforbindelser. Anvendelse af AA-7000 sammen med LabSolution software gør det muligt, at imødegå de almindelige udfordringer, der er ved integration af atomabsorptionssignaler. Denne metode kan danne basis for analyse af specifikke ionforbindelser af andre grundstoffer, som kan findes i miljøet.

E-mail

Inger Bro: ibr@holm-halby.dk

Referencer

1. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, PWN Warsaw, 1999, pp. 192 (in Polish).
2. M. Busch, A. Seubert, Anal.Chim. Acta, 1999, 399, 223.
3. S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, Fresenius J. Anal. Chem., 2001, 370, 984.
4. C. T. Driscoll, K. M. Postek, The Environmental Chemistry of Aluminium, Chapter 9, 1996, pp. 364.
5. A. Strunecká, O. Strunecký, J.Potočka, Physiol. Res., 2002, 51, 557.
6. C. T. Driscoll, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1984, 16, 267.
7. P. M. Bertsch, M. A. Anderson, Anal. Chem., 1989, 61 (6), 535.
8. I. R. Willet, Soil Sci. Am. J., 1989, 53, 1385.
9. S. Motellier, H. Pitsch, J. Chromatogr. A., 1994, 660, 21.
10. G. Borrmann, A. Seubert, Anal. Chim. Acta, 1996, 332, 233.
11. A. Ziola-Frankowska, M. Frankowski, J. Siepak, Talanta, 2009, 78, 623.
12. M. Frankowski, A. Ziola-Frankowska, J. Siepak, Talanta, 2010, 80, 2120.