

VRAAG 1] CHROMATOGRAPHIE (9 punten)

1a] Gegeven: de relatie tussen retentietijd en verdelingscoëfficiënt

$$\frac{L}{t_R} = u \cdot \left(\frac{1}{1 + K \cdot \frac{V_S}{V_M}} \right)$$

Gevraagd:

Leid van hieruit de "praktische definitie" af (voor experimentele bepaling vanuit het chromatogram) van de capaciteitsfactor. Noteer tussenstappen en verklaar symbolen.

Geef eveneens de betekenis (in woorden) van deze capaciteitsfactor én de ideale grenzen waartussen deze ligt (met telkens één zin toelichting).

capaciteitsfactor = $k' = K \cdot V_S / V_M$ (uit formule) /0,25

u = snelheid mobiele fase = L / t_M (met t_M = dode tijd) /0,25

Dus:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \cdot \left(\frac{1}{1 + k'} \right)$$

$$k' = \frac{t_R}{t_M} - 1 = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \quad /0,25 \quad \text{met } t'_R = \text{gecorrigeerde retentietijd} \quad /0,25$$

Betekenis: de capaciteitsfactor geeft weer hoeveel langer een component in de stationaire fase verblijft (teller) tov zijn tijd in de mobiele fase (noemer) /0,5

Ideale grenzen:

$k' > 1$ /0,25 als k' te klein is (te dicht bij 0), ligt de piek te dicht bij de solventpiek (dode tijd) en is de piek dus mogelijk niet goed zichtbaar of overlapt deze

$k' < 5$ /0,25 als k' te groot is, duurt het te lang vooraleer de component elueert

1b] Welke combinatie van diffusiecoëfficiënten is de beste om een zo hoog mogelijke efficiëntie te bekomen? (omcirkel het juiste antwoord)

- 1) zowel een lage D_S als een lage D_M
- 2) een lage D_S en een hoge D_M
- ☒ 3) een hoge D_S en een lage D_M /0,25
- 4) zowel een hoge D_S als een hoge D_M

Licht je gekozen antwoord bondig toe (en specificeer daarin voor elke diffusiecoëfficiënt welke concrete term – in woorden, geen wiskundige vergelijking en geen grafiek - in de van Deemter vergelijking beïnvloed wordt én hoe dit juist gebeurt). De volledige van Deemter vergelijking hoeft niet gegeven en besproken te worden!

De longitudinale diffusieterm (uitspreiding van een component bij stroming met de mobiele fase volgens de lengterichting van de kolom) is evenredig met de diffusiecoëfficiënt van de component in de mobiele fase. Immers, als een component gemakkelijker beweegt in de mobiele fase (grote D_M), zal deze zich meer "uitsmeren". We willen een kleine term (want kleine H of HETP geeft een grote efficiëntie N), dus een kleine D_M . /1

De massa-transfer term in/uit de stationaire fase is omgekeerd evenredig met de diffusiecoëfficiënt van de component in de stationaire fase. Immers, wanneer een component gemakkelijk beweegt in de stationaire fase (grote D_S), zal de uitwisseling (oplossen in en opnieuw uit de stationaire fase) goed en vlot gebeuren en zal de term (en dus ook H of HETP) klein zijn. /1

(Opmerking: D_M stond vroeger ook in de massa-transfer term in de mobiele fase, toen de partikels nog onvoldoende mooi waren en er uitstulpingen met stilstaande mobiele fase rond de stationaire fase zaten. In dat geval was D_M best voldoende hoog. Maar aangezien dit de dag van vandaag niet meer van toepassing is, geldt dit niet meer.) (eventueel /0,25 indien eerste niet volledig ok)

1c] Waarvoor staan de letters "HP" in HPLC? Verklaar de oorsprong van "HP" en geef hiertoe een bijpassende grafiek (vergeet de assen niet te benoemen!) ter ondersteuning van je antwoord.

HP = high performance (hoge performantie) /0,25

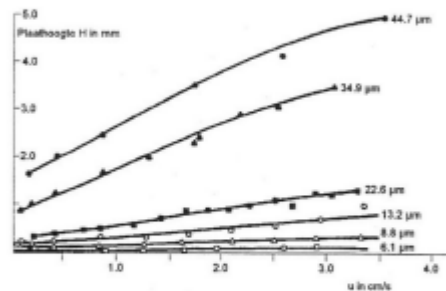
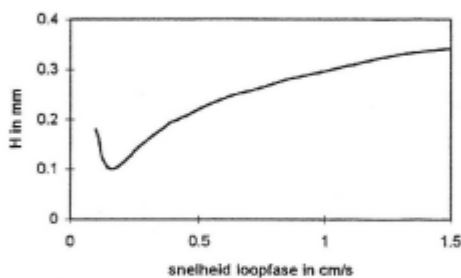
→ Vroeger was LC weinig efficiënt, maar door korrelgroottevermindering van de stationaire fase verbeterde de scheiding. Echter, scheidingen duurden te lang (met veel diffusie als

Academiejaar: 2021-2022
Opleiding: PBa Chemie
Fase: 2
Examinator(en): S. Arickx
OPO: Instrumentele analytische chemie (MBC39B/MBC67B)
OLA: Instrumentele analytische chemie: theorie en oefeningen (MBC39b/MBC67c)
Activiteit: Schriftelijk examen
schatte) studiepunten: 5
gelaten hulpmiddelen: Rekenmachine
Datum: 15/06/2022
Beginuur: 8u30
Toegestane tijdsduur: Dit examen is voorzien op een examentijd van 2 uur 20 minuten. Alle studenten mogen gebruik maken van 3 uur (= reguliere examentijd + 30% extra).



Student:**VERBETERSLEUTEL**..... Nummer:

gevolg). Wanneer men de korrelgroottevermindering combineerde met een hogere druk (van de mobiele fase door de kolom), werd een mooi scheidingsresultaat bekomen. /0,5



Van Deemter vergelijking in grafiek: 4x /0,25

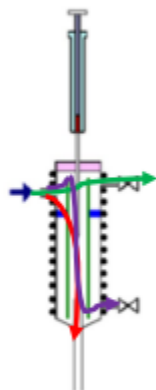
y-as = H of HETP (theoretische plaat hoogte of hoogte equivalent van een theoretische plaat)

x-as = u (snelheid van de mobiele fase)

verloop: dalend – minimum – stijgend

aanduiding daling curve (in zijn geheel) door korrelgroottevermindering stationaire fase (waardoor men bij hogere snelheden kon werken zonder in te boeten op efficiëntie)

1d] Het binnenkomend gasdebiet (aangegeven met de pijl bovenaan links in *Figuur 1*, die een vaak gebruikte injector bij GC voorstelt) wordt typisch in 3 "delen" verdeeld. Teken deze 3 "flows" op de figuur (telkens vertrekkend van de pijl), en duid ze aan met nummers 1, 2 en 3. Benoem ze en verduidelijk deze "flows" elk met één zin uitleg.



Figuur 1 Een veelgebruikt type injector bij capillaire gaschromatografie (bron: Interscience)

Academiejaar: 2021-2022
 Opleiding: PBa Chemie
 Fase: 2
 Examinator(en): S. Arickx
 OPO: Instrumentele analytische chemie (MBC39B/MBC67B)
 OLA: Instrumentele analytische chemie: theorie en oefeningen (MBC39b/MBC67c)
 Activiteit: Schriftelijk examen

Geschatte) studiepunten: 5
 Toegelaten hulpmiddelen: Rekenmachine
 Datum: 15/06/2022
 Beginuur: 8u30

Toegestane tijdsduur: Dit examen is voorzien op een examentijd van 2 uur 20 minuten. Alle studenten mogen gebruik maken van 3 uur (= reguliere examentijd + 30% extra).



Student:**VERBETERSLEUTEL**..... Nummer:

- "flow 1": **septum purge** /0,25
 Klein constant debiet draaggas langs de onderkant van het septum om dit schoon te houden (zodat er geen "ghost peaks" ontstaan) /0,25
- "flow 2": **column flow** /0,25
 Debiet draaggas naar de kolom (verhoudingsgewijze dezelfde ratio staal naar kolom)
- "flow 3": **split flow** /0,25
 Debiet draaggas dat afgesplitst wordt (via "split valve") en verhoudingsgewijze dezelfde ratio staal afsplitst

1f] Omcirkel het juiste antwoord en geef bondig een verklaring/redenering:

De elutievolgorde van een mengsel van Cl^- en F^- (zelfde grootte-orde van concentratie) bij CE en IEC (anionenwisselaar in OH^- -vorm) is:

- (a) dezelfde: eerst Cl^- , dan F^-
- (b) dezelfde: eerst F^- , dan Cl^-
- (c) omgekeerd: bij IEC eerst Cl^- , bij CE eerst F^-
- ☒ (d) omgekeerd: bij IEC eerst F^- , bij CE eerst Cl^- antwoord d is correct /0,25

(Ter info:

chloor heeft atoomnummer 17 en fluor heeft atoomnummer 9 in het periodiek systeem.)

Verklaring: chloride is als naakte ion het grootste, maar rekening houdend met de gehydrateerde ionstraal, is fluoride het grootste /0,25

Bij IEC wordt het kleinste gehydrateerd ion het sterkst weerhouden door de kolom en zal dit dus het laatste elueren (dus fluoride eerst). /0,5

Bij CE ondervindt het kleinste gehydrateerd ion het minste wrijvingsweerstand, waardoor dit eerst elueert (dus chloride eerst). /0,5

1g] Omcirkel het juiste antwoord (in DRUKLETTERS) en vul aan (in één zin):

/0,25

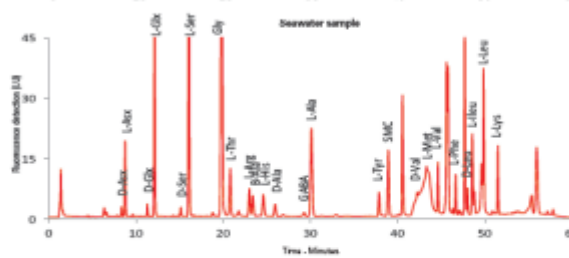
De "gecorrigeerde 100% methode" is een KWALITATIEVE / KWANTITATIEVE methode. Hierbij corrigeert men voor de verschillende individuele responsfactoren van de componenten.....
...../0,25..... (de uitwerking van de methode is niet gevraagd)

VRAAG 2] FOTOMETRIE (8 punten)

2a] Gegeven:

Conditions

Column: ACE UltraCore 8 SuperC18
 Dimensions: 250 x 3.0 mm
 Part Number: CORE-SA-2503U
 Mobile Phase: A: 95% 40 mM KH₂PO₄ pH 6.16 in H₂O + MeOH/MeCN (80:7 v/v)
 B: 62% MeOH/MeCN 80:7 v/v + 38% A
 Gradient: Time (mins) %B
 0.0 0
 13.0 27
 23.0 36
 38.0 55
 54.0 92
 55.0 100
 57.5 0
 60.0 0
 Flow Rate: 0.7 mL/min
 Temperature: 45 °C
 Detection: Fluorescence, λ_{ex} 330 nm, λ_{em} 450 nm



Figuur 2 Scheiding van de enantiomeren van enkele aminozuren in zeewater

(bron: ACE – UPLC and HPLC columns: Complete applications guide, beschikbaar op www.ace-hplc.com).

Ter info: ACE = merknaam, MeCN = acetonitrile, MeOH = methanol).

Gevraagd: Waarom staan bij de aangegeven "detection" in Figuur 2 twee verschillende golflengtes vermeld? Leg bondig uit!

Bij fluorescentie wordt de opgenomen energie (door bestraling met licht van een golflengte waarvoor de moleculen gevoelig zijn, dit is de **excitatie-golflengte**, te vinden via het absorptiespectrum, hier 330 nm) meestal afgegeven onder een **combinatie van warmte en licht**. Hierdoor is de energie o.v.v. licht kleiner (dan de excitatie-energie) of de golflengte (de **emissie-golflengte**, hier 450 nm) dus groter. Dit is de **Stokes shift** (het emissiespectrum is opgeschoven naar grotere golflengtes tov het absorptie-spectrum). 4x /0,25

2b] Geef 2 gelijkenissen en 2 verschillen uit de apparatuurschema's van AAS en nefelometrie, op niveau van het concrete type van de bouwstenen. De apparatuurschema's moeten niet gegeven worden. Geef telkens bondig uitleg.

Gelijkenissen:

1/ heel gevoelige detector: fotomultiplier /0,25

- bij AAS wegens het gebruik van monochromatisch licht (lijnspectrum atomen) en hierdoor dus de lage intensiteit van het licht op de detector /0,25
- bij nefelometrie wegens het kleine effect (lichtverstrooiing) en meting in 1 richting (hoek van 90°) /0,25

2/ blancoregeling bv. via de voeding van de detector (of lichtbron, of via diafragma) /0,25

- bij AAS wordt op die manier de absorbantie op 0 gezet wanneer een blanco wordt aangezogen /0,25
- bij nefelometrie wordt op die manier de intensiteit van het verstrooide licht op 0 geregeld wanneer een blanco in de kuvet of staalhouder zit /0,25

Verschillen:

1/ staalhouder /0,25

- bij AAS is een atomisator aanwezig (vlam + verstuivingskamer) om de ionen om te zetten tot een wolk van atomen (atomaire absorptie) /0,25
- bij nefelometrie is een soort kuvet aanwezig waarin de oplossing van deeltjes zit (moleculen, lichtverstrooiing) /0,25

2/ golflengteselector /0,25

- bij AAS moet een monochromator (meestal rooster) aanwezig zijn aangezien er met zo monochromatisch mogelijk licht gewerkt moet worden (instrumentele beperking wet van Lambert-Beer en lijnspectrum = absorptiespectrum van atomen) /0,25
- bij nefelometrie is er niet noodzakelijk een golflengteselector aanwezig (lichtverstrooiing is een niet-selectieve absorptie), enkel indien er bijvoorbeeld absorptie zou plaatsvinden (en dan volstaat vaak een filter) /0,25

(opmerking: lichtbron bij AAS moet een lijnspectrum uitzenden → holle kathodelamp, lichtbron bij nefelometrie moet heel intens zijn → laser of Xe lamp)
(eventueel ook hoek waaronder gemeten wordt, al is dit geen echt "type" van onderdeel)

2c] Onder "atomaire emissie" horen verschillende analysetechnieken thuis. Wat is de reden hiervoor? Leg bondig uit en geef eveneens 3 verschillende technieken waarbij je dit illustreert.

Aan atomaire emissie gaat steeds **excitatie** vooraf. /0,25

Atomen moeten in een aangeslagen toestand gebracht worden, vooraleer ze (bij het terugvallen naar de grondtoestand) licht gaan uitzenden. /0,25

Deze excitatie kan via een lichtbron of warmtebron (bij moleculen enkel met lichtbron):

- vlamfotometrie: excitatie (en atomisatie) via vlam /0,5
- atomaire fluorimetrie: excitatie met lichtbron (atomisatie via vlam) /0,5
- ICP-AES: excitatie (en atomisatie) via plasma /0,5

2d] De gevoeligheid voor Pb analyse met AAS ligt op 0,10 ppm (dit betekent dat deze concentratie van ionen in het analiet een absorptie van 1% oplevert). Bereken in welk concentratiegebied je de ijkoplossingen voor een Pb analyse zou bereiden. Geef hierbij ook een schets van de ijklijn ter ondersteuning van je antwoord.

Absorptie 1% betekent $\%T = 99\%$ of $T = 0,99$ of $A = 2 - \log \%T = 0,0044$
Dus het punt $x = 0,10$ ppm (c) en $y = 0,0044$ (A) ligt op de ijklijn. /0,5

Indien we uitgaan van een rechte, zou $A = 1$ bereikt worden op
 $c = 0,10 \text{ ppm} / 0,0044 = 22,7 \text{ ppm}$ /0,25

Echter, de ijklijn bij AAS is niet perfect lineair, maar vertoont een afbuiging (grafiek: $A = y$ -as /0,25, $c = X$ -as /0,25, afwijking lineaire curve bij hogere concentratie /0,25), zodat een hogere concentratie ingesteld moet worden om $A = 1$ te bekomen (en volgens de experimentele beperking op wet Lambert-Beer is 0 – 1 het bruikbaar gebied /0,25), bv. 25 of 30 ppm → concentratiegebied ijkoplossingen: 0 – 25 à 30 ppm /0,25

VRAAG 3] ELEKTROMETRIE (3 punten)

3a] Bij potentiometrische analyses met een ISE wordt vaak een ISA gebruikt. Waarvoor staan de afkortingen ISE en ISA? Leg het gebruik van een ISA bondig uit.

ISE = iongevoelige elektrode (ion sensitive electrode)

ISA = ionic strength adjustor

/2x 0,25

Bij directe potentiometrie moet men ervoor zorgen dat de activiteitscoëfficiënt steeds dezelfde is (zowel bij de ijkoplossingen als bij de onbekende, die men wenst te interpoleren op de ijklijn). Dit wordt bekomen door een ISA (een niet-interfererend zout in vrij hoge concentratie) toe te voegen aan ijkoplossingen en onbekende (in dezelfde concentratie), waardoor de ionische sterkte in al deze oplossingen door de ISA bepaald wordt en de activiteitscoëfficiënt op die manier dezelfde wordt voor alle oplossingen.

/0,5

3b] In de algemene uitdrukking $U = K + S \cdot \log a_i$ kan S weergegeven worden als $S = 2,303 \cdot (R \cdot T / z_i \cdot F)$. Waarvoor staat S in deze formule (beschrijf in woorden en geef een grafiek waarop je S aanduidt)? Wat is z_i in de gegeven formule voor S ?

S = slope = helling = rico in ijklijn = Nernst factor (één beschrijving volstaat) /0,25

z_i = lading van het ion /0,25

Grafiek: Y-as = U (spanning)

X-as = $\log c$

Lineaire curve (niet door de oorsprong) met rico = S

/0,5

(sommigen hebben pH op de X-as en dan een dalende rechte, dit is ook goed)

3c] Geef het stelsel van vergelijkingen (zonder verdere uitwerking) bij een enkelvoudige monsteradditie (uitgevoerd met een gecombineerde ISE). Verklaar gebruikte symbolen.

$$U_1 = K + S \cdot \log (y_i \cdot c_s) \quad /0,25$$

$$U_2 = K + S \cdot \log \left(y_i \cdot \left[\frac{c_X \cdot V_X + c_S \cdot V_S}{V_X + V_S} \right] \right) \quad /0,5$$

Met verklaring symbolen: /0,25

c_X = onbekende concentratie

c_S = concentratie standaard

V_X = volume onbekende

V_S = volume standaard

Revision #2

Created 20 August 2022 15:25:07 by Senne Kooreman

Updated 7 June 2023 15:09:39 by Miles Morales