

Oplossingen voorbeeldvragen Chemische Analyse

Lesley S.

07 juli 2010

Woordje vooraf

De voorbeeldvragen die door Prof. Van Vaeck beschikbaar worden gesteld, zijn groot in aantal. Daar de antwoorden niet altijd even vanzelfsprekend zijn, heb ik besloten mijn oplossingen te digitaliseren. Kopiëren kon ook maar ik denk dat niet veel mensen mijn geschrift kunnen lezen. Ik moet er wel bij vermelden dat de antwoorden in de eerste plaats ter aanvulling zijn. Je zal zien dat sommige antwoorden nogal kort zijn of verwijzen naar de cursus. Dit komt voor als deze letterlijk op een eenduidige plaats in de cursus staan beschreven. Beschouw dit document als een handig hulpmiddel bij het studeren van de cursus. Deze oplossingen zijn van toepassing op de vragen van het academiejaar 2009-2010 welke eveneens zijn bijgevoegd. Dit document is niet het enige in zijn soort, er is nog één in omloop(van 5 jaar geleden). Alhoewel die antwoordenlijst praktisch hetzelfde is, is die niet compleet. Kijk deze zeker eens na als je wil. Voor de mensen die hun motivatie reeds verloren hebben bij het lezen van dit stukje tekst, tja.. Het zal toch moeten :p Het examen was/is perfect doenbaar: 5 theorievragen à la carte en 5 letterlijke oefeningen. Er waren verschillende examenexemplaren maar de meeste theorievragen kwamen licht aangepast uit deze vragenlijst. Nog een kleine tip voor het practicumexamen, moest dit nog georganiseerd worden de komende jaren: meer dan snel even de nota's bekijken, is aangeraden.

Succes!

Typische examenvragen theorie chemische analyse I 2009-10

Voor de theoretische oefeningen : cf. vb. gegeven na elk hoofdstuk.

1. Maak een schema voor de analyse van ca 300 mg een ascorbinezuurderivaat met aromatische groep in een tablet (ca. 1 g) met o.m. anorganische zouten en neutraal reagerende suikers. De concentratie is in de orde van 10 %. Kies je voor een chromatografische bepaling, neem dan HPLC ipv. GC. Je hebt referentieproduct. Bespreek ook mogelijke systematische en toevallige fouten en hoe je die achterhaalt.
2. Bespreek de methoden voor instrumentele calibratie, hoe je ze gebruikt en wanneer je welke methode zou gebruiken
3. Bespreek de fysische betekenis van een foutenvlag en een confidentie-interval : hoe je kom je eraan en wat leer je eruit.
4. Bespreek het belang van het chemisch evenwicht in de analytische scheikunde. Waarom is een evenwichtsconstante zo belangrijk en door wat wordt ze bepaald. Welke evenwichten zijn er en waar worden die gebruikt in de analyse.
5. Bespreek de bufferformule en gebruik van buffers in de praktijk : hoe kies je ze en hoe bereid je ze ?
↳ Bepaal de parool
6. Hoe bereken je de pH van een buffer (formule + afleiding) ?
7. Bespreek de paradox van het neerslag.
8. Bespreek de extractie voor cationen uit water met dithizone in chloroform in functie van de pH : waarom hebben die curven zulke karakteristieke vorm en waarom liggen ze verschillend ?
9. Neem een titratiecurve van een zwak zuur met een sterke base. Duid aan welke aanpak je zou gebruiken (begin dat dus niet exact uit te rekenen) voor welk gebied in de titratiecurve als je die zo juist mogelijk zou willen berekenen.
10. Waarom krijg je toch een sterke bufferwerking met het zout van een zwak zuur en niet met een zout van sterk zuur ?
11. Waarom is de pH berekening voor een 0.1 M azijnzure buffer verschillend van deze voor een oplossing van 0.1 M azijnzuur.
12. Leg uit hoe je met de verdelingscurven kan weten of een diprotisch zuur met $pK_{a1} = \dots$ en $pK_{a2} = \dots$ kan titreren met NaOH en in welke stappen
13. Beschrijf het EM spectrum en wat het aanricht in een molecule ?
14. Bespreek de wet van Lambert-Beer en de regel van de additiviteit.

15. Bespreek de foton-absorptie en –emissie op het energiediagram.
16. Bespreek het analytisch gebruik, voor en nadelen van UV absorptiespectrometrie en fluorimetrie.
17. Welke structuurinformatie kan je uit UV absorptiespectra halen en waarom wordt UV absorptiespectrometrie zoveel toegepast in de analyse ?
18. Bespreek het analytisch gebruik van UV en IR.
19. Teken een UV absorptie en fluorescentiespectrum en verklaar waarom die er zo uitzien.
20. Bespreek de instrumentatie voor UV absorptiespectrometrie
21. Bespreek de instrumentatie voor UV fluorimetrie
22. Bespreek de analyse van mengsels met UV absorptiespectrometrie
23. Extractie van een zwak zuur : wat is K, D, p en q. Hoe bepaal je die ?
24. Hoe kan je de invloed van de pH kwantitatief voorspellen bij batch extractie in geval van een zuur of een base ?
25. Teken de recuperatie van een zuur dat geëxtraheerd wordt uit water bij verschillende pH.
26. Neem een titratiecurve van een zwak polyprotisch zuur met een sterke base. Duid aan welke aanpak je zou gebruiken (begin dat dus niet exact uit te rekenen) voor welk gebied in de titratiecurve als je die zo juist mogelijk zou willen berekenen.
27. Neem een titratiecurve van een zwakke polyprotische base met een sterk zuur. Duid aan welke aanpak je zou gebruiken (begin dat dus niet exact uit te rekenen) voor welk gebied in de titratiecurve als je die zo juist mogelijk zou willen berekenen.
28. Wat is het verschil tussen een titratie met visuele indicator, met UV en potentiometrie op het vlak van de systematische fout bij de bepaling van het eindpunt
29. Bij het aanmaken van een 1 M bufferoplossing met maximale capaciteit gebruik je een pH meter. Waarom niet gewoon de berekende hoeveelheden afwegen en oplossen ?
30. Wanneer en hoe hou je rekening met de autoprotolyse bij een sterk verduld sterk zuur en wanneer bij een zwak zuur ?
31. Je analyseert een analiet in een vast product met volgende methoden : titratie op indicator, potentiometrische titratie, GC en UV. Wat meet je eigenlijk (hoeveelheid, concentratie...) en hoe reken je dat om tot je eindresultaat ? Verandert er iets aan je berekening als je onbekende een ethanoloplossing is ?
32. Bij instrumentele calibratie (met een precisie van 5 %) gebruik je doorgaans zelf bereide standaarden van een referentieproduct, dat je afweegt, oplost en 3 x opeenvolgend moet verdunnen. Is dat wel verstandig ?
33. Wetende dat een titratie veel sneller gaat dan een GC analyse, waarom gebruik je voor de analyse van een mengsel vetzuren GC ? Welke instrumentele calibratie gebruik je en waarom ?

34. Hoe bepaal je het MG van een organisch amine met onbekend aantal koofstoffen zonder instrumentele methoden te gebruiken ? Wat zou het helpen als je een pH meter hebt ?
35. Bespreek de constructie van de verdelingsfuncties voor de verschillende species van een triprotisch zuur in oplossing in functie van de pH. In welke toepassingen kan je dat praktisch gebruiken ?
36. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en inspuiten in GC. Je werkt met een externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten.
37. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en inspuiten in GC. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
38. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en analyse met UV. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
39. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en analyse met UV. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
40. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en analyse met fluorimetrie. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
41. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en analyse met fluorimetrie. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.

42. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en inspuiten in GC. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
43. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een tablet. De belangrijke stappen zijn oplossen, affiltreren van interferenten, verdunnen van het moederloog en inspuiten in GC. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in het tablet aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
44. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met UV. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde (bvb. midden van je ijklijn) en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
45. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met UV. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
46. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met GC. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
47. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met GC. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verduuning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.

48. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met fluorimetrie. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde (bvb. midden van je ijklijn) en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
49. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met fluorimetrie. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
50. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met HPLC. Je werkt met externe calibratie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde (bvb. midden van je ijklijn) en reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
51. Geef het principe schema voor de bepaling van een analiet ($\text{MG } 100 \text{ g mol}^{-1}$) in een waterige oplossing. Je recuperert het analiet via extractie ether. Neem aan dat de extractie volledig is na twee keer schudden met gelijke volumes boven- en onderfase. Je verdunt het gecombineerde extract voor de analyse met HPLC. Je werkt met standaardadditie. Neem een bepaalde concentratie in je oplossing aan voor de schatting van je verdunning. Neem een bepaalde meetwaarde reken die om naar het analyseresultaat in ppm. Bespreek de systematische en toevallige fouten bij deze analyse.
52. Bespreek de bepaling van de pK_a van een ether-oplosbaar zuur analiet in een waterig mengsel, dat ook nog een boel ether-onoplosbare zuren bevat. Je beschikt over een pH meter en het nodige glaswerk maar je hebt het analiet niet als zuiver referentieproduct.
53. Bespreek hoe je het recuperatierendement van een base uit water in ether kan berekenen bij bepaalde pH als je de verdelingsconstante voor die base in het water/ether-systeem in een boek gevonden hebt.
54. Wat betekenen gegevens zoals $x \pm s$, $x \pm ts$, $\mu \pm \sigma$ en hoe zeker ben je van de correctheid van je analyseresultaat ?
55. Je hebt een mengsel oplossing van 0.01 M in NaOH en 0.1 M in Na-acetaat ($\text{pK}_a \text{ HAc} = 4.76$). Gebruik je de formule van een sterke base en hoe controleer je dat dat mag ?

56. Geef enkele goede redenen waarom je zelf en opstelt voor UV ook heb je een extinctiecoëfficiënt uit de literatuur.
57. Bespreek de verdeling in een scheitrechtertrein en maak de overgang naar continue chromatografie
58. Bespreek de oorzaken van bandverbreding in chromatografie en wat je er in de praktijk kan aan doen.
59. Bespreek de Van Deemter vergelijking en illustreer het gebruik van de van Deemter plot bij de optimalisatie van een scheiding
60. Bespreek de verdeling van het analiet in een scheitrechtertrein
61. Maak de overgang van de discrete distributie in een scheitrechtertrein naar de continue chromatografie en verklaar waarom k' zo belangrijk is.
62. Bespreek de resolutie en het plaatgetal. Verklaar waarom we tevreden zijn met $z=4$.
63. Hoeveel transfers heb je nodig om analieten A en B met gegeven K preparatief te scheiden op een scheitrechtertrein.
64. Welk plaatgetal heb je nodig om analieten A en B met gegeven K analytisch te scheiden op een chromatografisch systeem.
65. Gebruik de verdelingscurve om te weten of en hoe je twee analieten met $pK_a = \dots$ en $pK_a = \dots$ kan scheiden.
66. Bespreek de mogelijke foutenbronnen bij het gebruik van een externe ijklijn in GC of HPLC.
67. Bespreek de mogelijke foutenbronnen bij het gebruik van standaardadditie in GC of HPLC.
68. Bespreek de mogelijke foutenbronnen bij het gebruik van externe ijklijn in UV met klassieke cel.
69. Bespreek de pH berekening van een mengsel van zwakke zuren met pK_a waarden die 4 verschillen.
70. Toon aan dat de analietverdeling op een scheitrechtertrein beantwoordt aan de binomiaalverdeling.
71. Geef een overzicht van de chromatografische methoden (principe, toepassingsgebied, plaatgetal, aard van monsters, aard van analieten, soort kolom).
72. Bespreek de methoden voor kwalitatieve en kwantitatieve analyse met de verschillende chromatografische methoden.
73. Bespreek de methodologische optimalisatie van een GC scheiding.

74. Bespreek de belangrijkste aspecten van een GC instrument. Kies uit je overzicht van versies voor een bepaald onderdeel telkens 1 om meer gedetailleerd te beschrijven.
75. Welke monsters en voorbereidingsmethoden kan je gebruiken voor GC. Welke injectiemethoden gebruik je daarbij en hoe kies je de kolomtemperatuur ?
76. Hoe optimaliseer je de keuze van een detectiemethode in GC ?
77. Bespreek de belangrijkste aspecten van een HPLC instrument. Kies uit je overzicht van versies voor een bepaald onderdeel telkens 1 om meer gedetailleerd te beschrijven.
78. Bespreek de methodologische optimalisatie van een HPLC scheiding.
79. Bespreek de optimalisatie van het elutiesysteem in RP HPLC.
80. Hoe optimaliseer je de keuze van een detectiemethode in GC ?
81. Vergelijk de methodologische optimalisatie in GC en RP HPLC.
82. Bespreek de AFC methode
83. Bespreek de CE methode (ook MEKC)
84. Bespreek de SEC methode
85. Bespreek "kwalitatief" de titratiecurven van een sterk en een zwak monoprotisch zuur : vorm, grootte van de pH-sprong, indicatorfouten, berekening van de pH bij EP.
86. Bespreek "kwalitatief" de titratiecurven van een diprotisch zuur met een sterke base : vorm, grootte van de pH-sprong, indicatorfouten, berekening van de pH bij EP, voorwaarden om beide stappen apart te titreren.
87. Bespreek "kwalitatief" de titratiecurven van een mengsel van een sterk en een zwak monoprotisch zuur : vorm, grootte van de pH-sprong, indicatorfouten, berekening van de pH bij EP, de voorwaarden om beide analieten eventueel apart te titreren.
88. Bespreek het gebruik van EDTA bij titraties en maak duidelijk waarom het zo populair is in de analyse.
89. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M sterk zuur met M sterke base en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
90. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M sterke base met M sterk zuur en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
91. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M zwak zuur ($pK_a = \dots$) met M sterke base en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
92. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M zwakke base ($pK_b = \dots$) met M sterk zuur en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
93. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml mengsel van dat M is in een sterk zuur en ... M in een monoprotisch zwak zuur ($pK_a = \dots$) met M sterke base en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
94. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml mengsel van dat M is in een sterk base en ... M in een monoprotische zwakke base ($pK_b = \dots$) met M sterk zuur en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
95. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M polyprotisch zuur (pK_a waarden zijn ...) met M sterke base en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.

96. Schets het pH verloop tijdens een titratie van ... ml M polyprotische base (pK_b waarden zijn ...) met M sterk zuur en bereken de pH bij toevoeging van ml titrant.
 97. Je wil een zuur met $pK_a = \dots$ en $C = \dots$ titreren met een sterke base. Kan je dat? Kan je een visuele indicator gebruiken en zo ja welke of moet je potentiometrische detectie toepassen.
 98. Je wil een diprotisch zuur met $pK_a = \dots$ en pK_{a2} en met $C = \dots$ titreren met een sterke base. Kan je dat en in welke stappen? Kan je een visuele indicator gebruiken en zo ja welke of moet je potentiometrische detectie toepassen.
 99. Je wil een base met $pK_b = \dots$ en $C = \dots$ titreren met een sterk zuur. Kan je dat? Kan je een visuele indicator gebruiken en zo ja welke of moet je potentiometrische detectie toepassen.
 100. Je wil een diprotische base met $pK_{b1} = \dots$ en pK_{b2} en met $C = \dots$ titreren met een sterk zuur. Kan je dat en in welke stappen? Kan je een visuele indicator gebruiken en zo ja welke of moet je potentiometrische detectie toepassen.
-
101. Geef tenminste 1 goede reden om de cursus niet weg te gooien (ook al heb je er vaak zin in). (hint : denk aan de afvalberg).
 102. Wat doe je dan met de prof? (doen want onweerstaanbare drang = vrijspraak op voorwaarde dat je de milieubox gebruikt wegens gevvaarlijk afval).
 103. Geef tenminste 1 goede reden om de cursus te onthouden voor de rest van je leven. (vergeten kost extra moeit. De uitgespaarde energie kan je dan gebruiken voor het betere gooien en smijtwerk).
 104. Geef tenminste 1 goede reden om de cursus niet weg te gooien (ook al heb je er vaak zin in). (hint : denk aan de afvalberg).
 105. Wat doe je dan met de prof? (doen want onweerstaanbare drang = vrijspraak op voorwaarde dat je de milieubox gebruikt wegens gevvaarlijk afval).
 106. Geef tenminste 1 goede reden om de cursus te onthouden voor de rest van je leven. (vergeten kost extra moeite. De uitgespaarde energie kan je dan gebruiken voor het betere gooien en smijtwerk).

Hoofdstuk 1

Oplossingen

1) zie vraag 36 ev.

2) Hoofdstuk III 1.2:

- Externe kalibratie
- Externe kalibratie met 1 standaard
- Standaardadditie
- Externe kalibratie met interne standaard
- Standaardadditie met interne standaard

Dit alles wordt netjes in de cursus uitgelegd ;)

3)

- Voor een experiment met voldoende metingen kan men t of z gebruiken. Voor $z = 2$ vallen 95% van de metingen binnen $\mu \pm 2\sigma$. Dit is het 95%-confidentieinterval.
- Bij onvoldoende metingen spreken we van een foutenvlag.
- Hoe kom je er aan? Je kijkt voor een bepaalde z in de tabel voor de halve oppervlakte. Dit vermenigvuldigd met 2 geeft de volledige oppervlakte onder de curve, wat tevens de percent geeft.

4) Hoofdstuk IV 1&2

Kort:

- K wordt bepaald door $K_{ev} = \exp \frac{-\Delta G}{RT}$
- De evenwichtsligging wordt bepaald door verandering in toestandsfuncties, niet door de manier waarop de reactie wordt uitgevoerd.

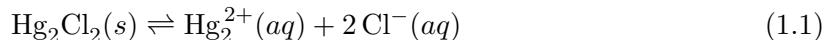
- Belang?
 - Productvorming
 - Einde van de reactie voorspellen

5)&6)

- Hoofdstuk IV 5.5a
- Hoofdstuk IV 5.5b
- Hoofdstuk IV 5.5c
- Hoe kiezen? Kies een zuur of base met $pK_a \approx pH$.
- Hoe bereiden? Je neemt zwak zuur + zout of zwakke base +zout.

7) Hoofdstuk IV 7.1b&c:

Common ion effect: één van de ionen bijvoegen en de verbinding lost minder op. Voorbeeld:



Cl^- toevoegen en $[\text{Hg}_2^{2+}(aq)]$ daalt maar $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ stijgt omdat het neerslagevenwicht naar links verschuift.

Complexvorming: Toevoeging van overmaat ionen. Voorbeeld: I^- haalt Pb_2^+ uit de oplossing. Door consecutieve evenwichten worden andere PbI -vormen gemaakt. Door hoge β -waarden ligt het reactieevenwicht rechts. PbI_2 gaat terug in oplossing om het evenwicht te behouden.

8) Hoofdstuk IV 7.3

Vorm:

- S-vormig omdat de extraheerbare ML de verdelingsfunctie van $[\text{L}^-(aq)]$ volgt.
- Verschuiving doordat de K_{ML} voor elk kation verschillend is; Dit beïnvloedt de D in functie van de pH. Voorbeeld: bij $\text{pH} = 4$ recuperen we Cu(III) maar niet Zn(II) .

9) Hoofdstuk VI 2.2: plat gedeelte is buffereffect. Aanpak = eigenschappen.

10) Het zout van een sterk zuur eet geen H^+ op \Rightarrow geen goede bufferwerking (blijft gedissocieerd).

11) Rekening houden met autoprotolyse voor pH van 0.1 M azijnzuur.

12) Je kan de eerste stap slechts apart titreren als de pK_{a1} en pK_{a2} minstens 4 eenheden uit elkaar liggen. De laatste stap kan je slechts titreren als de laatste pK_a 2.5 eenheden onder

de pH van het titrant ligt.

13) Hoofdstuk V2

14) Stel een infinitesimaal kleine cel met lengte dx , waarin een analietconcentratie c zit. We sturen er licht op in met een intensiteit I_0 . Licht komt uit de cel met intensiteit I .

$$dI = -\beta c I dx \quad (1.2)$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\beta c \int_0^L dx \quad (1.3)$$

$$\Rightarrow \ln I - \ln I_0 = -\beta c \quad (1.4)$$

$$\Leftrightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\beta c \quad (1.5)$$

$$(1.6)$$

Via een van de rekenregels van het logaritme bekomt men:

$$\begin{aligned} \ln \frac{I}{I_0} &= \frac{\log \frac{I}{I_0}}{\log e} \\ \Rightarrow \frac{\log \frac{I}{I_0}}{\log e} &= -\beta c \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\Leftrightarrow -\log \frac{I}{I_0} = (\log e)\beta c L \quad (1.8)$$

$$\Leftrightarrow \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c L \quad (1.9)$$

$$\Leftrightarrow A = \varepsilon c L \quad (1.10)$$

Enkel voor verdunde oplossingen geldt de regel van additiviteit.

15) Hoofdstuk V 4.2

Zie de belangrijke tekening in dit stuk cursus(energiediagram). De uitleg is als volgt: Bij absorptie van een UV-foton gaat het analiet naar de elektronisch aangeslagen toestand S_1 op één van de hogere vibratie- of rotatieniveaus. De molecule verliest eerst energie via stralingsloze overgangen naar de grondtoestand van S_1 . Dan zijn er 2 mogelijkheden:

- een foton uitzenden met langere λ (fluorescentie)
- op een andere ladder overstappen op gelijk niveau via:
 - IC: interne conversie naar de hogere E-niveaus van S_0 om zo stralingsloos terug te vallen naar de grondtoestand van S_0 .

- ISC: InterSystem Conversion: overgang naar één van de hogere vibratie- of rotatieniveaus van T_1 om stralingsloos terug te vallen naar de grondtoestand van T_1 . Dan ofwel fosforescentie of ISC naar de hogere E-niveaus van S_0 . Van daaruit stralingsloos terug naar grondtoestand van S_0 .

16) Hoofdstuk V p13: Voor- en nadelen van fluorimetrie +analytisch gebruik UV:

- dubbele bindingen
- duur
- identificatie via spectrum mits vrije e^- en/of π -elektronen

17) Identificatie van functionele groepen mits vrije e^- en/of π -elektronen.

18)

- UV: oplossing vraag 16 en 17
- IR: meest eenvoudige methode voor bindingspecifieke informatie in organische en anorganische systemen. In de analyse beperken we ons tot karakteristieke banden of patronen. Anders vergelijken met referentiespectra(=fingerprinting).

19) Hoofdstuk V p12, p13 + tekening op p14.

- Spiegelbeeld: Stel dat we bij lage Temperatuur werken en alle analieten zitten in de elektronische grondtoestand. Bij absorptie van een foton gaan ze naar één van de hogere E-niveaus van S_1 . Ze vallen dan stralingsloos terug naar de grondtoestand van S_1 . Door emissie van een foton (met langere λ) vallen ze terug naar één van de hogere E-niveaus van S_0 . Omdat de E-niveaus op \pm gelijke afstand liggen, liggen de banden in de spectra ook op \pm gelijke afstand \Rightarrow spiegelbeeld.
- Verschuiving: Bij absorptie van een foton is het analiet aanvankelijk in slechte geometrie. Dit wordt eerst gecorrigeerd, dus de energie daalt. Dan is er emissie van een foton met lagere energie, dus langere λ . Vandaar de waargenomen verschuiving.

20) Hoofdstuk V8.5 p35

21) Hoofdstuk V4.3 p11

22) Hoofdstuk V6.2 p25

23) Hoofdstuk II 2.5c p16

$$p = \text{molfractie in organische fase} \quad (1.11)$$

$$q = \text{molfractie in waterfase} \quad (1.12)$$

$$k' = \frac{q}{p} \quad (1.13)$$

$$k' = \frac{[A]_{aq} V_{aq}}{[A]_{org} V_{org}} = K \frac{V_{aq}}{V_{org}} \text{ met } K \text{ de verdelingsconstante} \quad (1.14)$$

$$D = \frac{[A^-]_{aq} + [HA]_{aq}}{[HA]_{org}} = \text{Distributiecoëfficiënt} \quad (1.15)$$

24) Hoofdstuk IV 7.2:

Voor een base geldt:

$$D = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]_{aq}}{K_a} \right) K_{base} \quad (1.16)$$

Hierbij kunnen we enkele gevallen uit afleiden:

Als de pH $\downarrow \Rightarrow [\text{H}^+] \uparrow \Rightarrow D \uparrow \Rightarrow$ meer gerecupereerd in waterfase

Als de pH $\uparrow \Rightarrow [\text{H}^+] \downarrow \Rightarrow D \downarrow \Rightarrow$ meer gerecupereerd in organische fase

Voor een zuur vice versa

25) Geen deftig antwoord

26)&27) Hoofdstuk VI 2.5

28)

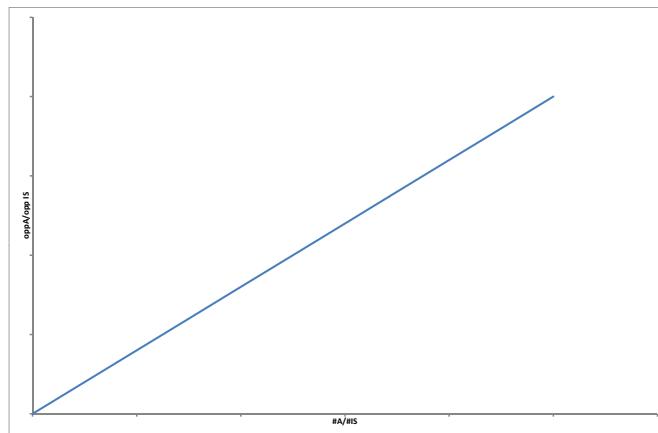
- Visueel: pH-sprong moet groot genoeg zijn.
- UV: extrapolatie bij geknikte rechten.
- Potentiometrisch: ijking pH-meter

29) De formule is benaderend. Deze geldt enkel als het zuur voldoende zwak is en de concentratie hoog is ($C_{\text{HA}} > 10^{-3} K_a$). De verwaarlozing van de activiteiten verklaart het verschil tussen berekende en experimentele pH.

30) Bij een sterk zuur mag de autoprotolyse verwaarloosd worden zolang $C_{\text{HX}} > 10^{-6}$. Je moet er rekening mee houden bij de systematische aanpak. Voor een zwak zuur zie Hoofdstuk IV p15. Voor een sterk zuur zie IV p12.

31)

- Titratie: We meten het volume van het titrant dat verbruikt wordt tot een bepaalde kleuromslag m.a.w. tot het eindpunt(EP). Hoe? Het aantal ml titrant komt overeen met een aantal mol. Bij het EP kan het aantal mol titrant gelijkgesteld worden met het aantal mol Analiet, mits evenredigheidsfactor (eg. HCl vs H_2SO_4). Hieruit kunnen we via het Moleculair Gewicht het aantal g berekenen en zo een %-concentratie berekenen. (Ik ben niet zeker maar als je ethanol gebruikt dan verandert het pH-bereik)
- Potentiometrisch: we meten de pH en maken een titratiecurve. We zien op de curve bepaalde sprongen en voor de duidelijkheid berekent men de 2^{de} afgeleide. Uit de 2^{de} afgeleide kunnen we zien waar de pH-sprongen zich juist bevinden en kan men tevens het overeenkomstige volume noteren. De berekening is dezelfde als hierboven. Bepaling van de pKa's is ook mogelijk via deze methode.
- GC: We meten de piekopervlaktes en de retentietijden. Uit de relatieve retentietijden kunnen we de analieten identificeren na opstellen van een chromatogram van een referentiemengsel met gekende analieten. uit de piekopervlaktes berekenen we de hoeveelheid na opstellen van een externe ijklijn met inwendige standaard (IS). Als we hier ethanol gebruiken, veranderen de relatieve retentietijden



Figuur 1.1: $\frac{\text{oppA}}{\text{oppIS}} = a \frac{\#A}{\#IS} + b$

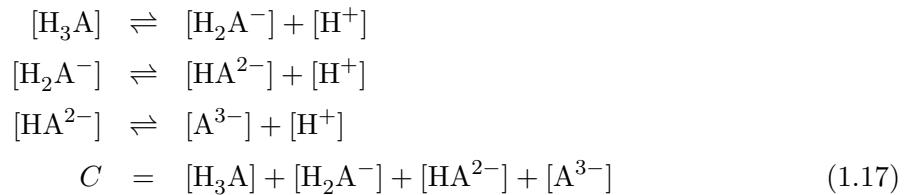
- UV: Hier meten we de absorptie. Via de wet van Lambert-beer $A = \varepsilon cL$ kunnen we de concentratie berekenen; Als we hier ethanol gebruiken, moeten we een andere blanco in rekening brengen.

32) Ja, de toevallige fouten die we maken bij het afwegen, oplossen en verdunnen, zitten in de precisie van 5%. Het is echter beter om 3x af te wegen dan 3x te verdunnen.

33) Bij titratie van vetzuren kan je moeilijk alles apart titreren (bv. de pKa's liggen te dicht bij elkaar). Identificatie is hier dus moeilijk. In GC worden de vetzuren gescheiden op het aantal C-atomen waarvan men een chromatogram kan maken en hieruit de identificatie kan verwezenlijken. Voor de kalibratie gebruiken we eens externe ijklijn met IS adhv een referentiemengsel. Via de ijklijn kunnen we de hoeveelheid van elk analiet bepalen.

34) Geen deftig antwoord

35)



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{HA}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{A}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{[\text{H}_3\text{A}]} &= \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{C} \\ \alpha_{[\text{H}_2\text{A}^-]} &= \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{C} \\ \alpha_{[\text{HA}^{2-}]} &= \frac{[\text{HA}^{2-}]}{C} \\ \alpha_{[\text{A}^{3-}]} &= \frac{[\text{A}^{3-}]}{C} \end{aligned} \quad (1.18)$$

We zetten alles om naar $[\text{H}_3\text{A}]$

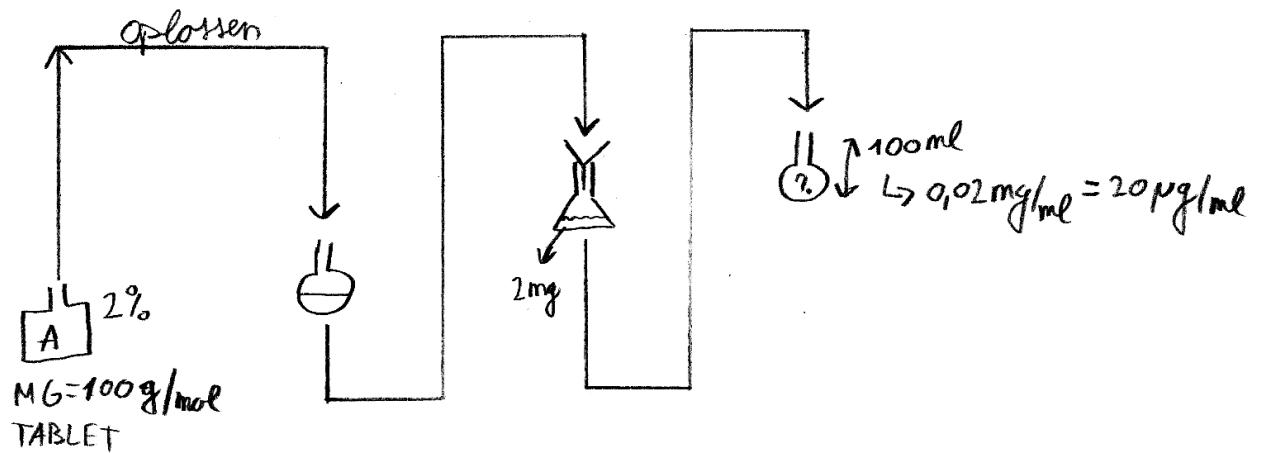
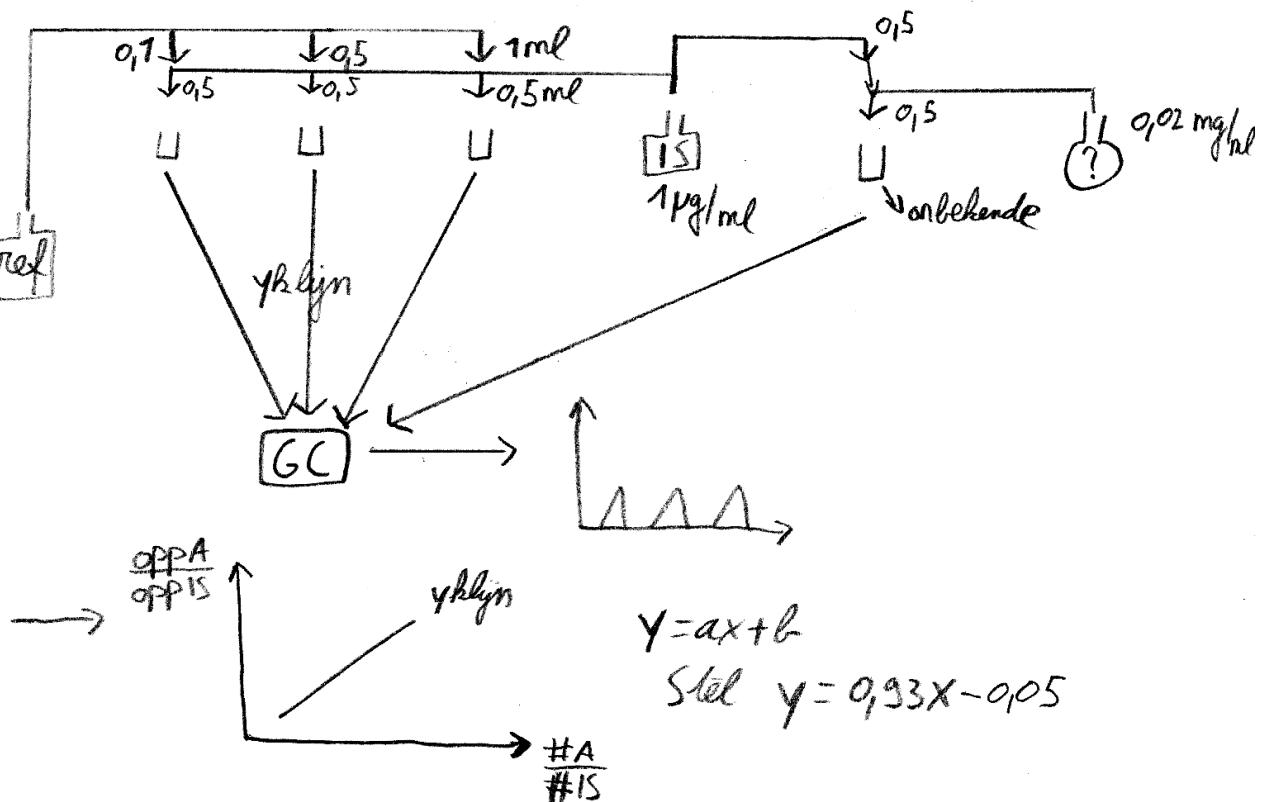
$$C = [\text{H}_3\text{A}] + \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a3}K_{a2}K_{a1}[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}^+]^3} \quad (1.19)$$

$$C = [\text{H}_3\text{A}] \left(\frac{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a3}K_{a2}K_{a1}}{[\text{H}^+]^3} \right) \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{[\text{H}_3\text{A}]} &= \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a3}K_{a2}K_{a1}} \\
 \alpha_{[\text{H}_2\text{A}^-]} &= \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a3}K_{a2}K_{a1}} \\
 \alpha_{[\text{HA}^{2-}]} &= \frac{K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a3}K_{a2}K_{a1}} \\
 \alpha_{[\text{A}^{3-}]} &= \frac{K_{a3}K_{a2}K_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a3}K_{a2}K_{a1}}
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Uit de verdelingsfuncties kan men voorspellen welke vormen bij een bepaalde pH voorkomen.

36)

VoorbereidingYklyn

Figuur 1.2: Principeschema

Stel $\frac{oppA}{oppIS} = 1,4$ dan is $x = 1,56$. Dus is $1,56 = \frac{\#A}{\#IS} \Leftrightarrow \#A = 1,56 \cdot 0,5 \mu g = 0,78 \mu g$
 $\rightarrow 0,78 \mu g$ in 0.5 ml \rightarrow in 100 ml zit dan 156 μg . Stel dat de tablet 1 g weegt, dan zit er 156 ppm analiet in.

Fouten:

- Verliezen bij monstervoorbereiding; als er ongelijke fracties van IS en A verloren gaan, krijgt met systematische fouten.
- Maken van standaarden: toevallige fouten
- Verdunnen en oplossen: toevallige fouten

37) Zelfde als 36) maar nu met standaardadditie

38) Monstervoorbereiding is hetzelfde als in 36). De fouten hier zijn:

- Verliezen bij monstervoorbereiding; als er ongelijke fracties van IS en A verloren gaan, krijgt met systematische fouten.
- Maken van standaarden: toevallige fouten
- Verdunnen en oplossen: toevallige fouten

Maak bij deze vraag een vijftal standaarden, gaande van 2 tot 10 ppm op 100ml. Neem daarbij dan 5 absorptiewaarden aan + deze van de onbekende. Bijvoorbeeld:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 0.02 \\
 A_2 &= 0.04 \\
 A_3 &= 0.06 \\
 A_4 &= 0.08 \\
 A_5 &= 0.1 \\
 A_{onbekend} &= 0.074
 \end{aligned}
 \tag{1.22}$$

Wetende dat de relatie tussen absorptie en concentratie lineair is, m.a.w. $y = ax$, kunnen we de analietconcentratie in 100ml berekenen. Dit is 7,4 ppm. Aangezien dat 100ml water \approx 100g, zit er 740 μg in die 100g. Stel dat de tablet 1g weegt, dan zit er 740 ppm in die tablet.

39) Zelfde als 38), maar nu met standaardadditie.

40) Ongeveer hetzelfde als 38). Kijk echter eens in de cursus voor de juiste formule

41) Zelfde als 40), maar met standaardadditie.

44) Fouten:

- Bij het transfereren van de volumes, kunnen er verliezen optreden: toevallig
- Indampen van ether: toevallig
- Verdunnen: toevallig
- Niet in rekening brengen van blanco: systematisch

Vergeet bij de omrekening van de concentratie niet dat ether een dichtheid heeft van 0.71g/ml.

45)-51) Variaties op hetzelfde thema als hierboven

52) (Onzeker) Eerst extraheren en dan titratie in ether met trimethylhexadecylammonium. Dan titratiecurve met pH-meter.??

53) Hoofdstuk II p17:

Stel de base $[RNH_2]$ voor en K is gekend, dan hebben we:

$$D = \frac{[RNH_2]_w + [RNH_3^+]_w}{[RNH_2]_{org}} \quad (1.23)$$

$$K = \frac{[RNH_2]_w}{[RNH_2]_{org}} \quad (1.24)$$

$$\text{recuprendement} = \frac{p}{p+q} \quad (1.25)$$

$$k' = \frac{[RNH_2]_w V_{aq}}{[RNH_2]_{org} V_{org}} = K \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1.26)$$

Stel dat we werken met gelijke volumes, dan is:

$$\frac{V_{aq}}{V_{org}} = 1 \Rightarrow k' = K \quad (1.27)$$

$$k' = \frac{q}{p} \Leftrightarrow p = \frac{q}{k'} \Leftrightarrow q = pk' \quad (1.28)$$

$$\text{recuprendement} = \frac{p}{p+pk'} \quad (1.29)$$

54)

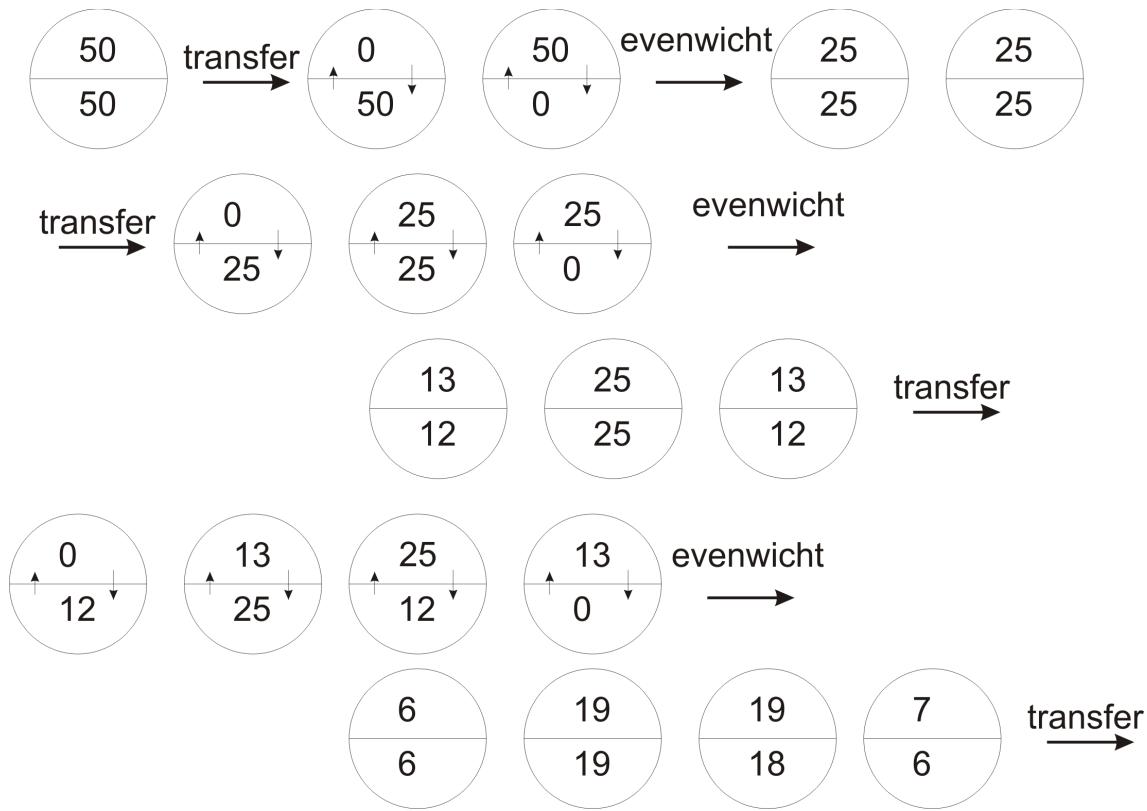
- $x \pm s$: x is het gemiddelde van N metingen en s is de standaardafwijking. de metingen die we gedaan hebben, liggen in het bereik $[x-s, x+s]$. We hebben hier een schatting van het bereik waarin de werkelijke waarde ligt;

- $\mu \pm \sigma$: Als we n sets van N metingen hebben, dan volgen de gemiddeldes een normaalverdeling met μ het midden en σ de afstand tot het midden. In principe hebben we $\mu \pm z\sigma$ met $z = \frac{x-\mu}{\sigma}$. Voor $z = 1$ zijn we 68% zeker van ons resultaat; bij $z = 2$ zijn we 95% zeker.
- $x \pm ts$: geldt enkel bij beperkt aantal metingen. We vervangen de z in de formule van de Gaussfunctie door t . Bij te weinig metingen blijven we echter beter bij zs .

55) Geen toereikend antwoord

56) Je kan onmogelijk eenzelfde ε bereiken omdat deze afhangt van golflengte, solvens en analiet. Stel dat we mechanisch onze golflengte selecteren, dan is het al moeilijk om exact dezelfde golflengte opnieuw te selecteren. Bovendien is de samenstelling van het solvens niet altijd hetzelfde mits contaminatie. De kans dat je een ε in de literatuur vindt bij een gewenste solvens is ook klein bij niet-courante producten.

57) In een scheidtrechterrein transfereren we telkens de bovenfase na schudden en instellen van het thermodynamisch evenwicht. Zie de onderfase als iets statisch, enkel de bovenfase schuift één trechter opzij. De getallen in de figuur stellen de fracties voor. Stel dat $K = 1$, dan krijgen we:

**Figuur 1.3:** Voorbeeld van scheidtrechtertrein.

De distributie van de analietconcentratie in de mobiele fase *in dit geval* is discreet. De analietconcentratie volgt een binomiaalverdeling:

$$(p+q)^n = \sum_{n=0}^{N_t} C_{N_t}^n p^n q^{N_t-n} = 1 \quad (1.30)$$

Met n =celnummer en $N_t = \#\text{transfers}$

De meest waarschijnlijke waarde of gemiddelde wordt gegeven door $\mu = N_t p$. De variantie door $\sigma^2 = N_t p q$. Maximum van de distributie wordt gevonden in cel n_{max} met $n_{max} = N_t p$. De breedte van de verdeling in eenheden van #scheidtrechters is $\sigma^2 = N_t p q$.

Bij p en q voldoende verschillend van 0 en N_t groot, dan wordt de binomiaalverdeling benaderd door een Gaussiaanse verdeling. In standaardvorm met $Z = \frac{X-\mu}{\sigma}$ met $x = n$, $\mu = N_t p$, $\sigma^2 = N_t p q$.

$$Y(z) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (1.31)$$

Bij $n = n_{max}$ wordt Y_{max} gegeven door $Y_{max} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$. De fractie in $n = n_{max}$ verkleint als σ toeneemt. De bandbreedte W wordt gegeven door $W = 2Z\sigma = z\sigma = z\sqrt{N_t p q}$. Hoe langer een piek onderweg is, hoe platter en breder.

Overgang naar continu regime:

$$n_{max} = n_c = N_t p = N_t \frac{1}{1 + k'} \quad (1.32)$$

Om N_t te elimineren, vermenigvuldigen we met het volume van de mobiele fase per cel, $V_{m,cel}$.

$$n_c V_{m,cel} = V_{m,cel} N_t p \quad (1.33)$$

$$\Rightarrow V_m = V_r p \quad (1.34)$$

V_m is het volume van de totale mobiele fase. V_r is het retentievolume, dus

$$V_m = V_r \frac{1}{k'} \quad (1.35)$$

Houden we de tijd per cyclus dezelfde dan kunnen we het volume vervangen door de tijd:

$$t_m = \frac{t_r}{1 + k'} \Leftrightarrow k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m} \quad (1.36)$$

met t_R de retentietijd van de analiet en t_m de retentietijd van het solvens. Door t_R experimenteel te meten, hebben we toegang tot k' en uiteindelijk ook tot de fundamentele grootheid K.

58) De experimentele bandbreedte kunnen we schrijven als de som van de varianties van de verschillende effecten:

$$\sigma_{exp}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots \quad (1.37)$$

Oorzaken:

- Buiten de kolom:
 - injectieduur
 - tijd op weg naar detector
- Binnen de kolom:
 - Eddy diffusie: door de pakking kan er een weglengeteverschil optreden
 - longitudinale diffusie: concentratiesprong uitgesmeerd door Wet van Fick
 - Massatransfer bij beperkte equilibratietijd, bv. in flow-systemen
 - \Rightarrow Van Deemtervgl
- Extra effecten:
 - Adsorptie
 - Overloading

- Gas-flow profiel

De effecten binnen de kolom kunnen we afzonderlijk beschrijven.

- Longitudinale diffusie: een concentratiegradiënt in een fase brengt diffusie op gang met netto-transport van analiet uit de zone van hoge concentratie naar lage concentratie, volgens de Wet van Fick.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{met } J \text{ de flux en } D \text{ de diffusiecoëfficiënt.} \quad (1.38)$$

De analietconcentratie in mobiele fase volgt een Gaussiaans-profiel:

$$\frac{C}{C_0} = Y(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt}} e^{-\frac{z^2}{2\sqrt{2Dt}}} \Rightarrow \sigma = \sqrt{2Dt} \quad (1.39)$$

- Eddy diffusie: enkel voor gepakte kolommen:

$$\sigma^2 = 2D_p L C_\lambda \quad (1.40)$$

De lineaire snelheid in functie van pakingsstructuur en deeltjesdiameter D_p . De variatie is dus functie van D_p, L, C_λ , met C_λ de maat voor de uniformiteit van pakking.

- Massatransfer: de tijd die nodig is om evenwicht te bereiken tussen de mobiele en stationaire fase, is niet altijd beschikbaar. We zien dat σ^2 evenredig moet zijn met:

- lengte van de kolom
- $\frac{d^2}{D_{stat}} = \frac{\text{filmdikte}}{\text{diffusiecoëfficiënt}}$
- p,q
- u_x : lineaire snelheid
- $\Rightarrow \sigma^2 = \text{cte} L u_x$

\Rightarrow Van Deemtervgl

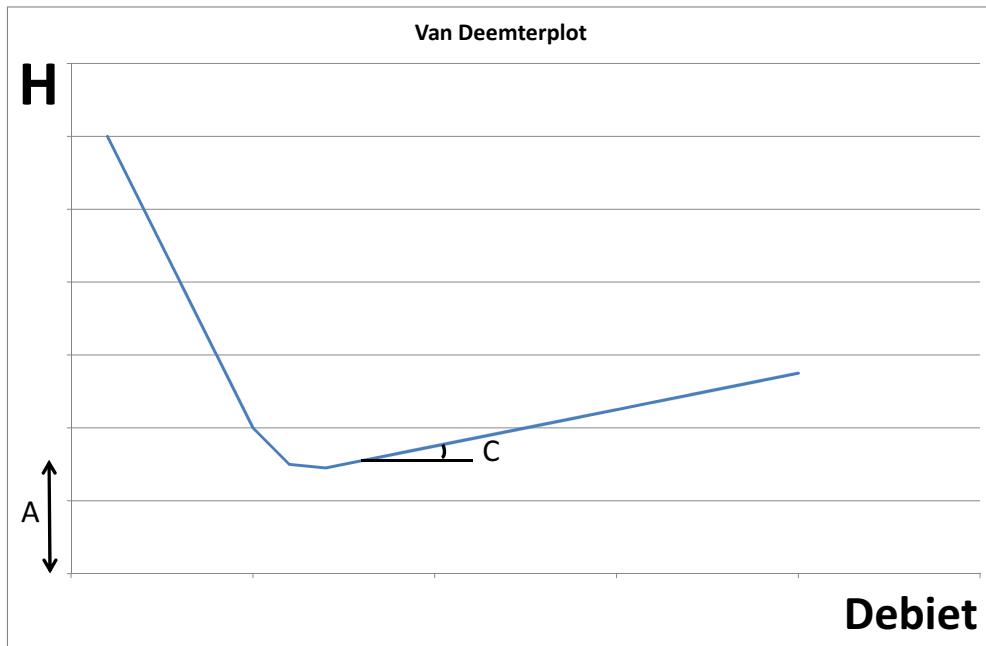
$$\sigma_{exp}^2 = \sigma_{eddy}^2 + \sigma_{longdiff}^2 + \sigma_{massa}^2 \quad (1.41)$$

$$= 2D_p L C_\lambda + 2Dt + \text{cte} L u_x \quad (1.42)$$

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = 2D_p C_\lambda + \frac{2Dt}{L} + \text{cte} u_x \quad (1.43)$$

$$= A + \frac{B}{u_x} + C u_x \quad (1.44)$$

$$(1.45)$$

**Figuur 1.4:** De Van Deemter-plot

We bepalen A,C en bepalen B uit de grafiek. Dus wat kunnen we doen om piekverbreding tegen te gaan?

- debiet verhogen om longitudinale diffusie tegen te gaan
- niet overdrijven anders wordt het effect van massatransfer te groot
- kolom beter pakken om eddy tegen te gaan

Bij open wall coated capillair kolommen valt eddy weg. Het optimum ligt in het dal van de Van Deemter-plot.

59) Zelfde als 58)

60) Zelfde als 57)

61) Zelfde als 57)

62) Resolutie of scheidend vermogen is de verhouding van de afstand tussen de maxima

over de som van de halve breedtes.

$$R = \frac{\Delta n_{\max}}{0,5(W_A + W_B)} \quad (1.46)$$

$z = 4$ is voldoende omdat

$$R = \frac{4\sigma}{0,5(4\sigma + 4\sigma)} = 1 \quad (1.47)$$

We houden de bandbreedte steeds op 4σ terwijl we de afstand tussen de pieken kunnen vergroten, m.a.w. grotere z -waarden. Voor een voldoende scheiding is $R \geq 1$ nodig, dus $z = 4$ is voldoende. $z = 8$ zou een resolutie van 2 opleveren, wat beter is (maar veel langer duurt). In het continue geval is

$$R = \frac{t_{rA} - t_{rB}}{0,5(W_A + W_B)} \quad (1.48)$$

Het plaatgetal zegt iets over de efficiëntie van de scheidingen. De lengte L van de kolom gedeeld door het aantal platen geeft de plaathoogte of *Hoogte Equivalent Theoretische Plaat* (HETP). Dus

$$N_P = \frac{L}{H} \Leftrightarrow \frac{L}{N_P} = H \quad (1.49)$$

We definiëren H als de variantie van de piek gedeeld door de lineaire afstand X die afgelegd is:

$$H = \frac{\sigma^2}{X} \quad \text{of} \quad H = \frac{\sigma^2}{L} N_P = \frac{L^2}{\sigma^2} \Leftrightarrow N_P = \frac{L^2}{W^2} = \frac{z^2 L^2}{z^2} \quad (1.50)$$

Als we L vervangen door t_r , dan is:

$$N_P = \frac{z^2 t_r^2}{W^2} \quad (1.51)$$

De koppeling tussen R en N_P is als volgt: Stellen we dat $k'_A < k'_B$, dan is $t_{rA} < t_{rB}$.

$$\Rightarrow R = \frac{t_{rA} - t_{rB}}{0,5(W_A + W_B)} \quad \text{met} \quad W = \frac{zt_r}{\sqrt{N_P}} \quad (1.52)$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{t_{rA} - t_{rB}}{0,5 \left(\frac{zt_{rA}}{\sqrt{N_P}} + \frac{zt_{rB}}{\sqrt{N_P}} \right)}$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \left(\frac{t_{rA} - t_{rB}}{0,5(t_{rA} + t_{rB})} \right)$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \left(\frac{(1 + k'_B)t_m - (1 + k'_A)t_m}{0,5(2 + k'_A + k'_B)t_m} \right)$$

$$\text{We stellen } \alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \text{ en } k'_{<>} = \frac{k'_A + k'_B}{2}$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \left(\frac{k'_B - k'_A}{k'_{<>} + 1} \right)$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \left(\frac{k'_B(1 - \frac{1}{\alpha})}{k'_{<>} + 1} \right)$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \left(\frac{k'_B}{k'_{<>} + 1} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)$$

Dus aantal platen nodig voor scheiding is ($R = 1$):

$$\sqrt{N_P} = z \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \left(\frac{k'_{<>} + 1}{k'_B} \right) \text{ of } R = \frac{\sqrt{N_P}}{z} \frac{\Delta t_r}{t_{r<>}} \quad (1.53)$$

63) Voor scheiding hebben we $R = 1$ en preparatief is 8σ ($z = 8$).

$$\sqrt{N_t} \geq \frac{Rz\sqrt{p_{<>}q_{<>}}}{(p_A - p_B)} = \frac{18\sqrt{p_{<>}q_{<>}}}{(p_A - p_B)} \quad (1.54)$$

64)

$$\sqrt{N_P} = z \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \left(\frac{k'_{<>} + 1}{k'_B} \right) \quad (1.55)$$

Analytisch wil zeggen $z = 4$ dus

$$\sqrt{N_P} = 4 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \left(\frac{k'_{<>} + 1}{k'_B} \right)$$

65) Geen deftig antwoord

66) Er wordt een IS gebruikt om verliezen bij de monstervoorbereiding te verrekenen. Hier is het belangrijk dat de IS dezelfde fysicochemische eigenschappen heeft als het analiet zodat voor beide dezelfde fractie verloren gaat. Is dit niet zo, dan maakt men systematische fouten. Andere fouten zijn piekverbreding, tailing en leading door overladng, injectieduur of effecten binnen de kolom.

67)

- Je moet extrapoleren, wat al een foutenbron op zich is.
- Zelfde als 66

68)

- Maken van standaarden: beter om standaarden elk af te wegen dan te verdunnen van 1 grote pot.
- Als de standaarden niet binnen eenzelfde sessie gemeten worden \Rightarrow De golflengte kan niet meer exact worden ingesteld als ervoor.
- Gelijkstellen van meniscus

69) Aangezien de pK_a 's 4 eenheden verschillen, kunnen we de pH berekenen via de K_a van het minst zwakke zuur. We berekenen hierna hoeveel van het zwakste zuur gevormd wordt bij de pH gevonden in het begin.

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 - K_{a1}C_{HA} + K_{a1}[\text{H}^+] &= 0 \\ [\text{H}^+] &= \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_{HA}}}{2} \Rightarrow pH \end{aligned} \quad (1.56)$$

$$\Rightarrow K_{a2} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (1.57)$$

$$\Rightarrow \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.58)$$

(1.59)

→ zien welke vorm domineert(controle). Als HA domineert, is't goed.

70) Zie stuk 57)

71)

- GC:

- Principe: Analiet wordt verdeeld over een mobiele gasfase en een stationaire vloeistoffilm gebonden op drager.
- Toepassing: identificatie en kwantisatie van analiet door scheiding, eg. vetzuren
- Plaatgetal: 100 000
- Aard van monsters: eenvoudige mengsels
- Aard van analieten:
 - * thermostabiel
 - * MG < 500g/mol
 - * niet te polair
- Soort kolom:
 - * vooral capillaire
 - * voor preoperatief werk: gepakt
 - * VB: WCOT, SCOT, PLOT

- LC:

- Principe: Analiet wordt verdeeld over een mobiele vloeistoffase en een stationaire vloeistoffilm. RPLC en NPLC. In RPLC is de statfase apolair en elueren we met polaire solventen. In NPLC andersom. Als we de deeltjesdiameter verkleinen, wordt de scheiding beter, maar stijgt de druk → HPLC.

- Toepassing: RP-HPLC is complementair met GC. Scheiding van analieten die ongeschikt zijn voor GC.
 - Plaatgetal: 10 000 - 20 000
 - Aard van monsters: eenvoudige mengsels
 - Aard van analieten:
 - * thermostabiel+labiel
 - * MG < 2000g/mol
 - * polair
 - Soort kolom: gepakt
- SFC:
 - Principe: supercritical fluid chromatography. Compromis tussen GC en HPLC. Gebaseerd op de solvaterende eigenschappen van een gas onder superkritische voorwaarden.
 - Toepassing: Valt het gat op tussen HPLC en GC. Snelle scheiding van apolaire en polaire thermolabiele analieten met hogere N_p dan NP-HPLC en RP-HPLC. Voor relatief hoogmoleculaire oligomeren.
 - Plaatgetal: Tussen HPLC en GC
 - Aard van monsters: ?
 - Aard van analieten: polair
 - Soort kolom: gepakt of capillair
 - AFC:
 - Principe: Affiniteitschromatografie. We doen een selectieve isolatie van één of enkele analieten op de statfase, waarop selectieve liganden gebonden zijn. Recuperatie gebeurt via ontbinding van het complex via pH en/of ionensterkte van eluens, detergентen of protein unfolding agents.
 - Aard van monsters: ingewikkelde matrices
 - Aard van analieten:
 - * polair
 - * hoog MG
 - Soort kolom: een gewone
 - IC:
 - Principe: organische of anorganische materialen met ionaire groepen aan het opp. De tegenionen kunnen uitgewisseld worden tegen analietionen uit de oplossing.

- Toepassing: ontkalken van water of ongewenste zouten uit de oplossing verwijderen; analyse van biochemische systemen.
- Plaatgetal: 100 000
- Aard van analieten: zouten
- Soort kolom:
 - * eenvoudig
 - * gepakt of gevuld met pelliculaire ion exchangers

- SEC:

- Size exclusion
- Principe: kolom wordt gepakt met poreuze statfase. Relatief kleine analieten ondergaan interactie met volledig actief oppervlak van statfase. Deze zitten in totale permeatie. De grote analieten lopen er gewoon langs = volledige exclusie
- Aard van monsters: scheiding van synthetische en biopolymeren
- Aard van analieten: MG tussen 100 000 en 10^6
- Soort kolom: gepakt: ofwel hydrofiele pakking met waterige mobiele fase ofwel hydrofobe pakking en organische solventen.

- Adsorptie Chromatografie:

- Analiet wordt initieel geadsorbeerd aan een vaste fase en wordt langzamerhand gedesorbeerd door gasvormig of vloeibaar eluens.
- Aard van analieten: vluchtig bij gas Adsorptie; andere bij liquid Adsorptie
- Toepassingen: Petrochemie; preperatief en voorschieding

- TLC:

- Principe: De statfase is een dunne homogene laag silicagel aangebracht op een inerte drager. Er wordt een spot aangebracht, de TLP wordt in de ontwikkeltank gestoken en het eluens loopt. Het neemt de analieten mee → retardatiefactor bepalen.
- Toepassingen: micropreparatief werk of voorschieding

- CE:

- Principe: Maakt gebruik van waterige oplossingen in sterk elektrisch veld. Geladen analieten bewegen naar anode of kathode afh van hun voorkeur. CE = EF in capillair
- Toepassing: routine analyse van waterige oplossingen

- Plaatgetal: 100 000
- Aard van monsters: waterige oplossingen
- Aard van analieten: moeten geladen zijn of via micellen, zoals SDS, migreren = MEKC
- Soort kolom: capillair

72) Kwalitatief:

- parameters zoals t_R , soort kolom en de temperatuur geven een beperkte basis voor de identificatie van analieten.
- Het gebruik van een IS laat ons toe de relatieve retentietijd te berekenen
- Co-elutie: goed gokken anders langdradig
- Selectieve detectors
- FTIR: voor bindingsspecificiteit
- MS: voor structuurinfo

Kwantitatief:

- oppervlak onder piek
- Ijklijn met IS

73) Dit is eigenlijk een zeer grote theoretische vraag en welke(of variant) ook een paar keer is voorgekomen op het examen. Voor mensen die graag een ezelsbruggetje gebruiken, TEDIK-Monster kan misschien van pas komen.

1. Temperatuur injectie en kolom
 2. Elutievoorwaarden
 3. Detector
 4. Injectiemethode en hoeveelheid
 5. Kolom
 6. Monstervoorbereiding
1. • kolomtemperatuur is meestal boven het kookpunt van het solvens en onder dat van het analiet.

- Solvent focusing: als $T <$ kookpunt van solvent \rightarrow alles condenseert op de koude kolom als oplossing \rightarrow als de T stijgt, verdampft het solvent en de meest vluchige analieten concentreren zich op kortere afstand.(opdrogende plas krimpt)
 - Retention gap focusing: voor hoogkokers. Men hangt een stukje fused silica zonder statfase voor de kolom. Dan krijgen we terug de opdrogende plas. De analieten gaan daarna over van een zone zonder retentie naar een zone met retentie. Hierdoor wordt de injectieband smaller; Hoe dikker de statfase, hoe beter(hoogkokers kruipen in statfase, de vluchige analieten gaan erdoor)
2. • Dragergas: H_2 , He, of N_2
- Temperatuur:
 - T-geprogrammeerde elutie: voor de analyse van een groot bereik analieten
 - Isotherme elutie: werkt sneller als er niet te veel analieten zijn
 - P-geprogrammeerde elutie: hogemoleculaire Analieten
3. • FID: gevoelig en algemeen
- Selectieve detectoren
4. • Vooral splitinjectie
- Hoeveelheid hangt af van type kolom
 - afhankelijk van splitfactor kan men meer inspuiten
5. aandachtspunten kolom:
- De statfase: polariteit en MAOT
 - filmdikte: belangrijk voor resolutie en hoeveelheid die men kan inspuiten
 - lengte: meestal 50cm in 2 of 3 stukken
6. aanrijken door:
- indampen
 - head-space techniek: vluchige verbindingen in flesje, schudden en aangerijkte gasfase bemonsteren
 - Solid phase micro-extraction: In een gewone injectiespuit wordt een stukje fused silica met een statfase gemonteerd. Deze microfiber gaat in oplossing en neemt Analiet op.
 - Purge&trap-methode: vluchige bestanddelen worden verwijderd uit de oplossing door een gasstroom en worden daarna geadsorbeerd op een kolom. Deze gaat in de oven. De uitgang van de oven is verbonden met een cryo-trap(metalen capillair op $-150^\circ C$). De analieten worden bevroren. Deze worden snel geïnjecteerd in de GC.

Belangrijke vorm van monstervoorbereiding is derivatisering van polaire verbindingen tot vluchtige relatief apolaire derivaten.

74) Opnieuw een redelijk grote theoretische vraag. Ezelsbruggetje hier van dienst: DIKOE.

1. Detectors

2. Injectors

3. Kolommen

4. Oven

5. Eluens

1. Detectors:

- TCD: Thermal conductivity detector
- FID: gevoelig en algemeen
- NPD: Stikstof/fosfor detector: selectief
- PFD: Flame photometric detector
- ECD: Electron capture detector
- FTIR: Structuurspecifiek
- MS: massa

2. Injectors:

- Glazen injectiespuit met scherpe punt
- We injecteren doorheen septum
- Bij gepakte kolommen gebruiken we direct-on column injectie. Dit op een temperatuur $\pm 50^{\circ}\text{C}$ boven kookpunt van vluchtige analiet. → flash verdamping → boeltje naar koude kolom → condenseren, solvent loopt door
- Splitinjectie: deel van geïnjecteerde hoeveelheid wordt afgesplitst maar purgeerde. PURGE-ON = Splitinjectie , PURGE-OFF = Splitloze injectie. Zie ook figuur in cursus

3. Kolommen:

- Gepakt voor preoperatief werk
- Capillair:
 - WCOT: Wall Coated Open Tubular: Maximale N_p en R t.o.v. analyseduur maar beperkte capaciteit

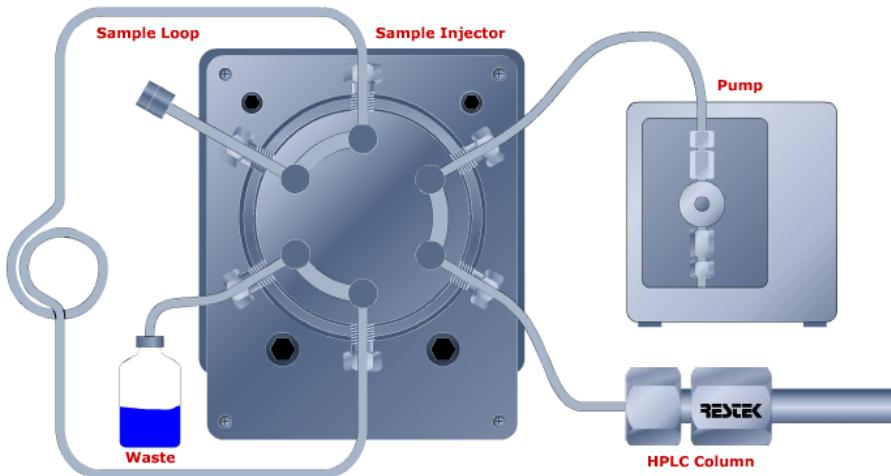
- SCOT: Support Coated Open Tubular: vloeistoffilm op microdeeltjes binnen capillair
 - PLOT: Porous Layer Open Tubular
 - Stabiliteit van statfase wordt verbeterd door:
 - Chemische binding: siliconen worden gebonden op silanolgroepen van fused silica
 - Cross-linking: → vernetting
 - 4. Oven: T-programmatie
 - 5. Eluens: lichte gassen krijgen de voorkeur
- 75) zie 73)

76) zie vraag 74) injectors. Keuze van de detectiemethode hangt af van de aard van het analiet.

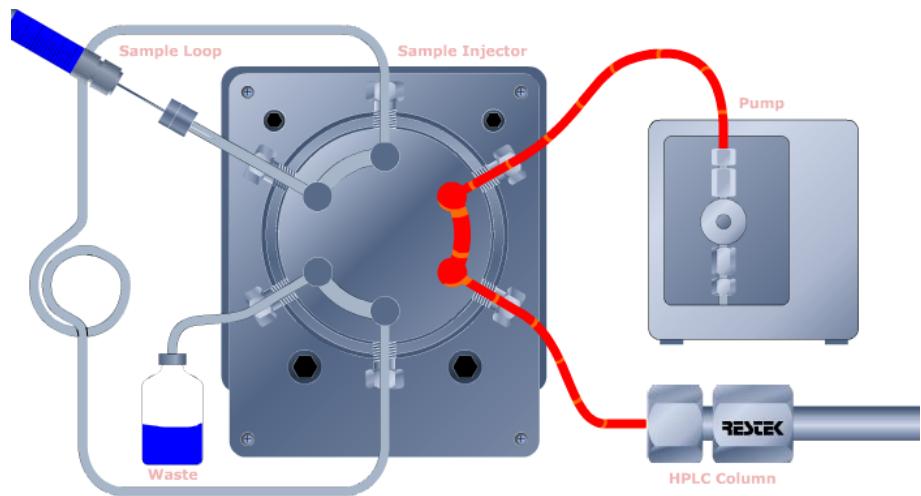
- TCD:
 - Werkt best met lichte gassen
 - Niet destructief en vrij algemeen
 - Slechte LOD
- FID:
 - Gevoelig en geschikt voor alle analieten
 - Lineair over 10^7 en LOD van 5 fg/s
- NPD:
 - Selectief op N en P
 - Lineair over 10^4 en LOD van 100 fg/s
- PFD:
 - Selectief voor S en P (vooral pesticiden)
 - LOD van 100 fg/s
- ECD:
 - LOD: 0,1 fg/s en hoge selectiviteit
 - Gehalogeneerde verbindingen

77) Tevens een grote vraag. Ezelsbruggetje: PIKD

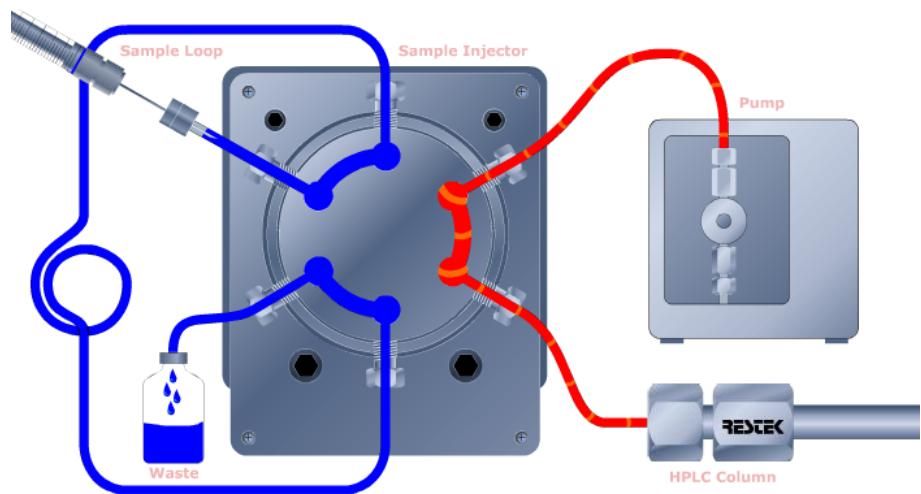
1. Pompen en solventen
 2. Injectie
 3. Kolom
 4. Detector
1.
 - HPLC vergt een stabiele druk → om compressiepulse te gaan, installeert men 2 zuigers in tegenfase.
 - Typische HPLC-pompen leveren een debiet van 10 mL/min en een druk tot 600 atm
 - Meerdere pompen bij gradiëntelutie
 - Solventen van hoge zuiverheid zijn nodig!
 2. Injectie via zeswegskraan en sample loop. *Dit is een zeer belangrijk element van de HPLC, weet hoe dit werkt!*. In Figuur 1.5 vind je een mooi overzicht van de kraan. In de LOAD-positie (Figuur 1.6) kan men injecteren. Er is een directe verbinding tussen eluens(rood) en kolom zodat deze nooit droog komt te staan. We injecteren ons monster(blauw) in de sample loop tot deze volgelopen is. In de INJECT-positie (Figuur 1.8) wordt het monster samen met het eluens naar de kolom gebracht.



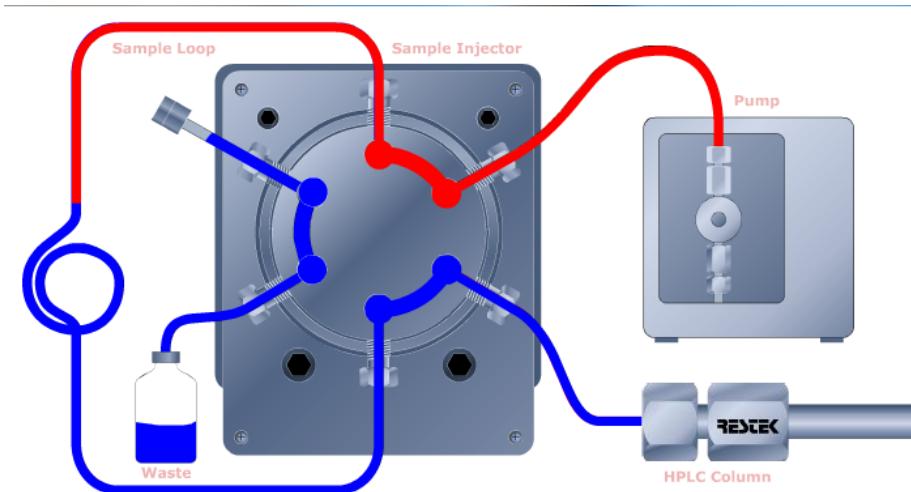
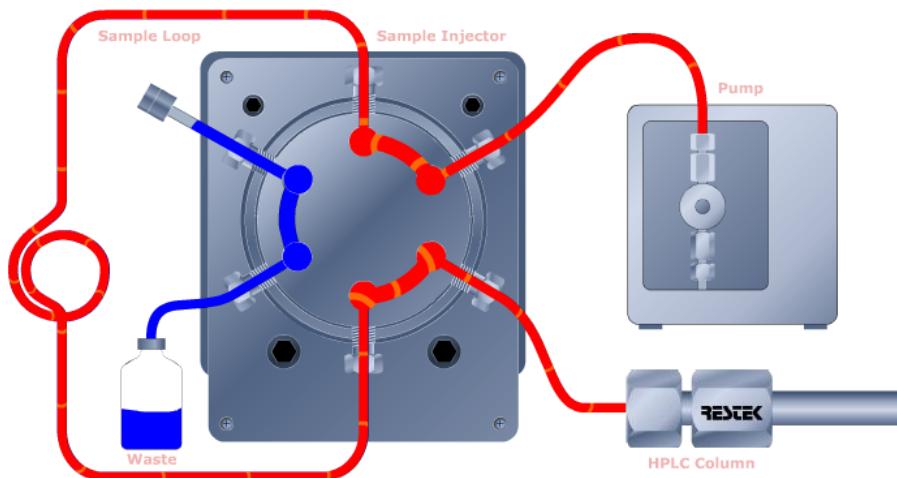
Figuur 1.5: Overzicht zeswegskraan



Figuur 1.6: LOAD-positie



Figuur 1.7: Vervolg LOAD-positie

**Figuur 1.8:** Wissel naar INJECT-positie**Figuur 1.9:** Vervolg INJECT-positie

3.
 - Gepakte kolom
 - Plaatgetal rond 10 000
 - Lengte van de kolom is beperkt door drukval
 - Eerst een guard-kolom vóór de effectieve kolom → bescherming tegen stof en neerslag
 - Moet altijd onder solvens staan

4.
 - Volume buiten de kolom is beperkt tot 20% van kolomvolume
 - Spectrofotometrie met UV of fluorometrie

- Brekingsindex: verandert met aanwezigheid analiet → minder gebruikt
- Verstrooiing: verstuiven → laser → detectie op 90°
- Elektrochemische detectie: potentiometrisch (alcoholen en suikers)

78) (Nog even volhouden, de laatste vragen zijn in zicht! :p) Ezelsbruggetje: KIEMDE

1. *Kolom*
2. *Injectie*
3. *Eluens*
4. *Monstervoorbereiding*
5. *Detectie*
6. *Elutiemethode*
 1. • Bijna altijd de C-18 kolom
 - Aandachtspunten:
 - deeltjesgrootte: hoe kleiner, hoe beter de H
 - lengte: hoe langer, hoe beter maar de druk stijgt! → max 30cm
 - kolomdiameter: bepaalt debiet en ingespoten hoeveelheid
2. *Zeswegskraan!*
3. Bij isokratische elutie is het trial en error om een goed solvens te kiezen. Bv: zuivere CH₃CN neemt alle polairen en apolaren op een hoopje. In een mengsel met H₂O komen eerst de polairen en dan de apolaren. Dan is het een kwestie om binnen een redelijke tijd de scheiding te verwezenlijken. Dit doet men door te varieren met de verhouding CH₃CN/H₂O. Als dit geen soelaas biedt, dan kiest men voor een ander organisch solvent met water met dezelfde elutiesterkte. Men kan ook buffers toevoegen om de ionensterkte en polariteit van de analieten te wijzigen
4. • Stofvrije oplossingen zonder neerslag
 - Derivatiseren indien nodig
 - 0,1 – 10 µg in 10 – 20 µL inspuiten
5. *Detector: UV en fluorimetrie*
6. *Elutiemethode:*
 - Gradiëntelutie: lineair of exponentieel

- Isokratisch als $\Delta t_r < 1/4$ gewenste analyseduur
- Resolutie verbeteren door Lengte te verhogen of D_p te verkleinen

79)

- Aan de statfase kunnen we niet veel doen, maar wel aan de elutiesterkte van de mobiele fase. In RP-HPLC gebruiken we solvens met hoge elutiesterkte en voor apolaire lage elutiesterkte.
- Vervolgens kunnen we bv kiezen tussen gradiënt- of isokratische elutie. In gradiëntelutie gaan we bv van 60%/40% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ voor de polaire analieten naar 100% CH_3CN om de apolaire analieten eruit te halen → Mengsels zijn nodig.
- We kunnen een buffer toevoegen om de ionensterkte of polariteit van de analieten aan te passen.

80) We kiezen voor UV of fluorimetrie. Voor deze laatste is derivatisering nodig.

81) Zie 73) en 78)

82) Met AFC gaan we de grote biomoleculen te lijf. We doen eerst een selectieve isolatie van één of meerdere analieten op de statfase waarop selectieve liganden gebonden zijn. De andere componenten laten we gewoon lopen. Recuperatie gebeurt door ontbinding van het complex via pH/ionensterkte van het eluens, detergентen of protein unfolding agents. Check voor de opstelling de figuren in de cursus. Selectieve isolatie wordt vaak biospecifieke adsorptie genoemd. Er zijn vele vormen:

- gewone adsorptie
- liganduitwisseling
- charge transfer complexering
- hydrofobe interacties
- covalente binding

Er zijn ook verschillende elutiemethoden:

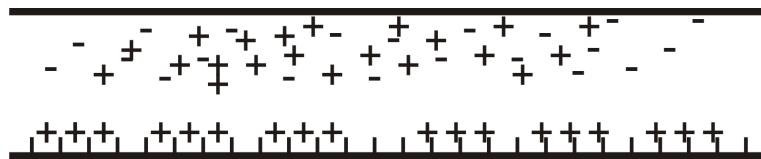
1. Stapsgewijze elutie
2. Analytische elutie:
 - differentiële vertraging
 - competitieve elutie

- effector mediated elutie
 1. één analiet of groep wordt geadsorbeerd en de rest loopt door.
 2. isokratisch. Spelen met dissociatie-evenwicht van elk analiet.
 - differentiele vertraging: verschil in dissociatie-evenwicht tussen A en B bij bepaalde pH.
 - competitieve elutie: de effector verdrijft het analiet uit het complex.
 - effector mediated elutie: effector bindt op analiet en ligand → activatie verhoogt retentie → inhibitie verlaagt retentie

Pakking moet:

- Hydrofiel zijn maar wateronoplosbaar
- Macroporeus maar stabiel zijn
- Chemisch stabiel maar makkelijk derivatiseerbaar zijn
- Groot specifiek oppervlak hebben maar geen actieve adsorptie-sites

83) Elektroforese maakt gebruik van waterige oplossingen in een sterk elektrisch veld. Geladen analieten bewegen dan naar anode of kathode. De elektroforetische snelheid is functie van effectieve lading, afmeting van het analiet en aangelegde veldsterkte. Typisch 15 – 30 kV. CE = EF in een capillaire. We zijn van de drager af en verbeteren het plaatgetal. We kunnen zepen toevoegen zoals SDS. Deze vormt micellen in voldoende concentratie met apolair binnenkant en polaire kopjes (=MEKC). Migratie van ionen in CE: ladingsverdeling in het capillaire: \oplus -ladingen zitten bij de silanolgroepen en vormen een diffuse grenslaag met overschat aan kationen. Deze schermt de nettolading van de silica af.



Figuur 1.10: Ladingsverdeling

We leggen nu een E-veld aan. De kationen in de grenslaag bewegen naar de kathode en trekken de bulk mee door viskeuze wrijving = elektro-osmose. We krijgen ook elektroforese in de bulk → de ionen gaan elk hun kant op. Experimenteel zorgen we ervoor dat elektro-osmose > elektroforese. We krijgen hierdoor een uniforme snelheidsverdeling i.p.v. parabolische in GC. ⇒ CE beter dan GC. Injectie gebeurt door bufferoplossing tijdelijk te vervangen door monsteroplossing (Hydrodynamisch of elektrokinetisch). Detectie via UV of fluorimetrie.

84) SEC richt zich op analieten met een MG van 100 000 tot 10^6 . Typisch gaat het over de scheiding van synthetische en biopolymeren. In weze is SEC een vorm van LC behalve dat de t_r afneemt met toenemend MG en $t_r < t_m$. Basisprincipe: een kolom is gepakt met poreuze statfase. Relatief kleine analieten ondergaan interactie met het volledige actief oppervlak van de statfase; ze zitten in totale permeatie. De grote moleculen lopen er gewoon langs; zij zitten in totale exclusie. Het gebied ertussen noemt men selectieve permeatie.

- Voordelen:
 - eenvoudige optimalisatie
 - SEC gebeurt koud, dus geen degradatie van kolom
- Nadeel: resolutie

Er zijn 2 versies:

- GFC: gel filtratie: hydrofiele pakking en waterige mobiele fase → wateroplosbare biomoleculen
- GPC: gel permeatie: hydrofobe pakking en organische mobiele fase → hydrofobe analieten

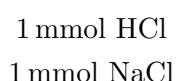
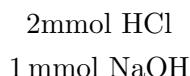
Andere eigenschappen:

- Kolommen zijn gepakt met halfvaste gels of vaste anorganische deeltjes
- Elutie gebeurt isotherm, eventueel bij verhoogde temperatuur om oplosbaarheid te vergroten
- Detectors: UV, brekingsindex, IR en verstrooiing

85) *Sterk zuur

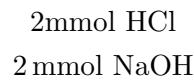
Start: 2 mmol HCl 20 ml 0,1 M HCl $> 10^{-6}$ → autoprotolyse weg en pH = 1

10 ml NaOH 0,1 M toevoegen:



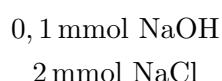
Dit op 30 ml → 0,033 M → pH = 1,47

20 ml NaOH 0,1 M toevoegen:

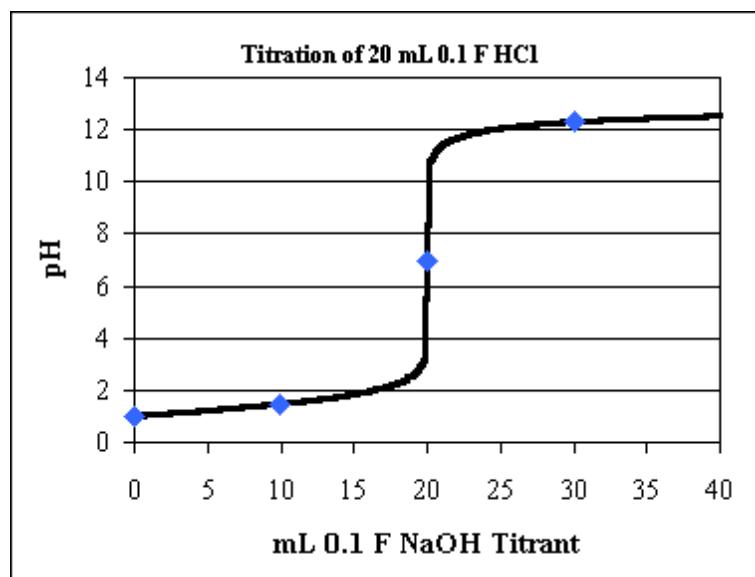


Dit op 40 ml \rightarrow pH = 1,47

21 ml NaOH 0,1 M toevoegen:



Dit op 41 ml \rightarrow 0,0024 M NaOH \rightarrow pH = 11,4



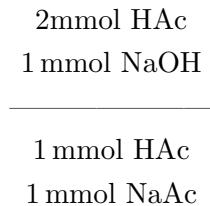
Figuur 1.11: Titratiecurve van toepassing

- De vorm is dus een S-curve
- Grootte pH-sprong: zeer steil
- Indicatorfouten zijn verwaarloosbaar
- pH bij EP = 7
- indicator moet wel in steil stuk liggen

***Zwak zuur**

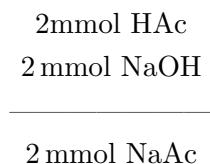
Start: 2 mmol HAc 20 ml 0,1 M HCl $\sqrt{K_a C} > 10^{-8}$ → autoprotolyse weg en pH berekenen via vierkantsvgl

10 ml NaOH 0,1 M toevoegen:



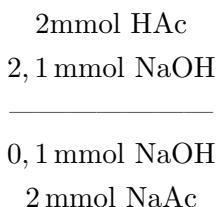
Dit op 30 ml → BUFFER 0,033 M $> 10^3 K_a \rightarrow$ pH = pKa + log $\frac{[A^-]}{[HA]}$

20 ml NaOH 0,1 M toevoegen:

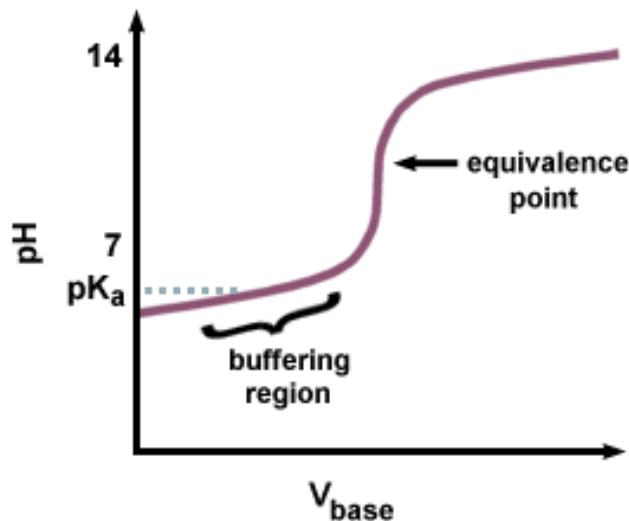


Dit op 40 ml → $C_A = 0,05 \text{ M}$ → zwakke base
 $\rightarrow \sqrt{K_b C} > 10^{-8}$ → autoprotolyse weg en pH berekenen via vierkantsvgl

21 ml NaOH 0,1 M toevoegen:



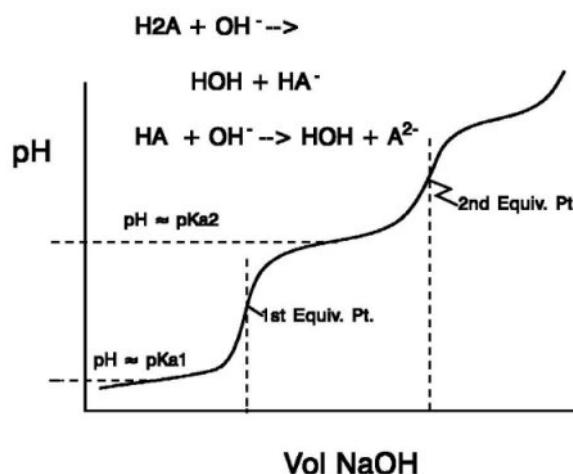
Dit op 41 ml → Sterke base voor pH-berekening



Figuur 1.12: Titratiecurve van toepassing

Grootte pH-sprong hangt af van hoe zwak het zuur is. Een zuur van $pK_a = 8$ kan je niet meer titreren met een visuele indicator omdat de sprong te klein is.

86) Titratie van een diprotisch zwak zuur is gewoon 2 opeenvolgende titraties van een zwak zuur. Je kan de stappen slechts apart titreren als de pK_a 's met minstens 4 eenheden verschillen. De laatste stap kan je pas titreren als de laatste pK_{a2} 2,5 eenheden lager is dan de pH van het titrant. De pH bij het eerste EP is deze van het zwak zuur NaHA^- . De pH bij het tweede EP is deze van de zwakke base Na_2A . De berekeningsprocedure is beschreven in 85) voor een zwak zuur.



Figuur 1.13: Titratiecurve van toepassing

87) Variatie op hetzelfde thema. Ik had hier niks bijgeschreven maar ik vermoed dat eerst het sterk zuur reageert, dan het zwakke zuur. Een soort van combinatie dus.

88) EDTA is een pH-gevoelig ligand. Verschillende kationen hebben dikwijls een dominante stap met verschillende vormen van het zuur. Bv: het ene H_4Y en het andere Y_4^- . Door de pH aan te passen maken we H_4Y of Y_4^- en titreren we ze apart of beiden. EDTA heeft bovendien 6 zuur-base evenwichten. Het wordt vooral gebruikt voor de titratie van metaalionen. Toepassingen:

- directe titratie mogelijk op 40 metaalionen
- terugtitratie voor traagcomplexerende analieten of neergeslagen analieten

89) tot 100) zijn variaties van 85)&86)

Voila, we zijn er geraakt! Nog veel succes met het examen!