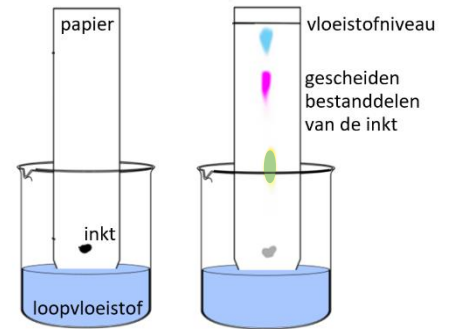


10 Analysetechnieken en onderzoek 10.4 en 10.5 (10.1 t/m 10.3 geen examenstof)

Papierchromatografie

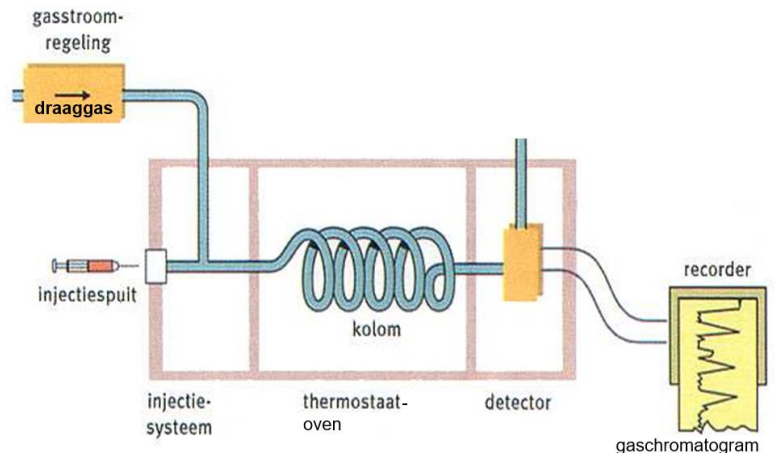
Bij papierchromatografie scheid je een mengsel van stoffen op basis van verschil in de oplosbaarheid in de loopvloeistof (mobiele fase) en het verschil in aanhechtingsvermogen aan het papier (de stationaire fase).



scheiden van inktkleurstoffen

Gaschromatografie

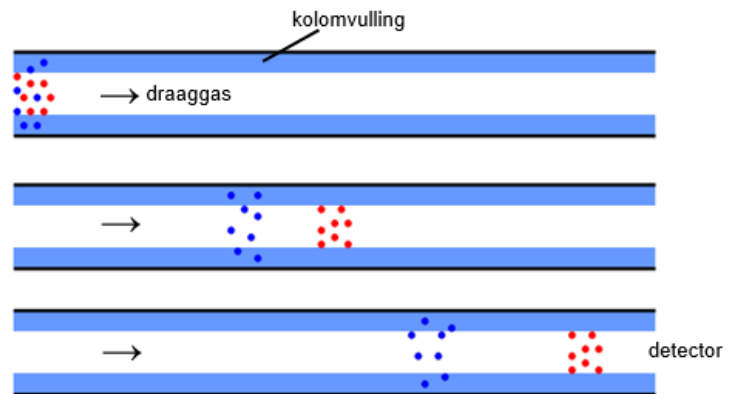
Bij *gaschromatografie* worden zeer kleine hoeveelheden mengsels in de *gasfase* gescheiden. Met een injectiespuit wordt wat gas- of vloeistofmengsel in de gaschromatograaf gespoten. Het mengsel wordt op temperatuur gebracht en met behulp van een draaggas (vaak helium) wordt het gasmengsel door een zeer lange kolom geleid. Aan de binnenkant van de kolom zit een laagje van een bepaald materiaal. Deze kolomvulling is de stationaire fase. De mobiele fase is het langstromende gas. De *retentietijd* is de tijd die een stof in de kolom verblijft tot hij bij de detector aankomt. De retentietijd is afhankelijk van de mate waarin de stoffen van het mengsel zich hechten aan de kolomvulling (adsorptie). Elke stof heeft dus zijn eigen retentietijd en daarom zullen de stoffen van het mengsel na elkaar bij de detector aankomen. Het signaal van de detector wordt omgezet in een *gaschromatogram*.



schematische weergave van een gaschromatograaf

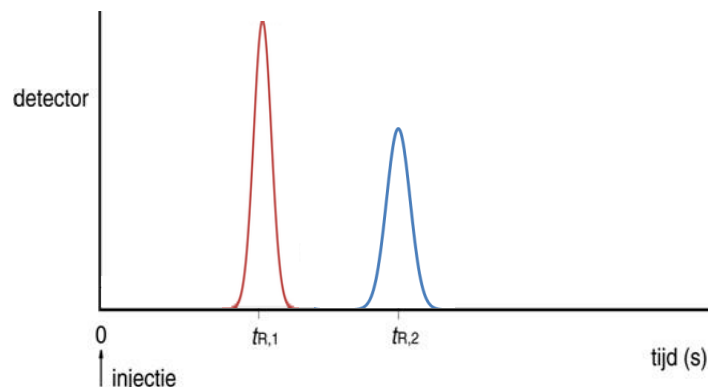
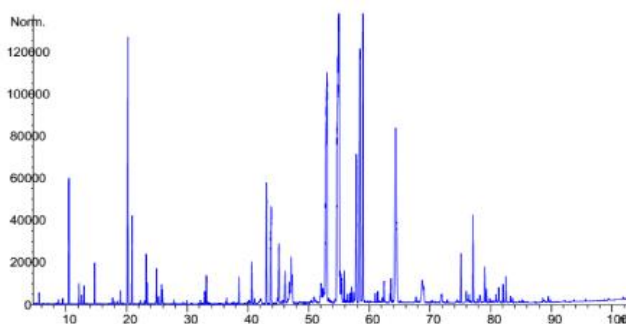
De retentietijd wordt bepaald door de grootte van de moleculen en of het apolaire of polaire moleculen zijn.

In de kolom hiernaast is de kolomvulling een stof die waterstofbruggen kan vormen. De stof met de blauwe moleculen kan ook waterstofbruggen vormen. De stof met de rode moleculen is een apolaire stof. De blauwe stof hecht dus veel beter aan de kolom dan de rode. De retentietijd van de blauwe stof is daardoor langer (zie het diagram eronder: $t_{R,2}$).



Drie stadia van de scheiding van een mengsel van een polaire stof (blauw) en een apolaire stof (rood). De kolom is polair. Hieronder het bijbehorende chromatogram.

Hieronder een gaschromatogram van een complex mengsel, gemaakt met een professionele gaschromatograaf.



Analyse van een gaschromatogram

Elke piek geeft een stof weer. Het hoogste punt van de piek bepaald de retentietijd.

Met gaschromatografie kun je *kwantitatief* en *kwantitatief* de samenstelling van een mengsel bepalen. Aan de hand van retentietijden kun je analyseren uit welke stoffen het mengsel bestaat. De piekoppervlakte is een maat voor de hoeveelheid stof.

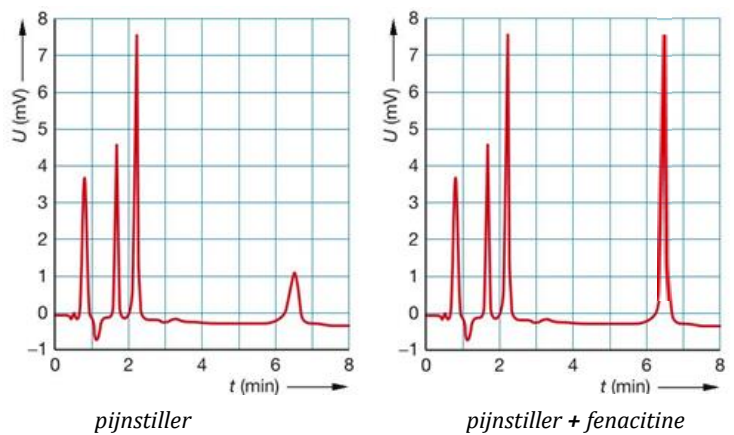
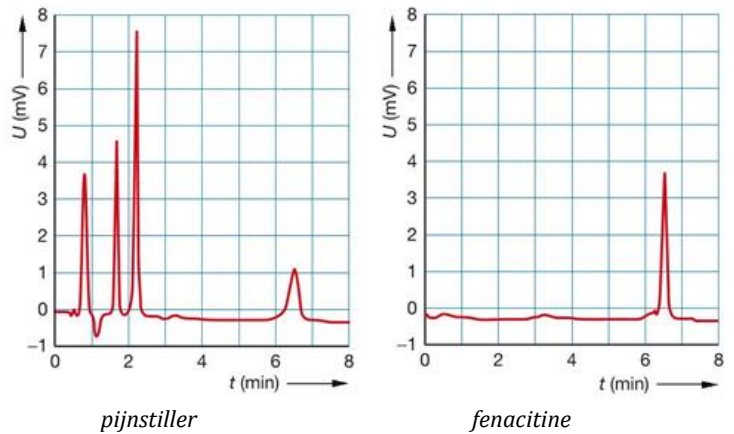
Kwalitatief:

Hiernaast het chromatogram van een oplossing van een pijnstiller. Deze pijnstiller bevat blijkbaar vier stoffen. Om te onderzoeken of een van deze vier stoffen fenacitine is, kun je een gaschromatogram maken van een oplossing van zuiver fenacitine onder exact dezelfde omstandigheden (temp, snelheid draaggas). De retentietijd is 6,47 min. en komt precies overeen met de retentietijd van de vierde piek in het chromatogram van de pijnstiller. De pijnstiller bevat dus fenacitine.

Ook kun je wat extra fenacitine toevoegen aan de pijnstiller en dit door de kolom laten gaan. Dan zijn de omstandigheden sowieso gelijk. Je ziet dat de vierde piek dan groter is geworden.

Kwantitatief:

De concentratie van de oplossing van fenacitine is bekend: $1,601 \cdot 10^{-4}$ mol/L. De piek-oppervlakte is $3,57 \cdot 10^{-2}$ cm². De oppervlakte van de vierde piek in het chromatogram van de pijnstiller is $2,14 \cdot 10^{-2}$ cm². Hiermee bereken je dat de concentratie fenacitine in de oplossing van de pijnstiller $9,60 \cdot 10^{-5}$ mol/L is.



Massaspectrometrie

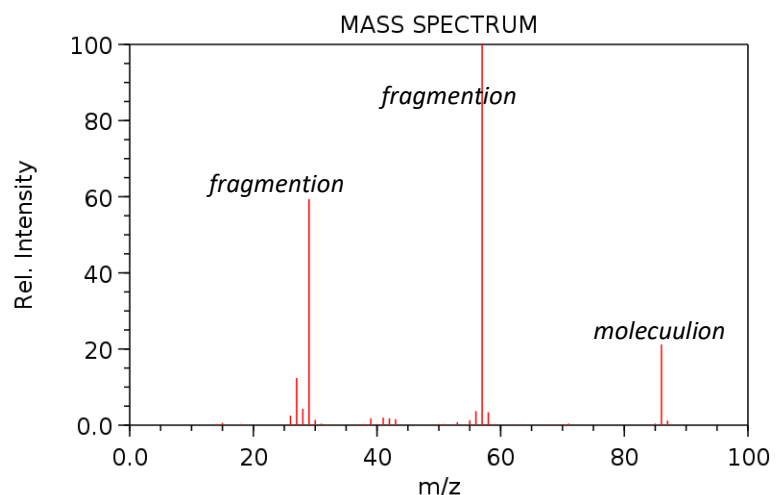
De structuur van de moleculen van een zuivere stof kan worden achterhaald met *massaspectrometrie*.

De massaspectrometer kan gekoppeld worden aan een gaschromatograaf. Elke stof die de kolom verlaat, kan dan direct geanalyseerd worden.

In een massaspectrometer worden de moleculen in eerste instantie geïoniseerd tot *molecuulionen*. Een deel van deze onstabiele molecuulionen valt uiteen in twee fragmenten: een neutraal fragment en een *fragmention*. Er treedt een scheiding op van de molecuul- en *fragmentionen* naar massa gedeeld door lading: m/z . Ze worden weergegeven als pieken in een *massaspectrum*.

Het massaspectrum

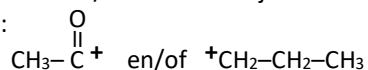
Een massaspectrum geeft op de x-as de m/z van de fragmentionen weer en op de y-as de relatieve hoeveelheid van de fragmentionen. De ionlading (z) is vrijwel altijd $1+$. De waarde voor m/z geeft dan de massa van het fragmention weer. De laatste piek is het molecuulion, tenzij alle molecuulionen zijn gefragmenteerd. Het meest voorkomende fragmention is de hoogste piek en wordt op 100% gesteld.



Analyse van een massaspectrum

Hiernaast zie je het massaspectrum van methoxy-ethaan. De massa's van de fragmentionen kun je aflezen op de x-as. Aan de massa's kun je zien welke fragmentionen er ontstaan in de massaspectrometer. Ook aan de verschillen tussen de pieken kun je vaak zien welk deel van het molecuul is afgesplitst. Het verschil tussen de piek van het molecuulion en de piek $m/z = 45$ is 15 u ofwel een CH_3 -groep (gebruik evt. tabel 39D). Zo zie je welk fragmention er voor $m/z = 45$ dan overblijft. Niet alle pieken, met name de kleine, zijn eenvoudig te verklaren.

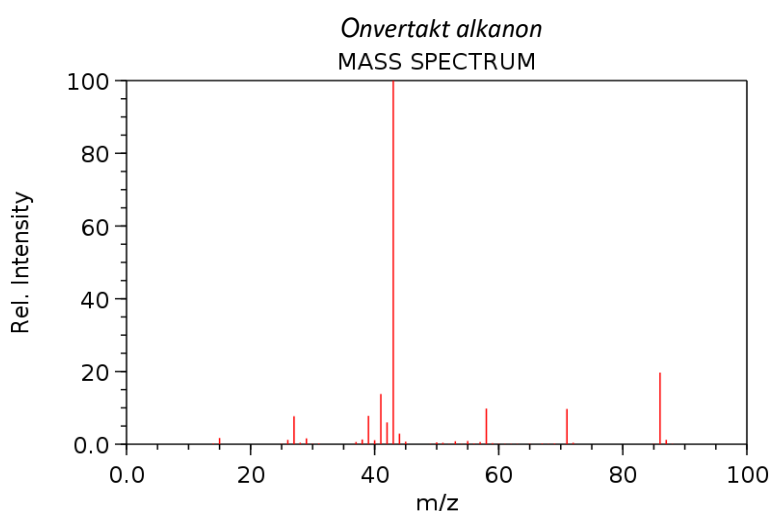
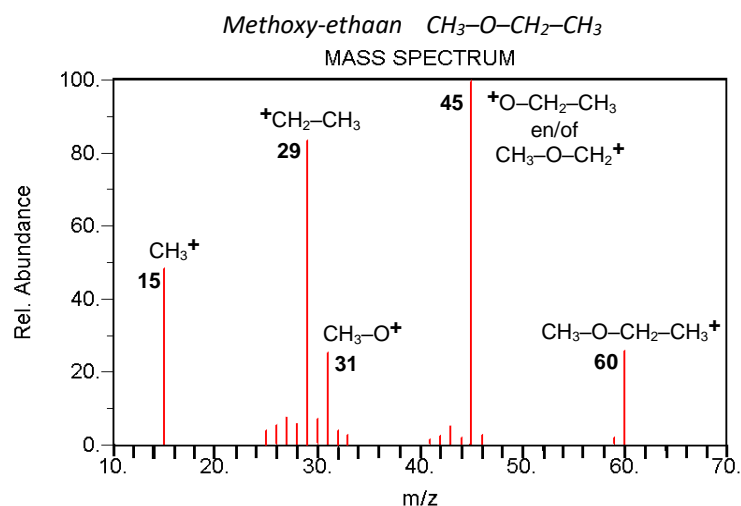
Je kunt met een massaspectrum achterhalen wat de structuur is van een onbekende stof. Hiernaast zie je een massaspectrum van een stof waarvan bekend is dat het gaat om een *onvertakt alkanon*. In het spectrum zie je dat de molecuulmassa 86 u is. Na wat rekenwerk weet je dat het dan moet gaan om pentaan-2-on óf pentaan-3-on. Onder het spectrum staan de structuurformules en de fragmentionen die je zou kunnen verwachten. Kijk naar de verschillen. In het spectrum komt een piek voor bij $m/z = 43$. Het bijbehorende fragmention kan alleen bij pentaan-2-on voorkomen. Dat is dus de onbekende stof. Piek $m/z = 43$ hoort bij de fragmentionen:



Verder zie je dat de fragmentionen behorende bij de pieken $m/z = 15$, 29 en 57 vrijwel niet voorkomen. Blijkbaar ontstaan ze bijna niet in de massaspectrometer. Dat is niet zomaar te voorspellen. Andere kleine pieken zoals $m/z = 27$, 39, 41 en 58 zijn niet te verklaren zonder extra informatie.

Isotopen zijn atomen van dezelfde soort maar met een verschillende massa. Bijvoorbeeld C-12 en C-13 of Cl-35 en Cl-37. In het massaspectrum kun je daardoor meerdere pieken zien voor hetzelfde molecuul- of fragmention. Bij koolstof is het percentage C-13 dat in de natuur voorkomt erg klein, dus ook de bijbehorende pieken. Alleen de pieken behorende bij C-12 zie je dan. Bij chloor zijn de percentages van beide isotopen hoger (zie tabel 25).

Hiernaast zie je het massaspectrum van chloormethaan. Er zijn twee molecuulionpieken, een met de isotoop Cl-35 en een met Cl-37. De verhouding van de pieken, 100 : 32, komt inderdaad overeen met het voorkomen in de natuur, 75,78 : 24,22 (tabel 25). Verder zie je de piek bij $m/z = 15$ voor het fragmention CH_3^+ . De twee piekjes voor de fragmentionen Cl^+ zijn nog net zichtbaar. Ze ontstaan blijkbaar bijna niet in de massaspectrometer.



pentaan-2-on	pentaan-3-on
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
15 _____ 71 _____ 43 _____ 43 _____ 57 _____ 29 _____ 71 _____ 15	15 _____ 71 _____ 29 _____ 57 _____ 57 _____ 29 _____ 71 _____ 15

*Mogelijke fragmentionen bij pentaan-2-on en pentaan-3-on.
Eenheid is u.*

