

## Scheidingsmethoden

## Samenvattingen

Je kunt bij een onderwerp komen door op de gewenste rubriek in de inhoud te klikken.  
Wil je vanuit een rubriek terug naar de inhoud, klik dan op de tekst van de rubriek waar je bent.  
Gewoon scrollen gaat natuurlijk ook.

### Inhoud

Scheidingsmethoden (onder- en bovenbouw) .....	2
Massaspectrometrie(bovenbouw) .....	3

## Scheidingsmethoden (onder- en bovenbouw)

### Begrippenlijst mengsels en scheidingsmethoden

**Scheiden:** Bij het scheiden van een **mengsel** zorg je ervoor dat je via één of meer scheidingsmethoden de verschillende stoffen waaruit het mengsel bestaat zo zuiver mogelijk in handen krijgt.

**Filteren:** een scheidingsmethode die berust op het verschil in deeltjesgrootte. De grotere deeltjes (vaste stof) gaan niet door het filterpapier terwijl de kleinere deeltjes (vloeistof) wel door het papier heenlopen. Filteren kan alleen worden toegepast bij **suspensies**.

**Filtraat:** de vloeistof of oplossing die bij een filtratie door het filterpapier loopt.

**Residu:** de stof of stoffen die bij een filtratie op het filterpapier achterblijven of de stof of stoffen die bij een destillatie in de kolf achterblijven.

**Centrifugeren:** een scheidingsmethode die berust op het verschil in dichtheid. Door de middelpuntzoekende kracht worden de deeltjes met een hoge dichtheid naar de onderkant en buitenkant van de reageerbuis geslingerd, terwijl de deeltjes met een lage dichtheid bovenin de reageerbuis terecht komen. Een gecentrifugeerd mengsel kan vervolgens gescheiden worden door middel van **decanteren**. Centrifugeren kan worden toegepast bij **suspensies**, die moeilijk of niet door filteren te scheiden zijn, en **emulsies**.

**Decanteren:** Decanteren is een ander woord voor afschenken. Decanteren is een scheidingsmethode waarbij een vaste stof, die op de bodem ligt, gescheiden wordt van een vloeistof door het voorzichtig afgieten van de vloeistof.

**Destilleren:** een scheidingsmethode die berust op het verschil in kookpunt. Het **destillaat** is de stof met het laagste kookpunt en zal worden opgevangen als een zo zuiver mogelijke vloeistof. Het **residu** is een mengsel met een hoger kooktraject. De scheiding van de stoffen vindt voornamelijk plaats in de kolom. Je kan alle soorten mengsels destilleren, zolang er maar een voldoende groot verschil in kookpunt is. Je kan een destillatie verbeteren door de kolomoppervlakte te vergroten.

**Extraheren:** een scheidingsmethode die berust op het verschil in oplosbaarheid in het **extractiemiddel**. Een extractie wordt meestal gevolgd door een filtratie waarbij een oplossing van een residu wordt gescheiden.

**Extractiemiddel:** vloeistof die wordt gebruikt om een stof (of meerdere stoffen) van het te scheiden mengsel op te lossen terwijl de andere stof (of stoffen) in deze vloeistof niet goed kan oplossen.

**Adsorberen:** een scheidingsmethode die berust op het verschil in aanhechtingsvermogen van stoffen aan een **adsorptiemiddel**.

**Adsorptiemiddel:** een stof waaraan bepaalde stoffen in een mengsel goed hechten, terwijl andere stoffen in een mengsel hier niet goed aan hechten.

**Chromatografie:** een scheidingsmethode die berust op de concurrentie tussen **extractie** in de **loopvloeistof** en **adsorptie** aan het **adsorptiemiddel**.

**Loopvloeistof:** is de vloeistof die wordt gebruikt tijdens de scheidingsmethode chromatografie. Deze vloeistof loopt door het papier omhoog en neemt de goed oplosbare stoffen mee omhoog.

**Adsorptiemiddel bij chromatografie:** is vaak (speciaal) papier. Het kan ook silicagel zijn dat op een glazen plaat is aangebracht. Het adsorptiemiddel houdt goed hechtende stoffen min of meer vast, waardoor ze trager door de loopvloeistof worden meegenomen.

**Analysemethode:** is een methode waarbij een chemicus onderzoekt welke stoffen er aanwezig zijn in een bepaald mengsel en hoeveel er van deze stoffen aanwezig is.

## Massaspectrometrie(bovenbouw)

### 1 INLEDING

In een massaspectrometer worden ionen geproduceerd. Deze ionen worden gescheiden volgens hun massa/ladingsverhouding en de (relatieve) hoeveelheid waarin elke ionsoort voorkomt wordt geregistreerd. In een massaspectrometer voor organische toepassing worden de ionen geproduceerd uit de moleculen van een organische verbinding; aard en aantal van de gevormde ionen zijn karakteristiek voor de samenstelling en structuur van de verbinding.

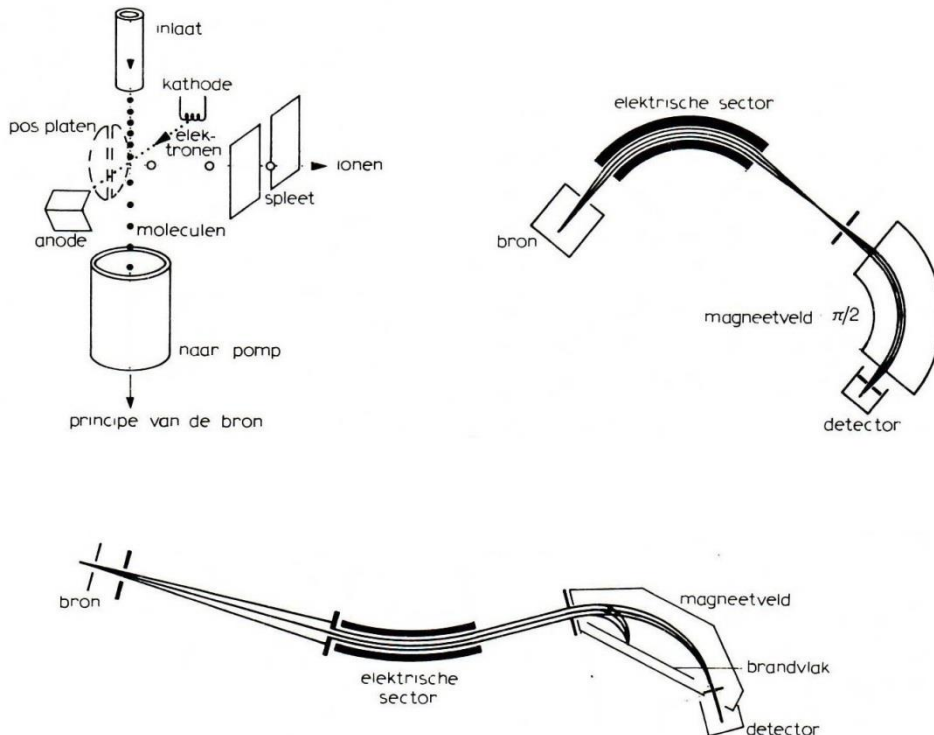
#### 1.1 Ionisatie en fragmentatie

Als moleculen in dampvorm in hoog vacuüm worden beschoten met versnelde elektronen, spelen zich twee processen af.

Allereerst wordt (in de regel) één valantie-elektron uit de moleculen geschoten waardoor positieve ionen ontstaan: de *molecuulionen*.

De energie die na ionisatie overblijft wordt gebruikt om de beweging in de molecuulionen te verhevelen. Als er voldoende energie is overgebleven, worden bindingen in het molecuulion verbroken. Het molecuul wordt gefragmenteerd, er ontstaan positieve fragmentionen en ongeladen deeltjes.

### 2 APPARATUUR



*Dubbelfocuserende massaspectrometer volgens Nier (links boven)*

*Dubbelfocuserende massaspectrometer volgens Mattauch-Herzog (onder)*

#### 2.1 De ionenbron (ionisatiekamer)

De stroom van de te ioniseren moleculen en de ioniserende elektronenbundel staan loodrecht op elkaar, de gevormde ionen verlaten de bron in een richting loodrecht op beide eerstgenoemde richtingen (linker bo-

venste tekening). De elektronen worden geproduceerd door een gloeidraad (kathode) met daar tegenover een anode. De grootte van het potentiaalverschil om alleen ionisatie (en dus nog geen fragmentatie) te bewerkstelligen heet de *ionisatiepotentiaal*. Deze bedraagt 7-15 eV. Om voldoende fragmentatiereacties te krijgen wordt in de praktijk een potentiaal van 70 eV gebruikt.

Tegenover de inlaatopeningen bevindt zich een opening waardoor niet-geïoniseerde moleculen worden afgepompt. In de bron zitten positieve plaatjes (op lage potentiaal ten opzichte van de rest van de bron) die de gevormde positieve ionen in de richting van het analysatorgedeelte sturen.

De ingebrachte hoeveelheid stof bedraagt hooguit enkele mg; voor het uitvoeren van een analyse is 10 µg al voldoende. Bijzondere voorbereiding van het monster is niet nodig.

Door de ionenbron ten opzichte van de omgeving positief te laden worden de gevormde ionen gedwongen de bron te verlaten. Vervolgens worden de ionen versneld in een hoogspanningsveld van enkele kV. Eventueel worden ze hierna afgebogen in een elektrisch veld, de *elektrische sector*. Hierdoor worden ze gesorteerd naar gelijke energie (voor deeltjes met dezelfde massa betekent dit ook gelijke snelheid). Hierna treden ze in een magnetisch veld waarvan de veldlijnen loodrecht op de bewegingsrichting staan. Hier vindt een afbuiging plaats die afhankelijk is van de magnetische veldsterkte en van de massa's van de ionen; de lichtste ionen worden het sterkst afgebogen.

Wanneer de elektrische sector ontbreekt heet de massaspectrometer *enkelfocuserend*, wanneer deze aanwezig is *dubbelfocuserend*. Het buisgedeelte binnen het magnetisch veld heet de *analysator*.

De ionen treffen ten slotte een *detector*. De detector zet de ionen om in signalen die evenredig zijn met aan de *intensiteiten* van de ionen, dat wil zeggen aan de aantallen deeltjes. De intensiteiten worden als functie van de massa van de ionen geregistreerd.

Het hoogvacuüm in de apparatuur moet gehandhaafd blijven om te voorkomen dat de ionen door botsingen met luchtmoleculen afwijkingen van hun baan zouden oplopen. Tevens worden hierdoor niet-geïoniseerde dampmoleculen uit de bron verwijderd evenals de deeltjes die door botsing met de wand hun lading verloren hebben.

Meestal worden drie systemen toegepast om de te onderzoeken stof in de ionenbron te brengen.

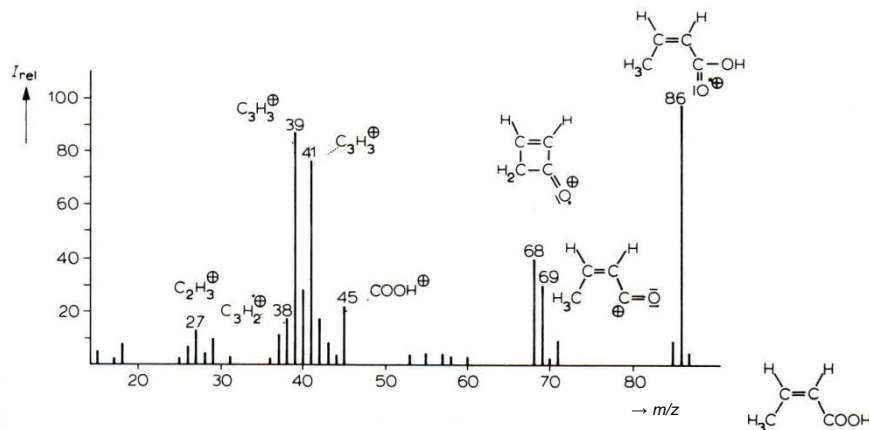
1. Een voorraadvat is via een toevoerleiding met de ionenbron verbonden. In de leiding bevindt zich een gouden zeefplaatje met microscopisch kleine openingen. Voorraadvat en toevoerleiding kunnen worden verwarmd. Moleculen in dampvorm worden onder een druk van 0,1 kPa in het vat bewaard en kunnen via het zeefplaatje naar de bron diffunderen. Via een vacuümsluis kunnen gasen, vloeistoffen en vaste stoffen, die zich bij de ingestelde temperatuur en druk in dampvorm bevinden, in het voorraadvat worden gelaten. Dit systeem heet het *verwarmde inlaatsysteem*.
2. Moleculen van vaste stoffen die niet voldoende dampspanning bezitten bij maximale temperatuur van het inlaatsysteem, worden via een tweede sluis direct tot in het hart van de bron gebracht. Verwarming van de bron (tot maximaal 350 °C) zorgt nu voor verdamping. Dit systeem heet het *direct inlaatsysteem*.
3. Een derde methode is de koppeling met andere analyse-apparatuur, zoals bijvoorbeeld een gaschromatograaf waarbij de uitlaat ervan op de ionisatiebron is aangesloten.

### 3. HET MASSASPECTRUM

Een voorbeeld van een *massaspectrum* staat op de volgende pagina afgebeeld.

Op de horizontale as wordt de *massa-ladingsverhoudingsschaal* uitgezet; deze wordt korthedshalve als *massaschaal* aangeduid. Als eenheid voor deze schaal is de atomaire massa-eenheid (u) gedeeld door de lading van een proton gekozen ( $m/z$ ) omdat de verhouding  $m/z$  de straal van de baan in het magneetveld bepaalt. Enkelvoudig geïoniseerde deeltjes met massa 110 u doorlopen exact dezelfde baan als dubbel geladen deeltjes met massa 220 u (dubbel geladen deeltjes komen overigens verhoudingsgewijs weinig voor)

De atomaire massa-eenheid is gedefinieerd als 1/12 deel van de massa van één <sup>12</sup>C-atoom.



Voorbeeld van een massaspectrum (cis-crotonzuur)

De piek met het laagste massagetal is meestal die van  $^{12}\text{C}$  (lagere pieken zijn zelden van belang). De piek met het hoogste massagetal is vaak het molecuulion; deze piek wordt de *moederpiek P* genoemd.

Hoewel (weinig) negatieve ionen worden gevormd, worden alleen positieve ionen in de juiste richting versneld en afgebogen.

Slechts de relatieve verhouding van de pieken is van betekenis. Daarom is ook alleen de hoogte (en niet het oppervlak) van belang. Op de verticale as staat dan ook de relatieve intensiteit uitgezet.

#### 4. ISOTOOPPIEKEN

Zoals bekend heeft chloor twee isotopen,  $^{35}\text{Cl}$  en  $^{37}\text{Cl}$ , in natuurlijke verhouding 3 : 1. Hoewel ze chemisch gelijk zijn, worden ze in de massaspectrometer gescheiden zodat monochloormethaan twee moederpieken 50 en 52 in de verhouding 3 : 1 bezit. Analooft valt af te leiden dat bijvoorbeeld dichloormethaan 3 pieken, 84, 86 en 88 in de verhouding 9 : 6 : 1 vertoont (zie einde document).

Voor het bepalen van het aantal C-atomen in met name het moederion is het isotoop  $^{13}\text{C}$  van belang. De natuurlijke verhouding  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 98,9 : 1,1$ . In octaan  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  bestaat dus 1,1% kans dat het eerste C-atoom een  $^{13}\text{C}$  is, 1,1% kans dat het tweede C-atoom een  $^{13}\text{C}$  is, enz. Voor alle 8 C-atomen samen is de kans 8,8% dat één van de C-atomen een  $^{13}\text{C}$ -atoom is. Dit betekent dat naast de moederpiek, P met massa 114, piek P + 1 met massa 115 aanwezig is met een intensiteit van 8,8%.

#### 5. KWALITATIEVE ANALYSE

*Structuuropheldering:* het massaspectrum alleen blijkt zelden tot een eenduidig resultaat te leiden. Daarom geldt vóór alles: verzamel alle andere informatie, zoals resultaten van andere analyses.

Bekijk de tien sterkste pieken en het moederion, bepaal zo mogelijk de atomaire samenstelling. Verifieer de relatieve hoogte van de M + 1 en M + 2 pieken. Let op dat geen fragment meer atomen van een element mag bevatten dan het moederion. Let op of het moederion een even of oneven molecuulmassa heeft. Let op het mogelijk voorkomen van isotopen, zoals  $^{35}\text{Cl}$  naast  $^{37}\text{Cl}$ , die karakteristieke patronen geven. Probeer de ionen bij lage massa te identificeren, het zijn vaak zijketens of karakteristieke groepen. Probeer structuren voor alle veel voorkomende ionen op te schrijven. Probeer één of meer structuren voor het molecuulion op te schrijven. Ga na of geen ionen voorkomen die strijdig zijn met mogelijke afbraakreacties.

#### Afleiding verhouding 9 : 6 : 1 van de drie pieken bij 84, 86 en 88 die het spectrum van dichloormethaan vertoont.

Je hebt te maken met  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  en  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$ .

Op 1 molec.  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$  komen  $2 \times 3 = 6$   $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  molec. voor (per  $^{37}\text{C}$  komt  $^{35}\text{Cl}$  3 x voor). In deze 7 ( $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$  en 6  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ ) molec. zijn aanwezig:  $2 \times ^{37}\text{Cl} + 6 \times ^{37}\text{Cl} = 8 \times ^{37}\text{Cl}$  atomen. Hierbij horen  $3 \times 8$   $^{35}\text{Cl} = 24$   $^{35}\text{Cl}$  atomen. 6 hiervan zitten in 6 molec.  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  en de rest :  $24 - 6 = 18$   $^{35}\text{Cl}$  zitten in 9 molec.  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$ .

De verhouding  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2 : \text{CH}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl} : \text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2 = 9 : 6 : 1$ .