

Analytische Chemie II Modul 1

1. a) Ein Stoff A und seine Verunreinigung B beide mit Masse $m_A = m_B = 1$ sind durch Extraktion voneinander zu trennen. Berechnen Sie, wie viele Extraktionsschritte notwendig sind, um den Stoff A quantitativ abzutrennen (99,9%), wenn $K_A = 3$. Es werden gleiche Volumina der organischen und wässrigen Phase angenommen. Berechnen Sie zugleich wie die Selektivität dieser Stofftrennung ist wenn $K_B = 1/2$.

$\alpha = 3 / (1/2) = 6$. Damit die Trennung in einem Trennschritt quantitativ ist müsste $\alpha > 999$ sein.

Deswegen mehrstufige Trennung. Erster Schritt: $3 = m_{A(II)}/m_{A(I)} = K$. $m_{A(II)} = 3 * m_A / (1+3) = 0,75$

$m_{A(I)} = 1 - m_{A(II)} = 0,25$. Zweiter Schritt: $m_{A(I)}^{(2)} = 0,25 - (3*0,25 / (1+3)) = 0,0625$

Dritter Schritt: $m_{A(I)}^{(3)} = 0,0625 - (3*0,0625 / 4) = 0,01563$ / Vierter: 0,0039

Quantitative Trennung nach $n = 4$. Masse an m_A in org. Phase: 99,9%

Für die Selektivität berechne ich wie viel von der Komponente B in die organische Phase übergeht

→ nach erstem Schritt 75% von A in Phase II und: $\frac{1}{2} * m_B / (\frac{1}{2} + 1) = 0,33$ von B in Phase II

Zweiter Schritt: $0,66*0,5 / 1,5 = 0,22$ // Dritter Schritt: 0,147 // Vierter Schritt: 0,1.

Das bedeutet, insgesamt befindet sich 99,961% A und 80,2% B in der organischen Phase.

Selektivität $0,99961 / 0,802 = 1,25$. Nicht viel größer als 1, keine gute Trennung.

1. b) Führen Sie zum Vergleich eine Gegenstromverteilung nach Craig wiederum mit jeweils gleichen Volumina $V_I = V_{II}$ durch, wobei Sie die Konzentrationsverhältnisse nach $n = 3$ Extraktionsstufen ermitteln sollen! Berechnen Sie in jeder Phase jedes Gefäßes die Selektivität der Trennung.

$n = 1$: 0,75/0,33 in org. Phase und 0,25/0,66 in wässriger Phase. Selektivität: 2,27

$n = 2$: Hier gibt es 2 Gefäße, das n_{21} ist das Gefäß in das die organische Phase kommt und das mit Wasser nochmals ausgeschüttelt wird: die org. Phase in diesem Gefäß hat: $0,75 * 3 / 4 = 0,563$ Substanz A und $0,33 * \frac{1}{2} / 1,5 = 0,11$ Substanz B: Selektivität: 5 (In Wasserphase komplementär)

n_{22} = Hier wird die wässrige Phase von n_1 mit einem Äquivalent org. Lösemittel versetzt: $0,25 * 3 / 4 = 0,188$ A in org. Phase und $0,66*0,5 / 1,5 = 0,2222$ B in org. Phase. $0,188 / 0,222 = 0,84$.

$n = 3$: Nun wird die organische Phase von n_{22} mit der wässrigen von n_{21} vermischt und die jeweils anderen Phasen erneut mit neuem Lösungsmittel ausgeschüttelt.

n_{31} = org. Phase von n_{21} und neue wässrige: $0,563 * 3 / 4 = 0,4223$ Substanz A und $0,11 * 0,5 / 1,5 = 0,037$ Substanz B in org. Phase: $0,4223 / 0,037 = 11,4$ Selektivität. Die Selektivität ist jetzt schon sehr groß nach nur 3 Trennschritten allerdings sind sehr viele Schritte notwendig um quantitativ die

gesamte Substanz A zu erhalten. $n_{32} = m_{A(32)}: (0,75 - 0,563) + 0,188 = 0,374$ und $m_{B(32)}: 0,22*2 = 0,44$

Nun stellt sich wieder das Gleichgewicht ein, in org. Phase haben wir: $0,374 * 3 / 4 = 0,2805$ von A

Und $0,44 * 0,5 / 1,5 = 0,147$ von B. Selektivität: ~ 2 . n_{33} = wässrige Phase von n_{22} . Selektivität: $\sim 0,3$

- 2. a. Definieren Sie (mit Formeln) die Begriffe „Verteilungskoeffizient“ und „Verteilungsverhältnis“. Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit der Verteilungskoeffizient angewendet werden kann? Leiten Sie die Formel für das Verteilungsverhältnis ab (unter der Annahme des Vorliegens einer schwachen Säure).**

Verteilungskoeffizient: $K = a_{\text{Analyt(org.)}} / a_{\text{Analyt(H}_2\text{O)}}$ dies gilt jedoch nur wenn keine Reaktion, Dissoziation, Kondensation etc. stattfindet. Bei dissoziierenden Substanzen gibt es ein Verteilungsverhältnis D das folgendermaßen definiert ist: $D = a_{\text{undiss(org)}} / a_{\text{diss(H}_2\text{O)}} + a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}}$ Das Verteilungsverhältnis hängt vom Verteilungskoeffizient, vom $K_s = a_{\text{H+(H}_2\text{O)}} * a_{\text{diss(H}_2\text{O)}} / a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}}$ und vom pH-Wert ab. K kann umgeformt werden zu: $a_{\text{undiss(org)}} = K * a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}}$ → Wenn man nun K_s und K richtig in D einsetzt erhält man:

$$D = K * a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}} / (a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}} + K_s * a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}} / a_{\text{H+(H}_2\text{O)}}) = K / (1 + K_s/a_{\text{H+}})$$

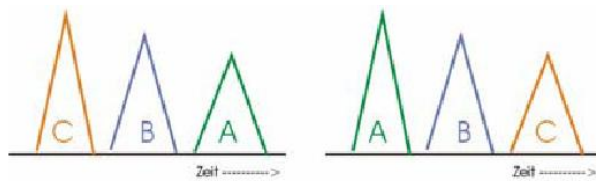
- b. Berechnen Sie, wie sich die Extraktionsbeute eines sauren Pflanzenschutzmittels (Bentazon, $pK_s = 2,9$) mit dem pH-Wert verändert, wenn $c_0 = 10^{-6}$ mol/L, $V_I = 1$ L, $V_{II} = 10$ ml, $K = 10^{2,8}$ und die Extraktion bei $\text{pH} = 7$ und bei $\text{pH} = 1$ durchgeführt wird.**

$10^{2,8} = (m_{II} / (10^{-6} - m_{II})) / 0,001 = K$, Wenn ich nun in meine Formel $D_7 = 10^{2,8} / (1 + 10^{-2,9}/10^{-7}) = 0,05$
 $0,05 = a_{\text{undiss(org)}} / a_{\text{diss(H}_2\text{O)}} + a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}}$. Die 10ml Extraktionsmittel müssen nicht berücksichtigt werden, da sich die Konzentration dadurch nur minimal ändert. Bei einem pH-Wert von 1 stellt sich folgendes Verteilungsgleichgewicht ein: $D_1 = 10^{2,8} / (1 + 10^{-2,9}/10^{-1}) = 623 = a_{\text{undiss(org)}} / a_{\text{diss(H}_2\text{O)}} + a_{\text{undiss(H}_2\text{O)}}$
 Das bedeutet, dass mit einem niedrigen pH-Wert die Extraktion viel vollständiger ist.

- 3. Erläutern Sie die Begriffe „normal phase“ und „reversed phase“ in der Flüssigkeitschromatographie! Wie ist die Elutionsreihenfolge für drei Substanzen zunehmender Polarität $A < B < C$ für beide Säulentypen? Wie lässt sich die Elution der drei Analyten in beiden Chromatographie-Modi beschleunigen? Wie ist die physikalische Beschaffenheit der stationären Phasen und wie sind sie an der Oberfläche jeweils chemisch modifiziert? Was ist der typische Einsatzbereich von NP- und RP-Chromatographie und welche der beiden Formen hat daher die größere Bedeutung?**

Bei der normal und reversed phase LC werden jeweils die Polaritäten geändert. Während bei der NP nicht modifiziertes Kieselgel (oder Al_2O_3) als polare stationäre Phase dient ist es bei der RP mit langen Phenyl oder Alkyl-Resten ($\text{C}_2 - \text{C}_{18}$) an der Oberfläche modifiziert, um apolar zu sein. Ebenso verhält es sich bei den Lösungsmitteln, bei der NP kommen apolare Lösungsmittel wie Toluol und n-Alkane vor, die Elutionsgeschwindigkeit steigt mit der Polarität der LM. Bei der RP werden polare Lösungsmittel wie Wasser, Acetonitril oder Methanol verwendet. Die Bedeutung der NP-LC ist heute größtenteils von der GC abgedeckt, NP nur mehr für präparative Zwecke eingesetzt. Die RP ist die

wichtigste Form der HPLC. Dies liegt auch daran, dass die Trennung bei der NP stark vom Wassergehalt abhängt.



← Zu sehen die Elutionsreihenfolge dreier Substanzen der Polarität $A < B < C$.

Links die RP-HPLC: es eluiert also zuerst der polarste Analyt C dann B dann A. Rechts bei

der NP-HPLC ist es genau umgekehrt, der apolarste Analyt A wird an der stationären Phase am wenigsten zurückgehalten und eluiert zuerst. Die Elution lässt sich bei beiden Modi beschleunigen indem man das Lösungsmittel an die Polarität der stationären Phase annähert, ergo bei der RP apolarer macht und bei NP polarer.

- 4. Erläutern Sie die Grundlagen chromatographischer Trennung! Nennen Sie auch nicht-chromatographische Trennverfahren und erläutern Sie, warum diese nicht zur Chromatographie zählen. Ein Stoff mit $K = 20$ soll quant. aus einer Reaktionsmischung abgetrennt werden. Berechnen und begründen Sie, ob es vorteilhafter ist, nur einen Extraktionsschritt anzuwenden und welches Lösungsmittelvolumen dazu notwendig wäre (bei einem Volumen $V = V_1$ des wässrigen Reaktionsgemisches) oder ob mehrere Extraktionsschritte mit gleichem Volumen vorteilhafter sind.**

Chromatographische Trennung beruht auf der Retention eines Analyten in einer stationären Phase bzw. (Bei der LC) auf die Wechselwirkung mit der mobilen Phase, manche Analyten werden stärker zurückgehalten weil ihre Polarität z.B. der der stationären Phase ähnelt, dabei werden sie von anderen Analyten bei denen dies nicht der Fall ist getrennt. Adsorption gilt also Grundlage der Stofftrennung. Nicht chromatographische Trennverfahren wie zum Beispiel die Elektrophorese beruhen auf Wechselwirkung der Analyten mit einem elektrischen Feld, hier gibt es keine stationäre Phase dadurch kann es sich um kein chromatographisches Verfahren handeln.

Für eine quantitative Trennung in einem Schritt muss $K = 999$ werden. $K = 20 = m_{II}/m_I / x \cdot V/V$

Annahme $m_0 = m_I + m_{II} = 1$: $m_{II}/m_I > 999$ sein, daher muss $x = 1000/20 = 50$ sein. Um also in einem Schritt quantitativ abzutrennen müsste man das 50-fache Volumen org. Phase verwenden.

Mehrere Extraktionsschritte: nach erstem Schritt: $m_{II(1)} = 20 / 21 = 0,9523$ und $m_{I(1)} = 0,0476$
 $0,0476 \cdot 20 / 21 = 0,045 = m_{II(2)}$ und $m_{I(2)} = 0,0022$. Das bedeutet $m_{II(ges)} = 0,998$. Man sieht schon hier, dass nach einem dritten Ausschütteln sich auf jeden Fall $> 99,9\%$ in organischer Phase befinden würden, dabei hat man nur 3 mal das Volumen der wässrigen Lösung benötigt und nicht 50 mal, so wie im ersten Extraktionsschritt.

5. Erläutern Sie, von welchen Faktoren die Trennleistung in der Flüssigkeitschromatographie abhängt (mit Gleichungen)! Wie können Sie diese Faktoren nutzen bzw. variieren, um die Trennleistung zu verbessern? Was ist der effektivste Weg, um die Trennleistung zu verbessern?

Trennleistung = Auflösung einer chromatographischen Trennung hängt durch folgende Formel zusammen: wobei der erste Bruch die chemische Selektivität, der zweite der Kapazitätsfaktor und

$$R_{ij} = \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \cdot \frac{k'}{k' + 1} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4}$$

der dritte die Trennstufenzahl ist. Auch verminderte

Trennstufenhöhe $H_i = L / N$ führt zu einer besseren Auflösung und daher schmalere Peaks (indirekt). Eine höhere Trennstufenanzahl

kann durch kleinere Partikel der stationären Phase erreicht werden (höhere spezifische Oberfläche – mehr Trennstufen). Der hohe Druck der HPLC hat keinen Einfluss auf die Trennleistung sondern nur

auf die Strömungsgeschwindigkeit u mit der das Lösemittel eluiert. In der HPLC werden typischerweise 3-10 μm Partikeldurchmesser verwendet. Breitere Peaks entstehen hauptsächlich

jedoch durch Diffusion, mit der Van-Deemter-Gleichung kann man die Peakverbreiterung als

Funktion der Strömungsgeschwindigkeit u beschreiben: $H_i = A + B/u + (C+D) \cdot u$

A = Eddy-Diffusion, Streudiffusion = $2\lambda d_p$ // $B = 2\gamma D_{i,m}$ = Longitudinaldiffusion

C = Diffusion des Analyten in mobile Phase, D = Diff. Des Analyten in stationärer Phase.

Peakverbreiterung vor allem durch B-Term, Longitudinaldiffusion.

Aus dieser $(C_{i,max}^f)_L = \frac{Q_i}{2\pi \epsilon_r A \sqrt{H_i L} (1+k_i')}$ Gleichung geht außerdem hervor, dass ein kleinerer

Säulendurchmesser A , die Peakhöhe erhöht. Man kann also, um eine bessere Trennleistung zu

erhalten die aus der Van-Deemter-Gleichung hervorgehende optimale Laufgeschwindigkeit, daher

auch die optimale (kleinstmögliche) Trennstufenhöhe berechnen. Weiters kann man den

Säulendurchmesser verringern, die Länge der Säule verlängern und die Trennstufenanzahl durch

kleinere Partikel erhöhen.

6. Skalierung von Trennverfahren: Diskutieren Sie die Zusammenhänge zwischen Trennleistung, Kapazität und Trenngeschwindigkeit in der HPLC, und wie sie diese Faktoren beeinflussen können. Welche Faktoren bestimmen die Kapazität einer Trennsäule (Formel)? Welche Arten der Überladung werden in der präparativen Chromatographie angewandt und wann kommen sie zum Einsatz? Erläutern Sie dies anhand von schematisierten Chromatogrammen.

Trenngeschwindigkeit und –leistung sowie Kapazität einer Trennsäule können durch die Parameter:

Partikeldurchmesser, Säulendurchmesser und Säulenlänge dimensioniert werden. Je kleiner der

Partikeldurchmesser umso kleiner $H(u)$ bei gleichbleibender Säulenlänge \rightarrow effizientere Trennung.

(Nachteil: Druckanstieg) siehe UPLC \rightarrow kleines d_p aber großes u und L .

Die Kapazität einer Trennsäule ist proportional zum Säulenvolumen bzw. V der stationären Phase:

$V_{col} = l \cdot d_i = \text{prop } V_{stat.Ph.}$ typische Dimensionen für präparative Chromatographie $d_i = 1\text{-}50\text{mm}$

$l = 20\text{-}500\text{mm}$. Wenn die Länge der Säule steigt muss der Partikeldurchmesser auch größer werden sonst wird der Druckabfall zu groß.

Überladungen der Trennsäule (aus wirtschaftlichen Überlegungen): maximale Produktivität und Beladungskapazität soll ermittelt werden. Es gibt Volums- und Konzentrationsüberladung.

Maximale Kapazität gegeben durch: $M_i = A_m N^{1/2} (v_m + K \cdot v_s)$

M = Masse / A_m = Konstante / v_m = Vol der mobilen Ph. in einer Trennstufe / v_s = Vol der stat. Ph. In einer Trennstufe / K = Verteilungskoeffizient

Volumsüberladung: Wenn Probe in der mobilen Phase nur wenig löslich ist. Es werden

sehr große Probenvolumina mit nur sehr geringer Konzentration verwendet (bis zu 1L) →

Konzentrationsüberladung: Probe ist in mobiler Phase gut löslich, hohe Konzentration in gleichem Injektionsvolumen (bis zu g/L) (Peaks erhalten dreieckige Form) (siehe unten)

3-Komponentenmischung

