

---

# Chemische analyse

A.G.A. van der Meer

**Eerste druk**

**Oplage 2018**

Syntax Media – Utrecht

---

---

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Chemische analyse</b>	<b>1</b>
1.1	Algemeen	1
1.2	Analyseprocedure	1
1.3	Meetfouten	2
1.4	Nauwkeurigheid	5
1.5	Samenvatting	16
<b>2</b>	<b>Monstervoorbehandeling</b>	<b>19</b>
2.1	Ontsluiting	19
2.2	Extractie	20
2.3	Cleanup	25
2.4	Destillatie	26
2.5	Samenvatting	35
<b>3</b>	<b>Acidimetrie</b>	<b>37</b>
3.1	Volumetrie	37
3.2	Concentratie	39
3.3	Zuur-basetitraties	41
3.4	Toepassingen	44
3.5	pH-meting	46
3.6	Samenvatting	53
<b>4</b>	<b>Oxidimetrie</b>	<b>55</b>
4.1	Redoxreacties	55
4.2	Permanganometrie	56
4.3	Jodometrie	60
4.4	Samenvatting	62
4.5	Opgaven	63
<b>5</b>	<b>Argentometrie</b>	<b>67</b>
5.1	Oplosbaarheidproduct	67
5.2	Titraties met zilverionen (Argentometrie)	71
5.3	Samenvatting	74
<b>6</b>	<b>Complexometrie</b>	<b>75</b>
6.1	Complexvorming	75
6.2	Complexometrische titraties	82
6.3	Samenvatting	89

---

<b>7</b>	<b>Analytische spectrometrie</b>	<b>91</b>
7.1	Elektromagnetische straling	91
7.2	Fotonen	94
7.3	Eigenschappen van em-straling	94
7.4	Stralingsprocessen	99
7.5	Spectrale middelen	104
7.6	Analytische begrippen in de spectrometrie	107
7.7	Samenvatting	112
7.8	Opgaven	113
<b>8</b>	<b>UV-VIS spectrometrie</b>	<b>115</b>
8.1	Zichtbaar licht	115
8.2	Wet van Lambert-Beer	116
8.3	Analytische eigenschappen van de kalibratiecurve	125
8.4	Fotometer	128
8.5	Fotometrische titraties	134
8.6	Nauwkeurigheid	137
8.7	Samenvatting	139
<b>9</b>	<b>Atomaire absorptiespectrometrie (AAS)</b>	<b>141</b>
9.1	Atomaire stralingsprocessen	141
9.2	Vlam-AAS	143
9.3	Grafietoven-atomaire absorptiespectrometrie	163
9.4	Samenvatting	168
9.5	Opgaven	169
<b>10</b>	<b>Atomaire emissiespectrometrie</b>	<b>171</b>
10.1	Algemeen	171
10.2	Atomaire vlamemissie (vlam-AES)	172
10.3	ICP-AES	178
10.4	ICP-MS	184
10.5	Andere technieken	187
10.6	Samenvatting	188
10.7	Opgaven	189
<b>11</b>	<b>Fluorimetrie</b>	<b>191</b>
11.1	Inleiding	191
11.2	Absorptie en emissie	192
11.3	Kwantitatieve fluorescentie	197
11.4	Analytische werkwijze	199
11.5	Toepassingen	200
11.6	Opgaven	201
11.7	Samenvatting	202

<b>12</b>	<b>Infraroodspectrometrie (IR)</b>	<b>203</b>
12.1	Molecuulspectrometrie	203
12.2	Infraroodspectrometrie (IR-spectrometrie)	204
12.3	Apparatuur	210
12.4	Fourier-transformatie-IR-spectrometrie (FTIR)	215
12.5	Samenvatting	218
12.6	Opgaven	219
<b>13</b>	<b>Massaspectrometrie</b>	<b>221</b>
13.1	Inleiding	221
13.2	Apparatuur	223
13.3	Analytische kenmerken	228
13.4	Samenvatting	234
<b>14</b>	<b>Kernmagnetische resonantiespectrometrie (nmr)</b>	<b>235</b>
14.1	Inleiding	235
14.2	Theorie	235
14.3	Apparatuur	238
14.4	Spectrum	240
14.5	Spin-spinsplitsing	244
14.6	Samenvatting	248
14.7	Opgaven	249
<b>15</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>251</b>
15.1	Redoxreacties en elektriciteit	251
15.2	Galvanische cel	252
15.3	De wet van Nernst	259
15.4	Elektrolyse	261
15.5	Samenvatting	263
15.6	Opgaven	264
<b>16</b>	<b>Elektrochemische analyse</b>	<b>265</b>
16.1	Elektriciteit	265
16.2	Coulometrie	266
16.3	Bi-ampèrometrie	269
16.4	Polarografie	270
16.5	Conductometrie	273
16.6	Samenvatting	277
16.7	Opgaven	278

<b>17</b>	<b>Potentiometrie</b>	<b>281</b>
17.1	Elektroden	281
17.2	pH-meting	285
17.3	Ionselectieve elektroden (I.S.E.)	288
17.4	Potentiometrische redoxtitraties	290
17.5	Samenvatting	300
<b>18</b>	<b>Chromatografie</b>	<b>301</b>
18.1	Algemeen	301
18.2	Papierchromatografie	301
18.3	Dunne-laagchromatografie (TLC/HPTLC)	303
18.4	Kolomchromatografie	306
18.5	Scheidingsprincipes	307
18.6	Instrumentele chromatografie	311
18.7	Scheidingsvariabelen	313
18.8	Samenvatting	326
<b>19</b>	<b>Gaschromatografie</b>	<b>329</b>
19.1	Inleiding	329
19.2	Scheidingsprincipes GSC / GLC	329
19.3	Instrument	330
19.4	Injectiesysteem	331
19.5	Kolom	334
19.6	Detector	339
19.7	Monstervoorbehandeling	344
19.8	Scheidingsvariabelen	345
19.9	Kwantitatieve analyse	352
19.10	Samenvatting	359
<b>20</b>	<b>Hoge druk vloeistofchromatografie (HPLC)</b>	<b>361</b>
20.1	Algemeen	361
20.2	Scheidingsprincipes	362
20.3	Mobiele fase	363
20.4	Stationaire fase	365
20.5	Gradiënt-elutie	368
20.6	Scheidingsvariabelen	370
20.7	Instrumentatie	372
20.8	Kwantitatieve analyse	379
20.9	Samenvatting	382
20.10	Opgaven	383

<b>21</b>	<b>Elektroforese</b>	<b>385</b>
21.1	Algemeen	385
21.2	Theoretisch model	385
21.3	Experimentele omstandigheden	387
21.4	Gel-elektroforese	391
21.5	Iso-elektrische focussing (IEF)	393
21.6	Samenvatting	395
<b>Bijlagen</b>		<b>397</b>
Tabel I	Atoommassa's van de elementen	398
Tabel II	Standaardelektrodepotentialen bij kamertemperatuur en normale druk	399
Tabel III	Zuur- en baseconstanten in water bij 25 °C	401
Tabel IV	Molaire massa's veel gebruikte stoffen	402
Tabel V	Globale eigenschappen van enkele geconcentreerde oplossingen	403
Tabel VI	Oplosbaarheidsproducten	404
Tabel VII	Symbolen van grootheden	406
Tabel VIII	Enkele constanten	406
Tabel IX	Symbolen van eenheden	407
	Periodiek systeem	408
<b>Register</b>		<b>409</b>

---

# Voorwoord

‘Chemische analyse’ is een samenvoeging en grondige herziening van de eerdere uitgaven ‘Analytische chemie voor het MLO’ en ‘Instrumentele analyse voor het MLO’.

Het boek beschrijft de meest voorkomende methoden van chemische analyse en de bijbehorende meetprincipes.

Zoals in de genoemde eerdere uitgaven is het boek vooral bedoeld voor gebruik in de hogere jaren middelbare laboratoriumopleiding. Hierop zijn niveau en omvang afgestemd. De theoretische modellen krijgen dan ook niet meer aandacht dan strikt nodig is. Het doel is vooral: een duidelijk begrip met het oog op de toepassing. Veel aandacht is daarom uitgegaan naar de leesbaarheid en het beeldmateriaal. Hoewel het een leerboek is, zijn de aantallen opgaven beperkt gehouden. Bij gebruik in een onderwijssituatie is het aan de docent om naar eigen voorkeur en inzicht het aantal oefeningen uit te breiden. Extra oefening, uitwerking van een aantal belangrijke opgaven en alle antwoorden zijn te vinden op: [www.mlochemie.nl](http://www.mlochemie.nl).

Het boek is dus een inleiding voor de ‘nieuwkomers’ in het vakgebied. Het is evengoed bruikbaar voor de meer ervaren laboratoriummedewerker. Niet ter verdieping – hij is immers een specialist – maar als verbreding van zijn of haar kennis.

Chemische analyses leer je uiteindelijk vooral door ze uit te voeren. Het is daarbij wel belangrijk de achterliggende meetprincipes te kennen, de vaktaal te verstaan en de analytische logistiek (‘van monstername naar meetsignaal’) te doorgronden. Dit boek helpt dat te bereiken.

Bob den Bruigom, docent analytische chemie aan de laboratoriumafdeling van ROC Aventus, heeft de nodige steun verleend door kritisch mee te lezen.

Leersum, januari 2013

Fons van der Meer

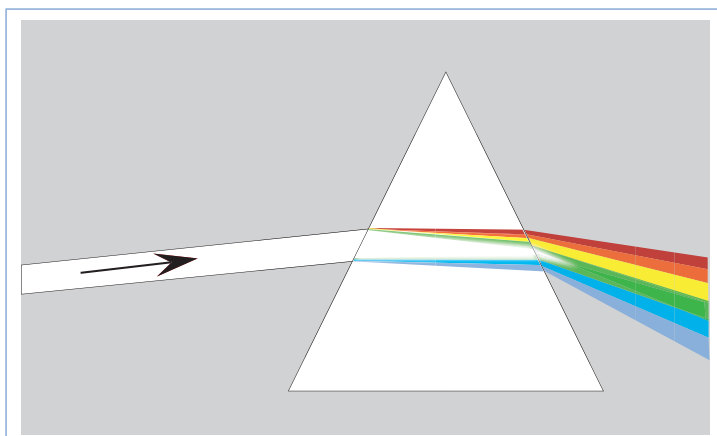
Vaak bedoelen we met ‘de brekingsindex’ van een materiaal de brekingsindex voor de overgang van vacuüm naar het materiaal. De brekingsindex wordt dan gegeven door:

$$n_2 = \frac{c}{v_2}$$

De golflengte van straling wordt ook altijd betrokken op vacuüm. Het verschil met lucht is gering. Lichtbreking wordt veel toegepast, denk aan lenzen en prisma’s.

### Dispersie

Straling met een korte golflengte heeft een grotere brekingsindex dan die met een lange golflengte.



Afbeelding 7.5

Breking van wit licht door een prisma.

Bestaat de invallende straal uit meer dan één golflengte dan krijgt elke golflengte in het tweede medium een eigen richting. Dat wil zeggen: de stralen worden verschillend gebroken. Dit verschijnsel heet *dispersie*. Dispersie wordt toegepast in een prisma. Wit licht kan dan worden gesplitst in de verschillende kleuren. Hoe korter de golflengte, des te sterker de breking. Blauw licht wordt dus sterker gebroken dan rood licht.

### Buiging en interferentie

Als een lichtbundel een smalle opening passeert, gaat de bundel niet alleen rechtdoor. Aan elke rand breiden de golven zich cirkelvormig uit. Is de opening klein genoeg (in de orde van grootte van enkele golflengten) dan ontstaat een bolvormig golfpatroon na de opening. Men spreekt over *buiging*.

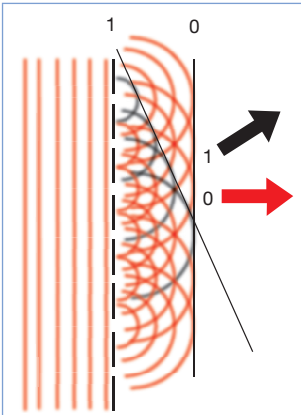
Laat men deze buiging optreden door vele kleine openingen in een zogenaamd ‘rooster’ of ‘tralie’ dan ontstaat er een voor de spectrometrie belangrijk *interferentiepatroon* (afbeelding 7.6).





Afbeelding 7.6

Interferentie van lichtstralen met twee spleten.

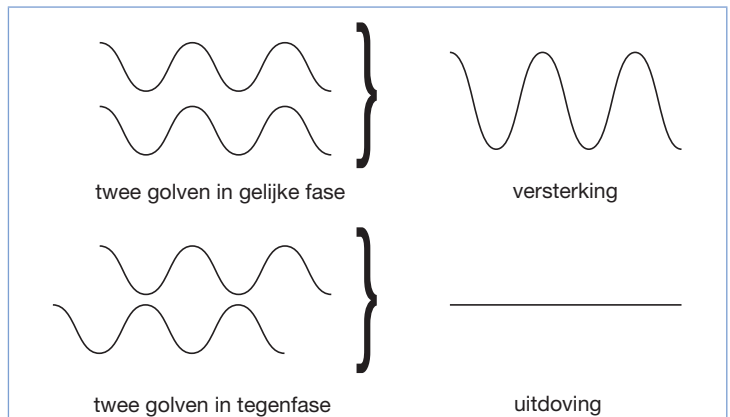


Afbeelding 7.7

Interferentie van golven door vele openingen.

De golven die afkomstig zijn van de verschillende openingen ontmoeten elkaar achter het rooster. Als de golven een gelijke fase ( $\varphi$ ) hebben, bereiken ze precies tegelijkertijd hun maximale waarde. Dit gebeurt steeds als het weglengteverschil  $\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  enzovoort, is. Uit de oorspronkelijke opvallende lichtbundel ontstaan verschillende nieuwe bundels.

Er zijn ook ontmoetingspunten waarop de ene lichtstraal juist een halve golflengte meer heeft afgelegd dan de andere lichtstraal. De golven zijn dan juist in tegenfase en doven elkaar uit. Hoe groter het aantal openingen die aan dit proces bijdragen, des te vaker zullen golven met elkaar in tegenfase zijn.



Afbeelding 7.8

Interferentie bij gelijke fase en bij tegenfase.

Als twee opeenvolgende golven bijvoorbeeld één tiende in fase ( $\Delta\varphi = 0,1$ ) verschillen, is een golf in tegenfase met een golf uit vijf openingen verder:  $\Delta\varphi = 5 \times 0,1 = 0,5$ . Zo zullen er steeds paren openingen in het rooster zijn waarvan de golven juist in tegenfase zijn. Deze golven doven elkaar uit.

De geëmitteerde stralingsintensiteit is evenredig met de ingestraalde straling en de concentratie van de betreffende atomen. Een en ander binnen experimenteel te bepalen grenzen. Bij hoge concentraties treedt zelfabsorptie op.

In een fluorescentiespectrometer wordt de geëmitteerde straling gemeten onder een hoek van  $90^\circ$  met de invallende straling.

Als lichtbron kan een opgevoerde holle kathodelamp dienst doen, er is een hoge intensiteit nodig. Een EDL (electrodeless discharge lamp) heeft al een hogere intensiteit dan een holle kathodelamp en wordt daarom ook gebruikt. Andere lichtbronnen zijn de laser en de xenonbooglamp.

Hoewel fluorescentiespectrometrie heel goede mogelijkheden biedt met lage detectiegrenzen is de techniek niet zo populair. Door het succes van AAS en AES is er veelal geen behoefte aan de methode.

## 10.6 Samenvatting

- Er zijn verschillende technieken om atoomemissie te kunnen meten: *vlam, plasma, vlamboog of vonk*.
- Met vlam-AES worden zichtbaar-licht emissies gemeten van Li, K, Na en Ca.
- Een *vlamemissie-spectrometer* is een aangepaste AAS-spectrometer of een speciaal voor AES ontworpen *vlamfotometer*.
- Bij hoge concentraties heeft vlam-AES last van *zelfabsorptie*, dit is de stralingsabsorptie in de vlam door atomen van dezelfde soort.
- *Spectrale interferentie* is het verschijnsel dat emissielijnen niet voldoende van elkaar gescheiden worden om ze afzonderlijk te meten. Vlam-AES heeft weinig last van spectrale interferentie, ICP-AES veel.
- Bij AES is altijd sprake van *achtergrondstraling*. Het blancosignaal moet van het monstersignaal worden afgetrokken.
- ICP-AES is emissie vanuit een *inductief gekoppeld plasma* (Inductively Coupled Plasma). Een plasma is een geleidend gasmengsel van circa 6000 K dat in stand wordt gehouden door energie uit een radiofrequent magneetveld.
- Een *ICP-plasma-toorts* bestaat uit drie concentrische kwarts buizen waardoor respectievelijk argon, monster+argon en een koelgasstroom gaan. De toorts bevindt zich in een radiofrequent spoel.
- Een gangbare *ICP-spectrometer* meet 10 tot 15 elementen tegelijk.
- Door de vele spectraallijnen (spectrale interferentie) is een zeer goede monochromator nodig.
- De *precisie* van een ICP-AES-meting kan zo goed zijn als bij oven-AAS.

- Voordelen van ICP-AES zijn: groot lineair bereik, eenvoudige bediening, veel elementen tegelijk, goede precisie, lage detectiegrenzen, weinig chemische interferenties, meting bij meer dan één analytische lijn per element. Nadelen: methode-ontwikkeling kost veel tijd, niet flexibel inzetbaar.
- ICP-MS maakt gebruik van een massaspectrometer om elementionen uit het plasma te scheiden en detecteren. De techniek is duur maar heel effectief: alle elementen kunnen worden gemeten. De detectiegrenzen zijn daarbij heel laag.
- Massa-interferentie is het probleem bij ICP-MS dat molecuul-ionen de te meten element-ionen storen door een gelijke waarde voor  $m/z$ .

## 10.7 Opgaven

### Opgave 9

Welk proces zal meer energie vragen: het exciteren van een atoom of van een ion? Verklaar je antwoord.

### Opgave 10

Waarom is AAS niet zo geschikt voor multi-elementanalyse als ICP?

### Opgave 11

Welk type brander gebruikt men bij AAS en welk bij AES?

### Opgave 12

Als je de branderkoppen (AAS / AES) zou verwisselen, welke problemen zouden er dan zijn?

### Opgave 13

Welke analysetechniek is het meest geschikt voor:

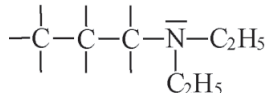
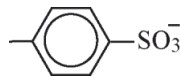
- a dagelijkse meting van 14 elementen in oppervlaktewater (0,01 to 100 mg/L);
- b calcium in bronwater (0,1 tot 100 mg/L);
- c lood in gras;
- d verschillende elementen in een legering;
- e sporenanalyse van cadmium in voeding;
- f kwik in vis.

### Opgave 14

Bij atomaire spectraalmetingen zijn er in principe drie typen interferenties mogelijk. Welke?

### Opgave 15

Welke van de interferenties wordt ernstiger bij stijging van temperatuur?

	DEAE	kation
	SCX	anion

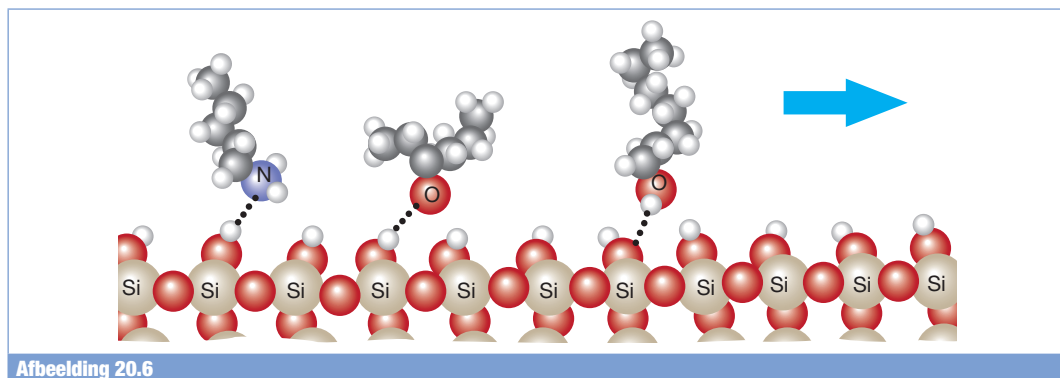
Het silica-oppervlak zelf is zeer polair. Gebruik je daarbij een minder polair eluens dan zeg je: ‘normal phase’.

Met gemodificeerd silica ontstaan apolaire stationaire fasen. In combinatie met een meer polair eluens zeggen we: ‘reversed phase’ (of reverse phase).

### Normal phase

We spreken over normal phase als de scheiding plaatsvindt direct op het silica.

- De stationaire fase is heel polair (silica).
- De afremming van de componenten wordt veroorzaakt door polaire interacties.
- Het eluens is minder polair dan de stationaire fase.
- De elutiesterkte neemt toe als we de polariteit van het eluens verhogen.



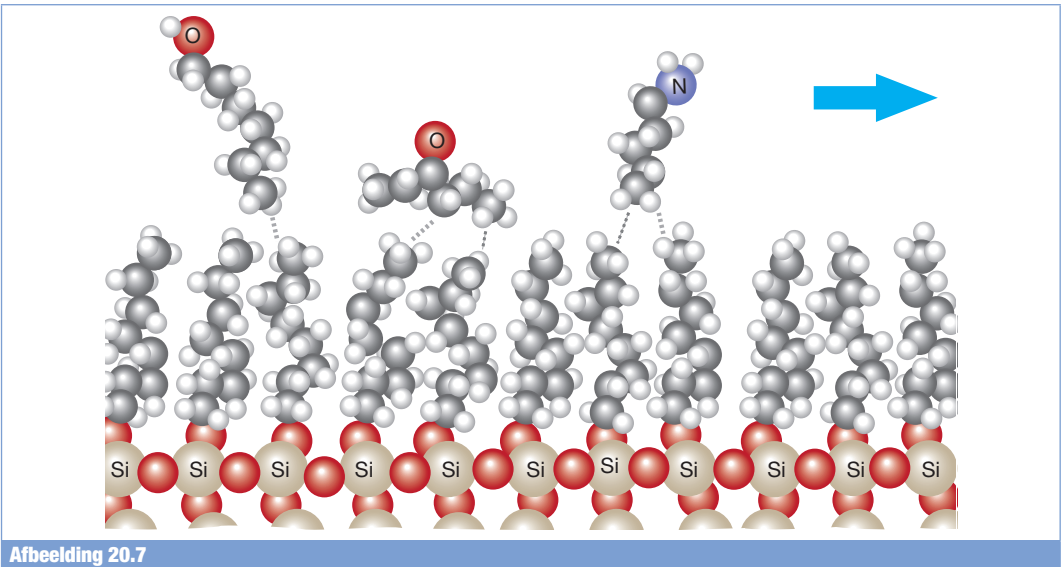
Afbeelding 20.6

Normal phase: polaire afremming.

### Reversed phase

We spreken over ‘reversed phase’ (ook wel ‘reverse phase’) als de stationaire fase een organische laag (tabel 20.2) op de silicadrager is.

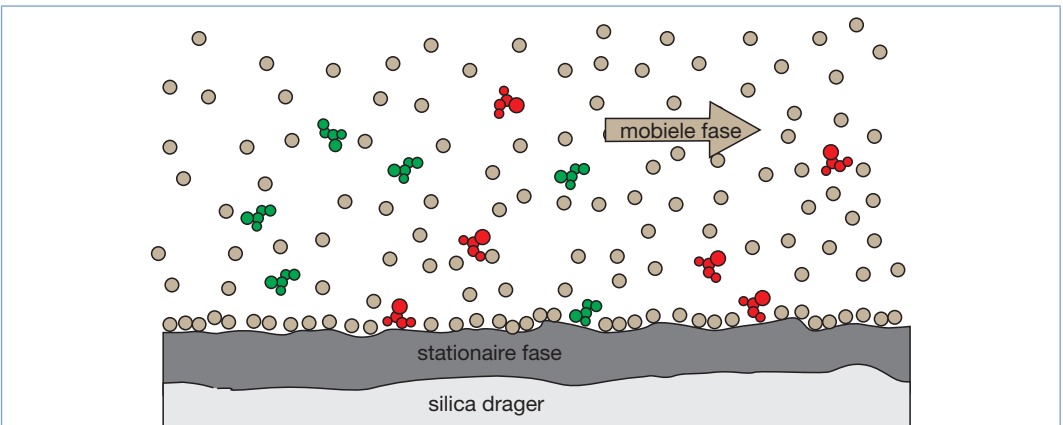
- De stationaire fase is apolair of zwak polair.
- De afremming van de componenten wordt veroorzaakt door apolaire interacties.
- Het eluens is meer polair dan de stationaire fase.
- Hoe lager de polariteit van het eluens des te groter de elutiesterkte.



Afbeelding 20.7

Reversed phase: apolaire afremming.

Bij 'reversed phase' HPLC worden de componenten geëluëerd in volgorde van polariteit. De meest polaire komt het eerst van de kolom en de minst polaire het laatst. De afremming op de apolaire laag bepaalt de retentie. De samenstelling van het eluens is hierbij variabel. Mengt men bijvoorbeeld meer methanol bij in waterig milieu, dan wordt de polariteit minder en worden alle retentietijden korter.



Afbeelding 20.8

Elutie komt vooral door verdringing van de componenten door het eluens.

80% van de analyses met HPLC vinden plaats op een apolaire stationaire fase volgens het principe van reversed phase. Als drager voor ionogene groepen gebruikt men ook polystyreen. Het gebruik van gemodificeerd silica is beperkt tot neutraal milieu.