

## Musterlösungen: Quantitative Verfahren in der Chromatographie

1.1

Dreisatz: 13,78 ng/mL

$$f = \frac{\text{Gehalt}}{\text{Signaleinheiten}}$$

$$f = \frac{\text{Gehalt}}{\text{Signaleinheiten}} = \frac{16,49 \frac{\text{ng}}{\text{mL}}}{17184 \text{ AU}} \approx 9,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ng}}{\text{mL} \cdot \text{AU}} \quad \beta = f \cdot A \approx 9,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ng}}{\text{mL} \cdot \text{AU}} \cdot 14357 \text{ AU} \approx 13,78 \frac{\text{ng}}{\text{mL}}$$

2.1

Wächst der Gehalt um 7,5 mg/L, so nimmt das Signal um 2037 AU (=19186 AU – 17149 AU) zu. Eine Zunahme von 1752 AU (=18901 - 17149 AU) entspricht also einem Zuwachs von 6,45066 mg/L. Der Gehalt der eingespritzten Probe beträgt also ca. 36,45 mg/L.

ODER

z.B. mit Taschenrechner oder Tabellenkalkulationsprogramm: Steigung: 271,6; y-Achsenabschnitt: 9001

Geradengleichung:  $y = 271,6 \cdot x + 9001 \Rightarrow 18901 = 271,6 \cdot x + 9001 \Rightarrow x \approx 36,45 \text{ mg/L}$ 

3.1

3.1 a) Z wird empfindlicher detektiert, da ein kleinerer Gehalt ausreicht, um dieselbe Fläche (1000 AU) zu erzeugen.

$$3.2 \text{ b) } RF = \frac{\text{Signalfläche}}{\text{Gehalt}} = \frac{A}{X}$$

4.1

$$w(\text{Propionaldehyd}) = \frac{45480 \text{ AU}}{54792 \text{ AU} + 45480 \text{ AU} + 70078 \text{ AU}} \approx 0,267$$

4.2

MIT DREISATZ

Acetaldehyd	Propionaldehyd	Aceton	Massenanteil Propionaldehyd
1,5 g/100 mL ~ 77155 AU	0,9 g/100 mL ~ 48456 AU	1,3 g/100 mL ~ 65173 AU	100% ~ 3,307816 g/100 mL
x ~ 54792 AU	x ~ 45480 AU	x ~ 70078 AU	x ~ 0,844746 g/100 mL
$\Rightarrow x \approx 1,06523 \text{ g/100 mL}$	$\Rightarrow x \approx 0,844746 \text{ g/100 mL}$	$\Rightarrow x \approx 1,39784 \text{ g/100 mL}$	$\Rightarrow \mathbf{x \approx 25,5\%}$

MIT KALIBRIERFAKTOREN

$$\text{Anteil} = \frac{\text{Analytgehalt}}{\text{Gesamtgehalt}} = \frac{f_x A_x}{f_1 A_1 + f_2 A_2 + f_3 A_3} \quad \text{Bei Gehalt = MASSENkonzentration resultiert MASSENanteil.}$$

Konkretisierung für 4.3

$$w(\text{PA}) = \frac{1,857355 \cdot 10^{-5} \cdot 45480}{1,944138 \cdot 10^{-5} \cdot 54792 + 1,857355 \cdot 10^{-5} \cdot 45480 + 1,994691 \cdot 10^{-5} \cdot 70078} \approx 0,255$$

5.1

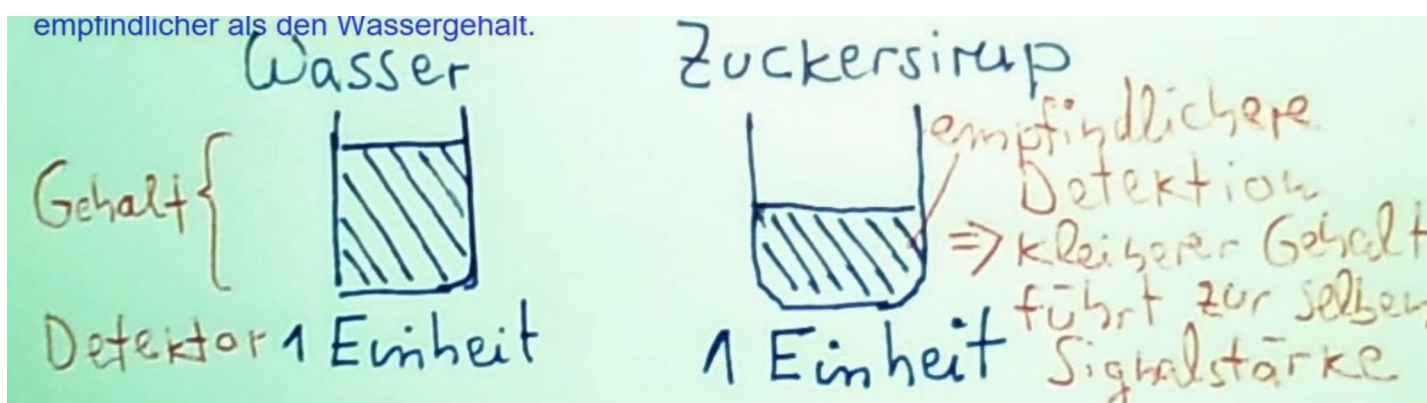
## 5.1a)

45 Liter Wasser  $\cong$  210 Einheiten Wasserx Liter Zuckersirup  $\cong$  160 Einheiten Zuckersirup  $\Rightarrow x \approx 34,286$  Liter.

## 5.1b)

Dies ist nur eine grobe Schätzung, da es sich um unterschiedliche Stoffe handelt, die vom Detektor (Waage) nicht gleich empfindlich detektiert werden.

Da die Dichte von Zuckersirup höher ist, entspricht 1 Einheit beim Wiegen, einem kleineren Zuckersirupgehalt (Volumen) als beim Wasser. Die Waage detektiert also den Zuckersirupgehalt empfindlicher als den Wassergehalt.



## 5.1.c)

$$RF_{\text{Wasser}} = \frac{\text{Signal}}{\text{Gehalt}} = \frac{160 \text{ Einheiten}}{30 \text{ Liter}} = 5,333 \frac{\text{Einheiten}}{\text{Liter}} \quad RF_{\text{zs}} = \frac{\text{Signal}}{\text{Gehalt}} = \frac{128 \text{ Einheiten}}{21 \text{ Liter}} = 6,095 \frac{\text{Einheiten}}{\text{Liter}}$$

$$\frac{RF_{\text{Wasser}}}{RF_{\text{Zuckersirup}}} = \frac{5,333 \frac{\text{Einheiten}}{\text{Liter}}}{6,095 \frac{\text{Einheiten}}{\text{Liter}}} \approx 0,875$$

Das Ergebnis der Schätzung muss noch mit 0,875 multipliziert werden (da es noch zu hoch ist)..

$$\text{Zuckersirupgehalt} = 34,286 \text{ Liter} \cdot 0,875 \approx 30,000 \text{ Liter}$$

## 5.1d)

Das Ergebnis wird dadurch nicht beeinflusst, da die Veränderung des Messergebnisses sowohl den Zuckersirup als auch das Wasser in gleichem Ausmaß, d.h. um den selben Faktor, betrifft.

5.2 GESTRICHEN

GESTRICHEN:.. EXISTIERT NICHT.

5.3

X = Zuckersirup

S = Wasser

5.4

$$\frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}} = \frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}$$

$$\frac{\frac{x}{45 L}}{\frac{160 E}{210 E}} = \frac{\frac{21 L}{30 L}}{\frac{128 E}{160 E}} \Rightarrow x = 30,00 L$$

5.5 (Interner Standard als Einpunktkalibrierung)

a) Ermitteln Sie aus nun aus den Peakflächen der Probelösung das Volumen des Analyten als „Isoduroläquivalent“ (als ob es Isodurool wäre).

$$21048 \sim x$$

$$18433 \sim 0,5 \mu L \quad x = 0,5709325666 \mu L \text{ Isodurool-Äquivalente}$$

b) Rechnen Sie in das Xylenvolumen um. Welche Größe benötigen Sie hierfür?

Volumen an Xylen in Referenzlösung: 1,75  $\mu L$

$$MF = \frac{\text{Gehalt}(X) \cdot \text{Signal}(S)}{\text{Signal}(X) \cdot \text{Gehalt}(S)} = \frac{1,75 \mu L \cdot 16072 \text{ AU}}{22035 \text{ AU} \cdot 0,5 \mu L} \approx 2,5528477$$

$$V(X) = 2,5528477 \cdot 0,5709325666 \mu L \approx 1,457503889 \mu L$$

c) Berechnen Sie die Volumenkonzentration in der Probe.

$$\varphi(X) = V(X)/V(\text{Lsg.}) = 1,457503889 \mu L / 250 \mu L \approx 0,00583 \cong 0,583\%$$

Alternative Berechnung mit vorgefertigter Formel: X: Analyt, S: Standardsubstanz

$$\frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}} = \frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}$$

$$\frac{\frac{x}{0,5 \mu L}}{\frac{21048}{18433}} = \frac{\frac{1,75 \mu L}{0,5 \mu L}}{\frac{22035}{16072}} \Rightarrow x = 1,457503889 \mu L$$

6.1

$$\frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}} = \frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Kalibr\_I}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Kalibr\_I}} = \frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Kalibr\_II}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Kalibr\_II}} = \dots = MF$$

6.2

$$\underbrace{\text{Signalverhältnis}(X/S)}_y = \underbrace{\frac{1}{MF}}_{\text{Steigung}} \cdot \underbrace{\text{Gehaltverhältnis}(X/S)}_x$$

6.3

$$\underbrace{\text{Signalverhältnis}(X/S)}_y = \underbrace{\frac{1}{MF}}_{\text{Steigung}} \cdot \underbrace{\text{Gehalt}(X)}_x$$

6.4

	m(2-Chlorphenol) = m(X) in µg	m(2-Bromphenol) = m(S) in µg	A(2-Chlorphenol) in AU = A(X)	A(2-Bromphenol) in AU = A(S)	Gehaltsverhältnis m(X)/m(S)	Flächenverhältnis A(X)/A(S)
Kalibr_I	200	750	8212	15383	0,2666666666667	0,533836052786
Kalibr_II	400	750	16520	14158	0,5333333333333	1,16683147337
Kalibr_III	600	750	24621	15050	0,8000000000000	1,63594684385
Kalibr_IV	800	750	32910	15265	1,0666666666667	2,15591221749
Kalibr_V	1000	750	41001	15024	1,3333333333333	2,72903354633
Kalibr_VI	1200	750	49270	15001	1,6000000000000	3,28444770349
Probe	?	750	19717	14735	?	1,33810654903

Variante A: y-Achse: Flächenverhältnis

x-Achse: Gehaltsverhältnis

Variante B: y-Achse: Flächenverhältnis

x-Achse: m(2-Chlorphenol)

b)

**Mit Variante A**

$$1,33810654903 = 2,03138891207179 \cdot x + 0,021707988285427 \Rightarrow x \approx 0,648029 \approx \frac{\text{Gehalt}(X)}{\text{Gehalt}(S)}$$

Mit Gehalt(S) = 750 µg folgt: Gehalt(X) = 0,648029 · 750 µg ≈ 486 µg

**Mit Variante B**

$$1,33810654903 = 0,002708518549429 \cdot x + 0,021707988285427 \Rightarrow x \approx \text{Gehalt}(X) \approx 486 \mu\text{g}$$

c) MF ≈ 1 / 2,03138891207179 ≈ 0,4922740269

$$\frac{\text{Gehaltsverhältnis } \frac{X}{S} \text{ in Probe}}{\text{Signalsverhältnis } \frac{X}{S} \text{ in Probe}} = MF \Rightarrow \frac{\frac{X}{750} \mu\text{g}}{1,33810654903 \text{ (aus Tabelleneintrag)}} \approx 0,4922740269 \Rightarrow X \approx 494 \mu\text{g}$$

d) Der y-Achsenabschnitt der Kalibriergerade sollte theoretisch 0 sein. In der Praxis weicht die Regressionsgerade von diesem Wert etwas ab. Man zwingt die Kalibriergerade nicht dazu, eine Ursprungsgerade sein zu müssen, nur weil sie es theoretisch sein sollte. Sonst ist der lineare Zusammenhang zu den Kalibrierpunkten schlechter, das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  weicht stärker von 1 ab. Bei Teilaufgabe d) wird dieser y-Achsenabschnitt unterschlagen und ist ja auch nicht in die Berechnung eingeflossen. Deshalb ist das bei Teilaufgabe b) berechnete Verhältnis auch genauer!

Nr. 7.1

Dreisatz: c(S) in der fertigen Probelösung: 0,146 mol/L : 2,5 = 0,0584

582 AU ~ 0,0584 mol/L

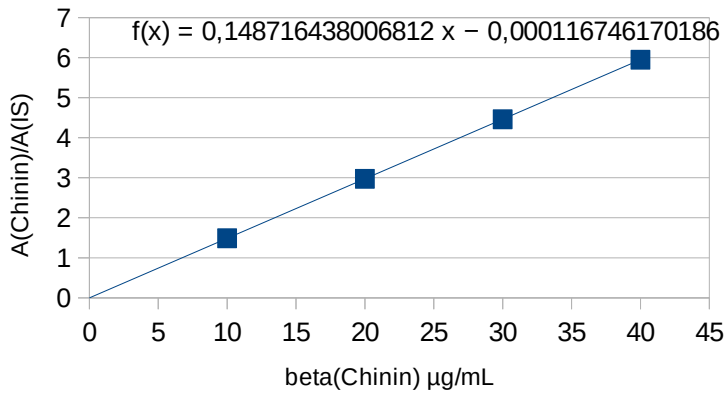
553 AU ~ x ⇒ x = 0,0555 mol/L S-Äquivalente

2. Berechnung Methodenfaktor (anhand der Daten der Referenzlösung)

$$MF = \frac{\text{Gehalt}(X) \cdot \text{Signal}(S)}{\text{Signal}(X) \cdot \text{Gehalt}(S)} = \frac{0,0837 \text{ mol/L} \cdot 347 \text{ AU}}{423 \text{ AU} \cdot 0,0666 \text{ mol/L}} = 1,030956488$$

3. Multiplikation  $c(X) = MF \cdot 0,0555 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0572 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ 

Nr. 7.2



Probe:  $Q = A(\text{Chinin})/A(\text{IS}) \approx 3,218$

Graphische Bestimmung: z.B.  $\beta(\text{Chinin}) \approx 22 \mu\text{g/mL}$

(hier etwas genauer): Einsetzen in Geradengleichung:  $y = \beta(\text{Chinin}) = 21,64 \mu\text{g/mL}$ .

b) In 250 mL :  $m(\text{Chinin}) = 5409,8 \mu\text{g}$

$w(\text{Chinin}) = 5409,8 \mu\text{g}/40000 \mu\text{g} = 0,135$  (13,5%)

Nr. 7.3

$$\frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Probe}} = \frac{\text{Gehaltverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}{\text{Signalverhältnis}(X/S) \text{ in Referenz}}$$

$$\frac{\frac{x}{0,55 \text{ mg/mL}}}{\frac{17395}{22170}} = \frac{\frac{0,85 \text{ mg/mL}}{0,6 \text{ mg/mL}}}{\frac{37028}{24185}} \Rightarrow x = \beta(\text{Gluc}) = 0,3993 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$