

Schriftliche Prüfung Analytische Chemie I&II Sommer 2014

Vorname: _____ Name: _____
Legi-Nr.: _____

- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- Zeit: 120 Min. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.
- Es sind alle Hilfsmittel mit Ausnahme von Computern und Telekommunikation erlaubt.
- Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen und Vornamen an.
- **Notizen auf den Spektren werden nicht bewertet.**
- Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben. Die Aufgabenstellung ist ebenfalls einzureichen.
- Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

Prüfungsaufgabe 1:

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **B07**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen. Ziel: Ermittlung der Konstitution von **B07**.

Zum IR-Spektrum (2 Punkte):

Welcher Schwingung/welchen Schwingungen ordnen Sie die folgenden Banden zu:

Bandenposition	Schwingung
2950 cm^{-1}	
1610 cm^{-1}	
1740 cm^{-1}	

Finden Sie im IR-Spektrum Hinweise auf:

- *einen Aromaten?* ja nein
- *ein austauschbares Proton?* ja nein
- *eine Säure?* ja nein
- *eine Carbonylgruppe?* ja nein

Ist die folgende Aussage wahr oder falsch?

„In der Infrarotspektroskopie verwendet man die **Lichtemission** einer Substanz, um Informationen über die chemische Struktur zu erhalten.“

wahr falsch

Zum MS (4 Punkte):

Bitte beachten:

*Bei dem Signal bei $m/z = 170$ handelt es sich um das **Molekülionsignal!***

Vermessen Sie die Signale bei 171 m/z , 172 m/z , 173 m/z mit Hilfe des MS-Spektrums und geben sie die relativen Häufigkeiten der Peaks zum Molekülion an (in %).

m/z	Relative Häufigkeit
170	100 %
171	
172	

Welche Schlüsse ziehen sie aus dem Isotopenmuster für die Elementzusammensetzung des Moleküls?

Finden Sie im Spektrum Hinweise auf einen Aromaten? *Begründen Sie ihre Antwort mit Hilfe von Fragment-Massen und zeichnen Sie die entsprechenden Fragmente!*

Zum ^1H -NMR Spektrum (3 Punkte):

Welche Schlüsse ziehen sie aus der chem. Verschiebung, des Integralverhältnisses und der Multiplizität des Signals bei 3.9 ppm?

Welche Strukturelemente sind sonst noch aus dem ^1H -NMR Spektrum ablesbar?

Zum ^{13}C -NMR Spektrum (1 Punkt):

Handelt es sich bei den folgenden Signalen um C / CH / CH_2 oder CH_3 ?

55.7 ppm:

114.2 ppm:

125.5 ppm:

134.0 ppm:

165.4 ppm:

167.2 ppm:

Zum Gesamten (10 Punkte):

Welche Summenformel leiten Sie unter Verwendung aller bisher gesammelten Informationen (inklusive Molekülionenmasse!) ab?

--

Wie viele Doppelbindungsäquivalente ergeben sich daraus (Rechnung, nicht nur das Ergebnis)?

--

Welche Konstitution schlagen Sie für das Gesamtmolekül vor?
Bitte beachten sie dazu die Fragmentmasse **107 m/z** im Massenspektrum!



¹³C-NMR:

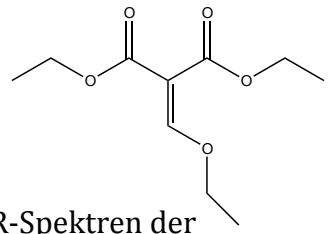
Versehen Sie die C-Atome Ihres Molekülvorschlags(oben) mit einer Nummerierung.
Welchen C-Atomen würden Sie die Signale bei 134 ppm und 114.2 ppm zuordnen?
Begründen sie ihre Auswahl und benennen sie die zugehörigen Effekte!



MS:

Welche Fragmentierung/Umlagerung schlagen Sie vor, um den Basispeak bei **m/z = 135** zu erklären? Bitte verwenden Sie Elektronenflusspfeile.

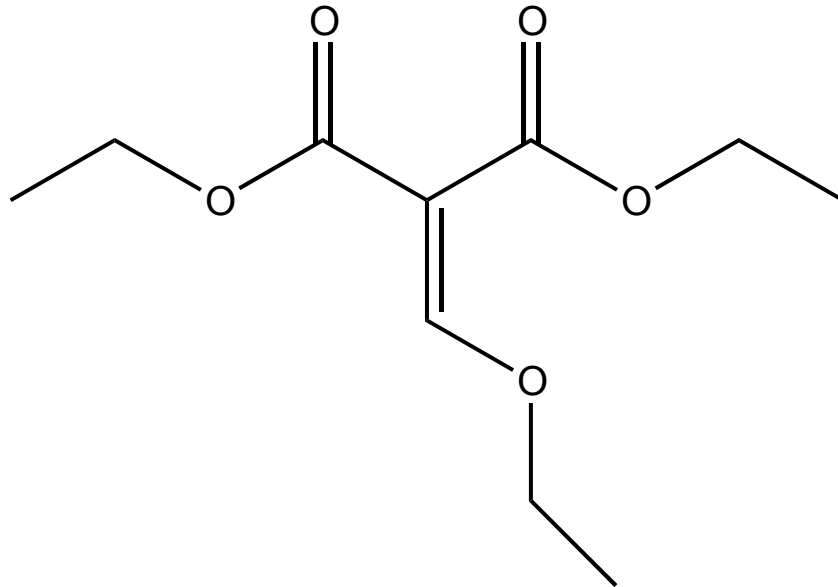




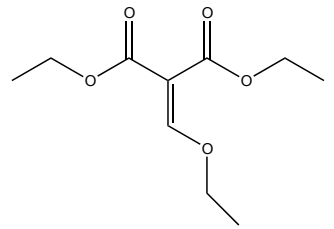
Prüfungsaufgabe 2 - Rückwärtslösung:

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **A 18**.

A18



Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



Zum IR-Spektrum (3 Punkte):

A Welcher Schwingung/welchen Schwingungen ordnen Sie die folgenden Banden zu:

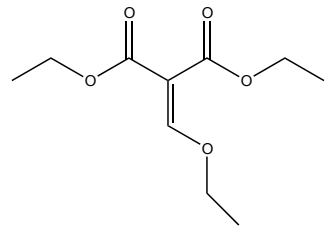
Bandenposition	Schwingung
2900-3000 cm^{-1}	
1720 cm^{-1}	
1640 cm^{-1}	

B Für die Aufnahme des Infrarotspektrums wurde das Lösungsmittel CHCl_3 verwendet.

Wo im Spektrum würden sie durch das Lösungsmittel verursachte Sperrgebiete erwarten? Geben sie zwei Bereiche an und die darin auftretenden Schwingungen von CHCl_3 !

Bandenposition	Schwingung von CHCl_3
ca. _____ cm^{-1}	
ca. _____ cm^{-1}	

C Welche Art von Schwingungen sind im IR-Spektrum **NICHT** sichtbar?



Zum Massenspektrum (4 Punkte):

A Identifizieren sie **Molekülion** und **Basispeak**!

<p><i>Molekülion:</i></p> <p style="text-align: center;">_____ m/z</p>	<p><i>Basispeak:</i></p> <p style="text-align: center;">_____ m/z</p>
--	---

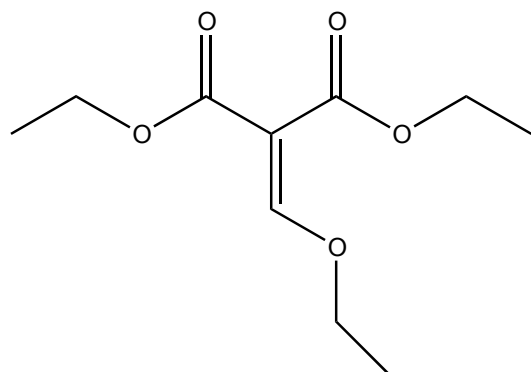
B Welche Fragmentierungsreaktionen tragen zum Basispeak bei?
 Zeichnen Sie zwei unterschiedliche Fragmentierungswege auf, welche zu dem gesuchten m/z-Wert führen! (*Bitte verwenden sie Elektronenflusspfeile*)

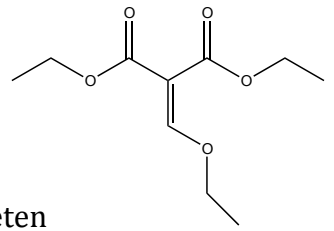
1.

2.

C Zeichnen Sie am Molekül die Bindungsbrüche ein ,welche die folgenden Massen im MS erklären:

1. 29 m/z
2. 45 m/z
3. 143 m/z

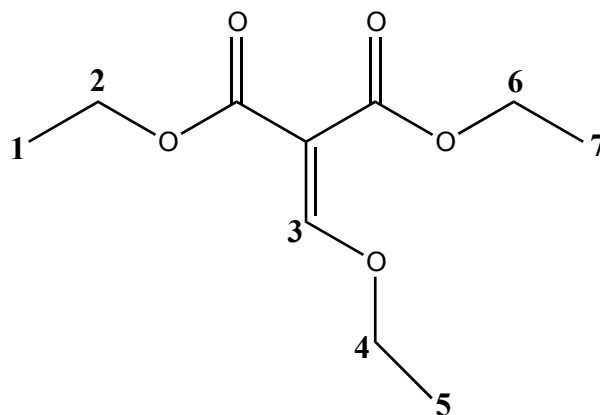




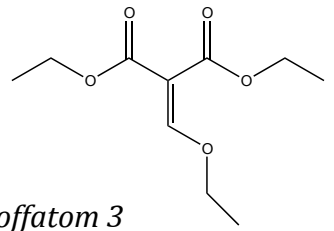
Zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (5.5 Punkte):

- A** Welche Art von Aufspaltung würden sie für die unten eingezeichneten Wasserstoffatome erwarten?
- B** Ordnen sie mit Hilfe der Multiplizitäten die Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zu!

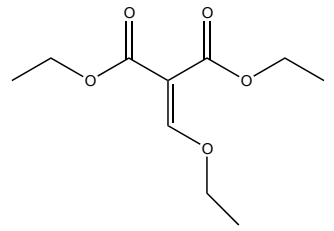
	A	B
H-Atom(e)	Multiplizität	Chemische Verschiebung im vorliegenden Spektrum
1		
2		
3		
4		
5		



- C** Wie entstehen die „komplizierten,“ Signale um A (1.3 ppm) und B (4.2 ppm)?

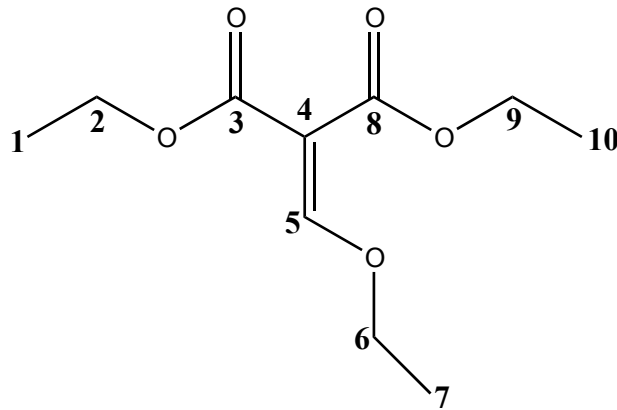


- D** Erklären sie die chemische Verschiebung des Signals von *Wasserstoffatom 3* anhand einer Grenzstruktur! *Benennen und erklären sie den auftretenden Effekt!*

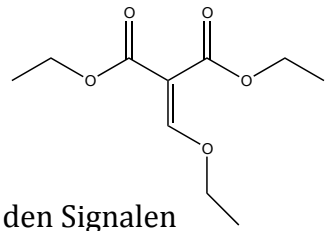


Zum HSQC-Spektrum (6 Punkte):

A Bitte vervollständigen Sie folgende Tabelle mit Hilfe des HSQC Spektrums:
(Sie sollten auch die Informationen aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum hinzuziehen)



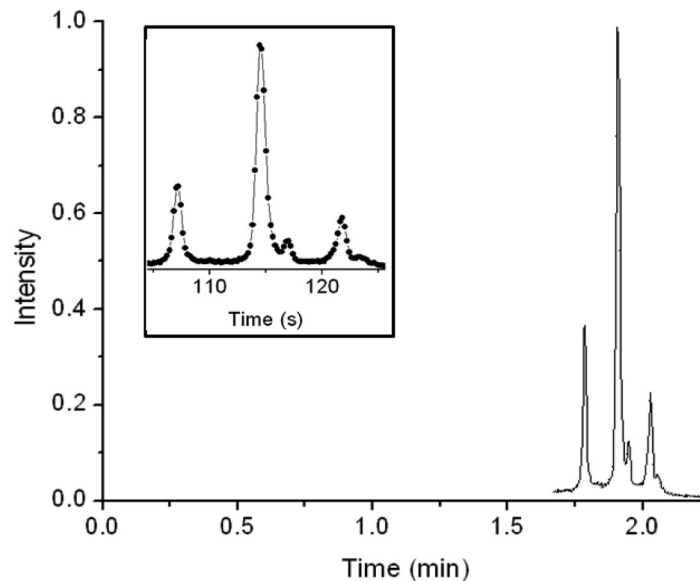
Chemische Verschiebung ($^{13}\text{C-NMR}$)	C / CH / CH_2 oder CH_3 ?	Zuordnung im Molekül
14.158 ppm:		
14.241 ppm:		
15.255 ppm:		
60.661 ppm:		
60.877 ppm:		
72.308 ppm:		
106.392 ppm:		
163.601 ppm:		
164.071 ppm:		
164.962 ppm:		



Nenne zwei Gründe für die Unterschiede in der Signalintensität zwischen den Signalen 163.601 ppm und 106 ppm im ¹³C-NMR Spektrum!

Prüfungsaufgabe 3 : Trennmethode

Die untenstehende Abbildung zeigt eine Trennung von drei Proteinen, Ribonuclease A, Cytochrom C und Lysozym in einer Glaskapillare mit 75 µm Innendurchmesser, die mit 330 nm Silica-Partikeln gepackt war. Die Partikel wurden durch Einlegen in eine Lösung von Methyltrichlorosilan und n-Butyltrichlorosinal quervernetzt (B. Wei et al., *Analyt. Chem.* **82** (2010) 101216). Alle Proteine wurden mit Alexa Fluor 546 markiert. Trennbedingungen: Isokratische Elution in 40:60 Acetonitril : Wasser, mit Zusatz von 0.1% Ameisensäure; 1000 V/cm; Säulenlänge 0.91 cm; 0.2 s Detektionsintervall.



Beantworten Sie folgende Fragen:

1. Berechnen Sie die theoretische Bodenzahl für den höchsten Peak bei 115 s Elutionszeit.
2. Berechnen Sie die Auflösung der beiden Signale, die innerhalb 2 min eluieren.
3. Berechnen Sie die Bodenhöhe für den höchsten Peak bei 115 s Elutionszeit. Stellen Sie eine Vermutung auf, für welche Trenntechnologien Bodenhöhen in dieser Größenordnung besonders interessant sein könnten.
4. Um welche Trennmethode dürfte es sich aufgrund der Trennbedingungen und der Resultate aus (a) und (b) handeln? Beschreiben Sie das Trennsystem so genau wie möglich. Spezifizieren Sie insbesondere die Rolle der chemisch modifizierten Silica-Partikel.
5. Alle 3 Proteine wurden in einer Konzentration von 10^{-4} M eingesetzt; dennoch ergeben sich grosse Unterschiede in der Signalhöhe. Stellen Sie eine Vermutung auf, weshalb dies der Fall sein könnte.
6. Wie würden Sie die Detektion vornehmen?

Prüfungsaufgabe 4 – Instrumentelle Element- und Isotopenanalytik

1. Multiple Choice

Kreuzen Sie jeweils an, ob die gemachten Aussagen richtig oder falsch sind. Pro Aufgabe wird maximal 1 Punkt vergeben. Pro falsche Antwort werden 0.5 Punkte abgezogen. Die minimale Punktzahl pro Aufgabe beträgt 0 Punkte. Insgesamt werden für diese Aufgabe 4 Punkte vergeben.

- a) Für welche Spurenelemente würden Sie in einer XRF – Analyse Sekundärfluoreszenz durch zusätzliche Anregung der jeweiligen $K\alpha$ - Linie erwarten, wenn die Probenmatrix aus einem Chrom – Nickel Stahl besteht?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|----|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Cu |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Mo |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Mn |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ni |

- b) Bei der Erstellung einer Kalibrationsgeraden für eine ICP-MS Analyse fällt Ihnen auf, dass Sie für Li eine erheblich schlechtere Sensitivität bestimmt haben als für U. Was könnte der Grund dafür sein?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Matrixeffekte |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Detektorsättigung |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Raumladungseffekte |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Interferenzen |

- c) Sie möchten die Se-Konzentration in einer salzsäurehaltigen Aufschlusslösung bestimmen. Welche der folgenden Gerätekonfigurationen sind dafür geeignet wenn Konzentrationen im Bereich von $10\mu\text{g/ml}$ erwartet werden?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Doppelt fokussierendes Sektorfeld ICP-MS im Hochauflösungsmodus |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quadrupol ICP-MS, dynamische Reaktionszelle mit O_2 |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Graphitrohr Atom Absorptionsspektroskopie |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quadrupol ICP-MS, dynamische Reaktionszelle mit CH_4 |

- d) Welche Effekte werden durch eine Erniedrigung der Plasmatemperatur hervorgerufen?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Höhere Ausbeuten an doppelgeladenen Ionen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Höhere Oxidraten |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Niedrigere Ausbeuten an doppelgeladenen Ionen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Bessere Ionentransmission |

2. Analysenstrategie

(Je 1 Punkt für korrekte Aussagen zur Probenahmestrategie inkl. Probenahmestellen, Probenvorbereitung, Analysenmethode, Kalibration/Quantifizierung und Resultatvalidierung. Insgesamt werden für diese Aufgabe 5 Punkte vergeben)

Arsenhaltiges Trinkwasser stellt unter anderem in Vietnam und Bangladesh ein grosses Gesundheitsrisiko dar.

Durch Verwitterung von arsenhaltigen Mineralien gelangt dieses in Böden und Sedimente wo es an Eisen- oder Aluminiumhydroxiden und Tonmineralen sorbiert. Unter aeroben Bedingungen wird somit die Wasserqualität nicht beeinträchtigt. Werden die Böden und Sedimente jedoch durch mikrobielle Prozesse anaerob führt dies durch reduktive Prozesse zur Mobilisierung von Arsen.

Stellen Sie sich vor, Sie müssten die Arsenbelastung des Trinkwassers in Hanoi (Vietnam) beurteilen. Der Grenzwert für Arsen in Trinkwasser beträgt $50 \mu\text{g/L}$. Sie müssen mit Maximalkonzentrationen von bis zu $3000 \mu\text{g/L}$ rechnen.

Erarbeiten sie eine vollständige Analysenstrategie. Nehmen Sie Stellung zur Probenahme, Probenvorbereitung, Analysenmethode, Kalibration/Quantifizierung und Resultatvalidierung.

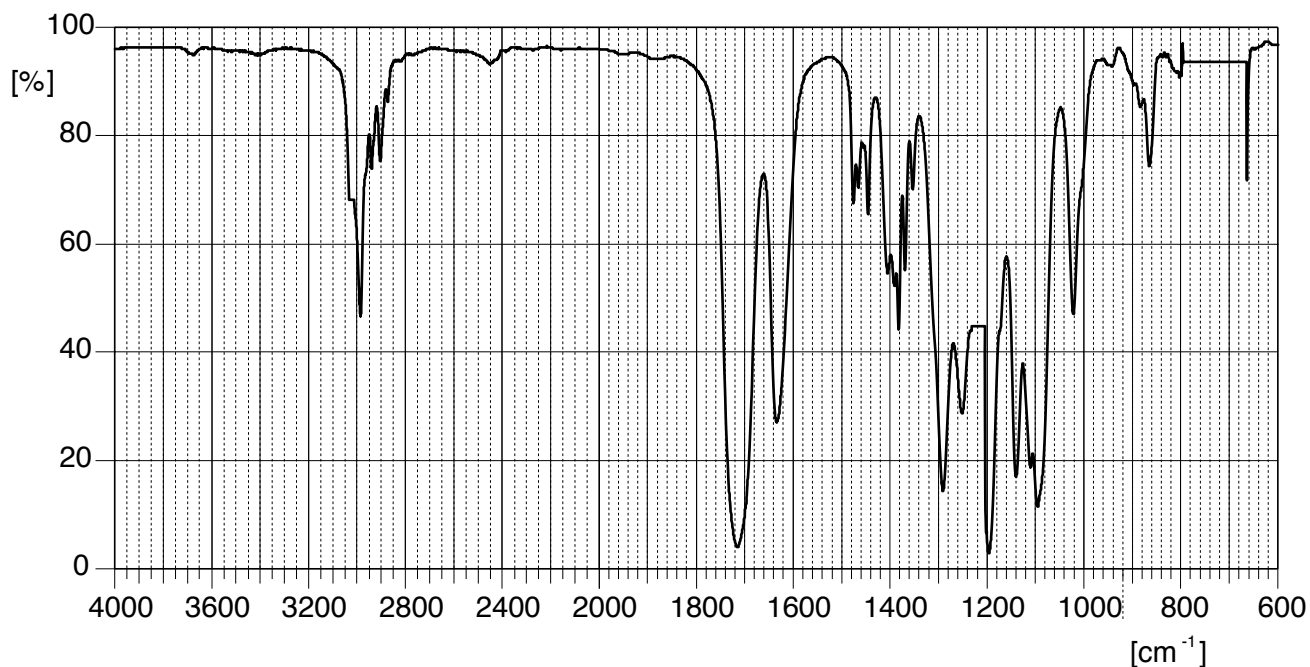
Zusatzfrage: Im Grundwasser kommt Arsen vor allem als Arsenit AsO_3^{3-} und als Arsenat AsO_4^{3-} vor. Nennen Sie eine Möglichkeit, die Speziierung von Arsen im Grundwasser zu bestimmen. Worauf ist bei der Probenahme und der Probenvorbereitung speziell zu achten?

(Es werden maximal 2 Punkte vergeben)

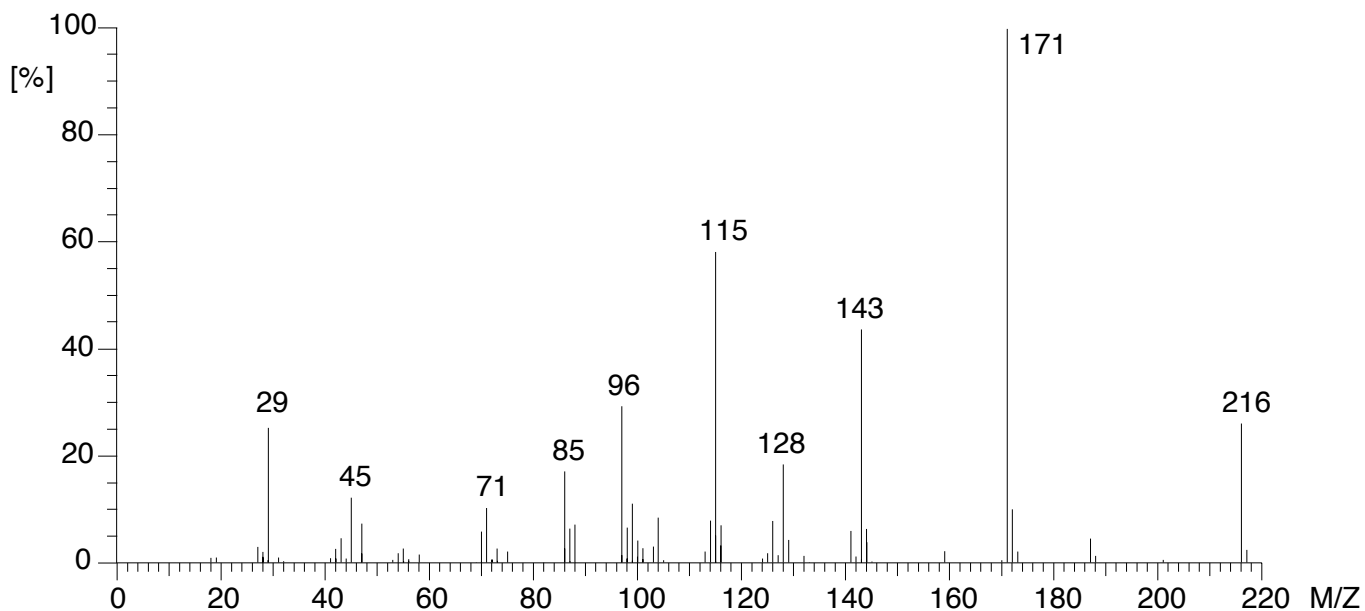
3. Röntgenfluoreszenz

- a) Die $K\alpha$ -Linie von Fe liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$. Welche Wellenlänge hat die $K\alpha$ -Linie von Mo?
(0.5 P Formel, 0.5 P Resultat)
- b) Bei welchen Photonenenergien würden die $K\alpha$ -Linien von Fe und Mo auf einer Energieskala auftreten?
(0.5 P Formel, 0.5 P Resultate)
- c) Die $K\alpha$ -Linie von Fe und die $K\beta$ -Linie von Mn werden bei der Verwendung des LiF 200 Analysatorkristalls ($2d$ -Wert = 4.0267 \AA) nicht optimal getrennt. Es stehen Ihnen weitere Analysatorkristalle mit $2d$ -Werten von 1.80 \AA , 2.85 \AA und 6.53 \AA zur Verfügung. Welchen Analysatorkristall würden Sie wählen um eine bessere Trennung der beiden Linien zu erreichen? Wie gross wäre die Winkeldifferenz in diesem Fall?
(0.5 P Formel, 0.5 P Berechnung, 0.5 P Wahl des richtigen Analysatorkristalls, 0.5 P korrekte Winkeldifferenz)

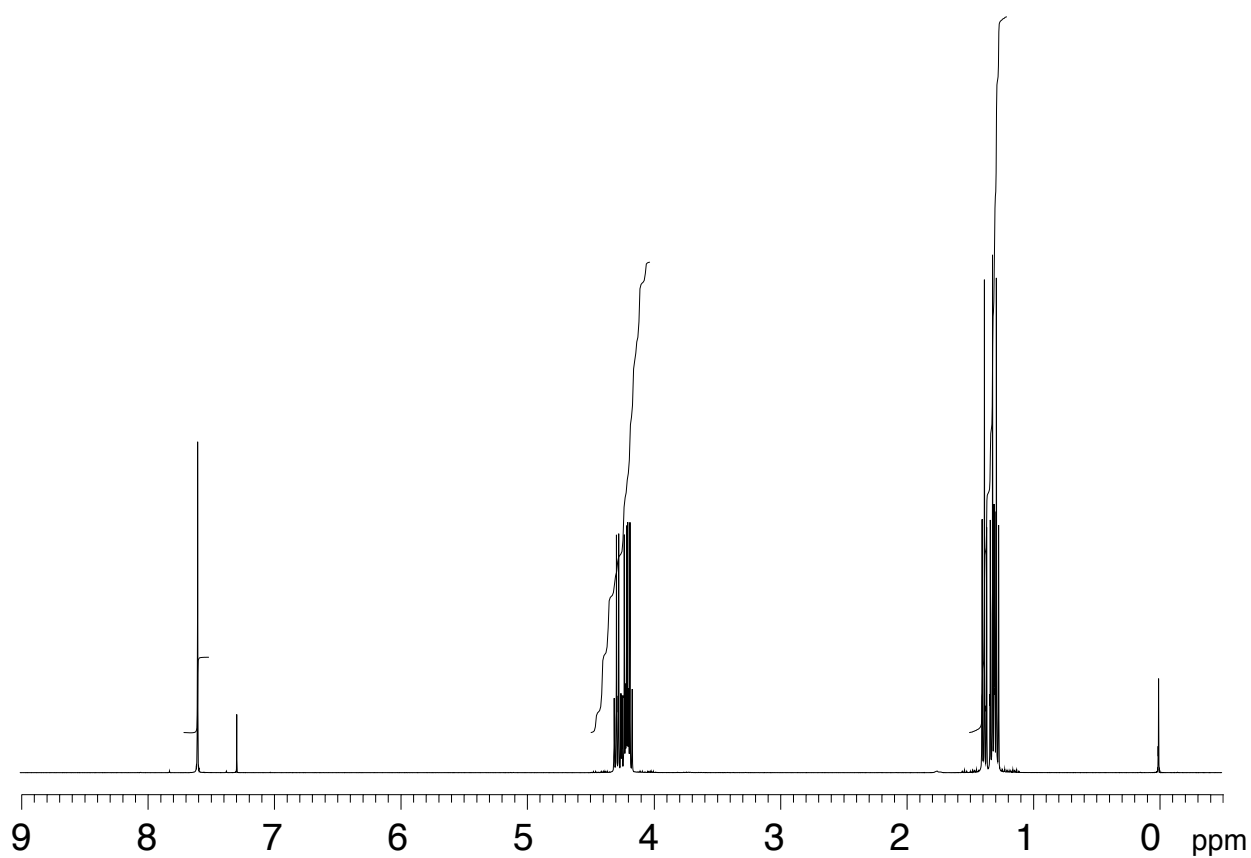
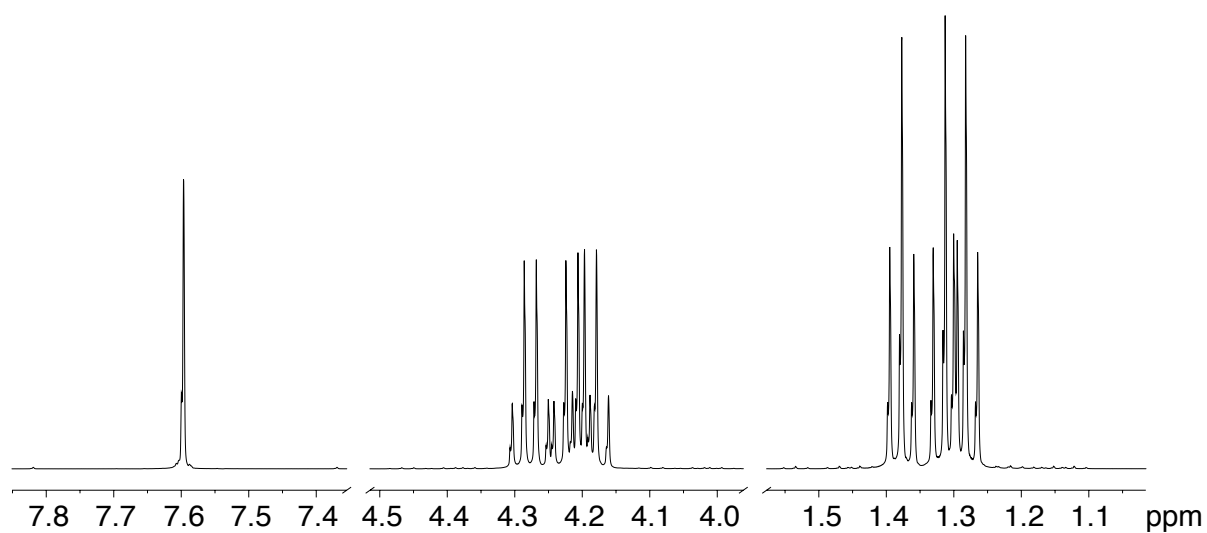
IR: Perkin-Elmer Modell Spectrum 100
 in CHCl₃



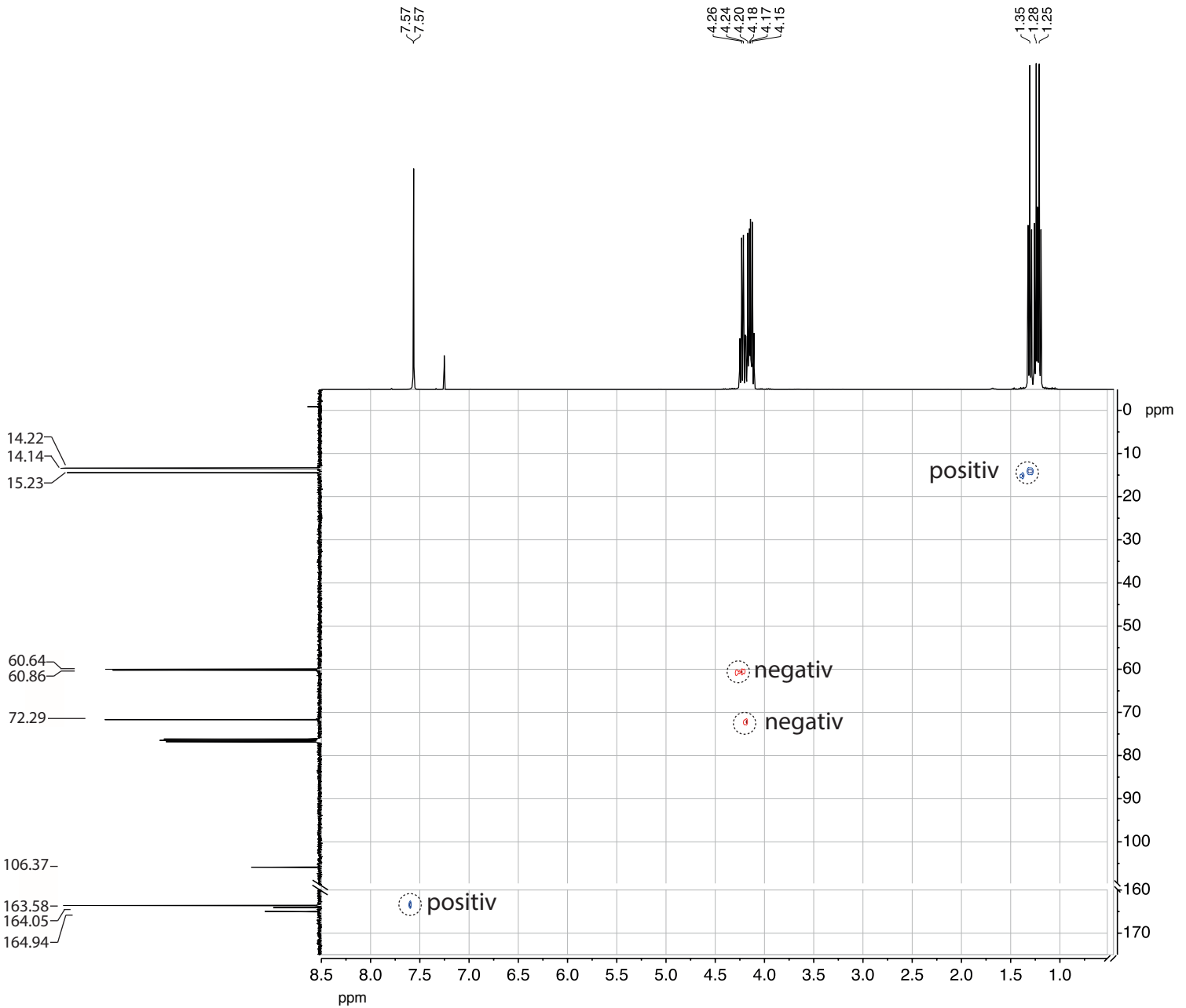
MS: EI, 75 eV



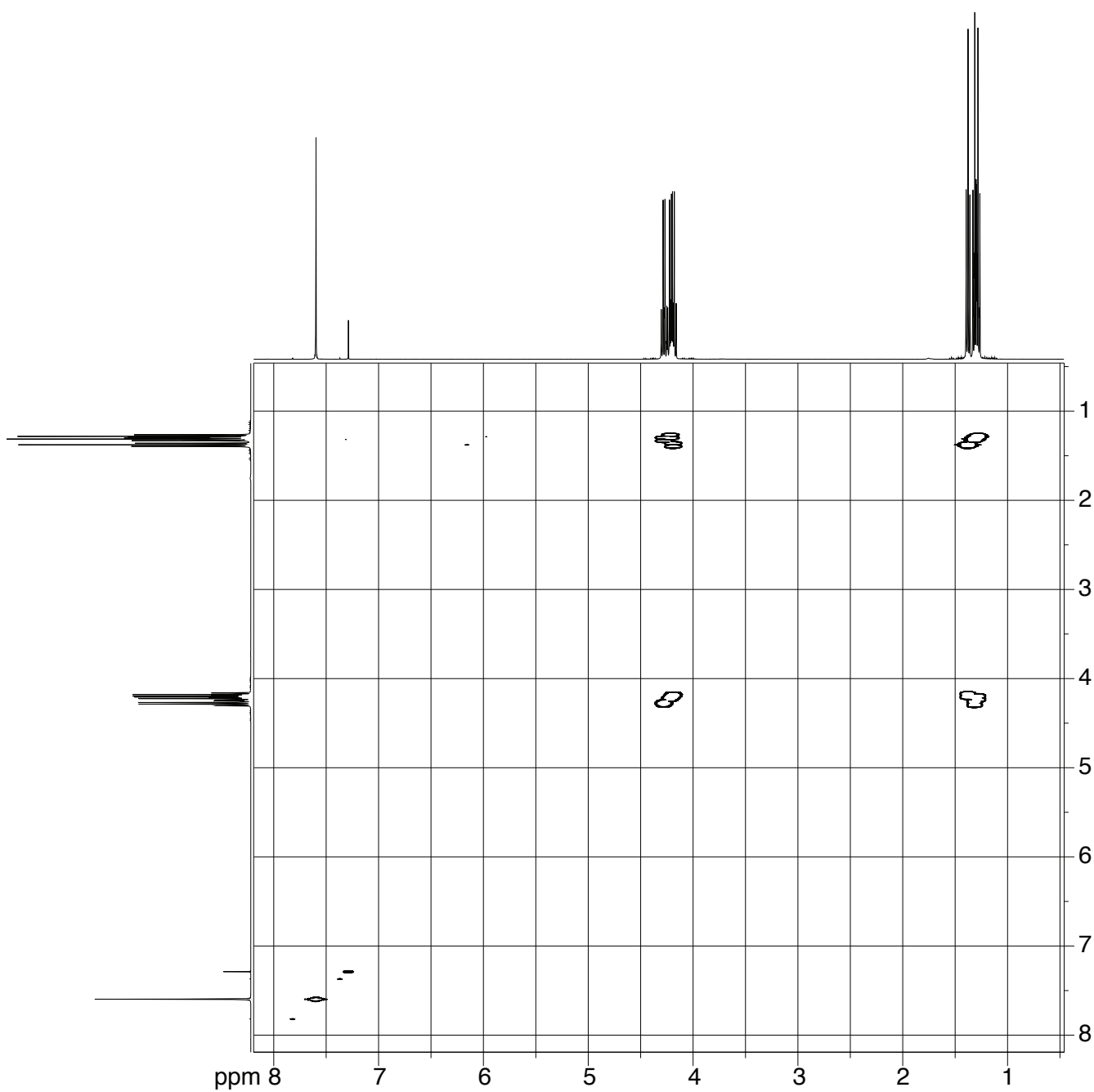
$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, aufgenommen in CDCl_3



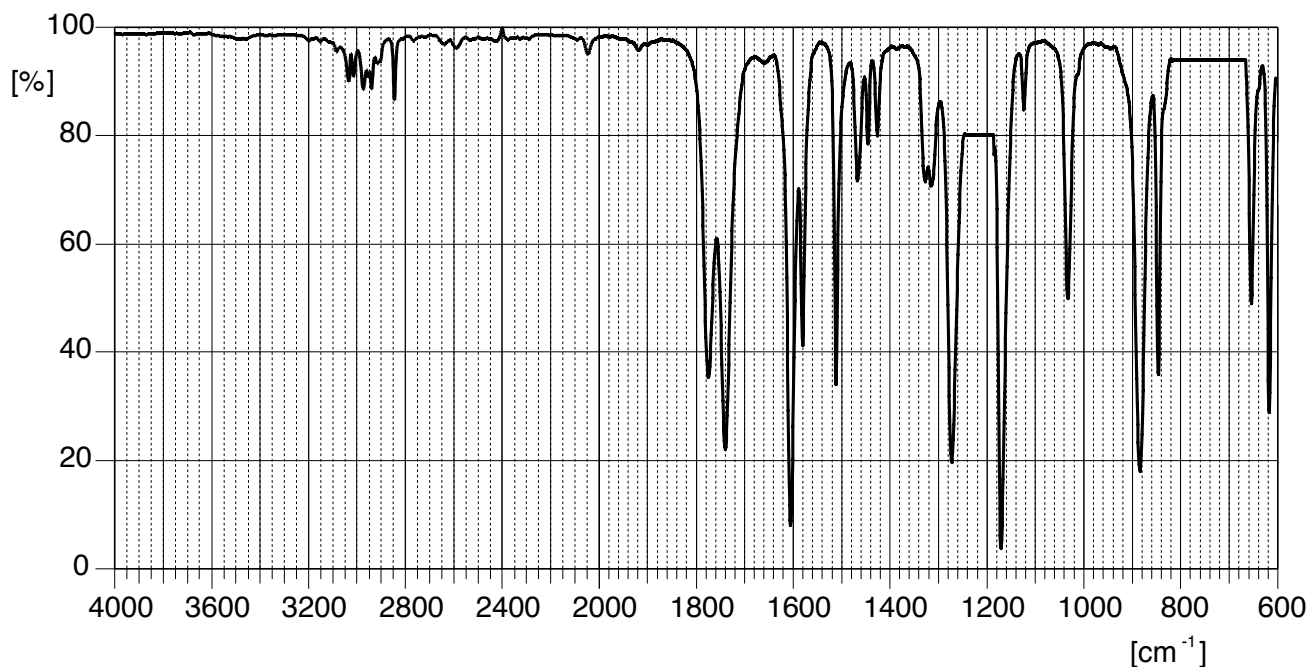
HSQC: aufgenommen in CDCl₃



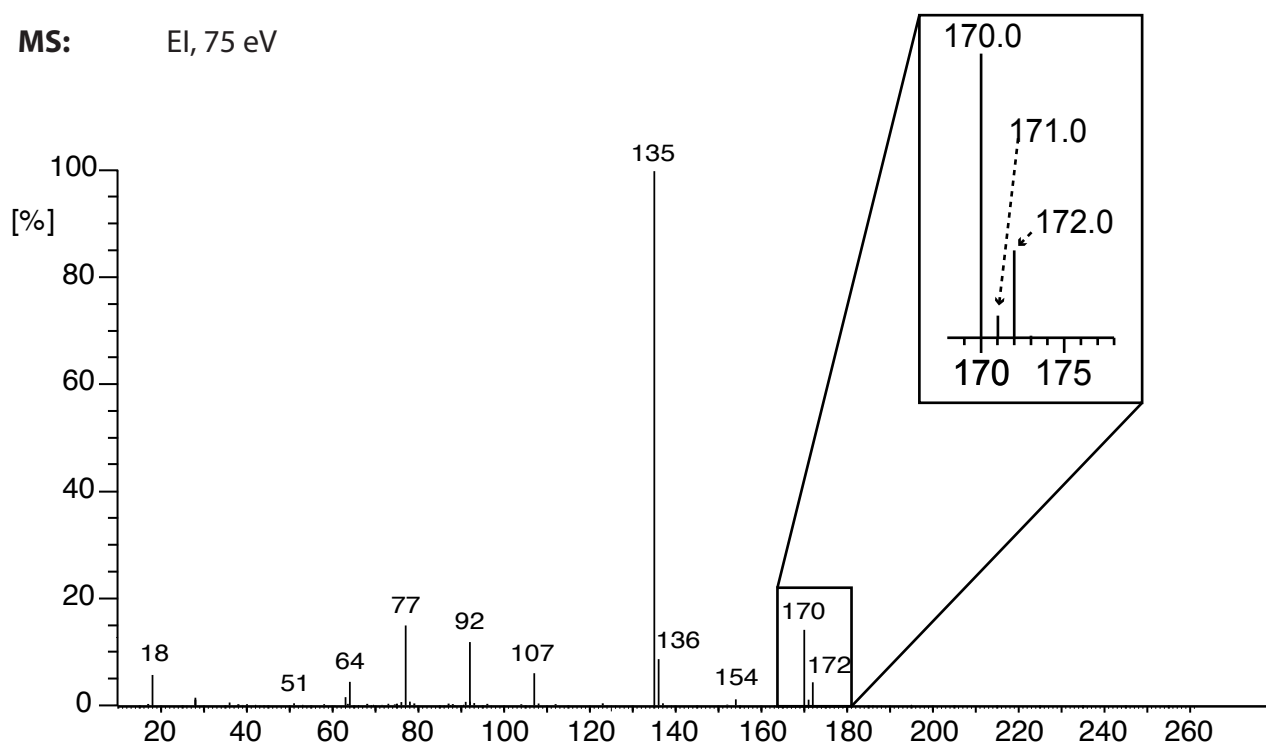
¹H-¹H-COSY: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

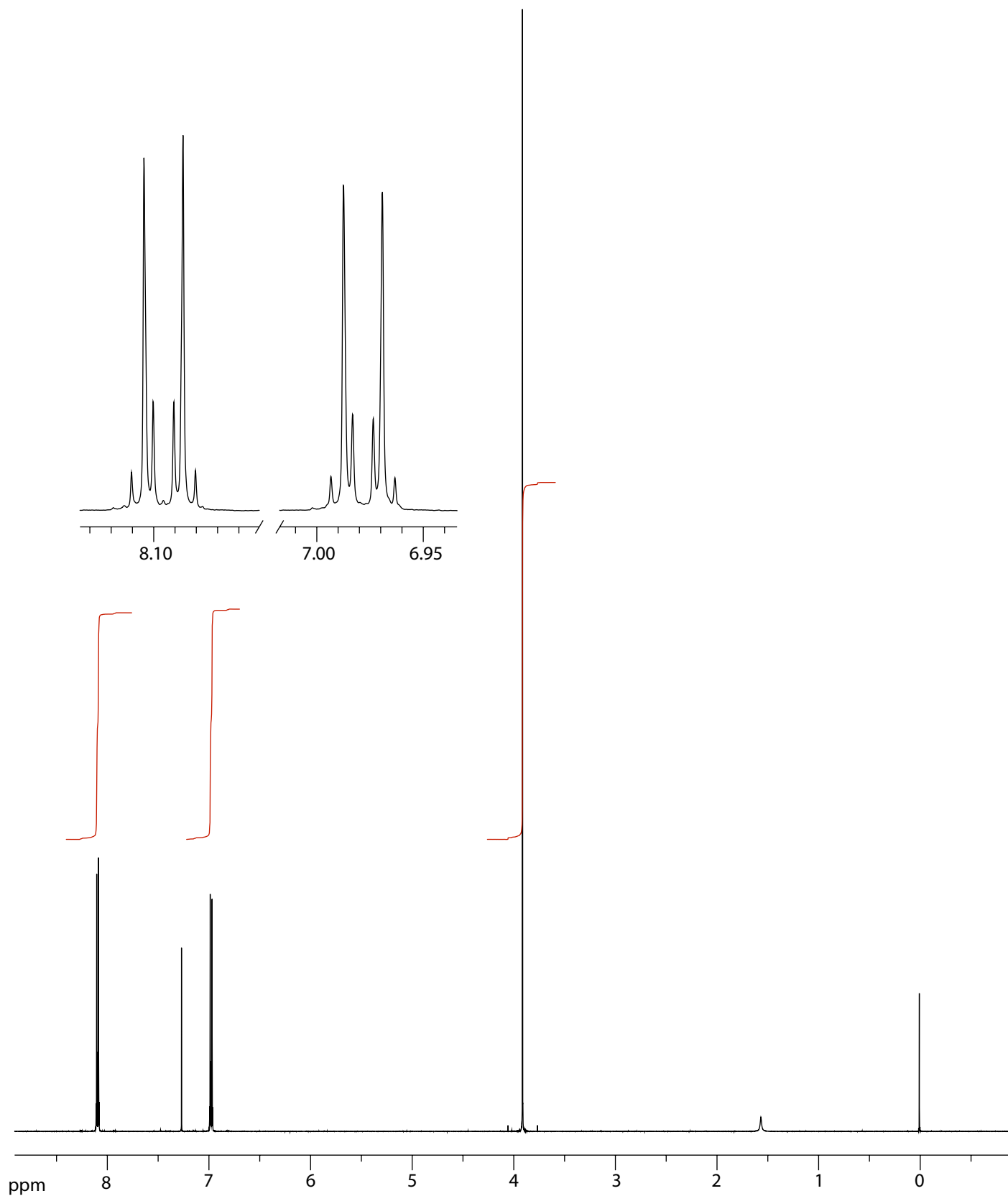


IR: Perkin Elmer Modell Spectrum 100
 CHCl₃



MS: EI, 75 eV



¹H-NMR: 500MHz in CDCl₃

¹³C-NMR: 125 MHz in CDCl₃ und DEPT

