

Schriftliche Prüfung

Analytische Chemie I / Instrumentalanalyse organischer Verbindungen

Vorname: _____ Name: _____

Legi-Nr.: _____

- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- Zeit: 60 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.
- **Lösen Sie die Fragen der Aufgabe 1 und 2 in den vorgegeben Feldern. Andere Notizen in 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):

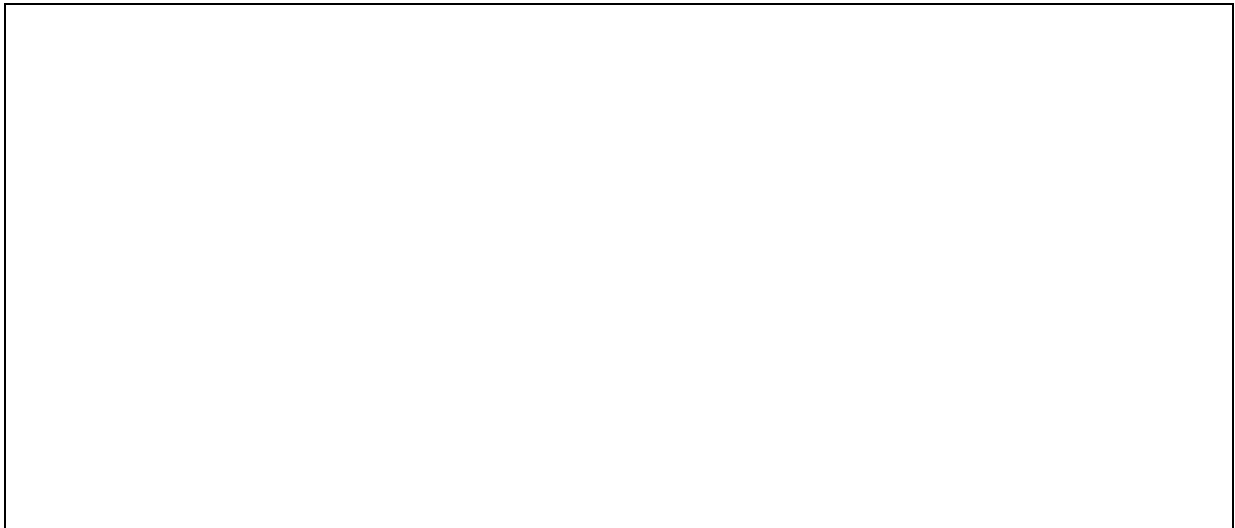
Welche Summenformel leiten Sie unter Verwendung aller bisher gesammelten Informationen (inklusive Molekülionenmasse!) ab?

--

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!



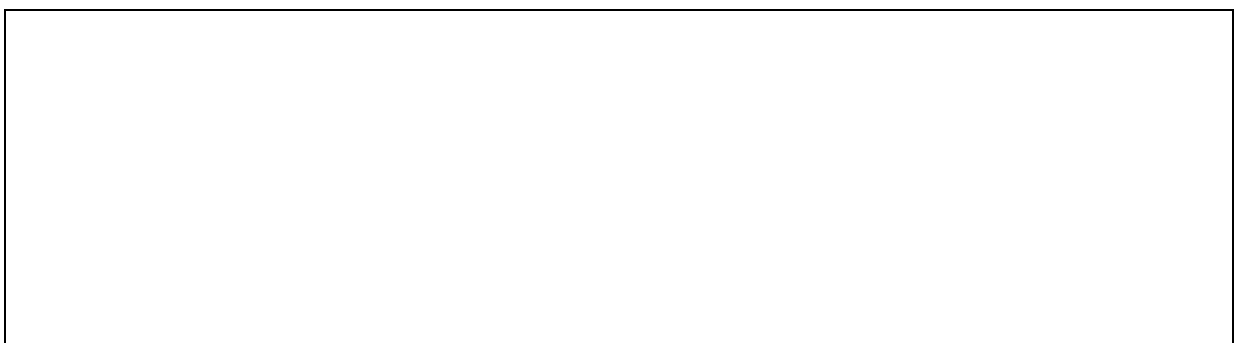
¹³C-NMR:

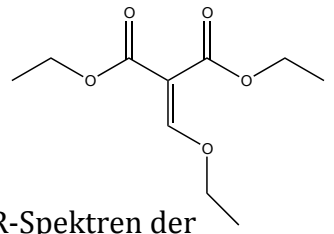
Versehen Sie die C-Atome Ihres Molekülvorschlags(oben) mit einer Nummerierung.
Welchen C-Atomen würden Sie die Signale bei 134 ppm und 114.2 ppm zuordnen?
Begründen sie ihre Auswahl und benennen sie die zugehörigen Effekte!



MS:

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

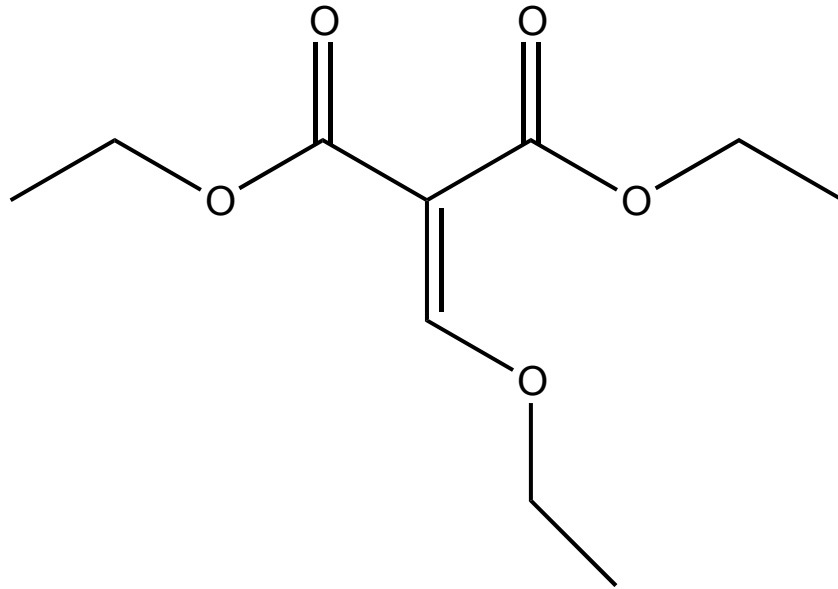




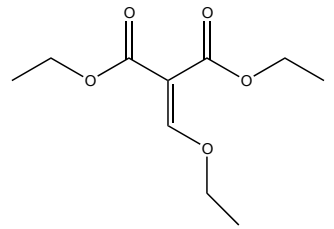
Prüfungsaufgabe 2 - Rückwärtslösung:

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:

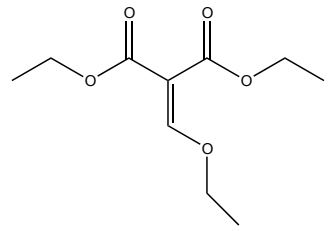
Bandenposition	Schwingung
2900-3000 cm^{-1}	
1720 cm^{-1}	
1640 cm^{-1}	

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>
--	---

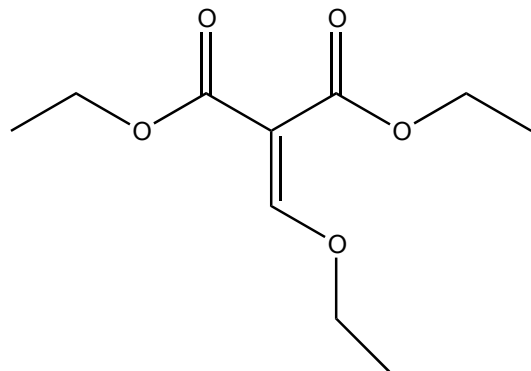
B Welche Fragmentierungsreaktionen tragen zum Basispeak bei?
 Zeichnen Sie zwei unterschiedliche Fragmentierungswege auf, welche zu dem
 gesuchten m/z-Wert führen! (*Bitte verwenden sie Elektronenflusspfeile*)

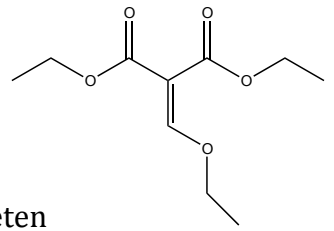
1.

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

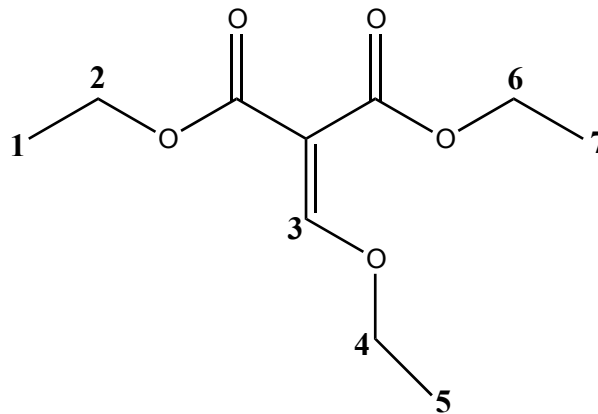




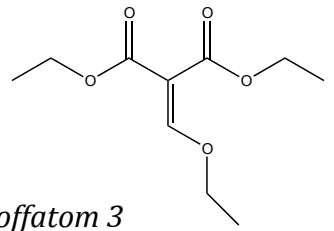
Zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (5.5 Punkte):

- 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!

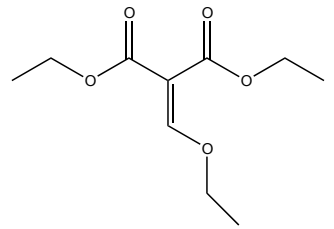
	A	B
H-Atom(e)	Multiplizität	Chemische Verschiebung im vorliegenden Spektrum
1		
2		
3		
4		
5		



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

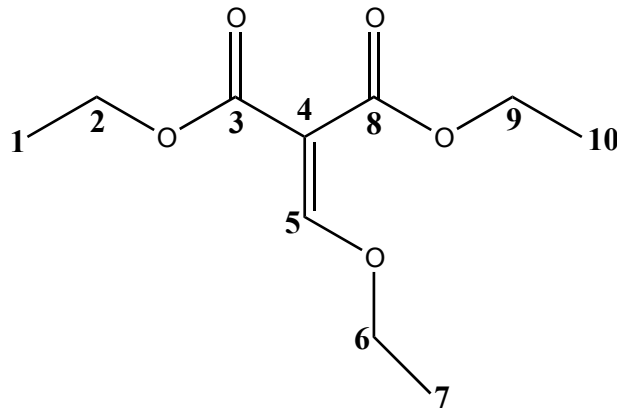


- D** Erklären sie die chemische Verschiebung des Signals von *Wasserstoffatom 3* anhand einer Grenzstruktur! *Benennen und erklären sie den auftretenden Effekt!*

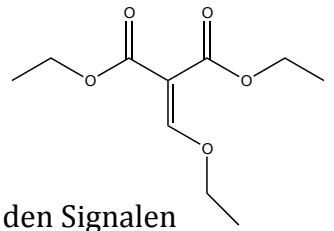


Zum HSQC-Spektrum (6 Punkte):

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!

Prüfungsfrage 3 - Instrumentelle Elementanalytik

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 5 Punkte vergeben.

- a) Sie bestimmen Rb mit der Flammen – AAS und stellen fest, dass Sie eine signifikant tiefere Konzentration bestimmen als Ihr Kollege, welcher die ICP-OES verwendet. Woran könnte das liegen?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Unterschiede im Ionisierungsgrad von Rb in der heißen Flamme zwischen der Probe und den Standards |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Spektrale Interferenz auf der gewählten Analysenlinie für die ICP-OES |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Unterschiedliche Lichtstreuung an flüssigen und festen Bestandteilen in der heißen Flamme zwischen der Probe und den Standards |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Überkompensation von strukturierter Untergrundstrahlung in der Flammen - AAS via D_2 – Kontinuumstrahler |

- b) Sie bestimmen eine nicht lineare Kalibrationsfunktion für eine ICP-OES Analyse. Was könnte der Grund dafür sein?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Spektrale Interferenz auf der Analysenlinie durch einen Matrixbestandteil |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Selbstabsorption des Analyten bei hohen Konzentrationen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ionisationsinterferenz durch Alkalimetalle |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Schlechtere Trennleistung des optischen Gitters bei hoher Strahlungsintensität |

- c) Welche Spezies von Lanthan (La) liegt bei einer Plasmatemperatur von 8000 K hauptsächlich vor?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La_2O_3 |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La^+ |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La^{++} |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La |

d) Mit welchen Methoden können Sie die Nachweisgrenzen in der ICP-OES senken?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Wiederholtes Messen des Untergrundes |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Verkürzen der Integrationszeit der einzelnen Messungen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Erhöhung der Empfindlichkeit für den Analyten bei gleichbleibendem Untergrundsignal |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Kühlung des CCD Detektors |

e) Zur Korrektur welcher Störungen kann in der ICP-OES ein interner Standard eingesetzt werden?

richtig falsch

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Überlagerung der Analysenlinie mit einer Emissionslinie eines Matrixbestandteils |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Unterschiedliche Anregungsbedingungen im Plasma während der Messung der Probe und der Standards |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | zur Korrektur unterschiedlicher Nachweisgrenzen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Differenzen in der Zerstäubungseffizienz und dem Proben-transport zwischen der Probe und den Standards |

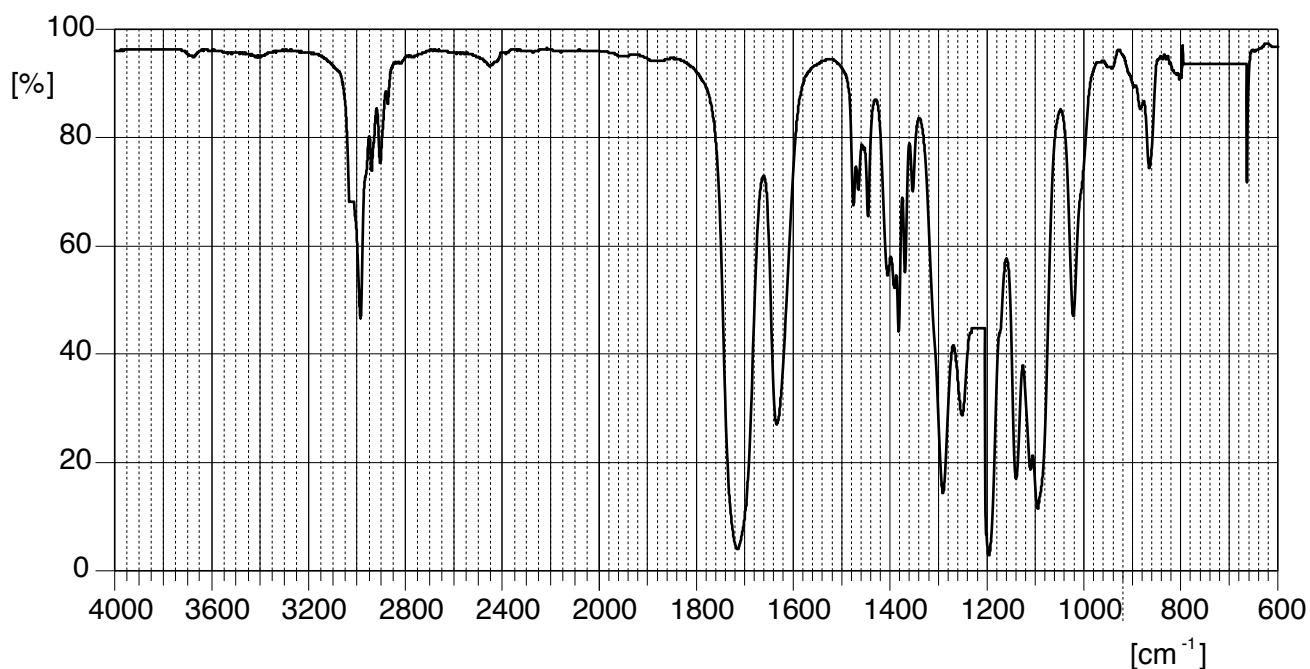
2. Analysenstrategie

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

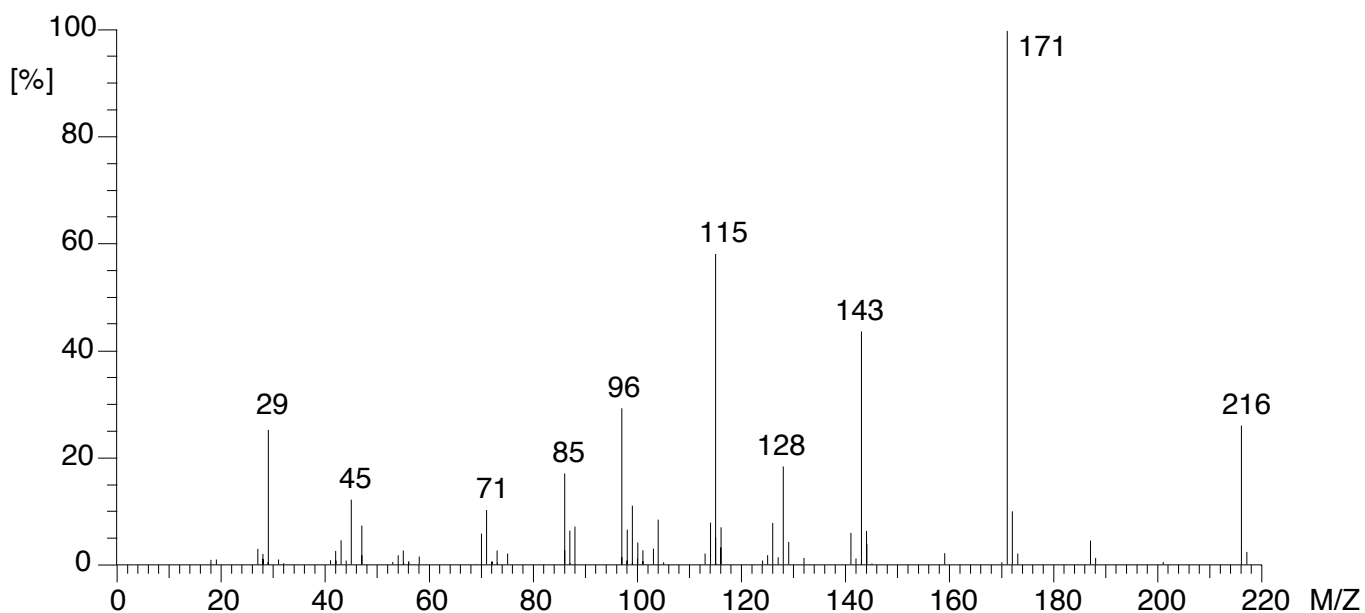
Der Betreiber einer kürzlich eröffneten Hafenanlage an der Nordsee möchte den Einfluss der Schifffahrt auf die Wasserqualität untersuchen lassen. Sie werden damit beauftragt, die Konzentrationen der Elemente As, Cd, Sn und Pb im Wasser des Hafenbeckens zu erheben. Die Gewässerschutzverordnung gibt die Grenzwerte für Pb und Cd mit 0.01 mg/L, respektive 0,2 µg/L an. Die Grenzwerte für Sn und As können Sie ebenfalls als 0.01 mg/L annehmen. Sie möchten eine einhundertfache Überschreitung des jeweiligen Grenzwerts noch zuverlässig quantifizieren können. Erarbeiten Sie eine Analysenstrategie und machen Sie dabei konkrete Aussagen zur Probenahme, sowie zur Probenvorbereitung, Analysenmethode, Kalibration/Quantifizierung und Resultatvalidierung.

Zusatzfrage: Ihre Analyse hat ergeben, dass die Grenzwerte für As, Cd und Pb allesamt eingehalten werden. Der Grenzwert für Sn wurde mit einer ermittelten Konzentration von 0.02 ± 0.0036 mg/L überschritten. Nach diesem Befund wurde zusätzlich die Sn Konzentration im Fettgewebe von Fischen und Muscheln bestimmt. Man hat dabei Konzentrationen von 4.19 ± 0.71 mg/kg nachgewiesen. Woher könnte dieser hohe Sn Eintrag ins Meerwasser stammen und warum reichert sich das Sn im Fettgewebe von Meereslebewesen an? *(Es werden maximal 2 Punkte vergeben)*

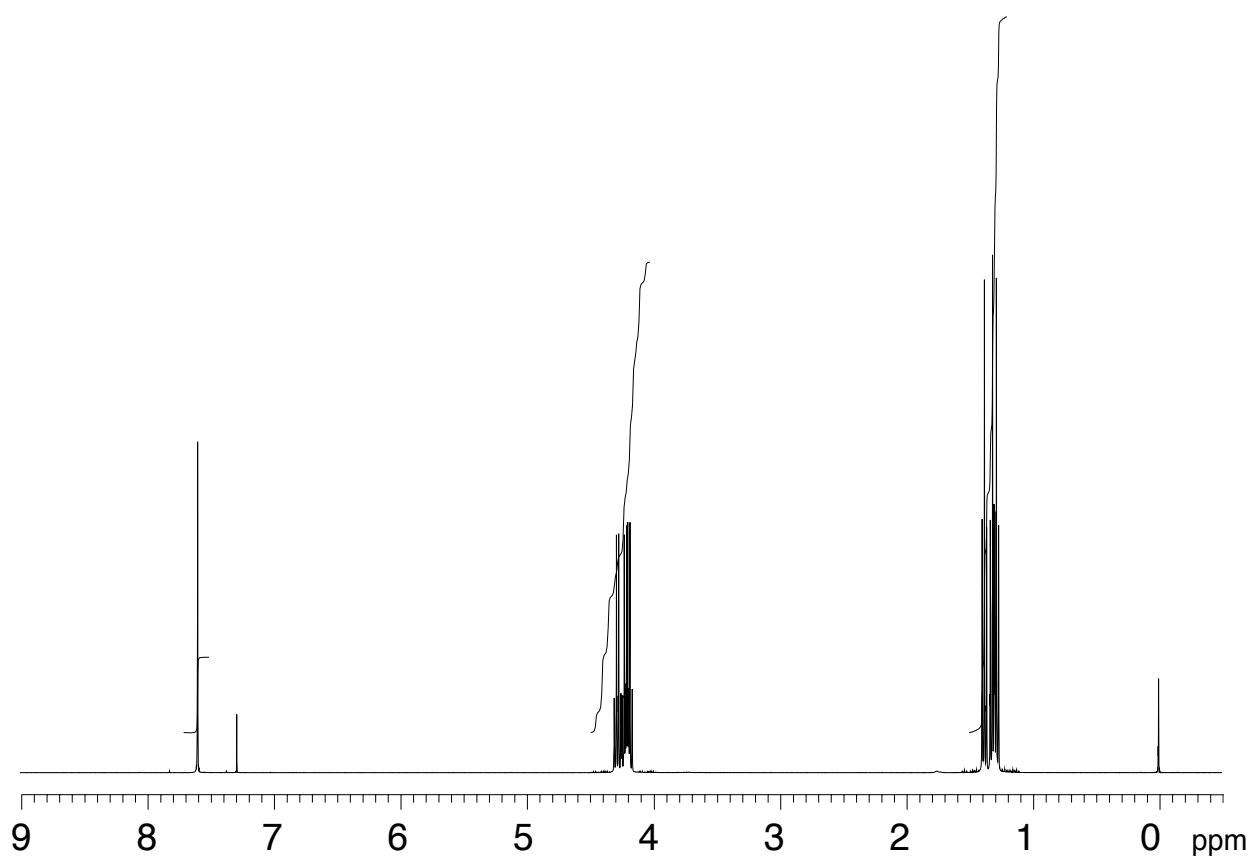
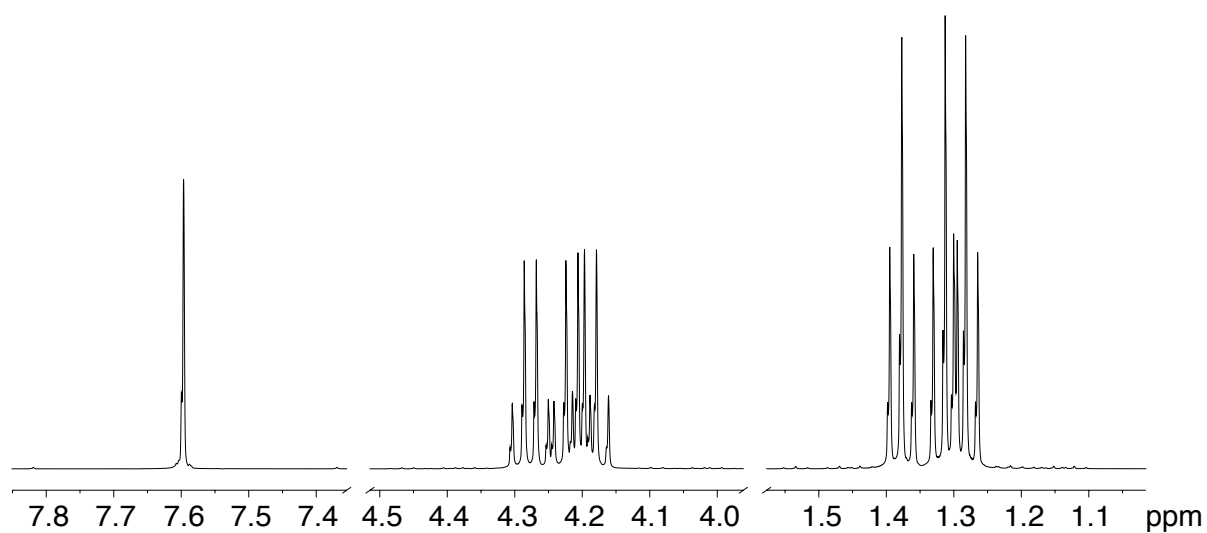
IR: Perkin-Elmer Modell Spectrum 100
in CHCl_3



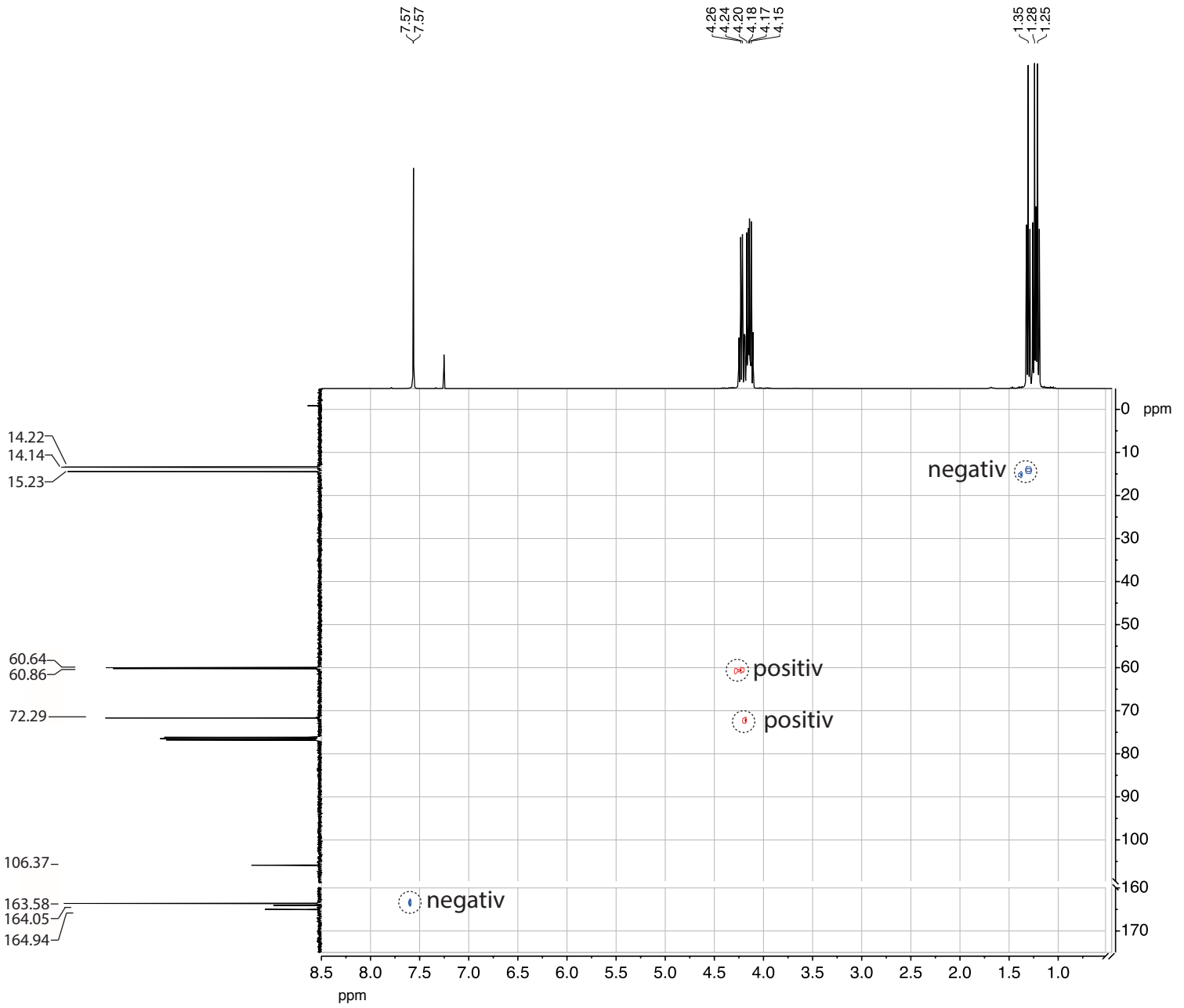
MS: EI, 75 eV



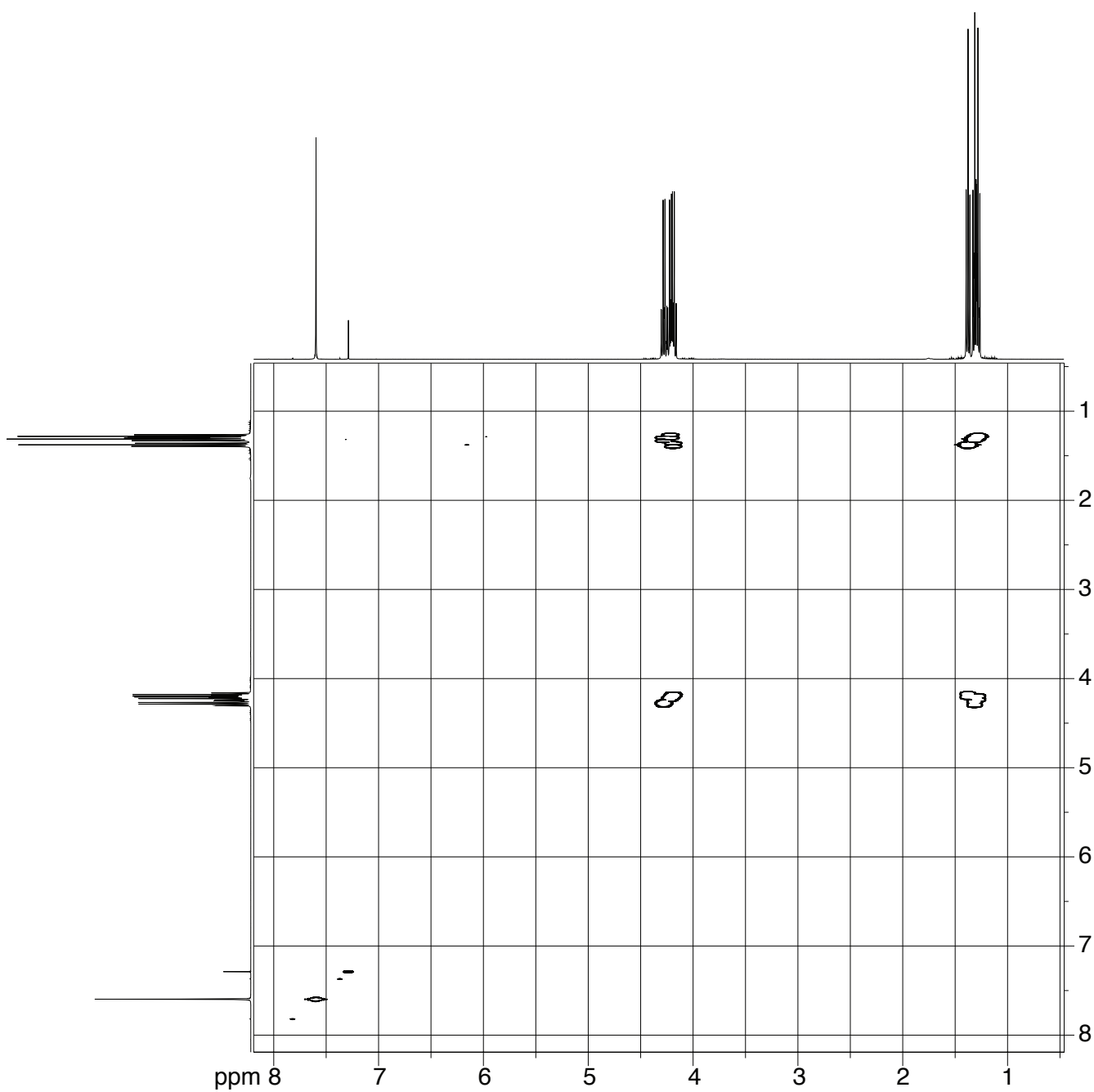
$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, aufgenommen in CDCl_3



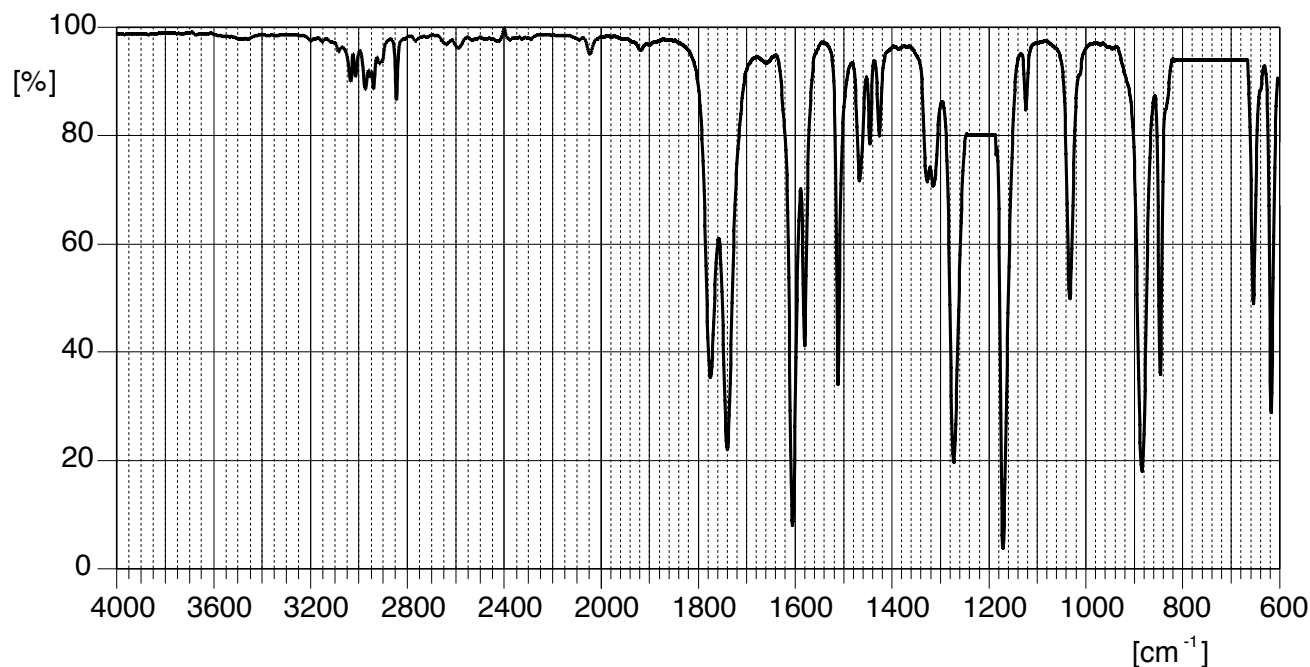
HSQC: aufgenommen in CDCl₃



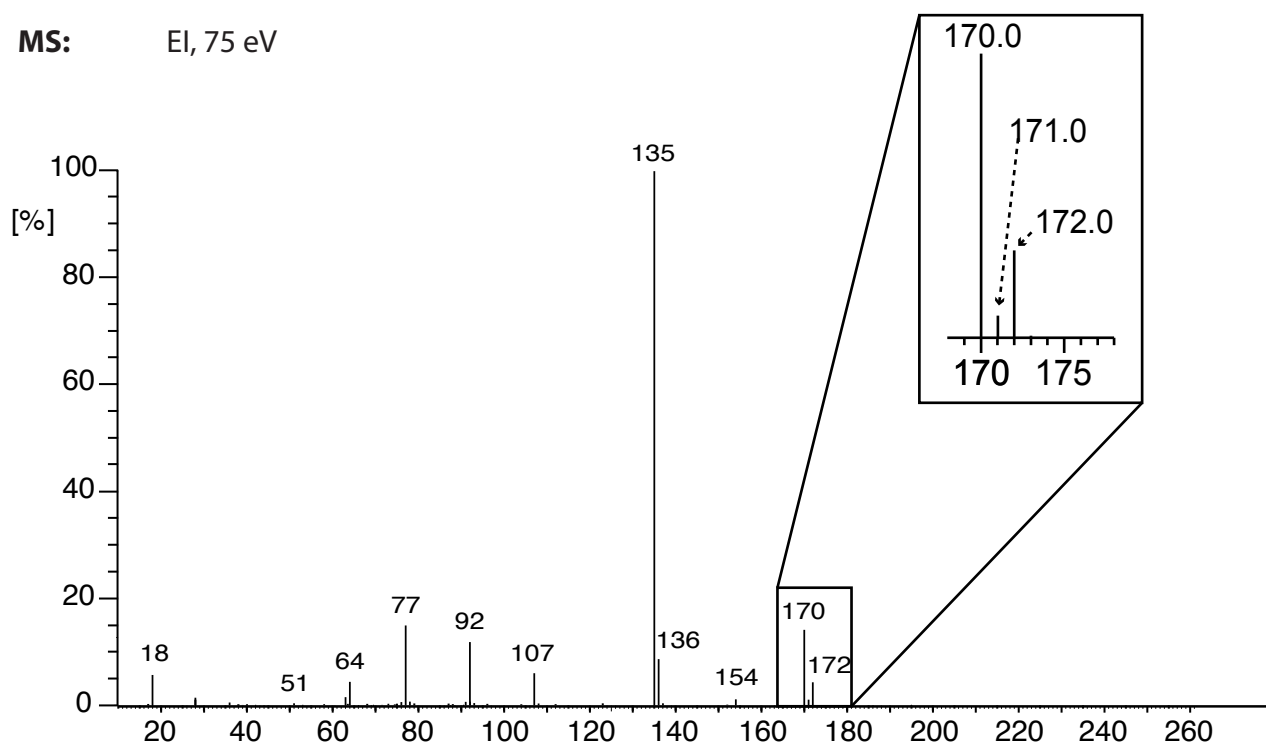
^1H - ^1H -COSY: 400 MHz, aufgenommen in CDCl_3

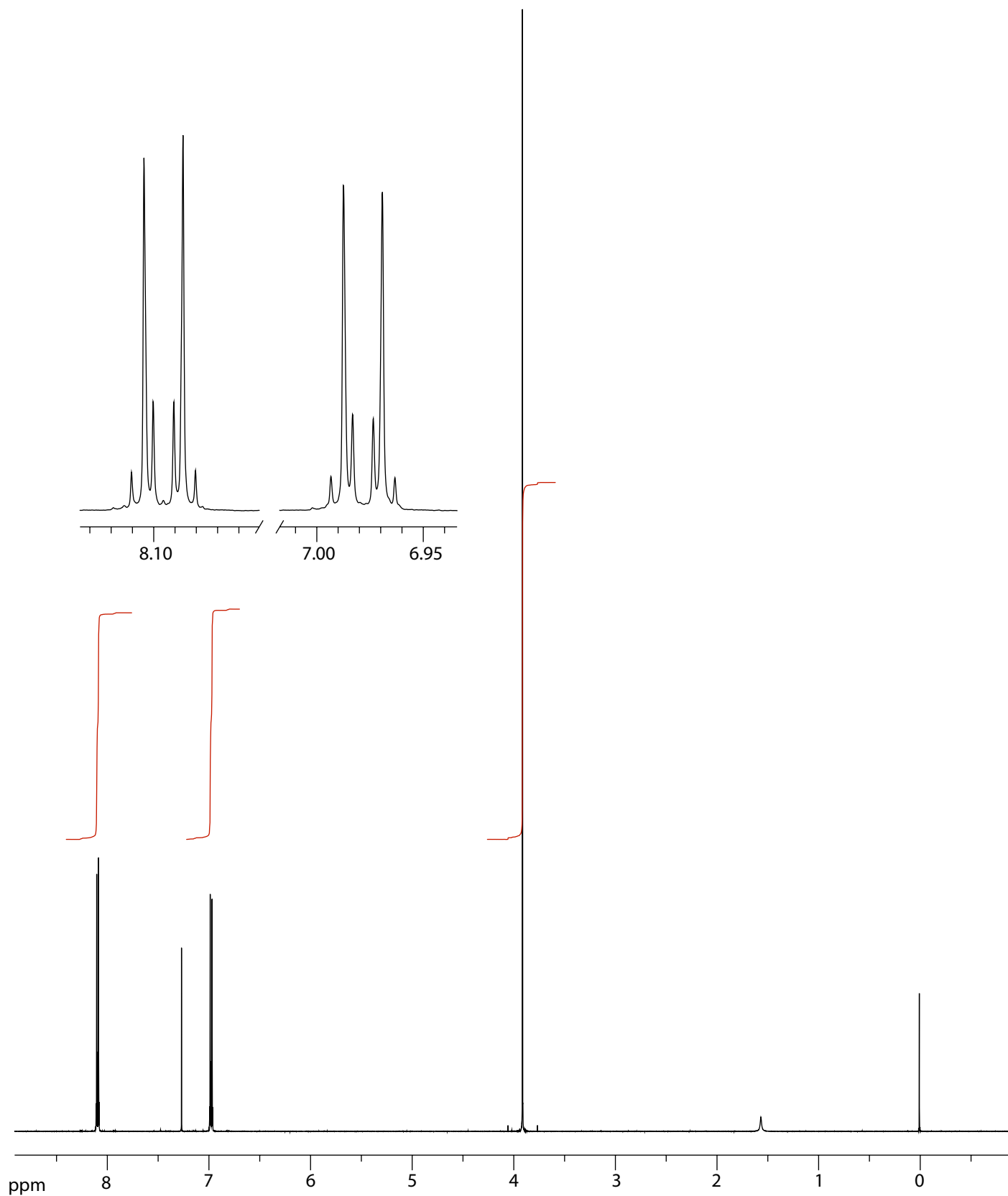


IR: Perkin Elmer Modell Spectrum 100
 CHCl₃



MS: EI, 75 eV



¹H-NMR: 500MHz in CDCl₃

¹³C-NMR: 500MHz in CDCl₃

