ETH
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

Schriftliche Prüfung
529-0058-00J Analytische Chemie I&II
Sommer 2016

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 Spektrenaufgabe Vorwärtslösung

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C-NMR und ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindung **C03**.
Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von **C03**.

Zum MS (3 Punkte):
Das gesuchte **Molekül** hat die Masse von **142 Da**. Das Molekülion ist im Massenspektrum **nicht** sichtbar.

(I) Erklären Sie die Entstehung des Basispeaks.

(II) Erklären Sie das Isotopenmuster bei m/z 107 und 127 im Massenspektrum.

Zum IR Spektrum (2 Punkte):

(I) Ordnen Sie die folgenden Banden den entsprechenden Molekülschwingungen zu.

Bandenposition	Schwingung
3000 cm^{-1}	
1778 cm^{-1}	

Zum ^{1}H-NMR-Spektrum (6 Punkte):

(I)
a) Bestimmen Sie die Multiplizitäten der beiden Signale bei 6.5-6.4 ppm und 1.9- 1.85 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum.

b) Was für eine Aussage über das enthaltene Fragment können Sie anhand der Kopplungsmuster im ^{1}H-NMR-Spektrum machen?

(II) Bestimmen Sie die Kopplungskonstante/n für das Multiplett bei 6.5-6.4 ppm. Entsprechen die Intensitäten der Sublinien Ihren Erwartungen. Begründen Sie.

Zum Gesamten(16 Punkte):

(I) Welche Strukturelemente sind im gesuchten Molekül **C03** vorhanden?
Berücksichtigen Sie alle bisher gesammelten Informationen.

(II) Was ist die Summenformel des gesuchten Moleküls **C03**?

(III) Zeichnen Sie die Konstitution des Moleküls **C03**.

(IV) Geben Sie eine mögliche Erklärung, weshalb das Molekülion im MS nicht sichtbar ist. *Wenn Sie die Struktur nicht herausfinden konnten, antworten Sie allgemein!*

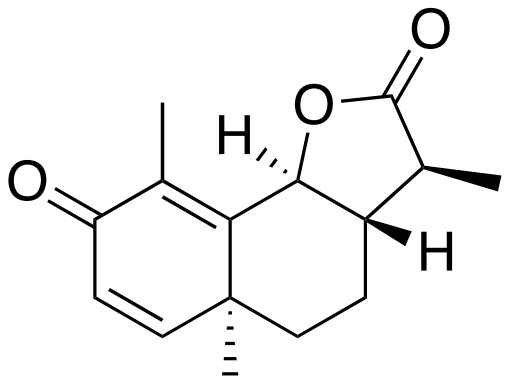
(V) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Fragmente für die Signale bei m/z 63, 107 und 127.

(VI) Erklären Sie die chemische Verschiebung von 6.5-6.4 ppm im ^{1}H-NMR Spektrum.

(VII) Erklären Sie, weshalb die Signale der quartären Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum eine kleinere Intensität aufweisen als CH-Signale.

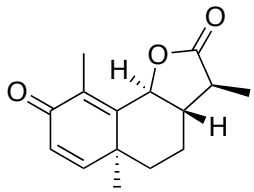
Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

Im **separaten Handout C04** finden Sie die IR-, Massen-, ^{1}H-NMR-, COSY- und ^{13}C-NMR-Spektren des Moleküls **C04**.



C04

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



Zum IR-Spektrum (4 Punkte):

(I) Ordnen Sie die Schwingungen (**fett** markierte Bindung) der folgenden funktionellen Gruppen den Banden im IR Spektrum zu.

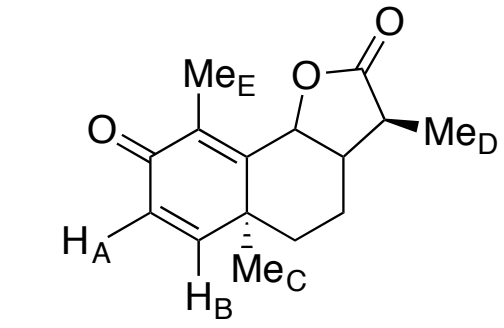
Schwingung	**Banden**
O-C**=**O st.	
C**=**C st.	
C**-**H st.	

(II) Begründen Sie, warum die C=O st. Schwingung eine grössere Intensität als die C–H st. Schwingung aufweist.

Zum Massenspektrum (2 Punkte):

(I) Erklären Sie die Signale bei m/z 231 und 173 im Massenspektrum.

Zum ^{1}H-NMR-Spektrum (16 Punkte):



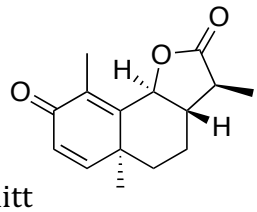
C04

(I) a) Bestimmen Sie die Integrale und Multiplizitäten der in der untenstehenden Tabelle aufgeführten Signale.

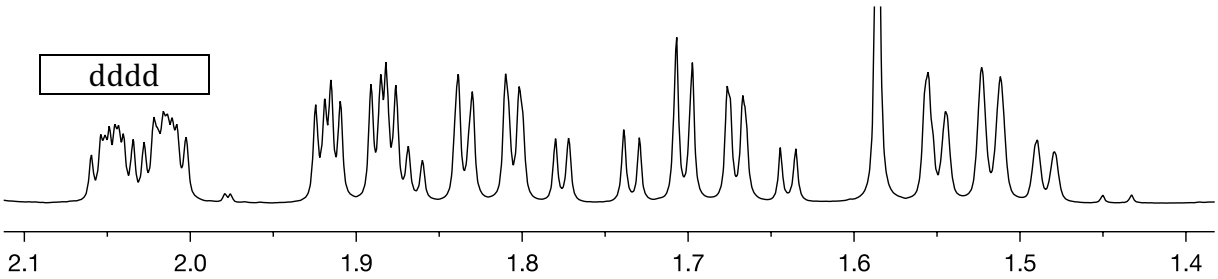
Verwenden Sie dabei die folgenden Abkürzungen:
s für Singulett
d für Dublett
t für Triplett
q für Quartett
m für Multiplett und höher Ordnung
Präfix **br** für breite Signale

b) Ordnen Sie die Signale den H-Atomen in der oben rechts abgebildeten Struktur zu. Benützen Sie die angegebenen Indices.

Chemische Verschiebung	**Integral**	**Multiplizität**	**Index**
6.68 – 6.64 ppm			
6.27 – 6.23 ppm			
2.15 – 2.12 ppm			
1.34 – 1.31 ppm			
1.30 – 1.26 ppm			



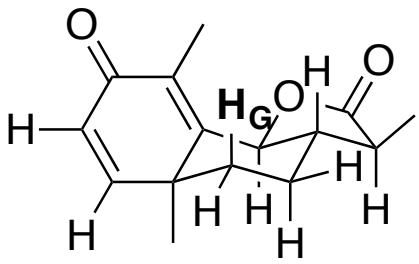
(II) Wie viele Signale von Wasserstoffatomen sehen Sie im folgenden Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums? Trennen Sie das Spektrum durch Striche in Multiplette auf und beschreiben Sie die Multiplizität der Signale analog zum links angegebenen Beispiel.



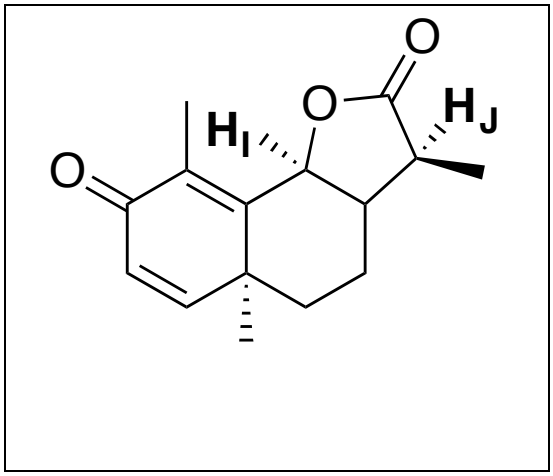
(III) In einem konformationell fixierten Cyclohexan gibt es drei verschiedene Arten von vicinalen H-H- Kopplungen. Welche sind das? Teilen Sie sie nach ihrer Grösse grob in zwei Gruppen auf. In welche dieser Gruppen gehören die im obigem Spektrum ebenfalls sichtbaren geminalen Kopplungen?

(IV) a) Wie viele Kopplungspartner hat $\mathbf{H_G}$ (siehe Struktur unten rechts)? **b)** Markieren Sie die Kopplungspartner in der angegebenen Struktur. **c)** Ordnen Sie $\mathbf{H_G}$ dem entsprechenden Multiplett im ^{1}H-NMR-Spektrum zu.

b)



Zum COSY-Spektrum (3 Punkte):
(I) Ordnen Sie die zwei eingezeichneten Wasserstoffatome mit Hilfe des COSY-Spektrums den Signalen im ^{1}H-NMR-Spektrum zu. Begründen Sie ihre Zuordnung.

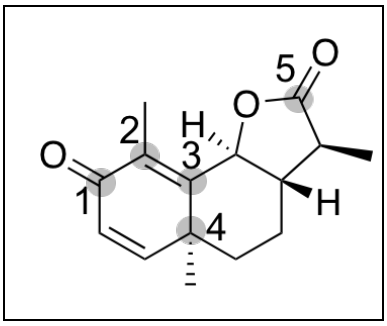


H_I: ppm

H_J: ppm

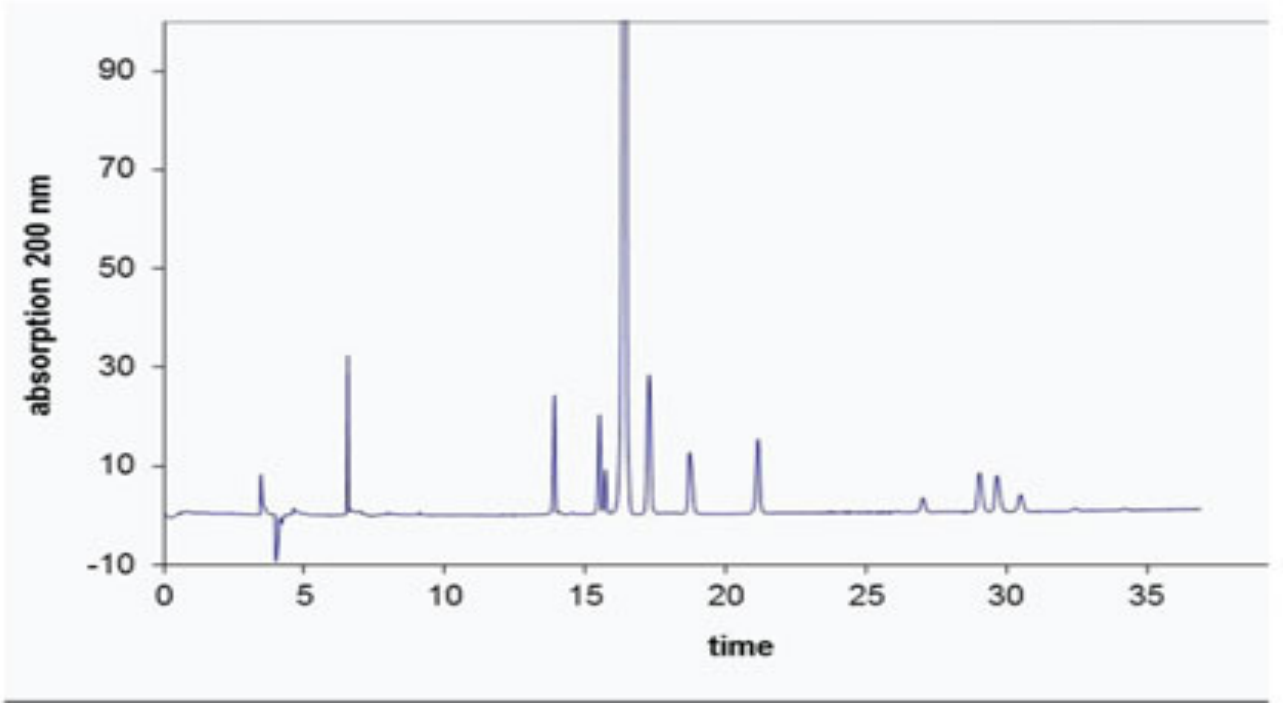
Zum ^{13}C-NMR-Spektrum (4 Punkte):

(I) Ordnen Sie die Signale der 5 quartären Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum zu. Verwenden Sie die Indices in der Abbildung rechts.



Chemische Verschiebung	Index

Prüfungsaufgabe 3: Trennmethoden



Impurity analysis of a potential new drug molecule. Potential impurities include positional isomers (migration times 15 – 18 min), doubly charged synthesis impurity (peak at 6-7 min) and dimers (migration times around 30 min). Conditions: Buffer: 20 mM TRIS pH 8.0, 50 mM SDS, 24% (v/v) acetonitril; capillary, 48.5 (40.0) cm x 50 µm fused silica; V = 20 kV (I = 33 µA); T = 30 °C.

1) Um was für eine Trennmethode handelt es sich hier? Erklären Sie kurz das Trennprinzip.

2) Welche Wechselwirkungen werden für die Trennung der Substanzen ausgenutzt?

3) Berechnen Sie die Bodenhöhe des Haupt-Peaks bei 16 Minuten.

4) Nennen Sie Gründe, wieso man mit diesem Trennsystem im Vergleich zu anderen relative hohe Bodenzahlen erreichen kann.

5) Wie gross ist die Resolution zwischen dem Haupt- und dem nachfolgenden Peak?

6) Wie hoch ist die lineare Flussrate bei dieser Trennung (t_0 : negativer Peak) und welche Parameter beeinflussen sie?

Prüfungsaufgabe 4: Elementanalytik

1. Geben Sie an, ob die Aussagen richtig oder falsch sind und kennzeichnen Sie sie entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH].

a) Chemische Analysen allgemein:

[ ] Die zu bestimmende Substanz in einer Probe wird als Analyt bezeichnet.
[ ] Während der Probenvorbereitung kann es vorkommen, dass der Analyt in eine andere Spezies überführt wird.
[ ] Nicht zu bestimmende Substanzen in einer Probe werden als Matrix bezeichnet.
[ ] Interferenzen können nur von der Probenmatrix hervorgerufen werden.

b) Ihnen wird eine wässrige blau gefärbte Salzlösung zur Bestimmung von Blei bereitgestellt. Sie entnehmen dieser Lösung 10 mL und füllen auf 250 mL auf. Die Bleikonzentration in der Ausgangslösung betrug 750 µg/L.

[ ] Sie haben die Ausgangslösung um einen Faktor von 25 verdünnt.
[ ] Die Gesamtsalzkonzentration sollte 500 mg/L für eine direkte Analyse mittels ICP-MS nicht überschreiten.
[ ] Die blaue Färbung der Lösung beeinflusst direkt die Ergebnisse bei Analysen mit Flammen-AAS oder ICP-OES.
[ ] Wenn Sie die verdünnte Lösung vollständig eindampfen und in 5 mL Wasser aufnehmen beträgt die Bleikonzentation 60 µg/L.

c) Sie haben die Aufgabe Wolfram in Stahl (ca. 8 Gew.-%) zu bestimmen. Ihnen stehen folgende Methoden zur Verfügung: Flammen-AAS, ICP-OES, Graphitrohr-AAS und ICP-MS.
[ ] Die Analyse kann grundsätzlich mit allen genannten Methoden durchgeführt werden.
[ ] XRF eignet sich nicht diese Analyse durchzuführen.
[ ] Nach einem Aufschluss von Stahlspänen in Salpetersäure und etwas Salzsäure kann Graphitrohr-AAS nicht mehr für die Analyse eingesetzt werden.
[ ] Wenn bei der ICP-OES ein Matrixelement der Probe auf der für die Analyse detektierten Wolfram-Emmissionswellenlänge absorbiert, würde der Wolframgehalt zu niedrig bestimmt werden.

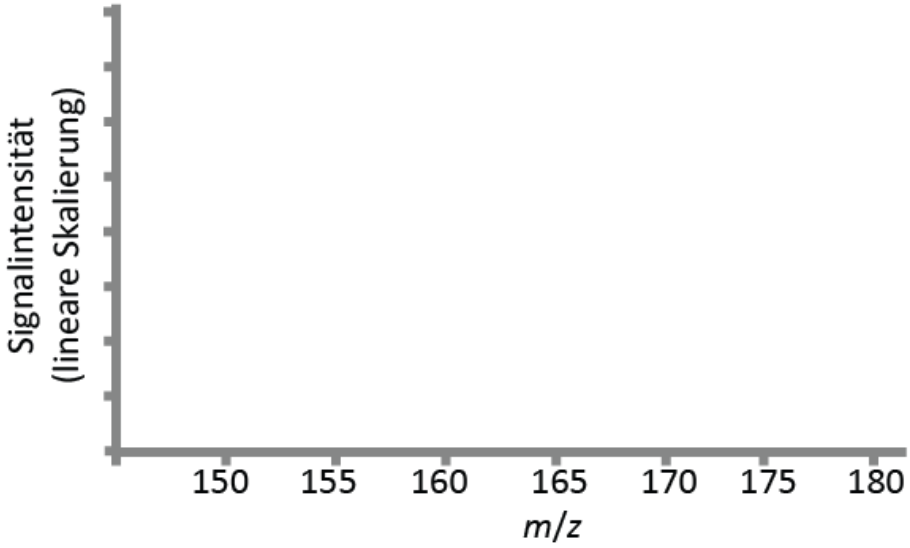
Zusatz: Nennen Sie eine **weitere Methode**, die ebenfalls prinzipiell geeignet wäre, diese Analyse durchzuführen: _____

d) Jemand bestimmt Kupfer in einer Kupferlösung mittels Flammen-AAS. Wie lässt sich die Empfindlichkeit der Messung erhöhen?

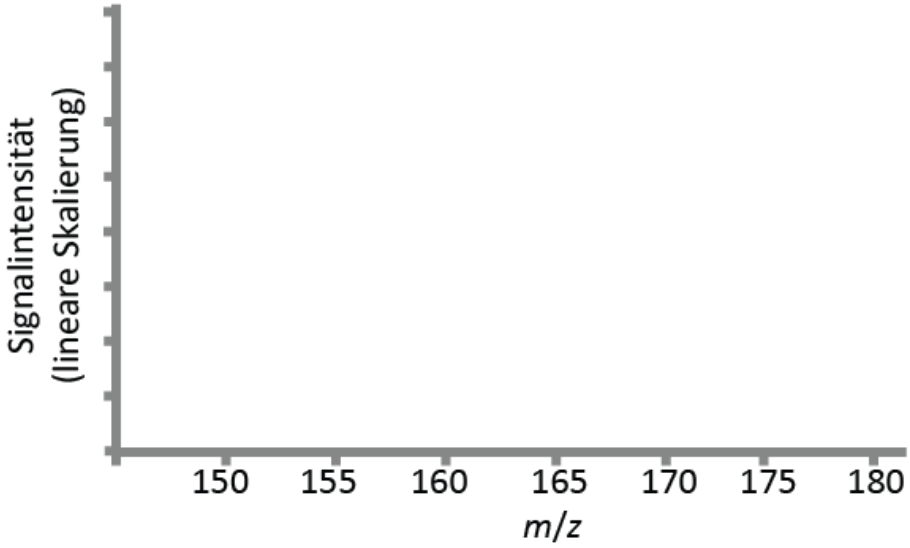
[ ] Erhöhung der Strahlungsintensität der Hohlkathodenlampe
[ ] Aufstocken der Referenzlösung mit Kupfer
[ ] Verlängerung des Strahlungsweges in der Flamme
[ ] Standardaddition zur Kalibrierung

2.

a) Zeichnen Sie in den Ausschnitt des unten vorbereiteten Massenspektrums Signale ein, die Sie erwarten, wenn Sie eine 1,5 % HNO_3-Lösung mit 10 ppb Eu, 20 ppb Tb, 10 ppb Er und 10 ppb ^{172}Yb mit einem ICP-MS analysieren. (Eine weitere Beschriftung der Signale ist nicht erforderlich.)



Für den Fall, dass Sie eine Korrektur vornehmen wollen, streichen Sie das Spektrum oben, dann können Sie hier noch einmal ansetzen:



b) Nehmen Sie an, dass in einem Eisenmineral Kupfer, Chrom und Blei in gleichen Konzentrationen von 200 mg/kg in einer homogenen Verteilung vorliegen und dass die Analysen mit unterschiedlichen Methoden folgende Ergebnisse lieferten:

	Flammen-AAS	ICP-OES	XRF
Cu, mg/kg	200 ± 3	232 ± 3	202 ± 1
Cr, mg/kg	201 ± 2	198 ± 3	220 ± 3
Pb, mg/kg	150 ± 5	153 ± 2	198 ± 2

I Geben Sie einen möglichen Grund dafür an, weshalb mit Flammen-AAS und ICP-OES deutlich niedrigere Werte für Blei ermittelt wurden.

II Geben Sie einen möglichen Grund dafür an, weshalb für Chrom deutlich höhere Werte mit XRF ermittelt wurden.

III Die deutliche Abweichung für Kupfer bei ICP-OES führt dazu, dass auch eine Standardaddition zur Quantifizierung durchgeführt wird. Das Ergebnis bleibt das gleiche. Worauf deutet dies hin?

IV Das Mineral wurde schliesslich noch mittels ICP-MS analysiert. Vor der Analyse wurden dreimal jeweils 1 g der Probe entnommen und es sollten jeweils 30 mg Nickel als interner Standard zugegeben werden, jedoch wurden dem dritten nur 10 mg zugegeben. Wenn für die ersten beiden Aliquote 199 mg/kg Chrom ermittelt wurden, wie hoch ist die ermittelte Konzentration für das dritte Aliquot?

3. Analysenstrategie

In einem Gerichtsverfahren zu einem Kriminalfall werden zehn blutbefleckte Glassplitter von einer zerbrochenen Weinflasche als Indizienbeweise vorgelegt. Die Übereinstimmung mit den Flaschen einer bestimmten Abfüllcharge soll den Angeklagten überführen. Die Untersuchungen mit eher traditionellen Methoden von fünf der Glassplitter (Farbe, Dickte, Brechungsindex) zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Die Stichhaltigkeit wird von der Verteidigung angezweifelt und beauftragt Sie damit, die verbliebenen fünf unveränderten Glassplitter eine quantitative Elementanalyse für folgende Elemente durchzuführen: Mg (ca. 10000 mg/kg), Fe (ca. 3000 mg/kg), Ba (ca. 100 mg/kg), Ce (ca. 50 mg/kg) und Ga (ca. 20 mg/kg) durchzuführen.
Entwerfen Sie dafür eine Analysenstrategie. Machen Sie dafür Aussagen zur Probennahme (1P) und Probenvorbereitung (1 P). Geben Sie auch Mengen, Massen, Volumina und erwartete Konzentrationen an (1 P). Nennen Sie eine geeignete Analysenmethode (1 P). Wie quantifizieren bzw. kalibrieren Sie (1 P)? Welchen Kalibrationsbereich wählen Sie (1 P)?