

Schriftliche Prüfung  
**529-0058-00J Analytische Chemie I&II**  
**Winter 2015**

---

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 Massen-,  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (einmal in  $\text{D}_2\text{O}$  und einmal in Trifluoressigsäure) der Verbindung **B07**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von **B07**.

### Zum MS (5 Punkte) :

*Bitte beachten:*

Das **Molekülion** ist **nicht sichtbar**, würde aber bei **89 m/z** liegen!

Finden Sie im MS-Spektrum Hinweise auf

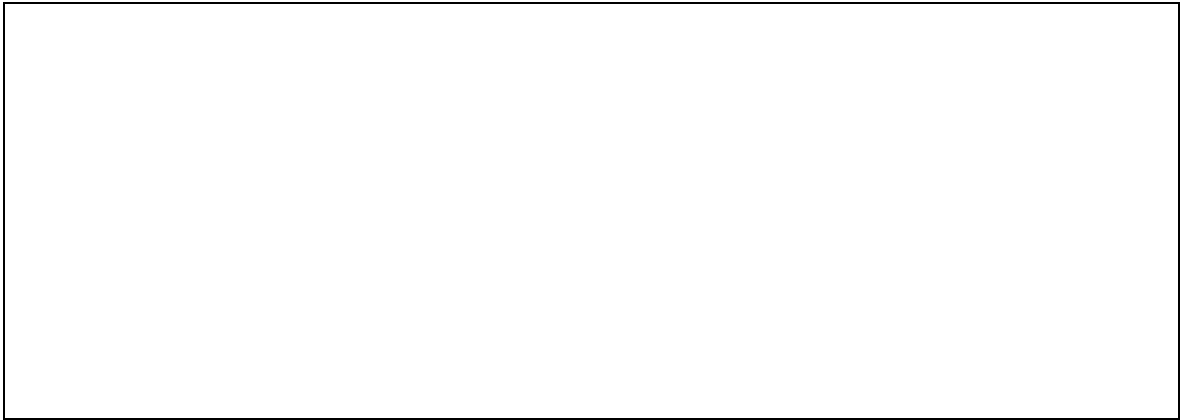
- Halogene?  ja  nein
- Stickstoff?  ja  nein
- einen Aromaten?  ja  nein

Worauf weisen ungerade Massen im Molekülion hin? Weshalb ist das so? *Begründen Sie!*

Erklären Sie die Masse des Basispeak.

*Theoriefrage:*

Erklären Sie wie die Ionen mittels Elektronenstossionisation erzeugt werden!



**Zum  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (3 Punkte) :**

**Achtung:**

*Die Wahl des Lösungsmittels hat einen besonders grossen Einfluss auf die Signale austauschbarer Protonen. Die Signale und deren Kopplungen können je nach Lösungsmittel gut sichtbar sein oder komplett verschwinden.*

Bestimmen Sie die Multiplizität und das Integral der Signale im Spektrum aufgenommen in TFA(=Trifluoressigsäure).

Chemische Verschiebung	Multiplizität	Integral
1.86 ppm		
4.52 ppm	Quartett vom Quartett	
7.42 ppm		

Welche Kohlenwasserstoff-Teilstruktur (z.B.  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ) sind aus den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren ablesbar?

**Zum  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (3 Punkte) :**

Handelt es sich bei den folgenden Signalen um C / CH /  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_3$ ?

16.56 ppm:

52.85 ppm:

176.65 ppm:

Wie erklären Sie sich das Signal bei 176.65 ppm ?

--

**Zum Gesamten(6 Punkte):**

Welche Strukturelemente/funktionellen Gruppen sind im Molekül vorhanden?

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

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

Welche Konstitution schlagen Sie für das Gesamtmolekül vor?

**$^1\text{H-NMR}$  (1 Punkt) :**

Wie entsteht das Quartett vom Quartett bei 4.5 ppm?

**MS (1 Punkt):**

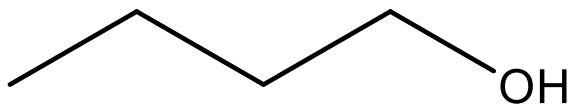
Geben Sie eine mögliche Erklärung, weshalb das Molekölion im MS nicht sichtbar ist.  
*Wenn Sie die Struktur nicht herausfinden konnten antworten Sie allgemein!*

## Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

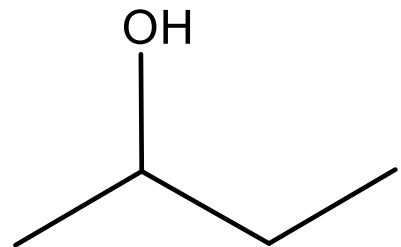
Nach mehreren misslungenen Syntheseversuchen haben sie festgestellt, dass eines Ihrer Reagenzien stark mit einem Isomer verunreinigt ist.

Im **separaten Handout B08** finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR-, COSY- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der **Mischung von A und B**.

### B08



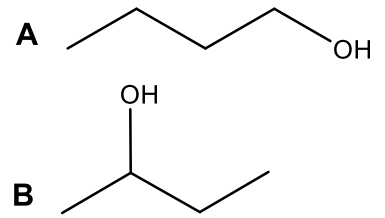
**A**



**B**

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.





**Zum IR-Spektrum (6 Punkte) :**

- (I)** Welche Informationen können Sie dem IR-Spektrum entnehmen?  
Ordnen Sie den Banden die korrekten Schwingungen zu.

2950 cm <sup>-1</sup>	
3380 cm <sup>-1</sup>	
3620 cm <sup>-1</sup>	

- (II)** Wo erwarten Sie Banden, welche spezifisch für **A** oder **B** sind?

**(III) Theoriefrage:**

Geben Sie an, wie sich folgende Parameter auf die Schwingungsfrequenz von X-Y im IR-Spektrum auswirken:



Wenn die Bindung zwischen X und Y stärker wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ...

- erhöht       niedriger       gleich bleiben

Wenn Y durch ein leichteres Isotop desselben Elements ersetzt wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ...

- erhöht       niedriger       gleich bleiben

Wenn die Temperatur der Substanz erhöht wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ... (ohne Phasenübergänge)

- erhöht       niedriger       gleich bleiben

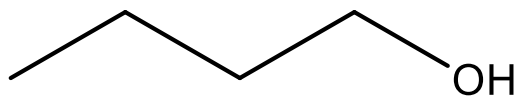
**Zum Massenspektrum (10 Punkte) :**

**(I)** Identifizieren sie den **Molekülionenpeak der Substanzen A und B !**

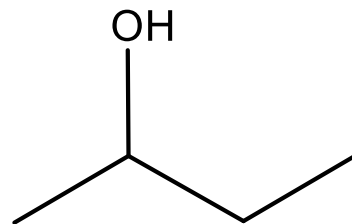
**(II)**

1. Zeichnen Sie, wenn möglich an beiden Isomeren, Bindungsbrüche ein, welche die folgenden Massen im MS erklären.
2. Geben Sie an, bei welchem der beiden Isomere sie die Fragmentierung für wahrscheinlicher halten.

- |           |                            |                            |                                  |
|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1. 45 m/z | A <input type="checkbox"/> | B <input type="checkbox"/> | A und B <input type="checkbox"/> |
| 2. 56 m/z | A <input type="checkbox"/> | B <input type="checkbox"/> | A und B <input type="checkbox"/> |
| 3. 59 m/z | A <input type="checkbox"/> | B <input type="checkbox"/> | A und B <input type="checkbox"/> |

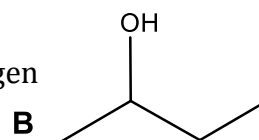
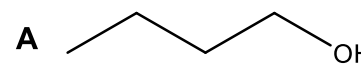


**A**



**B**

**(III)** Zeichnen Sie mit Hilfe von Elektronenflusspfeilen Fragmentierungen von **A** oder **B** für die angegebenen m/z Werte



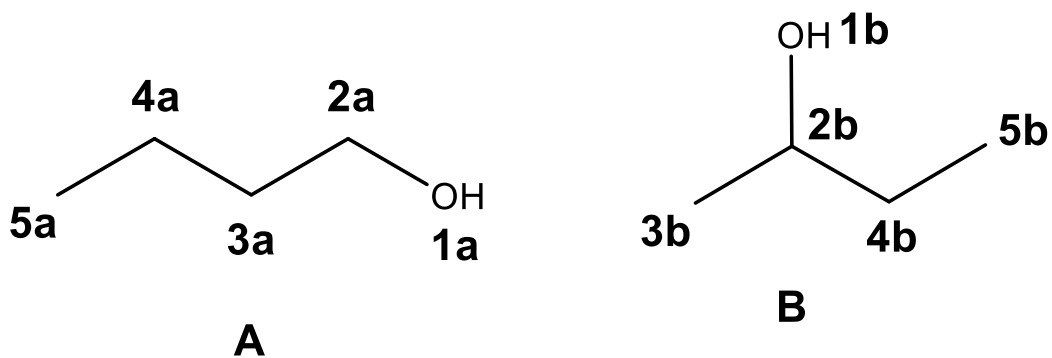
45 m/z

56 m/z

**Zum  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (12 Punkte):**

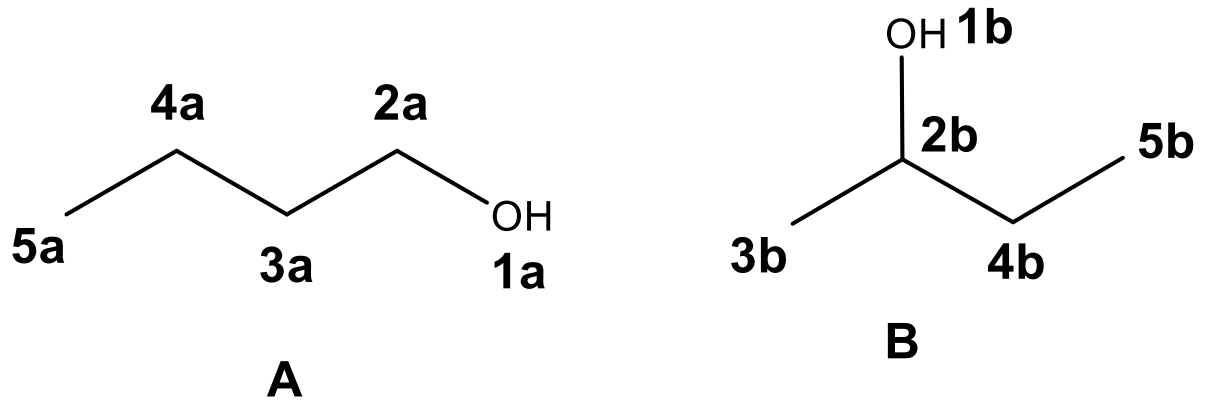
- (I)** Welche Art von Aufspaltung und Integrale würden sie für die unten eingezeichneten Wasserstoffatome erwarten?

H-Atom(e)	Multiplizität	Integral
1a		
2a		
5a		
1b		
2b		
3b		
5b		



- (II)** Erwarten Sie, dass die H-Atome bei 4b isochron sind? *Begründen Sie Ihre Antwort!*

(II) Ordnen sie mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$  die folgenden Signale zu.



Chemische Verschiebung	Position (z.B. 3a)
1.17 ppm	
3.62 ppm	
3.72 ppm	

**Zum COSY-Spektrum (4 Punkte):**

(I) Ordnen Sie mit Hilfe des COSY-Spektrum dem Signal bei 1.55 ppm eine Position im Molekül zu:

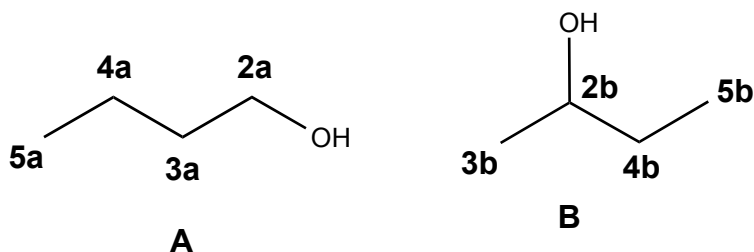
Chemische Verschiebung	Position (z.B. 3a)
1.55 ppm	

**Zum  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (4 Punkte) :**

**(I)** Handelt es sich bei den folgenden Signalen um C / CH / CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>?

10 ppm	
14 ppm	
19 ppm	
23 ppm	
32 ppm	
35 ppm	
62.5 ppm	
69 ppm	

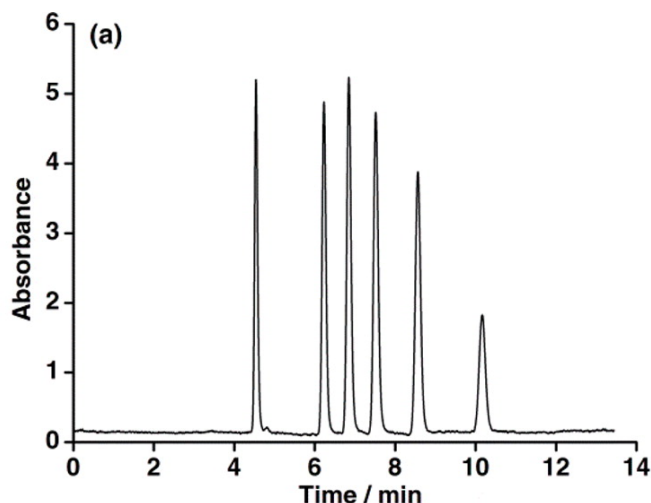
**(II)** Ordnen Sie zwei der CH<sub>2</sub>-Gruppen aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eindeutig einer Position zu:



Chem. Verschiebung	Position

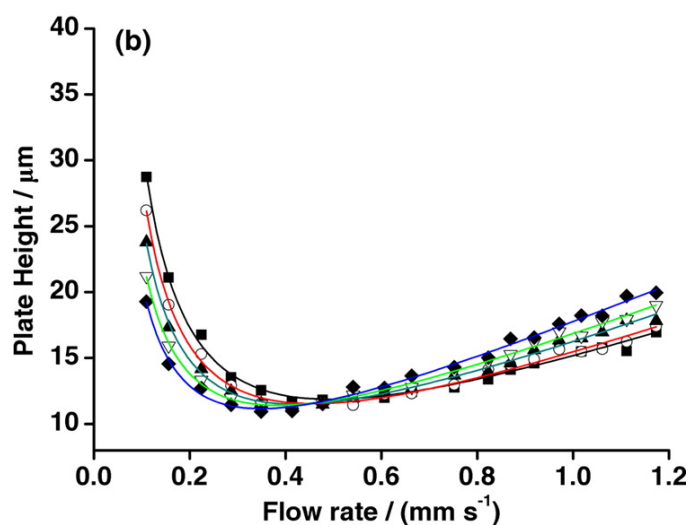
### 3. Aufgabe Trennmethoden

Das untenstehende Chromatogramm zeigt eine Trennung von Alkylbenzolen auf einer speziell fabrizierten Trennsäule: die stationäre Phase wurde durch in-situ Polymerisation von einem Alkyl-di-in und einem Alkyl-di-thiol direkt in der Trennkapillare unter Zuhilfenahme eines Porositätsmittels hergestellt. Die Thiol-Gruppen verschwanden bei der Polymerisation der stationären Phase praktisch vollständig.



**Abbildung:**

(a) Trennung von Alkylbenzolen (Butylbenzol, Ethylbenzol, Toluol, Propylbenzol), Benzol, sowie Thioharnstoff auf der oben beschriebenen Säule. Trennbedingungen: Trennkapillare = 20cm x 75 $\mu$ m Innendurchmesser, Mobile Phase 70%/30% (v/v) Acetonitril/H<sub>2</sub>O, Flussrate 220 nL/min, Detektion bei 214 nm.



(b) Abhängigkeit der Trennstufenhöhe von der linearen Flussrate, für Butylbenzol (◆), Ethylbenzol (▲), Toluol (○), Propylbenzol (▽) und Benzol (■)

Aus: Z. Lue et al., *Anal. Chem.*, 2014, 86 (24), pp 12334–12340

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

- (1) Basierend auf den Angaben zur Herstellung der Trennsäule, welche Substanzen würden Sie welchen Signalen in (a) zuordnen (Elutionsreihenfolge)?
- (2) Berechnen Sie die Trennstufenzahl und die Trennstufenhöhe für die zuletzt eluierende Substanz in Figur (a) (bei  $\approx 10$  min Elutionszeit).
- (3) Berechnen Sie die Auflösung für die beiden mittleren Signale (bei  $\approx 7$  min).
- (4) Schätzen Sie aufgrund der Daten in Figur (b) den C-Term der Van-Deemter-Gleichung für dieses Trennsystem ab.
- (5) Erklären Sie die unterschiedlichen Positionen der Minima im Van-Deemter-Diagramm in (b) für die beiden Extremfälle Benzol (■) und Butylbenzol (◆).

## Aufgabe 4 Elementanalytik

### (I) Multiple Choice

Auf eine Frage oder unvollständige Aussage folgen vier Antworten oder Ergänzungen. Jede davon ist zu beurteilen, ob sie richtig oder falsch ist, und entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH] zu kennzeichnen. Alle Antworten richtig beantwortet: 1 Punkt, 3 Antworten richtig beantwortet: 0.5 Punkte, sonst 0 Punkte.

a) Die Graphitrohr-AAS ist im Vergleich zur Flammen-AAS empfindlicher, weil...

- [       ]     ... die Verweilzeit der Analyten im Strahlungsgang länger ist.
- [       ]     ... die Weglänge der Strahlung in dem Graphitrohr länger ist, als in der Flamme.
- [       ]     ... bei Analysen mit dem Graphitrohr mehr Probe eingesetzt wird.
- [       ]     ...keine Transportverluste zum Atomisator auftreten.

b) Plasmen in der Analytik.

- [       ]     In einem Plasma ist die Materie vollständig ionisiert.
- [       ]     Zur Quantifizierung von Analyten kann man Emissionslinien von angeregten Ionen nutzen.
- [       ]     Die Temperatur des ICP hat Einfluss auf die Breite der Atomemissionslinien.
- [       ]     Nur in einer Argonatmosphäre kann ein stabiles Plasma erzeugt werden.

c) Elemente und Elementanalytik. Der erste Teil ist jeweils korrekt. Stimmen die Schlussfolgerungen?

- [       ]     Li und U haben eine grosse Massendifferenz, was bei ICP-MS durch Raumladungseffekte unterschiedliche Empfindlichkeiten hervorruft.
- [       ]     Blei ist ein „flüchtiges“ Element, daher sollten Aufschlüsse für die Bleianalytik in geschlossenen Behältern durchgeführt werden.
- [       ]     Argon ist ein Edelgas und bildet keine polyatomaren Interferenzen bei ICP-MS.
- [       ]     Reinelemente treten natürlich nur mit einem stabilem oder langlebigem Isotop auf, daher sind ihre Empfindlichkeiten bei ICP-OES und ICP-MS höher als bei anderen Elementen.

d) Röntgenspektroskopie

- [       ]      $K_{\alpha}$ -Linien resultieren aus der Detektion von Photoelektronen.
- [       ]     Die primäre Absorption führt zu angeregten Ionen.
- [       ]     Die Fluoreszenzausbeute hängt von der Ordnungszahl des Elements ab.
- [       ]     WDXRF ist apparativ aufwendiger als EDXRF.



## (II) XRF

a) Nennen Sie drei Vorteile der XRF für die Elementanalytik gegenüber den anderen in der Vorlesung behandelten Methoden. (1 Punkt)

b) Der Massenschwächungskoeffizient von Aluminium beträgt bei der Messwellenlänge von Silber  $2,74 \text{ cm}^2/\text{g}$ , die Dichte  $2,70 \text{ g/cm}^3$ . Wieviel Strahlung (%) wird durch ein Aluminiumfenster, das  $27,3 \text{ }\mu\text{m}$  dick ist, absorbiert? (2 Punkte)

c) Warum werden bei Totalreflexions-XFR deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erreicht? (2 Punkte)

## (III) Analysenstrategie

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

Auch wenn der Verzehr von Fisch im Allgemeinen als gesund gilt, können damit erhöhte Schwermetallbelastungen einhergehen. Im Zuge der Überwachung von Lebensmitteln ist es Ihre Aufgabe regelmässig Fischproben auf die Schwermetalle Blei, Cadmium, Arsen, Chrom und Quecksilber zu untersuchen, wobei die typischen Werte von  $0,10 \text{ mg/kg}$  für Arsen bis  $0,001 \text{ mg/kg}$  für Cadmium reichen. Erarbeiten Sie eine vollständige Analysenstrategie. Gehen Sie dabei ein auf die Probennahme, Probenvorbereitung, Analysenmethode und Quantifizierung. Wie stellen Sie die Richtigkeit der Analyse sicher?

## Zusatzaufgabe (1 Punkt)

Bei der Untersuchung zweier Münzen auf Kupfer mit zwei Methoden erhalten Sie folgende Ergebnisse:

	Münze 1	Münze 2
XRF	$99,5 \pm 0,2 \%$	$93,9 \pm 0,2 \%$
ICP-OES	$4,5 \pm 0,1 \%$	$93,8 \pm 0,1 \%$

Stellen Sie eine (begründete) Vermutung an warum es zu den Abweichungen kommt.