

**Schriftliche Prüfungen**  
**Jahreskurs Analytische Chemie I&II**  
**Winter 2010/2011**  
**BSc D-CHAB/BIOL**

---

Vorname: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_

---

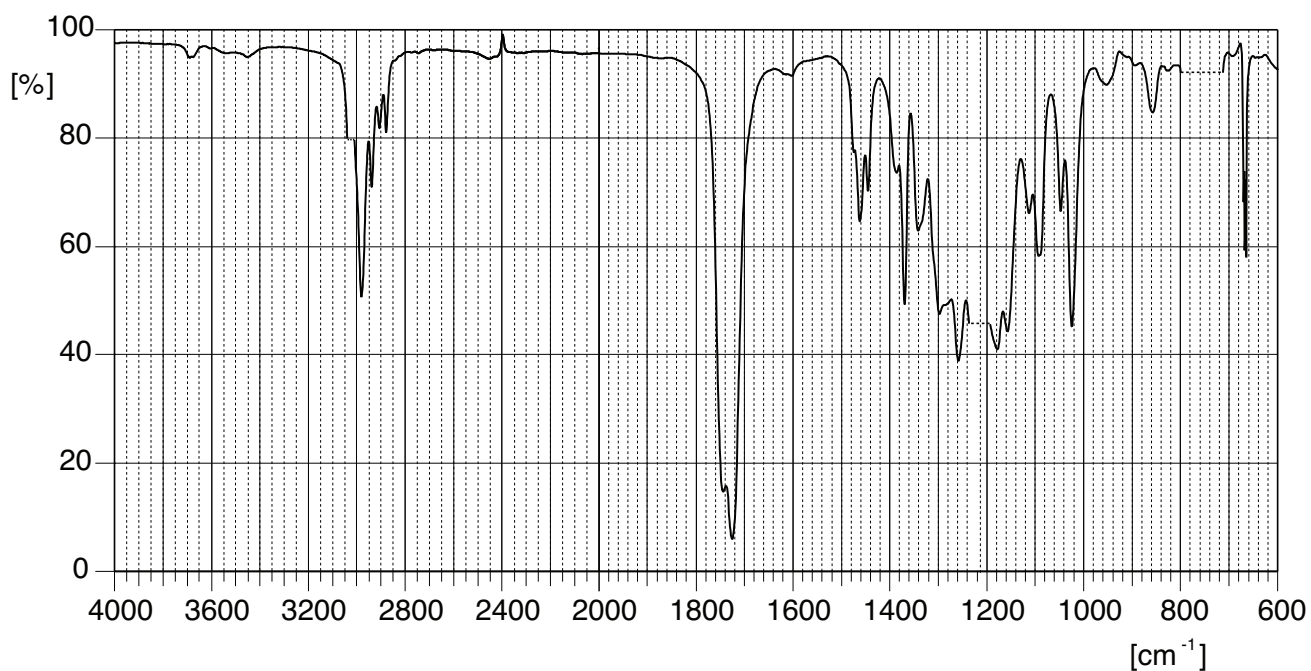
- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- **Zeit: 120 Min.** Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.
- Es sind alle Hilfsmittel mit Ausnahme von Computern und Telekommunikation erlaubt.
- Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. 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.
- Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben. Die Aufgabenstellung ist ebenfalls einzureichen.
- Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

## Prüfungsaufgabe 1: Spektrenübung 1

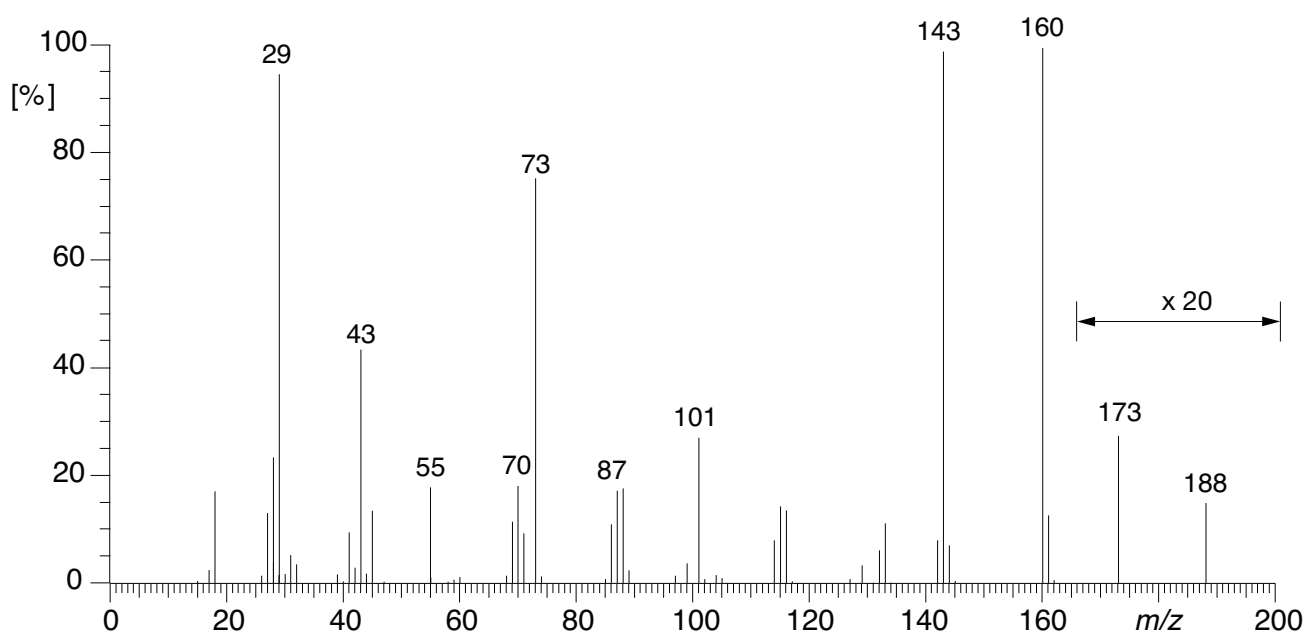
Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung **Z27**.

- a) Ermitteln Sie die Strukturelemente der Verbindung **Z27**. Welche spektralen Daten legen Sie Ihrer Auswahl zugrunde?
  - b) Leiten Sie aus den gefundenen Strukturelementen die Konstitution von **Z27** her.
  - c) Ordnen Sie **tabellarisch** die wichtigsten Signale im IR- und MS-Spektrum sowie alle Signale in den NMR-Spektren soweit möglich zu.
- Zusatzfragen:
- **$^1\text{H}$ -NMR:** Erklären Sie das Kopplungsmuster des Signals bei 4.22 ppm.
  - **MS:** Welche Fragmentierung und/oder Umlagerung schlagen Sie vor, um das Signal bei  $m/z$  160 zu erklären?

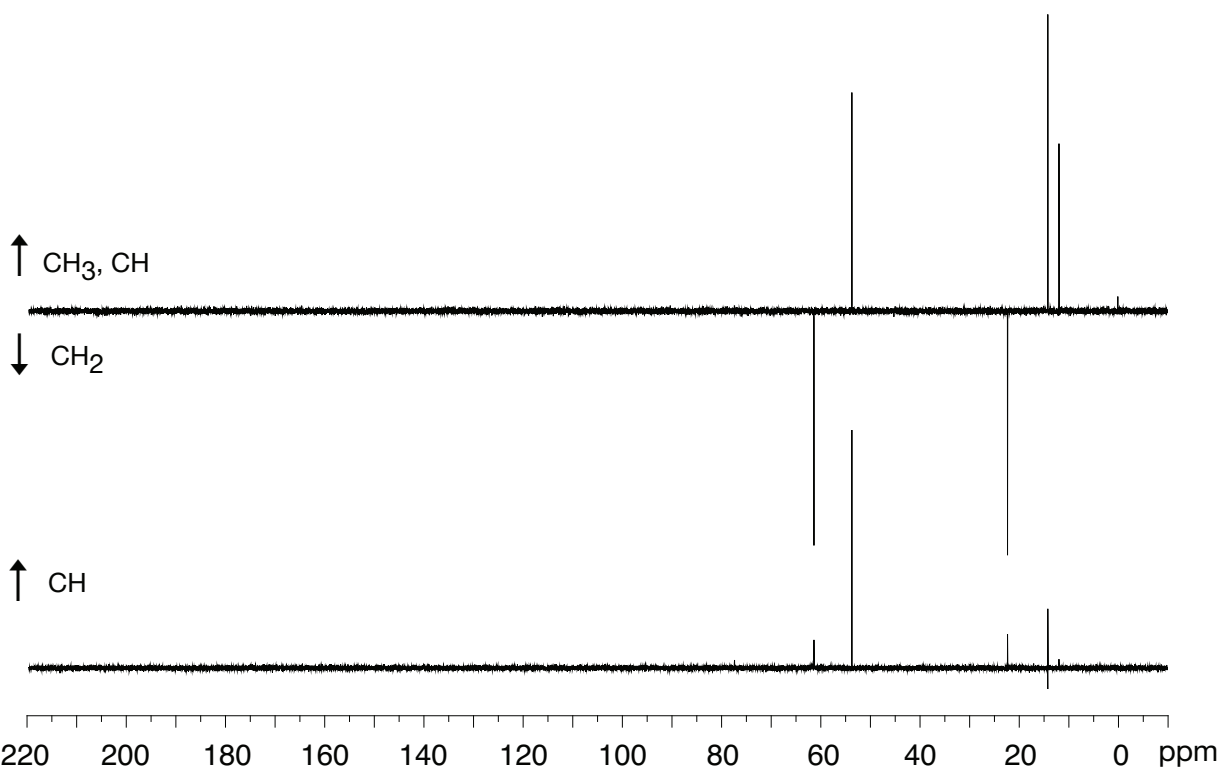
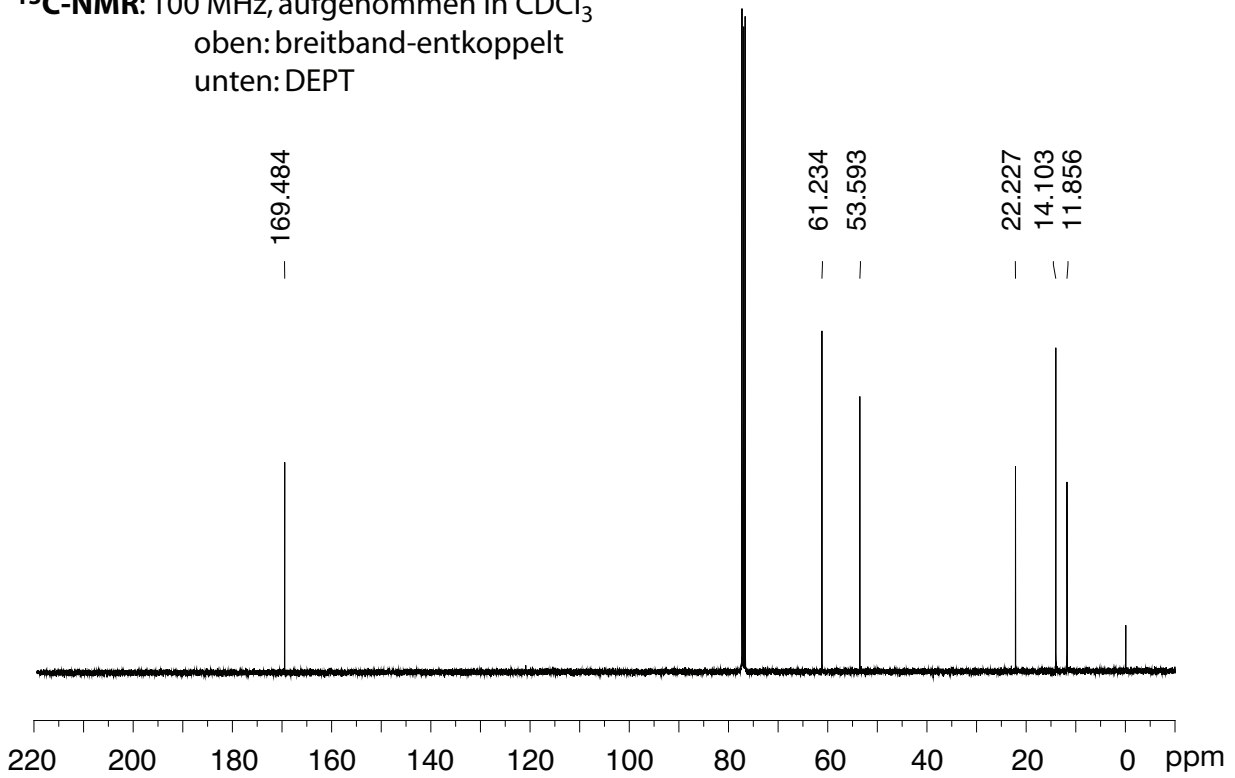
**IR:** Perkin-Elmer Modell Spectrum 100  
aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$



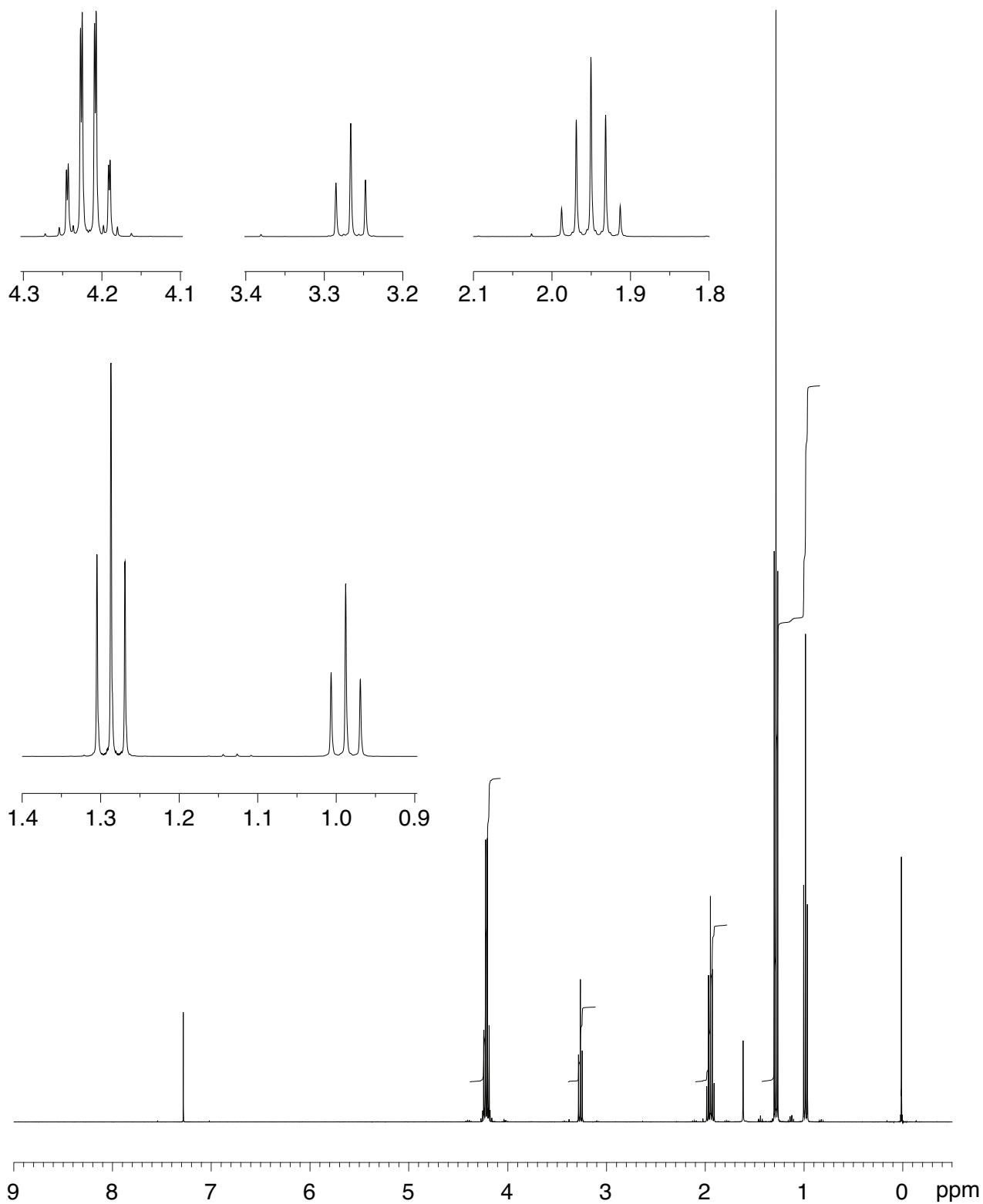
**MS:** EI, 30 eV



$^{13}\text{C-NMR}$ : 100 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$   
oben: breitband-entkoppelt  
unten: DEPT



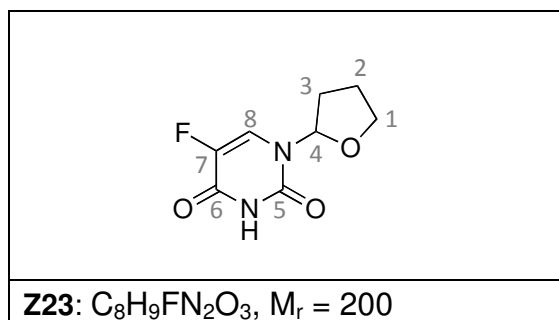
$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$



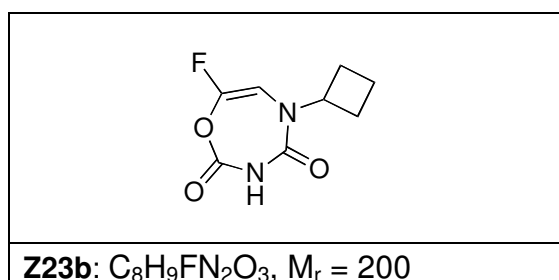
## Prüfungsaufgabe 2: Spektrenübung 2

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie die  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ (COSY)- und  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ (HSQC)- Korrelationsspektren der Verbindung **Z23**.

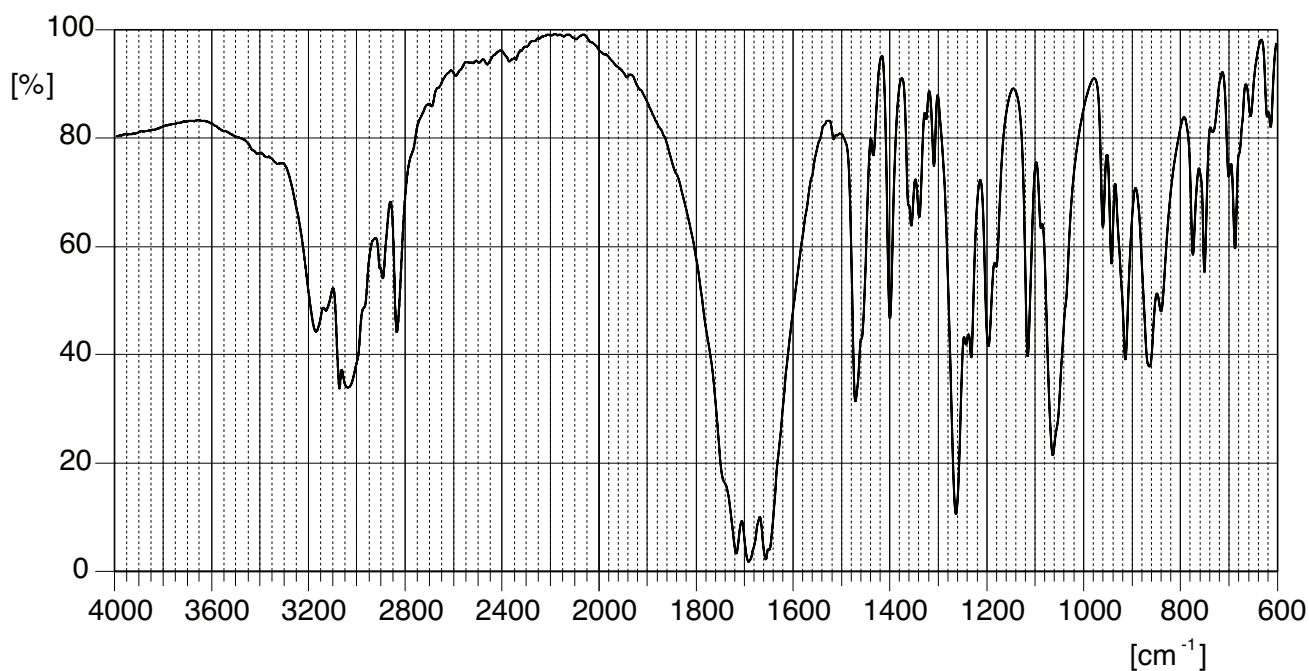
Bearbeiten Sie folgende Fragen zu **Z23**:



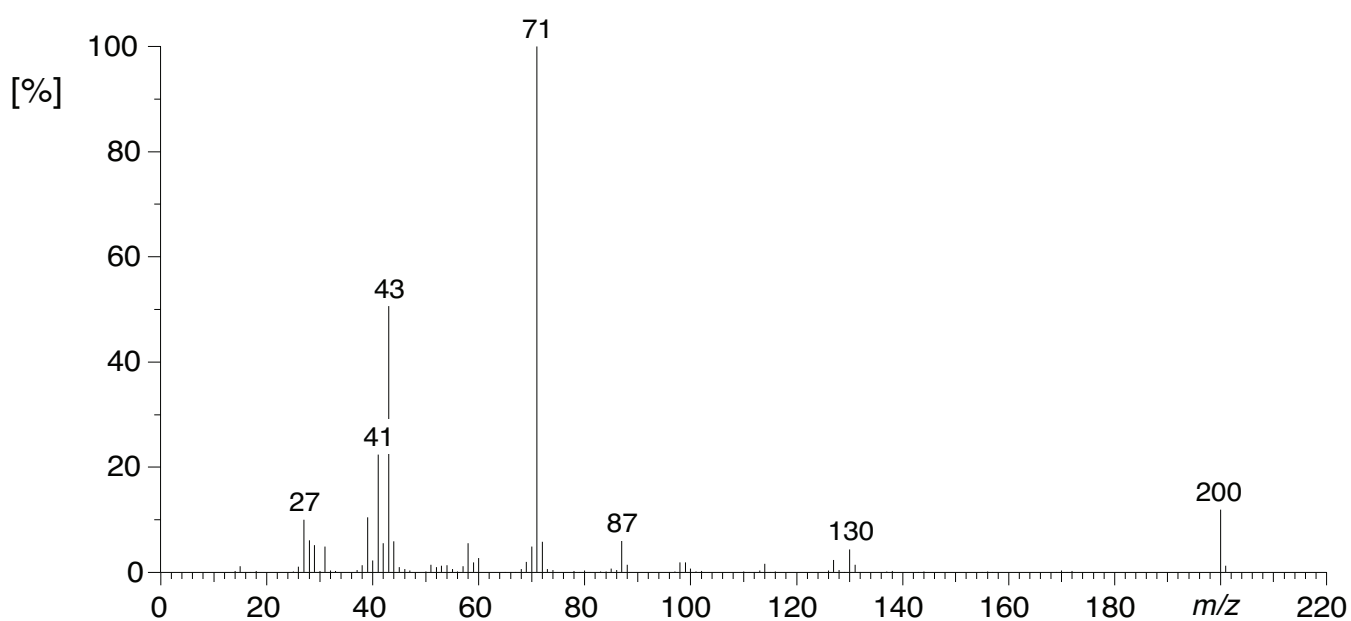
- a) Zum IR-Spektrum:
- Ordnen Sie mindestens 3 typische Banden im IR-Spektrum der Verbindung **Z23** zu.
- b) Zum MS-Spektrum:
- Welche Fragmentierung und/oder Umlagerung schlagen Sie vor, um den Basispeak zu erklären?
  - Welche Fragmentierung und/oder Umlagerung schlagen Sie vor, um das Signal bei  $m/z$  130 zu erklären?
  - Wie erklären Sie sich die geringe Anzahl von Fragmentierungsprodukten?
- c) Zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:
- Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält mehr Signale als die Anzahl der Kohlenstoffatome in **Z23**. Erklären Sie, warum dies der Fall ist.
  - Führen Sie eine **tabellarische** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu den Kohlenstoff-Atomen der Verbindung **Z23** durch. Verwenden Sie hierfür die Kohlenstoff-Nummerierung der obenstehenden Abbildung.
- d) Zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:
- Führen Sie eine **tabellarische** Zuordnung **aller** Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu den Protonen der Verbindung **Z23** durch. Nehmen Sie hierfür die  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ (COSY)- und  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ (HSQC)-Korrelationsspektren zu Hilfe und verwenden Sie die Kohlenstoff-Nummerierung der obenstehenden Abbildung.
  - Erklären Sie das Aufspaltungsmuster des Signals bei 7.42 ppm sowie die Signalform des Signals bei 9.2 ppm.
- e) **Z23b** ist ein Konstitutionsisomer von **Z23**. Nennen Sie mindestens 3 spektrale Eigenschaften in drei unterschiedlichen Spektren, mit denen **Z23b** von **Z23** unterschieden werden könnte.



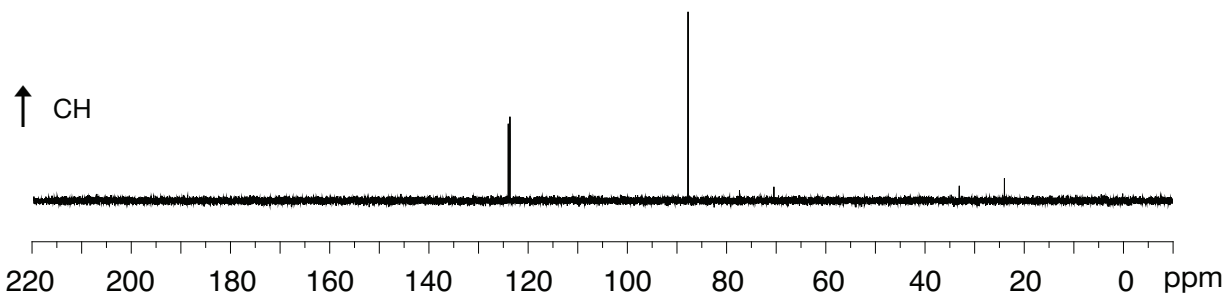
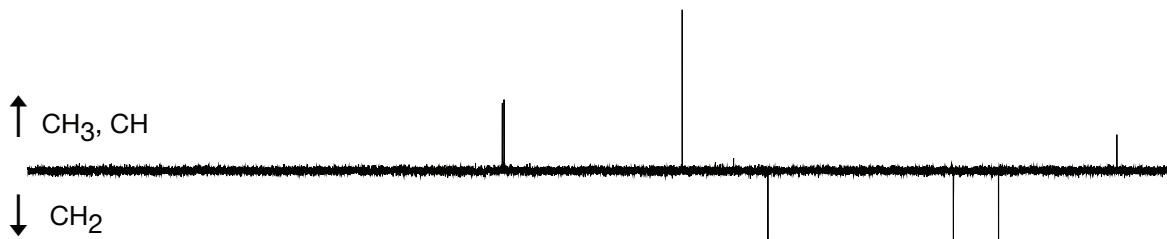
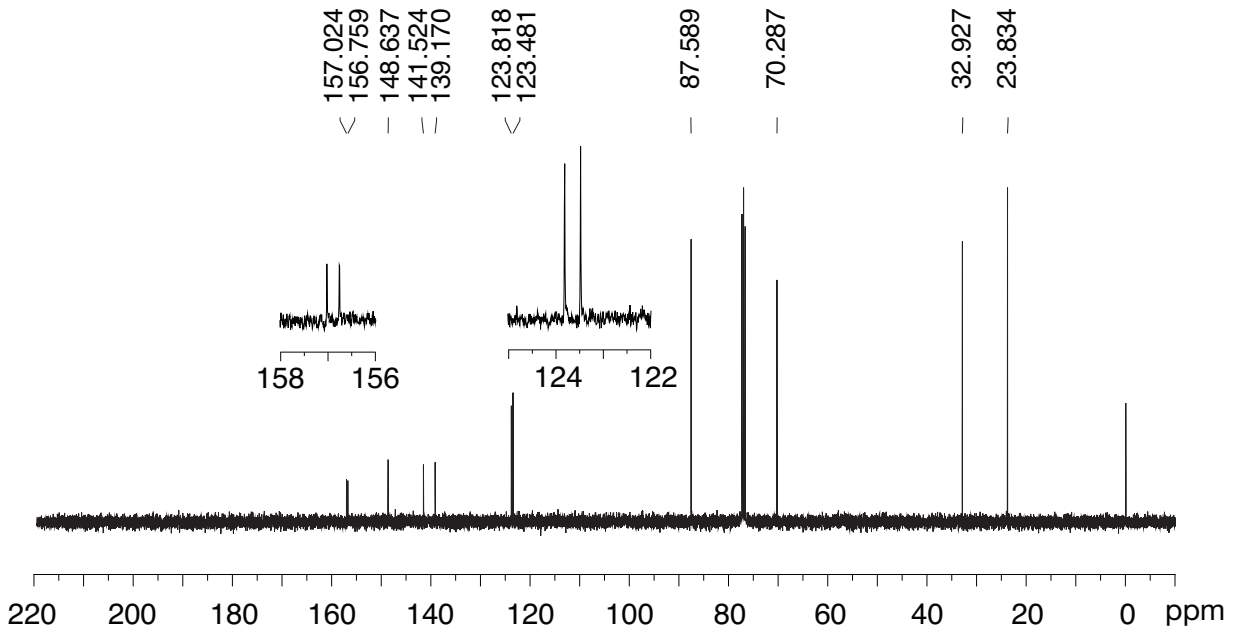
**IR:** Perkin-Elmer Modell Spectrum 100  
 aufgenommen als KBr-Pressling



**MS:** EI, 75 eV, SDBS Nr. 15411

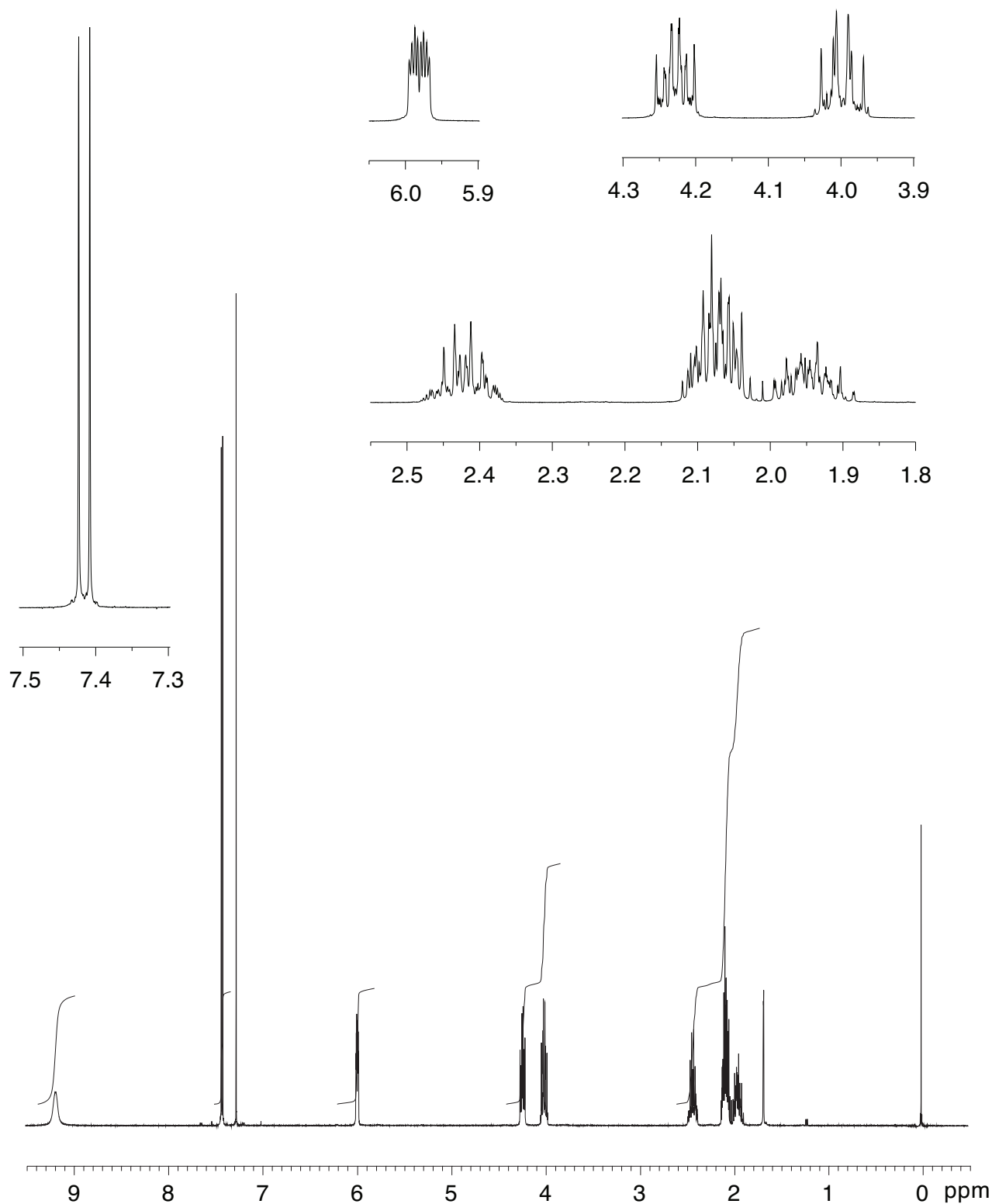


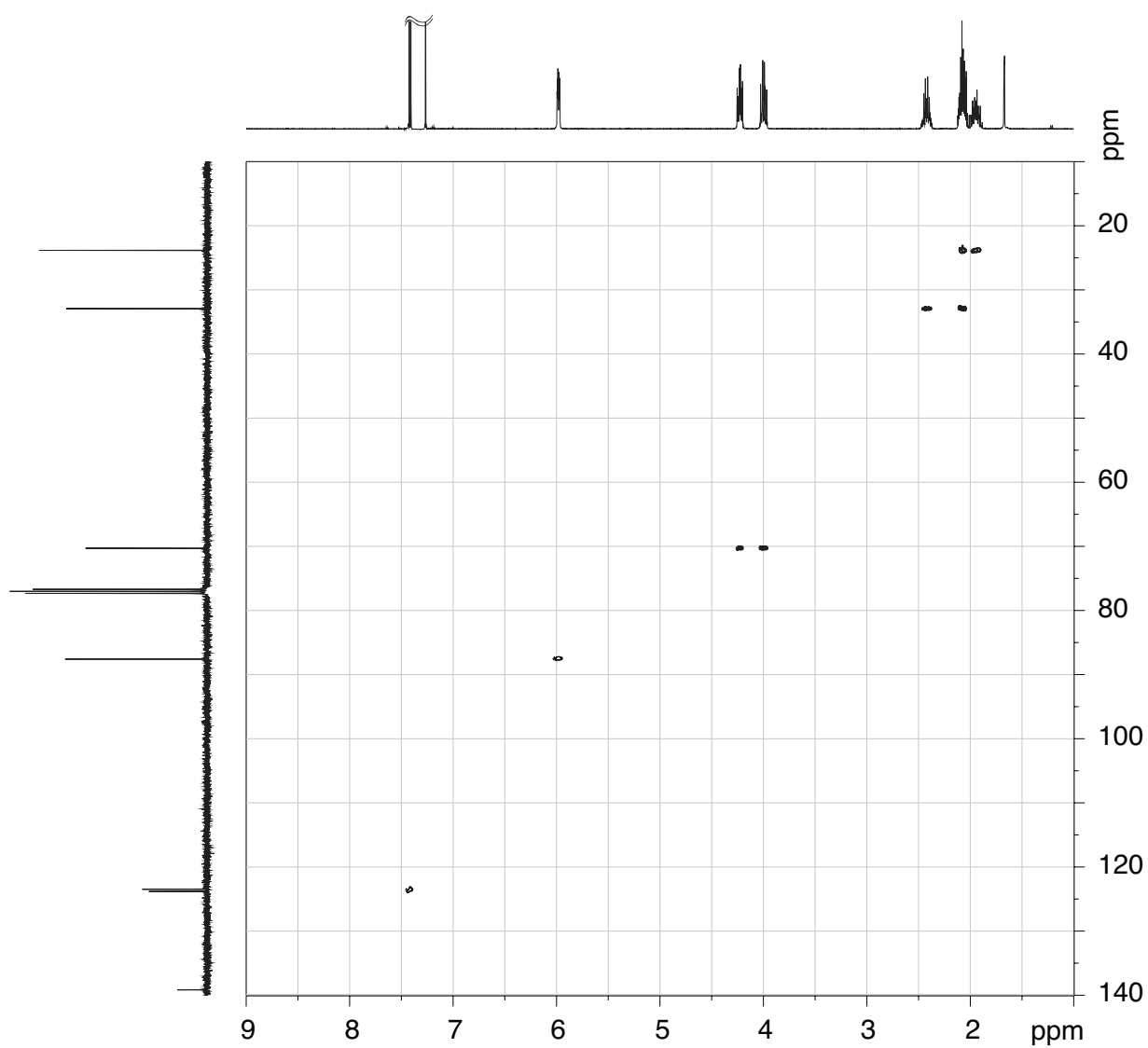
**<sup>13</sup>C-NMR:** 100 MHz, aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>  
 oben: breitband-entkoppelt  
 unten: DEPT



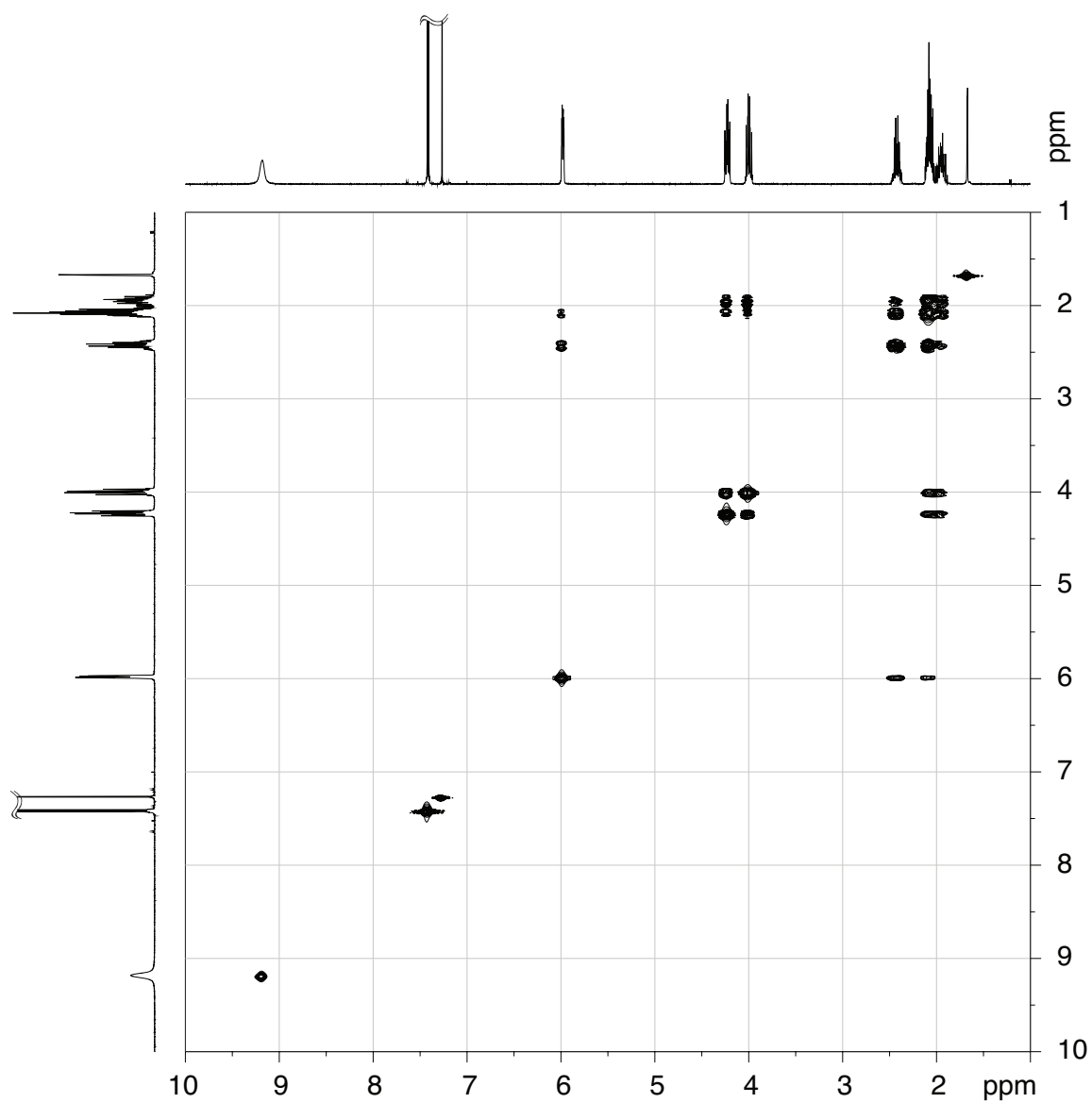


$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$



**HSQC:** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ 

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY: 400 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$



### Prüfungsaufgabe 3: Trennmethoden

Die Abbildung zeigt eine Trennung mittels der modernen "UPLC" Methode.

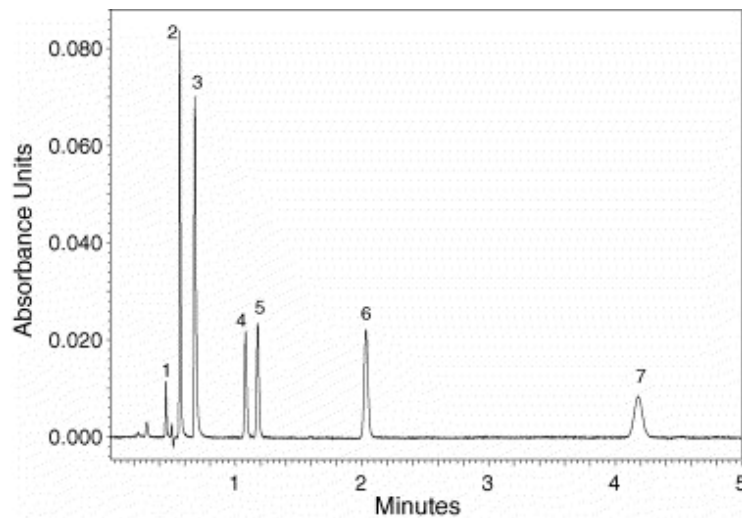


Abb: Analyse einer Testsubstanz-Mischung mittels einer 10 cm x 2.1 mm (Länge x Innendurchmesser) UPLC Kolonne. Detektion bei 210 nm. Peak-Zuordnungen: 1 = Uracil, 2 = Coffein, 3 = Pyridin, 4 = Anilin, 5 = Phenol, 6 = Acetophenon, 7 = Benzol. Aus: A. de Villiers et al, J. Chromat. A 1127 (2006) 60-69.

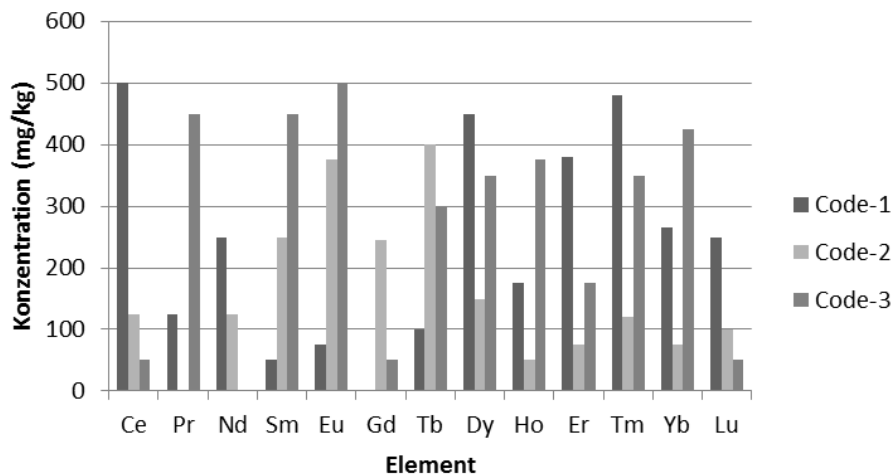
Beantworten Sie die folgenden Fragen:

- Spezifizieren Sie das Trennsystem so weit wie möglich (stationäre Phase, mobile Phase, Detektionssystem, ....) und schätzen Sie anhand des Chromatogramms die lineare Strömungsgeschwindigkeit ab.
- Inwiefern unterscheidet sich die Packung einer UPLC-Säule von derjenigen einer herkömmlichen HPLC-Säule und welche Auswirkungen hat dies auf die Trennung?
- Bestimmen Sie für die Signale von Anilin und Phenol die Auflösung.
- Bestimmen Sie für die Signale von Coffein und Benzol jeweils die theoretische Bodenhöhe. Ist das Resultat der Bodenhöhe kompatibel mit den in der UPLC üblichen Kolonnen-Packungen? Argumentieren Sie mit Hilfe der Van-Deemter Gleichung.

## Prüfungsaufgabe 4: Elementanalytik

Eine Firma, welche Polymere für die Autoindustrie herstellt, möchte ihre Produkte eindeutig kennzeichnen. Dies dient zum einen der Unterscheidung verschiedener Chargen und Produktionszeitpunkte. Zum anderen möchte die Firma ein Merkmal für die Echtheit der eigenen Produkte haben.

Erste Versuche haben gezeigt, dass Nanopartikel, welche alle Seltenen Erden (Ce – Lu) enthalten, erfolgreich in die Matrix eingebracht werden können. Bevor das Ganze nun in der Routine angewendet werden kann, soll das analytische Verfahren für die Bestimmung der Wiederfindungsrate validiert werden. Die Konzentration der Seltenen Erden im Polymer variiert zwischen 50 – 500 mg/kg. Die Entwickler dieser Methode verwenden Konzentrationsmuster, sogenannte Barcodes oder Fingerprints. Drei Beispiele für solche Barcodes sind nachfolgend abgebildet.



- Welche (in der Vorlesung behandelten) Methoden sind geeignet, um die Elemente (Seltene Erden) in einem Polymer zu bestimmen? Erklären Sie für **eine dieser Methoden** den Aufbau und die Funktionsweise.
- Beschreiben Sie die Probenvorbereitung, Verdünnung und geben Sie einen geeigneten Kalibrationsbereich für diese Aufgabe an.
- Aufgrund des eingeschränkten Exports von Seltenen Erden soll deren Konzentration soweit wie möglich reduziert werden. 0.5 Gramm Polymer sollen routinemässig aufgeschlossen und auf 1 L verdünnt werden. Die Nachweisgrenzen für die aufgeschlossenen Proben liegen im Bereich von 0.1 µg/L – 1 µg/L. Wenn bisher 50 bis 500 mg/kg eingesetzt wurden, kann man aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit viel Material einsparen. Um welchen Faktor könnte die Konzentration der Seltenen Erden im Polymer verringert werden, damit man sie in der beschriebenen Verdünnung noch immer nachweisen kann?
- Das Barcodelesen soll nun routinemässig implementiert werden. Trotz der Kosten der Seltenen Erden wurde die Konzentration nicht gesenkt, sondern zum Teil noch erhöht. Erklären Sie den Sinn dieser Konzentrationserhöhung für die Routineanalyse.

Zusatzfrage: Code-1 wird von zwei unabhängigen Laboratorien gemessen. Das Labor 1 findet kein Gadolinium in der Probe (Gd), Labor 2 bestimmt auf  $m/z = 156$  eine Konzentration von 10 mg/kg Gadolinium. Geben Sie mögliche Ursachen für diesen Unterschied?