



Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

Schriftliche Prüfung
**529-0289-00J Analytische Chemie I /
Instrumentalanalyse organischer Verbindung
Winter 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 ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **C01**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von **C01**.

Zum IR Spektrum (3 Punkte):

(I) Welche Hinweise auf funktionelle Gruppen der gesuchte Struktur **C01** finden Sie im IR-Spektrum? (Gehen Sie dabei auf drei Banden ein!)

Zum MS (5 Punkte):

(I) Bestimmen Sie den Molekülionenpeak und den Basispeak im Massenspektrum.

(II) Welche nützlichen Informationen für die Strukturaufklärung der gesuchten Struktur **C01** können Sie aus dem Massenspektrum ablesen? (Nennen Sie deren drei)

Zum ^1H -NMR Spektrum (4 Punkte):

(I) Werten Sie aus den im Spektrum eingezeichneten Integralkurven das Verhältnis der Wasserstoffatome aus.

Wie würden Sie die Multiplizitäten der folgenden Signale beschreiben?

Im Bereich welcher typischer Strukturelemente liegen diese Signale?

Verwenden Sie dabei in der unten stehenden Tabelle:

Multiplizität:

s für Singulett

d für Dublett

t für Triplett

q für Quartett

m für Multipliett höhere Ordnung

Präfix **br** für breite Signale

Strukturelement:

unfunktionalisiertes Alkan

Aromat

funktionalisiertes Alkan

austauschbares Proton

Olefin

Chemische Verschiebung	Integralverhältnis	Multiplizität	Strukturelement
8.15 – 8.12 ppm			
7.76 - 7.72 ppm			
3.96 ppm			

Zum ^{13}C -NMR Spektrum (2 Punkte):

(I) Bestimmen Sie die Art des Kohlenstoffs mit Hilfe des ^{13}C -NMR Spektrums.

Chemische Verschiebung	C, CH, CH ₂ , CH ₃
165.5 ppm	
134.1 ppm	
132.4 ppm	
130.2 ppm	
118.1 ppm	
116.5 ppm	
52.6 ppm	

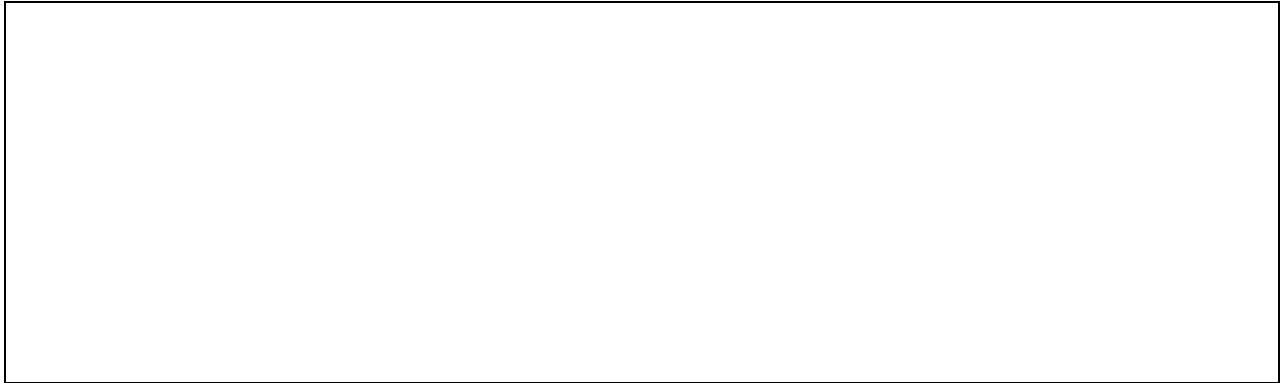
Zum Gesamten(16 Punkte):

(I) Welche Strukturelemente sind im gesuchten Molekül **C01** vorhanden?
Berücksichtigen Sie alle bisherigen gesammelten Informationen.

(II) Wie lautet die Summenformel des gesuchten Moleküls **C01**?

(III) Berechnen Sie die Doppelbindungsäquivalente mit Hilfe der Summenformel.
(Geben Sie die Rechnung an.)

(IV) Zeichnen Sie das gesuchte Molekül **C01** in der richtigen Konstitution.



(V) Ordnen Sie die zwei Signale im $^1\text{H-NMR}$ bei der chemischen Verschiebung von 8.15 – 8.12 ppm und 7.76 - 7.72 ppm den Protonen im gesuchten Molekül **C01** zu. Begründen Sie!



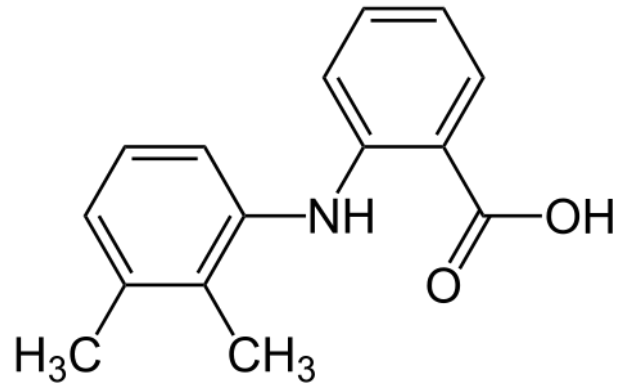
(VI) Schlagen Sie je eine Struktur für die zwei Fragmente bei der Masse 130 m/z und 102 m/z vor.



Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

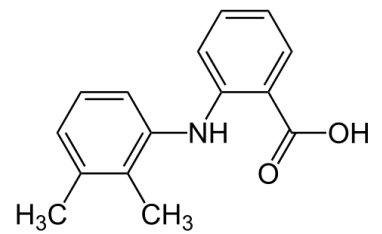
Im **separaten Handout C02** finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR-, COSY- und ^{13}C -NMR-Spektren des Moleküls **C02**.

Mefenaminsäure wird als Schmerzmittel gebraucht und hat die folgende Struktur:



C02

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



Zum IR-Spektrum (10 Punkte):

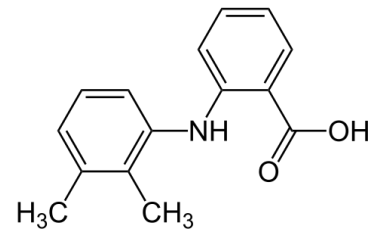
(I) Welche Eigenschaft muss ein Molekül aufweisen, damit es IR-aktiv ist?

(II) Welche Molekülschwingungen verursachen diese Banden?

Bandenposition	Schwingung
3530 cm^{-1}	
3340 cm^{-1}	
3070 cm^{-1}	
1665 cm^{-1}	

(III) Welche Auswirkungen hätte eine Erhöhung der Konzentration des Analyten auf das IR-Spektrum? Nennen Sie zwei Aspekte.

Zum Massenspektrum (8 Punkte):



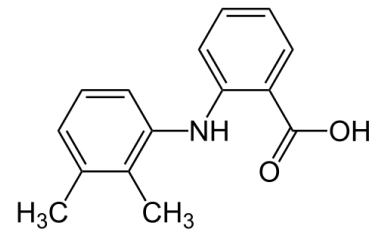
(I) Identifizieren Sie den Molekülionenpeak von **C02**.

(II) Welches Fragment ist für das Signal bei 223 m/z verantwortlich? Geben Sie die Summenformel an und schlagen Sie eine Struktur für das Fragment vor.

(III) Welche Signale im Massenspektrum sind Indikatoren für Aromaten? Wählen Sie zwei der Indikatoren aus und zeichnen Sie die zugehörigen Strukturen.

Zum ^1H -NMR Spektrum (4 Punkte):

(I) Vervollständigen Sie die folgende Tabelle:



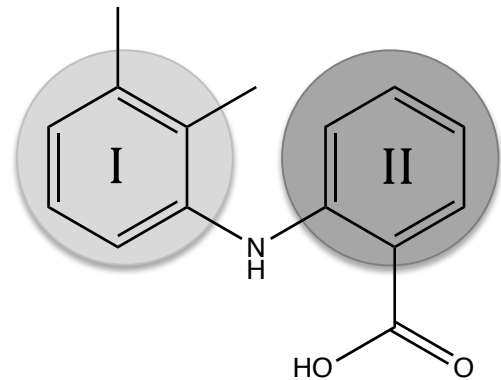
Index	Chemische Verschiebung	Integralverhältnis
1	11.14 ppm	
2	9.46 ppm	
3	8.02 - 7.98 ppm	
4	7.33 - 7.29 ppm	
5	7.20 - 7.10 ppm	
6	7.06 - 7.02 ppm	
7	6.76 - 6.68 ppm	
8	2.32 ppm	
9	2.15 ppm	

(II) Begründen Sie die Verbreiterung des Signals bei der chemischen Verschiebung von 11.14 ppm.

Zum COSY-Spektrum (5 Punkte):

(I) Ordnen Sie die Signale im $^1\text{H-NMR}$ den Spinsystemen I oder II zu. Siehe Abbildung unten rechts. *Nehmen Sie COSY und $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zur Hilfe.*

Chemische Verschiebung	Spinsystem I oder II
8.02 – 7.98 ppm	
7.33 -7.29 ppm	
7.20- 7.10 ppm	
7.06 – 7.02 ppm	
6.76 – 6.68 ppm	



Zum $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (8 Punkte):

(I) Weshalb weisen die quartären Kohlenstoff-Atome eine kleinere Intensität im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum auf als die C-H Signale?

(II) Wie kommt die Aufspaltung bei der chemischen Verschiebung von 29.8 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ zustande?

Prüfungsaufgabe 3: Elementanalytik

1. Multiple Choice

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist und entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH] zu kennzeichnen. Jeweils alles richtig beantwortet: 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte.

a) Wofür lassen sich AAS oder ICP-OES im Routinebetrieb sinnvoll einsetzen?

- Drogennachweis.
- Produktionsüberwachung in metallverarbeitenden Betrieben.
- Echtheitsuntersuchungen an Edelsteinen.
- Einzelpartikelanalysen im Zuge von Luftschadstoffuntersuchungen.

b) Methoden

- ICP-OES und Flammen-AAS gehören zu den Absolutmethoden.
- ETV-AAS gehört zu den Absolutmethoden.
- Alkali-Effekte treten nur bei ICP-OES, jedoch nicht bei der Flammen-AAS auf.
- Die simultane Erfassung vieler Analyten ist mit ICP-OES möglich.

c) Sie entnehmen 0.150 g einer feste Probe, die 150 ppm Arsen enthält, schliessen diese geschlossen unter Hitze mit 5,5 mL HNO_3 und 1,5 mL H_2O_2 auf und füllen auf 50 mL mit Wasser auf. Die Arsen-Konzentration in der Analysenprobe beträgt nun...

- 900 ng/g.
- 450 ng/g.
- 90 nmol/L.
- 450 ppb.

d) Im Zuge der Untersuchung von Blutproben auf einen Platin-Komplex geben Sie während der Probenvorbereitung zu jeder Blutprobe eine bekannte Menge Palladium. Palladium kann nun...

- ...zur Quantifizierung des Platins nach dem Standardadditionsverfahren genutzt werden.
- ...zur Bestimmung der Wiederfindungsrate nach einem Aufschluss der Probe genutzt werden.
- ...zur Interelementkorrektur genutzt werden.
- ...als interner Standard genutzt werden.

2. Analysenstrategie

a) Polyethylen wird weltweit jährlich im Multimillionen-Tonnen-Massstab hergestellt. Die Konzentration verschiedener Elemente (Additive, Katalysatorrückstände, Verunreinigungen) wird regelmässig untersucht, um die Qualitätsansprüche garantieren zu können. Für Verpackungen gilt nach Richtlinie 94/62/EC ein Grenzwert von 100 ppm für Blei, Kadmium und Quecksilber. Sie sollen im Auftrag einer Verbraucherschutzorganisation ca. 20 verschiedene Verpackungen auf diese Elemente untersuchen. Entwerfen Sie dafür eine Analysenstrategie. Beachten Sie, dass Sie damit auch in der Lage sein sollten, Mengen mit Faktor 50 unterhalb des Grenzwertes sicher zu quantifizieren. Geben Sie den Verdünnungsfaktor an.

(Je 1 Punkt für entsprechende Aussagen zur Probennahmestrategie (1), Probenvorbereitung (1) inkl. Mengen/Volumina/Verdünnungsfaktor (1), Analysenmethode (1), Quantifizierung/Kalibrierung (1)/ Kalibrationsbereich (1) und Resultatvalidierung (1).)

b) Nehmen Sie an, dass Sie nach einem Aufschluss der Probe eine trübe Lösung erhalten, die Sie filtrieren und anschliessend analysieren. Geben Sie an, welchen Einfluss dies auf die Richtigkeit des Ergebnisses haben könnte. Begründen Sie Ihre Aussage kurz. *(1 Punkt)*