

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

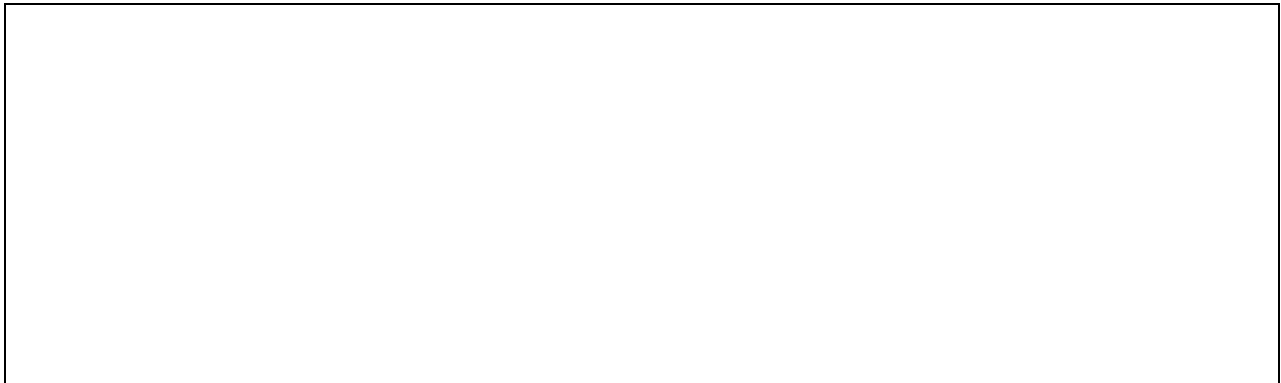
Zum Gesamten(16 Punkte):

(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 ^1H -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!



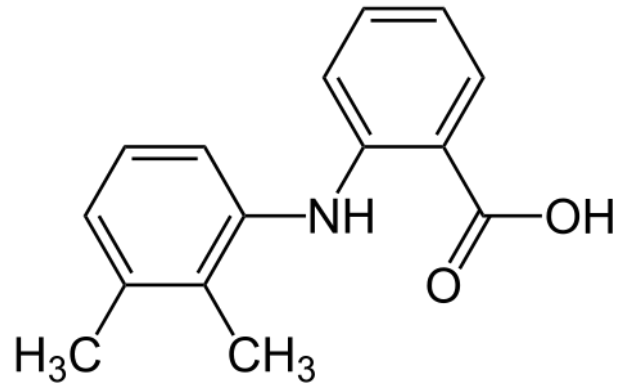
(VI) Schlagen Sie je eine Struktur für die zwei Fragmente bei der Masse 130 m/z und 102 m/z vor.



Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

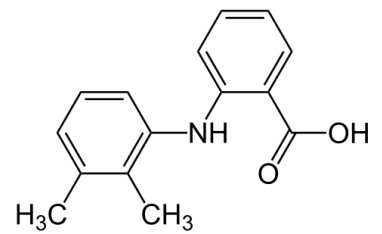
Im **separaten Handout C02** finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR-, COSY- und ^{13}C -NMR-Spektren des Moleküls **C02**.

Mefenaminsäure wird als Schmerzmittel gebraucht und hat die folgende Struktur:



C02

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



Zum IR-Spektrum (10 Punkte):

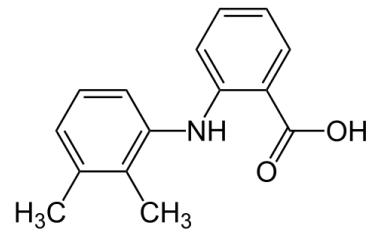
(I) Welche Eigenschaft muss ein Molekül aufweisen, damit es IR-aktiv ist?

(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):



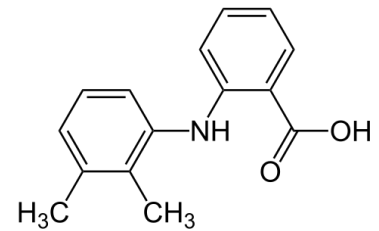
(I) Identifizieren Sie den Molekülionenpeak von **C02**.

(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:



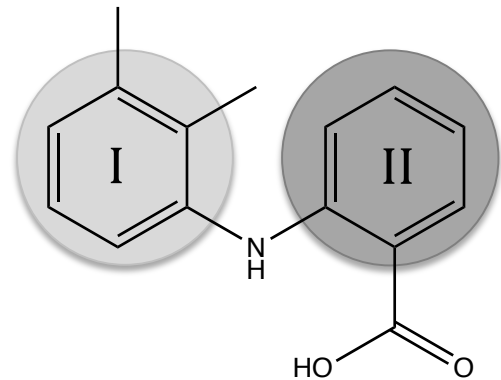
Index	Chemische Verschiebung	Integralverhältnis
1	11.14 ppm	
2	9.46 ppm	
3	8.02 - 7.98 ppm	
4	7.33 - 7.29 ppm	
5	7.20 - 7.10 ppm	
6	7.06 - 7.02 ppm	
7	6.76 - 6.68 ppm	
8	2.32 ppm	
9	2.15 ppm	

(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	



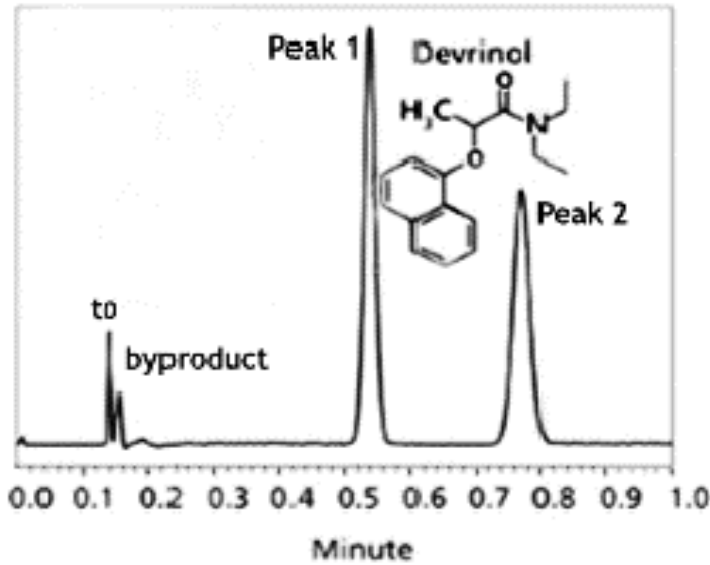
Zum $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (8 Punkte):

(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: Trennmethode

1. Die unten stehende Graphik zeigt ein Chromatogramm von Devrinol, einem selektiven Herbizid.



Particle size: 3µm
 Column: 3mm i.d x 100mm
 Mobile Phase: CO₂/MeOH 85:15
 Additive: none
 Pressure: 150 bar
 Flow rate: 3.6 ml/min
 Temperature: 40°C
 Detection: UV
 System: Aquity UPC2

a) Wieso finden wir bei der Trennung des Wirkstoffes zwei Peaks?

b) Um was für eine Chromatographieart handelt es sich hier?

c) Berechnen Sie die folgenden Kennzahlen:

Retentionsfaktor k	Peak 1	k =
Bodenhöhe H	Peak 2	H =
Resolution	Peak (1,2)	R =

- 2) Für die LC-Trennung von Proteinen wird als neueste Entwicklung die sogenannte Multi-Modale-Chromatographie angewendet. Ein Beispiel einer dafür verwendeten stationären Phase ist *Capto MMC* von GE-Healthcare:

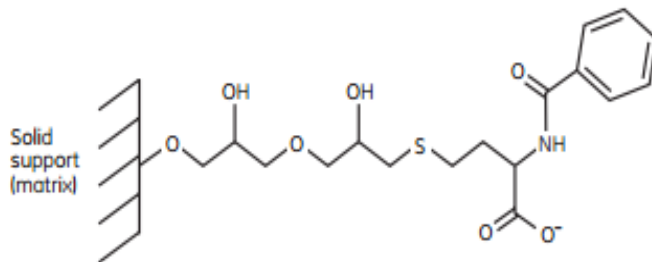


Fig 2. The multimodal ligand of Capto MMC.

Welche Wechselwirkungen werden bei diesem Liganden ausgenutzt und wie werden die entsprechenden LC-Techniken genannt? Füllen Sie zur Beantwortung dieser Fragen die gesuchten Begriffe in die unten stehende Tabelle ein:

Funktionelle Gruppe im Liganden von Capto MMC	Art der Wechselwirkung	Name der LC-Technik

Prüfungsaufgabe 4: Elementanalytik

1. Multiple Choice (4 Punkte)

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) XRF

- Eine grössere Wellenlänge entspricht einer grösseren Photonenenergie.
- Im Gegensatz zu Wasserstoff lässt sich Deuterium mit XRF messen.
- Wird ein Element durch die primäre Röntgenstrahlung ionisiert und das Atom relaxiert unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung, ist wird dies als Sekundärfluoreszenz bezeichnet.
- Die Absorptionskante bezeichnet die Energie, die mindestens notwendig ist, um eine Ionisierung der Elektronenschale auszulösen.

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. ICP-MS (4 Punkte)

a) Die induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie verdrängt zunehmend die Atomabsorptions- und Atomemissionsspektroskopie. Geben Sie drei Vorteile der ICP-MS im Vergleich mit AAS und ICP-OES an. (1 P, eins fehlt: 0.5 P, sonst 0)

b) Transferrin ist ein Glykoprotein, welches hauptsächlich für den Eisentransport in Wirbeltieren verantwortlich ist. Einer Ihrer Kollegen hat eine kleine Menge der eisenhaltigen Form dieses Proteins aus einer Blutprobe isoliert und Sie sollen es mittels ICP-MS quantifizieren.

Welches Eisenisotop wählen Sie für die Analyse? Geben Sie eine mögliche spektrale Interferenz an. Geben Sie immer sowohl die Nukleonen- als auch die Ladungszahl an. (0.5 P)

Nennen Sie zwei prinzipielle Möglichkeiten bei ICP-MS spektrale Interferenzen zu minimieren. (0.5 P)

Transferrin hat einen relativ hohen Schwefelgehalt. Geben Sie zwei Gründe an, die gegen eine Quantifizierung des Proteins über den Schwefelgehalt sprechen. (0.5 P)

Warum ist eine direkte Quantifizierung des Proteins in Blut ohne Isolierung des Proteins nicht sinnvoll? (0.5 P)

c) Nicht-spektrale Interferenzen spielen auch bei der ICP-MS eine grosse Rolle. Geben Sie zwei möglichst konkrete Szenarien an, bei der nicht-spektrale Interferenzen durch Vorgänge im Plasma ihre Ursache haben und nennen Sie jeweils eine Möglichkeit, diese zu umgehen. (je 1 P = 2 P)

3. Analysenstrategie (8 Punkte)

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 auch 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)