

Schriftliche Prüfung  
**529-0058-00J Analytische Chemie I&II**  
**Winter 2017**

---

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-,  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung **C05**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von **C05**.

### Zum IR Spektrum (4 Punkte):

**(I)** Ordnen Sie die Bande bei  $2994\text{ cm}^{-1}$  der entsprechenden Molekülschwingung zu.

**(II)** Wie ist der Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Frequenz der entsprechenden Schwingung?

**(III)** Von welchen Faktoren hängt die Position einer Bande im IR-Spektrum ab? Erklären Sie den Fall eines hypothetischen zwei atomigen Moleküls.

**Zum MS (4 Punkte):**

**(I)** Erklären Sie das Isotopenmuster für **a)** den Basispeak und **b)** den Peak bei  $m/z$  122.

**(II)** Welche Ionisationsmethode wurde verwendet? Erklären Sie die Methode.

**Zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (2 Punkte):**

**(I)** Welchen Ursprung haben die drei Peaks im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum?

**Zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (1 Punkte):**

**(I)** Bestimmen Sie die Art des Kohlenstoffs mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

Chemische Verschiebung	C, CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
30 ppm	
81 ppm	

**Zum Gesamten (15 Punkte):**

**(I)** Wie lautet die Summenformel des gesuchten Moleküls **C05**?

**(II)** Berechnen Sie die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente mit Hilfe der Summenformel. (Geben Sie die Rechnung an.)

**(III)** Welche Strukturelemente sind im gesuchten Molekül **C05** vorhanden? Berücksichtigen Sie alle bisher gesammelten Informationen.

**(IV)** Zeichnen Sie die Konstitution des Moleküls **C05**.



**(V)** Welches Fragment ist für das Signal bei 52 m/z im Massenspektrum verantwortlich? Geben Sie die Summenformel an und schlagen Sie eine Struktur für das Fragment vor.



**(VI)**

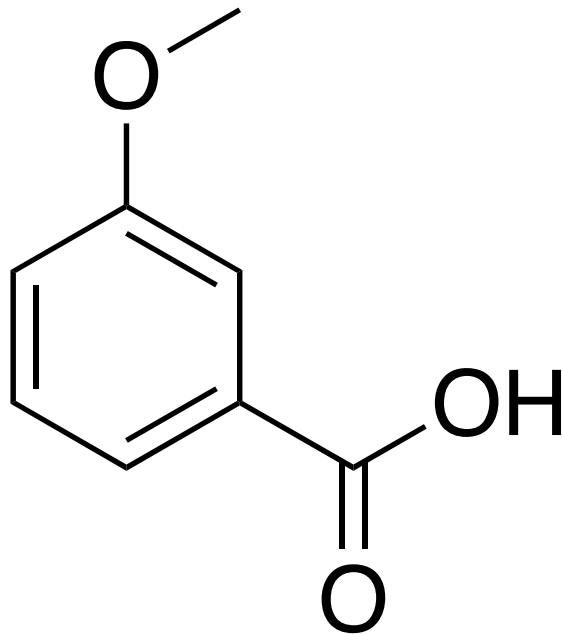
**a)** Welches Strukturelement im Molekül **C05** ist nicht im IR-Spektrum sichtbar? Begründen Sie.

**b)** Würde man dieses Strukturelement im Raman-Spektrum sehen? Begründen Sie.



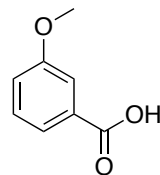
## Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Moleküls **C06**.



**C06**

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



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

**(I)** Welche Molekülschwingungen verursachen diese Banden im IR-Spektrum?

Bandenposition	Schwingung
1588 cm <sup>-1</sup>	
1694 cm <sup>-1</sup>	
2840 cm <sup>-1</sup>	

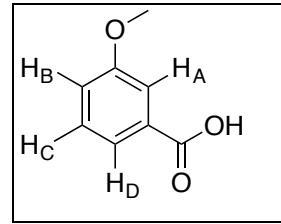
**(II)** Erklären Sie das breite Bande zwischen 2400 und 3100 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum.

**Zum Massenspektrum (3 Punkte):**

**(I)** Zeichnen Sie die Fragmente, die zu den Signalen im Massenspektrum bei m/z 135 und 107 führen. (inkl. Ladung)

**Zum  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (11 Punkte):**

**(I)** Bei allen vier Multipletts im aromatischen Bereich handelt sich um ein Dublett von Dublett von Dublett (ddd). Welche zwei Multipletts können Sie aufgrund der relativen Grösse der Kopplungskonstanten gut zu ordnen? Erklären Sie und verwenden Sie die Indices in der Abbildung rechts.



**(II)**

- a)** Berechnen Sie die Kopplungskonstanten für das Multiplett bei 7.17-7.21 ppm.  
**b)** Wie verändert sich der Abstand zwischen den Sublinien dieses Multipletts (in Hz), wenn Sie von einem 500 MHz Spektrometer zu einem 300 MHz Spektrometer gehen?

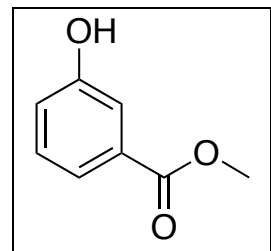
**(III)** Wie viele Multipletts mit verschiedener chemischer Verschiebung im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  würden Sie erwarten, wenn die Carboxylgruppe in para-Position zur Methoxygruppe stehen würde. Begründen Sie.



**(IV)** Generell: Welche Effekte bestimmen den Einfluss einer Methoxygruppe auf die chemische Verschiebung der aromatischen Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum? Unterscheiden Sie zwischen ipso, ortho, meta und para Position.

**Allgemein (3 Punkte):**

**(I)** Was wären die spektralen Unterschiede zwischen dem rechts abgebildeten Molekül und dem Molekül **C06**? Geben Sie zu jeder unten erwähnten Analysetechnik einen erwarteten Unterschied an.



**IR:**

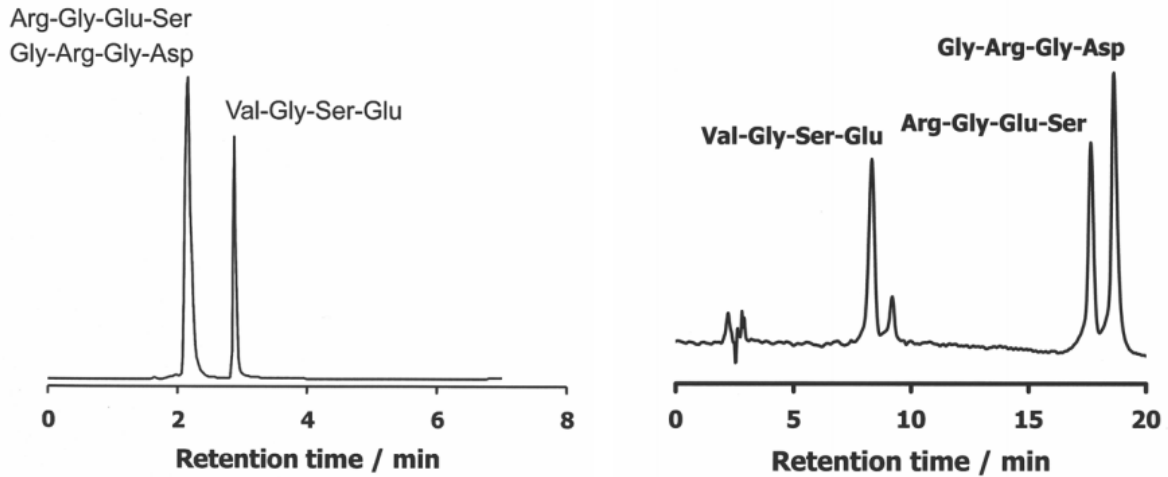
**MS:**

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:**

### Prüfungsaufgabe 3: Trennmethode

Die untenstehende Graphik zeigt die Trennung von drei Oligopeptiden mit 2 unterschiedlichen isokratischen LC-Methoden (95:5 (v/v) CH<sub>3</sub>CN:200 mM Ammoniumacetat pH 5).

Von den drei Peptiden weist Gly-Arg-Gly-Asp die beste Wasserlöslichkeit auf.



Um was für HPLC-Arten könnte es sich bei diesen beiden Trennungen handeln? Begründen Sie ihre Vermutungen. Welche Liganden werden bei den betreffenden Methoden eingesetzt und welche Wechselwirkungen sind für die Retention der Substanzen verantwortlich?

Tragen Sie ihre Befunde in die unten stehende Tabelle ein.

	Chromatogramm 1	Chromatogramm 2
a) LC-Art Begründung		
b) Mögliche Liganden (funktionelle Gruppen) der stationären Phase, die Sie für die Antwort a) gewählt haben		
c) Art der Wechselwirkung(en) zwischen Analyt und stationärer Phase		

d) Berechnen Sie die Bodenzahl für den zweiten Peak von Chromatogramm 1.

e) Berechnen Sie die Resolution der beiden zuletzt eluierenden Peaks von Chromatogramm 2.

## Prüfungsaufgabe 4: Elementanalytik

### 1. Multiple Choice

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist. Kreuzen Sie zutreffendes an:   
Jeweils alles richtig beantwortet: 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte.

a) Welche Fragestellung kann prinzipiell mit Methoden der Elementanalytik beantwortet werden?

- |                          |                          |  |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quantifizierung von Titandioxid-Nanopartikeln in Ketchup                   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Detektion von Zinnober in Gemälden   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Toxikologische Untersuchung von Teigwaren bezüglich Acrylamid              |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Bestimmung des Schwermetalleintrag in einen Fjord durch ein Schiffsunglück |

b) Welche Aussagen treffen auf Analysen mittels ICP-OES zu?

- | Richtig                  | Falsch                   |   |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quantifizierungen mittels ICP-OES basieren auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Die Emission steigt linear mit der Analytkonzentration.                       |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Die Temperatur steigt exponentiell mit der Analytkonzentration.               |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Die spektrale Auflösung sinkt mit steigender Matrixkonzentration.             |

c) In Gletschereis aus dem Himalaja soll Blei bestimmt werden. Welche Kriterien muss die Analysenmethode unbedingt erfüllen?

- | Richtig                  | Falsch                   |                      |
|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Selektivität         |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Mobilität            |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | geringer Platzbedarf |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Automatisierung      |

d) Eine Cadmium-Analyse mit ICP-MS mit Standardaddition zur Quantifizierung führt zu falschen Ergebnissen. Was sind mögliche Ursachen?

- | Richtig                  | Falsch                   |   |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Kontamination während der Probenvorbereitung      |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | spektrale Interferenz                             |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ionisierungsinterferenz                           |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Transportunterschiede zwischen Probe und Standard |

2. Sie werden beauftragt, die Elementzusammensetzung der Ziegel (gebrannter Ton oder Lehm, also heterogen und silikatische Matrix) in einem antiken Theater in Mainz aus der Römerzeit zu bestimmen. Erste Untersuchungen mit einer (anderen) Methode haben bereits gezeigt, welche Gehalte für einige Elemente zu erwarten sind:  $\text{TiO}_2$  60 Gewichts-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 Gewichts-%, Cu 30 mg/kg, Ni 100 mg/kg.

Ihnen liegt zunächst eine Probe von 5 g vor, die bereits zu jeweils einem feinen Pulver gemahlen wurde.

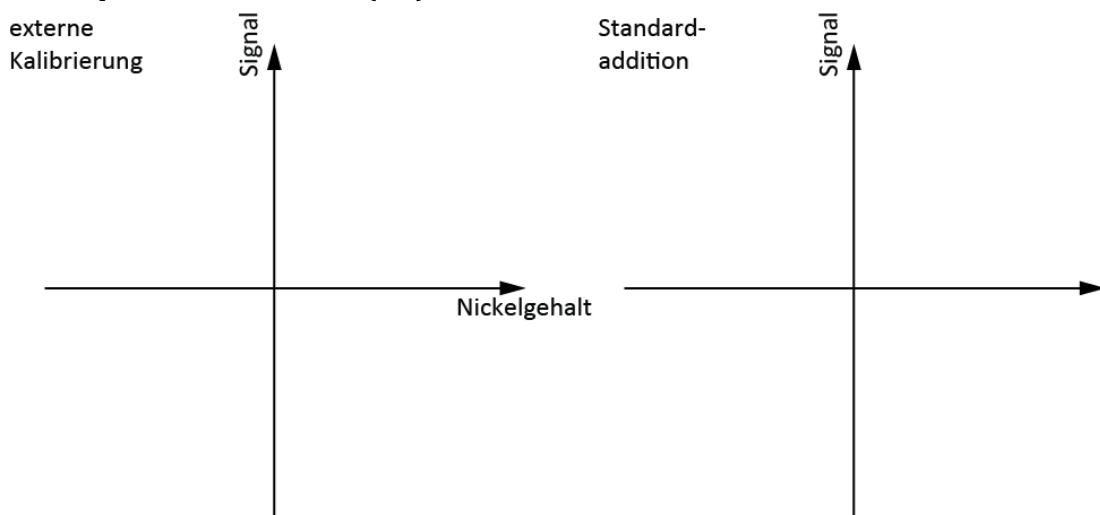
a) Berechnen Sie aus den Angaben die zu erwartenden Elementgehalte für Titan und Eisen (nicht für die Oxide!) in mg/kg. (1 P)

b) Sie entnehmen jeder der fünf Proben 100 mg. Diese werden getrennt voneinander in Lösung gebracht und auf 100 mL aufgefüllt. Berechnen Sie die zu erwartenden Konzentrationen in dieser Lösung. (1 P)

Ti	_____ mg/kg	Fe	_____ mg/kg
Cu	_____ mg/kg	Ni	_____ mg/kg

c) Warum sollte diese Lösung nicht mit ICP-MS analysiert werden? Was würden Sie tun, um dies zu ermöglichen? (1 P)

d) Sie führen die Analysen mehrmals durch. Einmal ermitteln Sie Nickel mittels externer Kalibrierung und einmal mittels Standardaddition. Tragen Sie in die untenstehenden Koordinatensysteme die Ergebnisse der entsprechenden Kalibrierung und der Analyse der Probenlösung ein. Teilen Sie dafür auch die Abzissenachse (x-Achse) ein und geben Sie entsprechende Werte an. (2 P)



- e) Nehmen Sie an, Sie hätten für die oben erwähnte Zusammensetzung der Keramiken für Cu  $10 \pm 2$  mg/kg und für Ni  $0.09 \pm 0.02$  mg/kg (jeweils bezogen auf die Ziegelproben) bestimmt. Während der Gd Wert der Annahme entspricht, ist der Wert für Kupfer deutlich tiefer als erwartet. Folgt daraus, dass Ihr Ergebnis falsch ist? Begründen Sie Ihre Antwort kurz. (1 P)

### 3. Analysenstrategie (9 P)

Für eine neue Medikamenten-Verträglichkeitsstudie werden freiwilligen Versuchspersonen kleine Dosen einer Platinverbindung von bis  $10 \mu\text{g/kg}$  Körpergewicht verabreicht, also bei einem Körpergewicht von 80 kg eine Dosis von  $800 \mu\text{g}$ . Dabei werden im Blut Platinkonzentrationen zwischen 0.01 und 0.1 mg/kg erreicht. (Sie dürfen die Dichte von Blut als  $1000 \text{ g/L}$  annehmen, die tatsächliche Dichte beträgt rund  $1028 \text{ g/L}$ .)

Sie sollen die Blutkonzentration der Versuchspersonen nach der Verabreichung alle 15 min über eine Dauer von 24 Stunden verfolgen. Sie sollten auch in der Lage sein, Platinkonzentrationen, die zehnfach höher und zehnfach niedriger sind, zu quantifizieren. Die Analysen müssen möglichst schnell Ergebnisse liefern, damit bei einer versehentlichen Überdosierung eine Dialyse als Gegenmassnahme eingeleitet werden kann. Entwerfen Sie zu dieser Aufgabenstellung eine Analysenstrategie beantworten Sie dazu folgende Fragestellungen:

- a) Wieviel Blut (Volumen) soll den Versuchspersonen für jede Analyse entnommen werden?(1 P) Wie bereiten Sie die Probe vor? Machen Sie (ggf.) konkrete Angaben zu Reagenzien, Massen und Volumina. (1 P) Welchen Konzentrationsbereich erwarten Sie für die zur Analyse vorbereitete Probe? (1 P)

- b) Wählen Sie eine Methode aus, die sich für diese Analyse eignet. (0.5 P)

ICP-OES       Flammen-AAS       ETV-AAS       XRF       ICP-MS

- c) Begründen Sie Ihre Methodenwahl kurz. (1 P)
- d) Wie würden Sie kalibrieren? Geben Sie die Methode an und die Konzentrationsbereiche. (1 P)
- e) Nehmen Sie an, Ihnen stünde die oben gewählte Methode NICHT zur Verfügung. Wählen Sie eine alternative Analysenmethode. (0.5 P)
- ICP-OES     Flammen-AAS     ETV-AAS     XRF     ICP-MS
- f) Geben Sie eine Massnahme an, wie Sie Ihre Analysenstrategie für diese Methode modifizieren müssten. (2 P) Nennen Sie einen Vorteil ODER Nachteil, den diese alternative Analysenmethode gegenüber Ihrer ersten Wahl hätte (bezogen auf diese Analyse).