Høgskolen i Østfold

EKSAMEN

Emnekode: IRK31015	**Emnenavn:** Instrumentell analyse 2
Dato: 06.12.2018 **Sensurfrist**: 27.12.2018	**Eksamenstid:** 09:00 – 13:00
Antall oppgavesider: 6 **Antall vedleggsider: 9**	**Faglærer:** Birte J. Sjursnes – mobil: 472 62 307 **Oppgaven er kontrollert:** Ja
Hjelpemidler: «Book of data» eller andre godkjente formelsamlinger Godkjent kalkulator	
Om eksamensoppgaven: **Alle hovedoppgaver teller likt**	
Kandidaten må selv kontrollere at oppgavesettet er fullstendig	

Vedlegg 1: Kromatografiparametere	til bruk i oppgave 2
Vedlegg 2: Typiske fragmenter i MS	til bruk i oppgave 5 og 7
Vedlegg 3: Typiske fragmenter mistet, MS	til bruk i oppgave 5 og 7
Vedlegg 4: Typiske absorpsjoner i IR	til bruk i oppgave 7
Vedlegg 5: Oversikt IR	til bruk i oppgave 7
Vedlegg 6: Oversikt NMR	til bruk i oppgave 6 og 7
Vedlegg 7: 13-regel og Karbon-hydrogenekvivalenter	til bruk i oppgave 7

Oppgave 1

a) Beskriv hvordan fordelingskromatografi arter seg for:

1) Væske – væske fordelingskromatografi i LC (LLC).
2) Gass – væske fordelingskromatografi i GC (GLC).

og forklar forskjeller.

b) Van Deemter ligningen som beskriver båndspredning/sonespredning er gitt ved:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u + C_M u$$

1) Gi en beskrivelse av hvilke prosesser som ligger til grunn for massetransfer-leddene C_S (massetransfer i stasjonær fase) og C_M (massetransfer i mobil fase) i et væske-væske fordelingssystem.
2) Forklar hvordan og hvorfor C_M påvirkes av temperatur, og viskositet for mobilfasen i et væske-væske fordelingssystem.
3) Forklar hvorfor B (longitudinal diffusjon) er viktigere i gasskromatografi enn i væskekromatografi.

Oppgave 2

a) En LC analyse av komponentene A og B gav følgende resultat:

Uretardert forbindelse:	t_0 = 3,10 min	
A:	t_R=13,30 min	t_W = 1,07 min
B:	t_R=14,10 min	t_W = 1,16 min

Svar på 1) og 2). Begge svarene skal begrunnes ved regning.

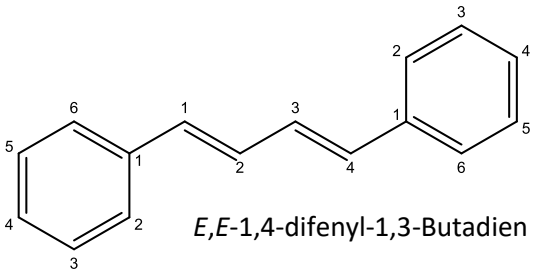
1) Ligger retensjonsfaktoren (*k*) for A innenfor anbefalt område?
2) Er A og B grunnlinjeseparert?

b) To forbindelser som analyseres ved GC har retensjonstider på 85 sekunder og 100 sekunder og en oppløsning (R_s) på 1,5. Beregn hvor lang kolonnen er når platehøyden (H) er 1,5 cm. Anta at toppbredden (t_W) er lik for begge komponentene.

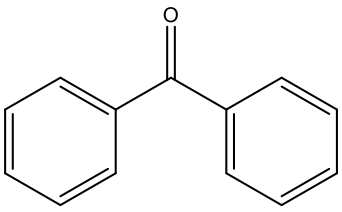
c) Splitt, splittless og cool-on-column er ulike injeksjonsteknikker som benyttes for GC. Du skal IKKE beskrive teknikkene i detalj, men forklare hva som prinsipielt er forskjellig og hvilke typer prøver de benyttes for.

Oppgave 3

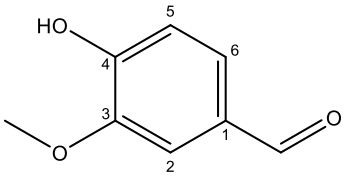
a) Følgende komponenter skal separeres på normal fase tynnsjiktskromatografi på silikagelplate:



E,*E*-1,4-difenyl-1,3-Butadien



Benzofenon



Vanillin

1) Hvilket separasjonsprinsipp har man her? Begrunn svaret.
2) Angi i hvilken rekkefølge komponentene elueres. Rekkefølgen skal begrunnes.

b) Separasjonen i a) trenger optimalisering. Du har følgende løsemiddel tilgjengelig som du kan benytte i blanding med heksan:

Etanol, aceton (dimetylketon), metanol, acetonitrill (metylnitrill), toluen, petroleumseter (pet.eter), diklormetan, pentan, propanol, benzen.

1) Beskriv hvordan man systematisk kan teste ut løsemiddel/løsemiddelblandinger for optimalisering.
2) Du ønsker å teste ett løsemiddel av gangen. Velg 3 som du ønsker å teste og gi en begrunnelse for hvordan/hvorfor du velger disse løsemidlene.

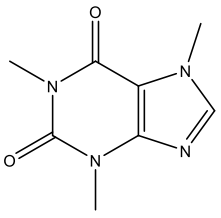
Oppgave 4

a) For væskekromatografi benyttes begrepene «normal fase» og «omvendt fase».

1) Forklar hva som ligger i disse begrepene.
2) Forklar om økt elueringsstyrke innebærer en økning eller reduksjon i polaritet for mobilfasen for hvert av systemene. Begrunn svaret.
3) For en analyse på HPLC med omvendt fase fordelingskromatografi benyttes det en blanding av vann og acetonitrill (AcN). Må andelen vann eller acetonitrill økes for å øke elueringsstyrken? Begrunn svaret.

b) Angi og begrunn hvilken metode du ville velge i hvert av tilfellene 1 til 3 for å oppnå ønsket resultat. Metodene skal velges fra de som er gjennomgått i faget.

1) Bestemme innhold av koffein i ulike drikkevarer.
2) Bestemme om en vial som noen har glemt å merke inneholder heksanol eller heksanon.
3) Bevise at en komponent i en prøve som har vært analysert på GC er amfetamin.

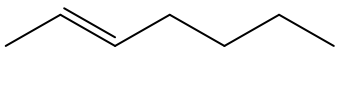


Koffein

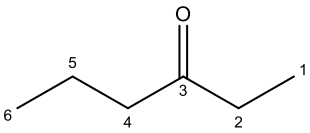
Oppgave 5

a) EI (Electronimpact) og CI (Chemical Ionization) er to ioniseringsmetoder for MS. Gi en kort beskrivelse av metodene og angi fordeler og ulemper for hver.

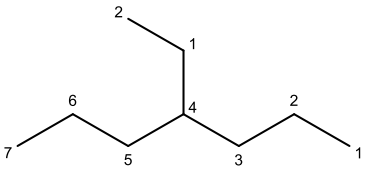
b) Angi 3 fragmenteringer som følger 3 ulike fragmenteringsregler. Du kan velge fritt blant komponentene under. Du skal både vise fragmentering og angi fragmenteringsregel.



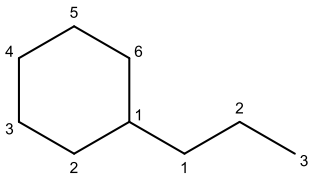
2-hepten



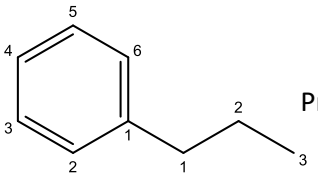
3-heksanon



4-etylheptan

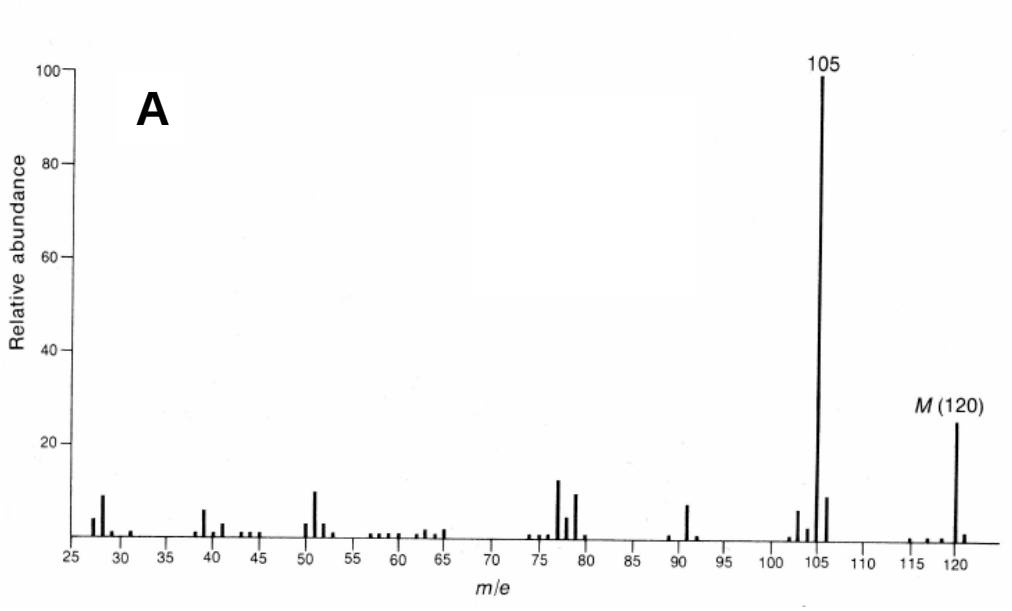


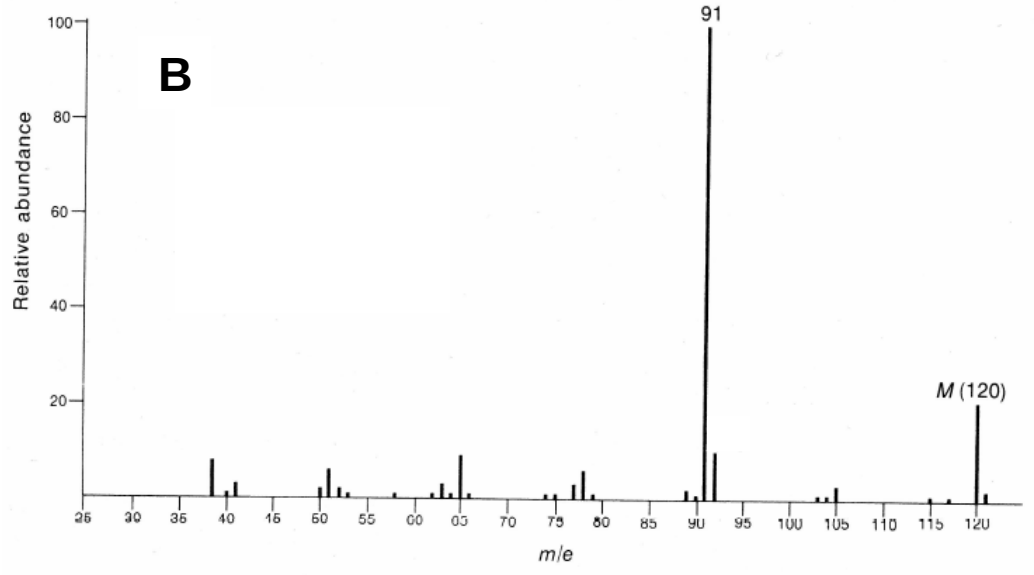
Propylsykloheksan



Propylbenzen

b) Under er det vist 2 MS-spekter (**A** og **B**) av isomere monosubstituerte aromater med molekylformel C_9H_{12}. Foreslå struktur og vis hvordan fragmentering gir de angitte toppene i spektrene.



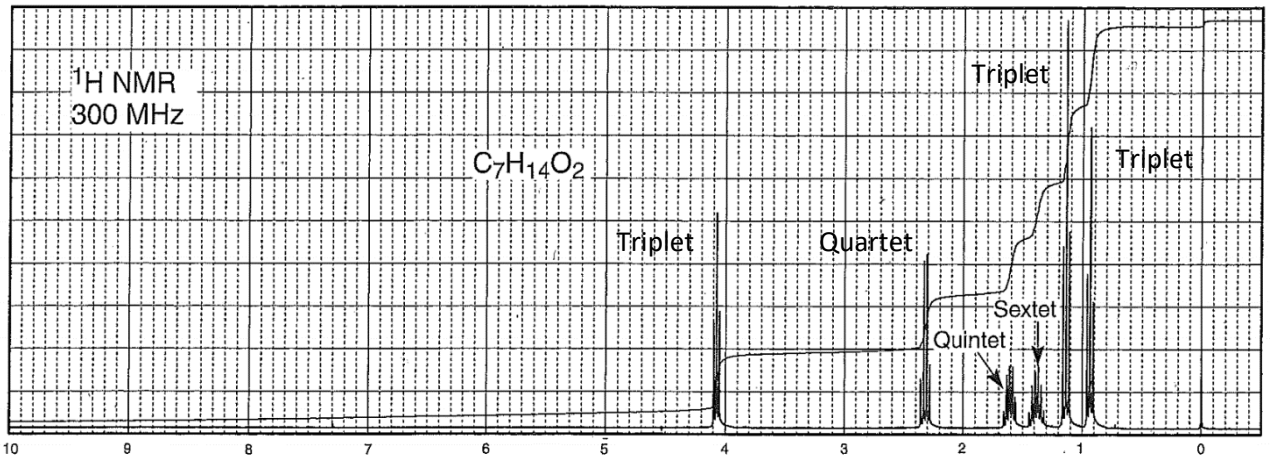


Oppgave 6

a) Topper i et NMR-spekter har ulike kjemiske skift, splittingsmønster og integraler.

1) Beskriv kort hvorfor protoner har ulike kjemiske skift, og hvilken informasjon dette gir når vi tolker NMR-spekter.
2) Angi hvilken informasjon vi får fra splittingsmønster.
3) Angi hvilken informasjon vi får fra integralene for toppene.

b) Under er det vist ett ^{1}H NMR-spekter av en ester av propansyre med formel $C_7H_{14}O_2$. Toppene ved 1,15 og 2,35 ppm tilhører syredelen. Tegn struktur for esteren, og begrunn valgt struktur med toppene i spekteret (hver topp skal kobles til strukturen). For hver topp, med unntak av TMS ved 0 ppm, skal splittingsmønsteret forklares.



Oppgave 7

En forbindelse har MS-, IR- og NMR-spekter som vist under.

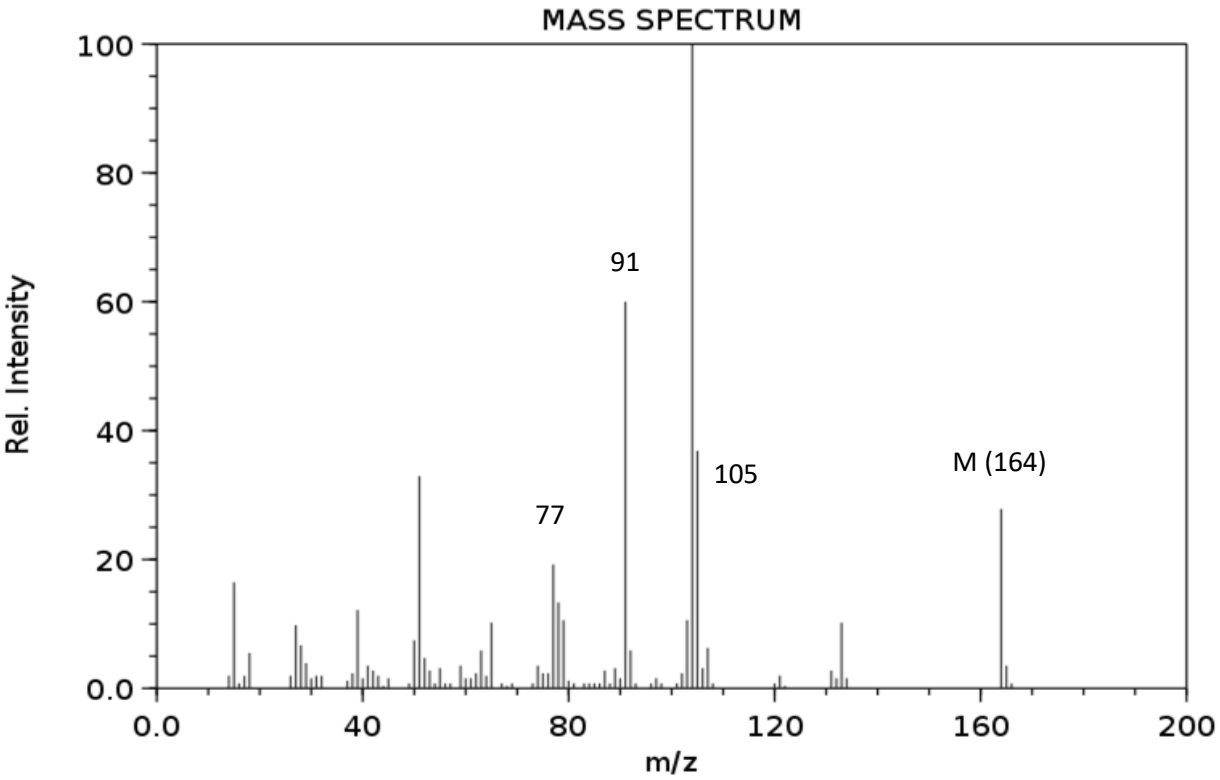
NB! IR-spekteret er vanskelig å tolke i området 900 til 700 cm^{-1}.

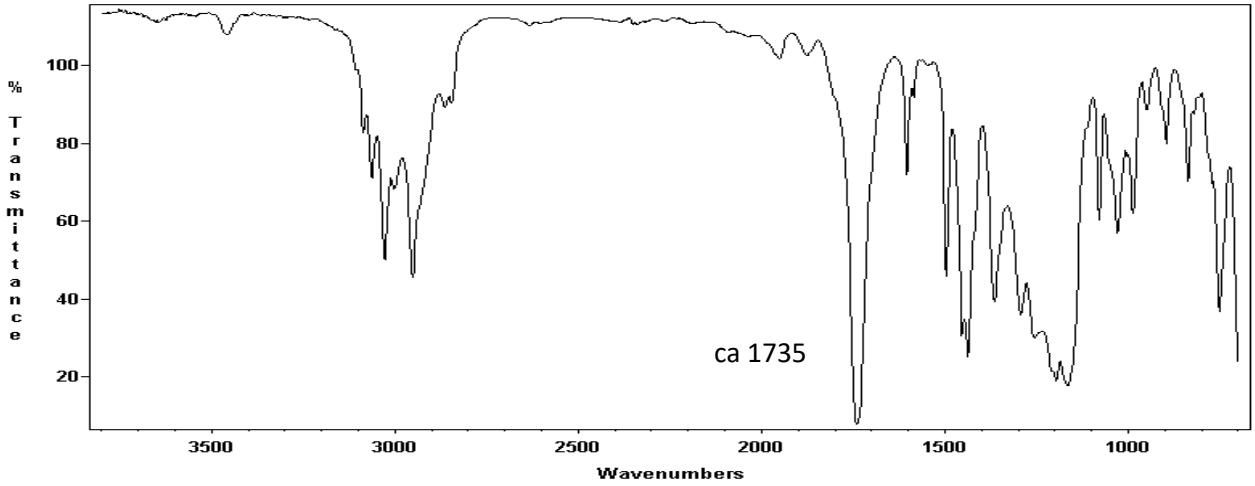
«Pair of triplets» i NMR spekteret betyr bare at det er to tripletter.

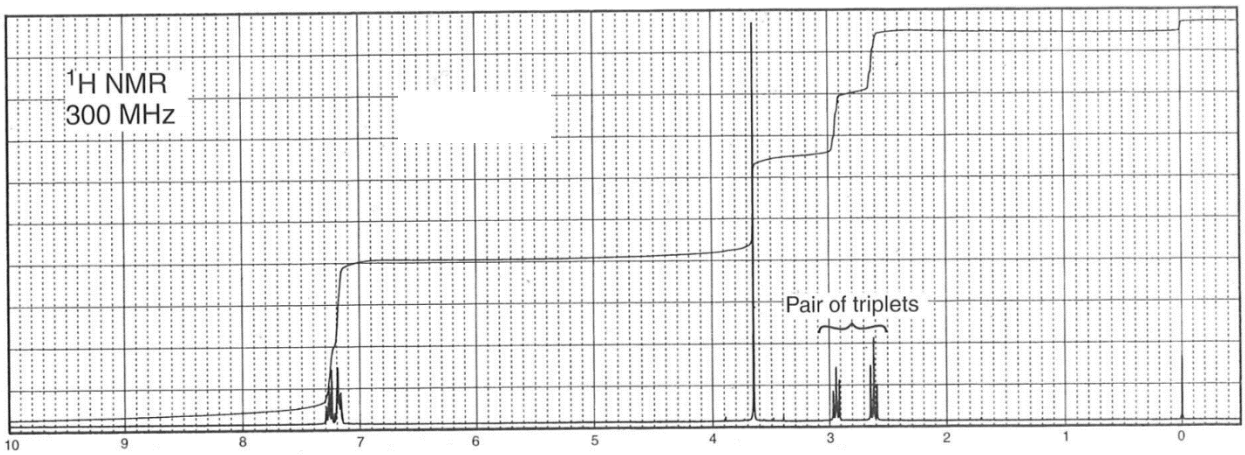
a) Finn molekylformel ved bruk av ”13-regelen” og beregning av hydrogenindeks/ umettethet. Vis beregninger.

b) Foreslå struktur basert på spektrene.

c) Begrunn struktur ut fra topper i alle spektrene. Angi relevante topper for MS og IR. For ^{1}H NMR skal både splittingsmønster og relativ plassering for alle topper forklares. Unntak er topp for TMS ved 0 ppm og splittingsmønster for toppene over 7 ppm.


MASS SPECTRUM
Rel. Intensity
m/z
91
105
77
M (164)


% Transmittance
Wavenumbers
ca 1735


1H NMR
300 MHz
Pair of triplets

Vedlegg 1

Kromatografiparametre

Kromatografi: Viktige parametre og sammenhenger

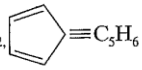
Parameter	Matematisk uttrykk	Forhold til andre størrelser etc.
Lineær mobilfasehastighet	$u = \frac{L}{t_0}$	L er lengde av kolonne
Volum av mobilfase	$V_M = t_0 F$	F er volumetrisk hastighet i ml/sek
Retensjonsfaktor	$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$	$k = \frac{n_s}{n_m}$, $k = K \times \frac{V_s}{V_M}$
Fordelingskonstant	$K = k \times \frac{V_M}{V_S}$	$K = \frac{C_S}{C_M}$
Separasjonsfaktor	$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}$	$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$ også kalt selektivitetsfaktor
Oppløsningsevne	$R_s = \frac{t_2 - t_1}{½(t_{w1} + t_{w2})}$	$R_s = \frac{1}{4}(\alpha - 1)\sqrt{N}\left(\frac{\bar{k}}{1+\bar{k}}\right)$ $\bar{k}$ er snittverdi av k_1 og k_2
Platetallet	$N = 16\left(\frac{t_R}{t_w}\right)^2$	$N = 5{,}54\left(\frac{t_R}{t_{w05}}\right)^2$
Platehøyden	$H = \frac{L}{N}$	

APPENDIX B COMMON FRAGMENT IONS

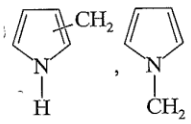
All fragments listed bear +1 charges. To be used in conjunction with Appendix C. Not all members of homologous and isomeric series are given. The list is meant to be suggestive rather than exhaustive. Appendix II of Hamming and Foster (1972). Table A-7 of McLafferty's (1993) interpretative book, and the high-resolution ion data of McLafferty (1982) are recommended as supplements.

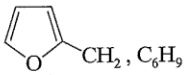
***m/z* Ions**[a]

14 CH_2
15 CH_3
16 O
17 OH
18 H_2O, NH_4
19 F, H_3O
26 C≡N, C_2H_2
27 C_2H_3
28 C_2H_4, CO, N_2 (air), CH=NH
29 C_2H_5, CHO
30 CH_2NH_2, NO
31 CH_2OH, OCH_3
32 O_2 (air)
33 SH, CH_2F
34 H_2S
35 ^{35}Cl[b]
36 $H^{35}Cl$[b]
39 C_3H_3
40 $CH_2C{=}N$, Ar (air)
41 C_3H_5, $CH_2C{=}N$ + H, C_2H_2NH
42 C_3H_6, C_2H_2O
43 C_3H_7, $CH_3C{=}O$, C_2H_5N
44 $CH_2C(=O)H$ + H, CH_3CHNH_2, CO_2 (air), $NH_2C{=}O$, $(CH_3)_2N$
45 $CH_3CH(OH)$, CH_2CH_2OH, CH_2OCH_3, $C(=O)OH$
46 NO_2
47 CH_2SH, CH_3S
48 CH_3S + H
49 $CH_2{}^{35}Cl$[b]
51 CH_2F_2, C_4H_3
53 C_4H_5
54 $CH_2CH_2C{\equiv}N$
55 C_4H_7, $CH_2{=}CHC{=}O$
56 C_4H_8
57 C_4H_9, $C_2H_5C{=}O$
58 $CH_3C(=O)CH_2$ + H, $C_2H_5CHNH_2$, $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$, C_2H_5S
59 $(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$, CO_2CH_3, $NH_2C(=O)CH_2$ + H, CH_3OCHCH_3, CH_3CHCH_2OH, C_2H_5CHOH
60 CH_2CO_2H + H, CH_2ONO
61 CH_3CO_2 + 2H, CH_2CH_2SH, CH_2SCH_3
65 C_5H_5

66 H_2S_2,  $\equiv C_5H_6$

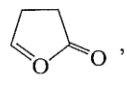
67 C_5H_7
68 $CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$
69 C_5H_9, CF_3, $CH_3CH{=}CHC{=}O$, $CH_2{=}C(CH_3)C{=}O$
70 C_5H_{10}
71 C_5H_{11}, $C_3H_7C{=}O$
72 $C_2H_5C(=O)CH_2$ + H, $C_3H_7CHNH_2$, $(CH_3)_2N{=}C{=}O$, $C_2H_5NHCHCH_3$ and isomers
73 Homologs of 59, $(CH_3)_3Si$
74 $CH_2CO_2CH_3$ + H
75 $CO_2C_2H_5$ + 2H, $C_2H_5CO_2$ + 2H, $CH_2SC_2H_5$, $(CH_3)_2CSH$, $(CH_3O)_2CH$, $(CH_3)_2SiOH$
76 C_6H_4 (C_6H_4XY)
77 C_6H_5 (C_6H_5X)
78 C_6H_5 + H
79 C_6H_5 + 2H, ^{79}Br[b]
80 CH_3SS + H, $H^{79}Br$[b],



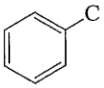
81  C_6H_9

82 $(CH_2)_4C{\equiv}N$, C_6H_{10}, $C^{35}Cl_2$[b]

83 C_6H_{11}, $CH^{35}Cl_2$[b], 

85  ,  , C_6H_{13}, $C_4H_9C{=}O$, $Cl^{35}ClF_2$[b]

86 $C_3H_7C(=O)CH_2$ + H, $C_4H_9CHNH_2$ and isomers
87 $C_3H_7CO_2$, Homologs of 73, $CH_2CH_2CO_2CH_3$
88 $CH_2CO_2C_2H_5$ + H

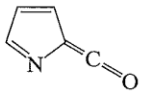
89 $CO_2C_3H_7$ + 2H, 

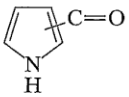
90  , CH_3CHONO_2

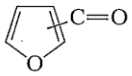
91 $(C_6H_5)CH_2$, $(C_6H_5)CH$ + H, $(C_6H_5)C$ + 2H, $(CH_2)_4{}^{35}Cl$[b], $(C_6H_5)N$

92  , $(C_6H_5)CH_2$ + H

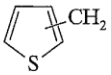
***m/z* Ions**[a]

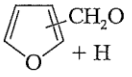
93 $CH_2{}^{79}Br$[b], C_7H_9, $(C_6H_5)O$, 

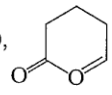
94 $(C_6H_5)O + H$, 

95 

96 $(CH_2)_5C{\equiv}N$

97 C_7H_{13}, 

98 

99 C_7H_{15}, $C_6H_{11}O$, 

100 $C_4H_9C(=O)CH_2 + H$, $C_5H_{11}CHNH_2$

101 $CO_2C_4H_9$

102 $CH_2CO_2C_2H_7 + H$

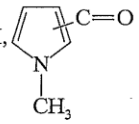
103 $CO_2C_4H_9 + 2H$, $C_5H_{11}S$, $CH(OCH_2CH_3)_2$

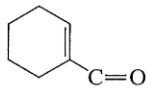
104 $C_2H_5CHONO_2$

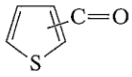
105 $C_6H_5C{=}O$, $C_6H_5CH_2CH_2$, $C_6H_5CHCH_3$

106 $C_6H_5NHCH_2$

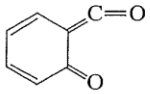
107 $C_6H_5CH_2O$, $HO(C_6H_4)CH_2$, $C_2H_4{}^{79}Br$[b]

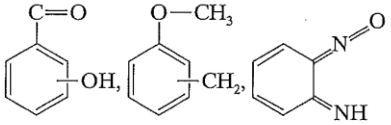
108 $C_6H_5CH_2O + H$, 

109 

111 

119 CF_3CF_2, $(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $CH_3CH(C_6H_4)CH_3$, $CO(C_6H_4)CH_3$

120 

121 C_9H_{13}, 

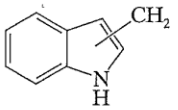
122 $C_6H_5CO_2 + H$

123 $F(C_6H_4)C{=}O$, $C_6H_5CO_2 + 2H$

125 C_6H_5SO

127 I

128 HI

130 

131 C_3F_5, $C_6H_5CH{=}CHC{=}O$

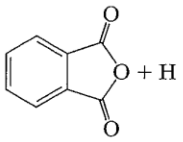
135 $(CH_2)_4{}^{79}B_r$[b]

138 $CO_2(C_6H_4)OH + H$

139 $^{35}Cl(C_6H_4)C{=}O$[b]

141 CH_2I

147 $(CH_3)_2Si{=}O{-}Si(CH_3)_3$

149 

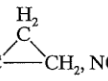
154 $(C_6H_5)_2$

[a] Ions indicated as a fragment $+n$H (n + 1,2,3, . . .) are ions that arise via rearrangement involving hydrogen transfer.

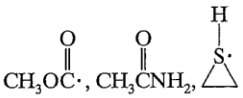
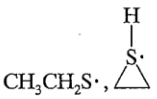
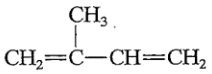
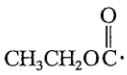
[b] Only the more abundant isotope is indicated.

APPENDIX C COMMON FRAGMENTS LOST

This list is suggestive rather than comprehensive. It should be used in conjunction with Appendix B. Table 5-19 of Hamming and Foster (1972) and Table A-5 of McLafferty (1993) are recommended as supplements. All of these fragments are lost as neutral species.

Molecular Ion Minus	Fragment Lost (Inference Structure)
1	H·
2	2H·
15	CH_3·
16	O ($ArNO_2$, amine oxides, sulfoxides); ·NH_2 (carboxamides, sulfonamides)
17	HO·
18	H_2O (alcohols, aldehydes, ketones)
19	F·
20	HF
26	CH≡CH, ·CH≡N
27	CH_2=CH·, HC≡N (aromatic nitrites, nitrogen heterocycles)
28	CH_2=CH_2, CO, (quinones) (HCN + H)
29	CH_3CH_2·, (ethyl ketones, $ArCH_2CH_2CH_3$), ·CHO
30	NH_2CH_2·, CH_2O ($ArOCH_3$), NO ($ArNO_2$), C_2H_6
31	·OCH_3(methyl esters), ·CH_2OH, CH_3NH_2
32	CH_3OH, S
33	HS· (thiols), (·CH_3 and H_2O)
34	H_2S (thiols)
35	Cl·
36	HCl, $2H_2O$
37	H_2Cl (or HCl + H)
38	C_3H_2, C_2N, F_2
39	C_3H_3, HC_2N
40	CH_3C≡CH
41	CH_2=$CHCH_2$·
42	CH_2=$CHCH_3$, CH_2=C=O,  , NCO, $NCNH_2$
43	C_3H_7·(propyl ketones, $ArCH_2$—C_3H_7), CH_3C(=O)·(methyl ketones, CH_3C(=O)G, where G = various functional groups), CH_2=CH—O·, (CH_3· and CH_2=CH_2), HCNO
44	CH_2=CHOH, CO_2 (esters, anhydrides), N_2O, $CONH_2$, $NHCH_2CH_3$
45	CH_3CHOH, CH_3CH_2O·(ethyl esters), CO_2H, $CH_3CH_2NH_2$
46	(H_2O and CH_2=CH_2), CH_3CH_2OH, ·NO_2 ($ArNO_2$)
47	CH_3S·
48	CH_3SH, SO (sulfoxides), O_3
49	·CH_2Cl
51	·CHF_2
52	C_4H_4, C_2N_2
53	C_4H_5
54	CH_2=CH—CH=CH_2
55	CH_2=$CHCHCH_3$

APPENDIX C *(Continued)*

Molecular Ion Minus	Fragment Lost (Inference Structure)
56	$CH_2{=}CHCH_2CH_3$, $CH_3CH{=}CHCH_3$, 2CO
57	$C_4H_9\cdot$ (butyl ketones), C_2H_5CO (ethyl ketones, EtC=OG, G = various structural units)
58	·NCS, (NO + CO), CH_3COCH_3, C_4H_{10}
59	
60	C_3H_7OH, $CH_2{=}C(OH)_2$ (acetate esters)[a]
61	
62	(H_2S and $CH_2{=}CH_2$)
63	$\cdot CH_2CH_2Cl$
64	C_5H_4, S_2, SO_2
68	
69	$CF_3\cdot$, $C_5H_9\cdot$
71	$C_5H_{11}\cdot$
73	
74	C_4H_9OH
75	C_6H_3
76	C_6H_4, CS_2
77	C_6H_5, CS_2H
78	C_6H_6, CS_2H_2, C_5H_4N
79	$Br\cdot$, C_5H_5N
80	HBr
85	$\cdot CClF_2$
100	$CF_2{=}CF_2$
119	$CF_3{-}CF_2\cdot$
122	C_6H_5COOH
127	$I\cdot$
128	HI

[a] McLafferty rearrangement.

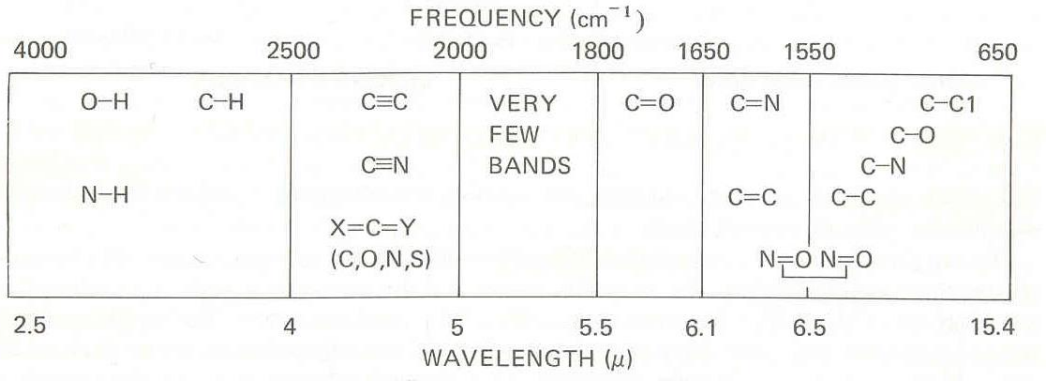
Typiske absorpsjoner i IR **Vedlegg 4**

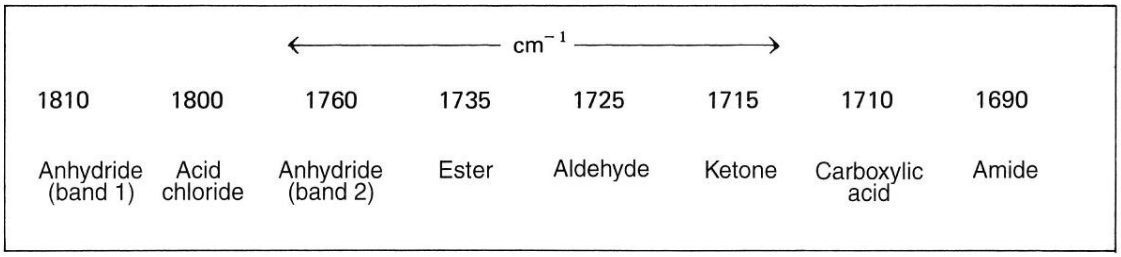
TABLE 2-3 A Simplified Correlation Chart

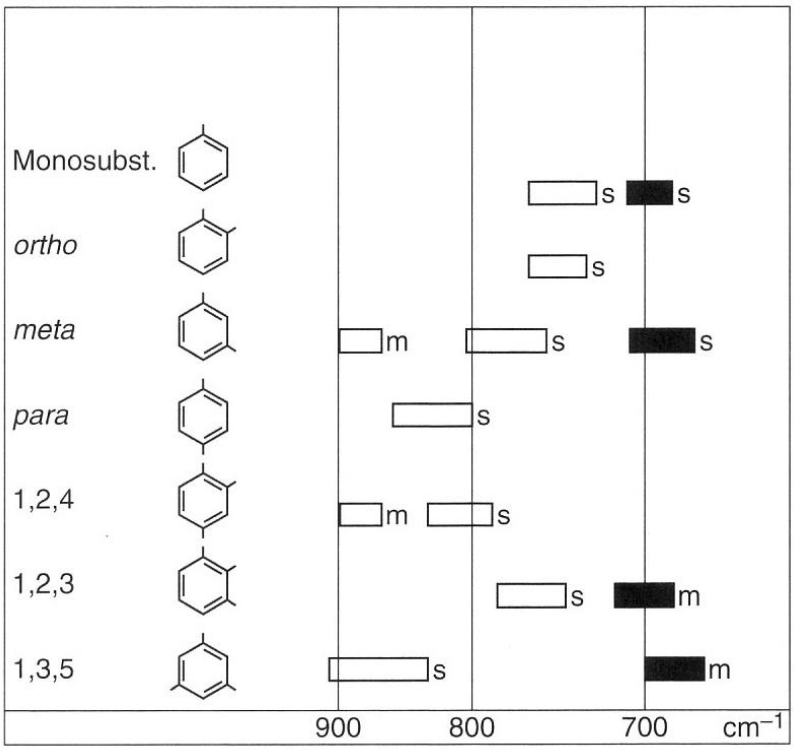
	Type of Vibration		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μ)	Intensity
C–H	Alkanes	(stretch)	3000–2850	3.33–3.51	s
	$-CH_3$	(bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m
	$-CH_2-$	(bend)	1465	6.83	m
	Alkenes	(stretch)	3100–3000	3.23–3.33	m
		(out-of-plane bend)	1000–650	10.0–15.3	s
	Aromatics	(stretch)	3150–3050	3.17–3.28	s
		(out-of-plane bend)	900–690	11.1–14.5	s
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s
	Aldehyde		2900–2800	3.45–3.57	w
			2800–2700	3.57–3.70	w
C–C	Alkane	not interpretatively useful			
C=C	Alkene		1680–1600	5.95–6.25	m–w
	Aromatic		1600 and 1475	6.25 and 6.78	m–w
C≡C	Alkyne		2250–2100	4.44–4.76	m–w
C=O	Aldehyde		1740–1720	5.75–5.81	s
	Ketone		1725–1705	5.80–5.87	s
	Carboxylic Acid		1725–1700	5.80–5.88	s
	Ester		1750–1730	5.71–5.78	s
	Amide		1670–1640	6.00–6.10	s
	Anhydride		1810 and 1760	5.52 and 5.68	s
	Acid Chloride		1800	5.56	s
C–O	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides		1300–1000	7.69–10.0	s
O–H	Alcohols, Phenols				
	Free		3650–3600	2.74–2.78	m
	H–Bonded		3500–3200	2.86–3.13	m
	Carboxylic Acids		3400–2400	2.94–4.17	m
N–H	Primary and Secondary Amines and Amides	(stretch)	3500–3100	2.86–3.23	m
		(bend)	1640–1550	6.10–6.45	m–s
C–N	Amines		1350–1000	7.4–10.0	m–s
C=N	Imines and Oximes		1690–1640	5.92–6.10	w–s
C≡N	Nitriles		2260–2240	4.42–4.46	m
X=C=Y	Allenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates		2270–1950	4.40–5.13	m–s
N=O	Nitro ($R-NO_2$)		1550 and 1350	6.45 and 7.40	s
S–H	Mercaptans		2550	3.92	w
S=O	Sulfoxides		1050	9.52	s
	Sulfones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides		1375–1300 and 1200–1140	7.27–7.69 and 8.33–8.77	s s
C–X	Fluoride		1400–1000	7.14–10.0	s
	Chloride		800–600	12.5–16.7	s
	Bromide, Iodide		<667	>15.0	s

TABLE 2–4 Base Values for Absorptions of Bonds

OH	3600 cm^{-1}	2.8 μ	C≡C	2150 cm^{-1}	4.6 μ
NH	3500	2.9	C=O	1715	5.8
CH	3000	3.3	C=C	1650	6.1
C≡N	2250	4.4	C–O	1100	9.1







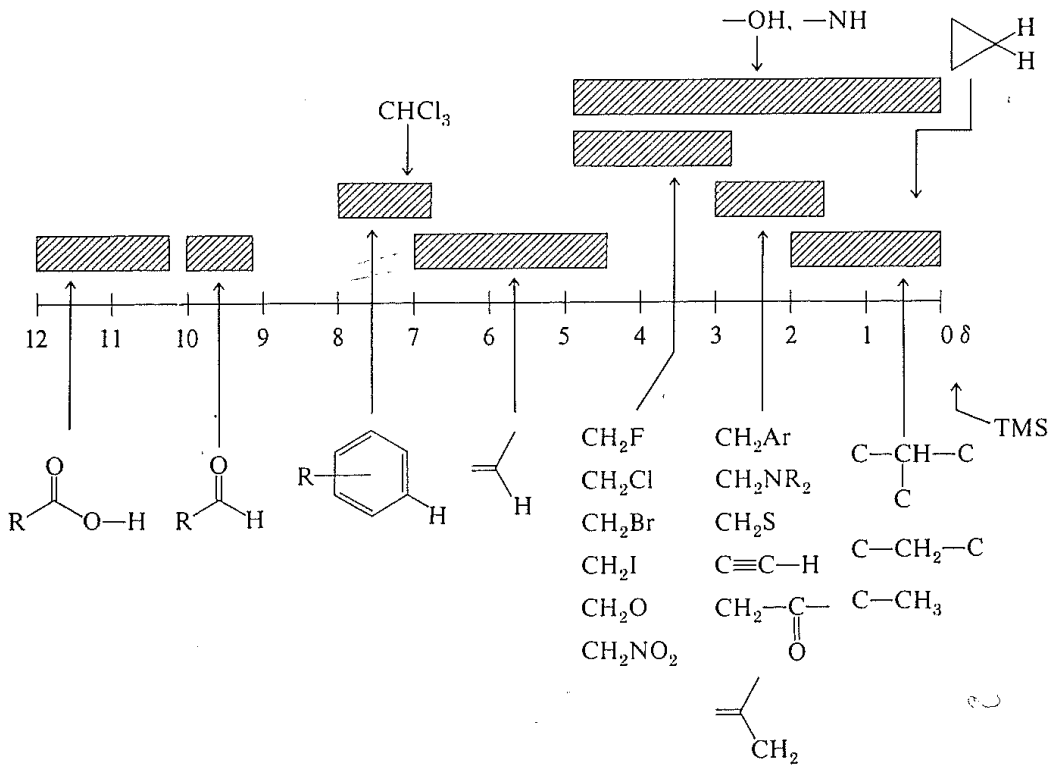
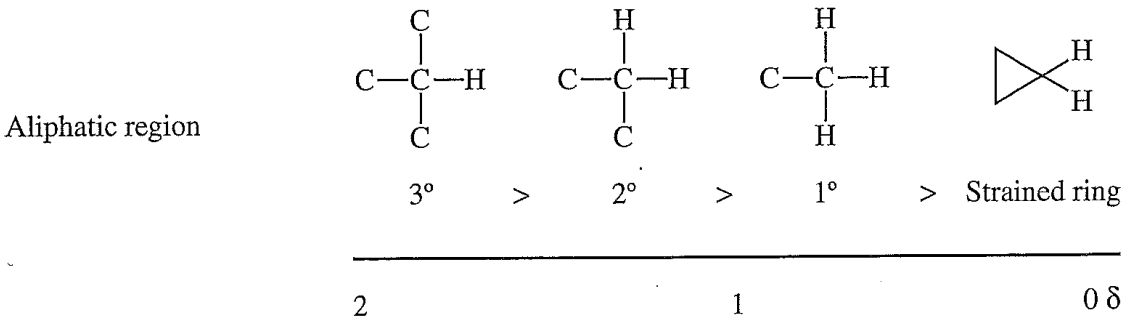


FIGURE 3.20 A simplified correlation chart for proton chemical shift values.

Fordeling i alifatisk region (CH, CH_2, CH_3)



13-Regel og Tabell karbon-hydrogenekvivalenter Vedlegg 7

13-regel: $\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13}$ og $U = \frac{(n - r + 2)}{2}$

Tabell over karbon-hydrogenekvivalenter for en del atomer

Adder	Trekk fra	Adder ΔU
C	H_{12}	7
H_{12}	C	-7
O	CH_4	1
O_2	C_2H_8	2
O_3	C_3H_{12}	3
N	CH_2	½
N_2	C_2H_4	1
S	C_2H_8	2
^{35}Cl	C_2H_{11}	3
^{79}Br	C_6H_7	-3
^{79}Br	C_5H_{19}	4
F	CH_7	2
Si	C_2H_4	1
P	C_2H_7	2
I	C_9H_{19}	0
I	$C_{10}H_7$	7