

Abschlusstest zur Vorlesung Analytische Chemie für Studierende der Chemie und Biomedizinischen Chemie im 3. bzw. 4. Semester (WS 2004/2005)

1. Allgemeines

- a) Erklären Sie kurz anhand der entsprechenden Formeln den Unterschied zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze. 2 P
- b) Erklären Sie (am besten anhand einer Skizze) den Unterschied zwischen systematischem und statistischem Fehler. Welches ist der Unterschied zwischen Wiederhol- und Vergleichspräzision? 3 P
- c) Skizzieren Sie in einem entsprechenden Diagramm mit Koordinatenbeschriftung den Fall für eine empfindliche sowie eine unempfindliche Methode. 2 P
- d) Geben Sie die Formel für die Standardabweichung eines analytischen Ergebnisses an und erklären Sie kurz die einzelnen Größen. Für wie viel Parallelanalysen gilt diese Gleichung streng? Skizzieren Sie eine Normalverteilung und markieren Sie den Bereich für ± 1 Standardabweichung. 4 P
- e) Erklären Sie kurz die Begriffe Rückführbarkeit, Selektivität und Robustheit. 2 P

2. Gravimetrische und volumetrische Bestimmungsmethoden

- a) Sie haben Bariumsulfat ($L_p = 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) mit Kaliumsulfatlösung gefällt und dabei in der überstehenden Lösung einen Überschuss von 10^{-3} mol/L Sulfationen erzeugt. Wie viel μg Barium enthält 1 L dieser überstehenden Lösung? (Atommasse Ba=137 g/mol) 4 P
- b) Sie elektrolysieren eine Kupfersulfatlösung an Pt-Elektroden in einer schwefelsauren Lösung mit $\text{pH}=0$. Formulieren Sie die entsprechende Katoden- und Anodenreaktion. Wie hoch müssen Sie die Spannungsdifferenz zwischen Katode und Anode mindestens wählen, damit nach Beendigung der Elektrolyse nicht mehr als $10^{-4} \text{ mol/L Cu}^{2+}$ in Lösung bleiben? (Normalpotential Cu=0,34 V, $\text{O}_2=1,23 \text{ V}$, Überspannung O_2 an Pt=0,47 V, Nernst-Faktor=0,059 V) 8 P
- c) Sie sollen die Konzentration einer Ammoniaklösung ($\text{p}K_B=5$) durch Titration mit einer 0,1 molaren HCl-Lösung bestimmen. In diesem Zusammenhang beantworten Sie folgende Fragen:
- Reagiert die Lösung am Äquivalenzpunkt sauer, neutral oder alkalisch? (Kurze Begründung) 2 P
 - Nehmen Sie an, Sie hätten eine 0,001 molare Ammoniaklösung vorliegen. Wie ist der pH-Wert dieser Lösung zu Beginn der Titration, bei Erreichen des halben Titrationsgrades und am Äquivalenzpunkt? (Verdünnung durch Titration bei Berechnung vernachlässigen) 9 P
 - Als Farbindikatoren stehen Ihnen Phenolphthalein (pH-Umschlagsbereich 8,0-10,0) und Thymolblau (1,2-2,8) zur Verfügung. Könnten Sie zur Indikation des Äquivalenzpunktes beide, keinen von beiden oder nur einen der aufgeführten Farbindikatoren (welchen?) verwenden und warum? 2 P
- d) Arsenit wird durch Iod zu Arsenat oxidiert.
- Formulieren Sie die entsprechende stöchiometrische Reaktionsgleichung. Warum sollte man diese Reaktion nicht in stark saurer Lösung durchführen? Wie würden Sie den Äquivalenzpunkt visuell bestimmen? (Kurze Erläuterung) 4 P
 - Arsenit kann u.a. coulometrisch bestimmt werden. Wie viel Coulomb wären notwendig, um 0,5 mol Arsenit auf diese Weise zu titrieren? ($F=96500 \text{ As/mol}$ Äquivalentstoffmenge) 4 P

3. Aufschlussverfahren und Trennmethode

- a) Sie wollen Spuren von Schwermetallen in einer Fleischprobe bestimmen. Welche Art der Aufschlussapparatur mit welchem Aufschlussmittel würden Sie für einen möglichst schnellen und vollständigen Aufschluss, der zudem die Matrix eliminiert, wählen? (Kurze Erläuterung) 4 P
- b) Nehmen Sie an, Sie hätten ein Gemisch von polaren, ungeladenen Verbindungen vorliegen. Welche flüssigkeitschromatographische Methode wäre hierbei zur Trennung zu bevorzugen? Wie sollte die Polarität des Elutionsmittels im Vergleich zu derjenigen der stationären Phase sein, und warum? 4 P
- c) Eine Mischung der Halogenide soll an einem stark basischen Anionenaustauscher getrennt werden.
- Welche funktionelle Gruppe hat dieser Austauscher (Formel)? 2 P
 - Wie wäre die Elutionsreihenfolge der Halogenide und warum? 3 P
 - Würden an diesem Ionenaustauscher Fe^{3+} -Ionen in einer stark salzsauren Lösung auch gebunden oder nicht und warum? 2 P
 - Unter welchen Bedingungen könnten die Halogenide auch an einem schwach basischen Anionenaustauscher getrennt werden? (Begründung) 2 P
- d) Nennen Sie jeweils einen substanz-spezifischen und substanz-unspezifischen Detektor in der HPLC und GC (kurze Begründung, warum substanz-spezifisch/-unspezifisch). 4 P

4. Elektroanalytische Bestimmungsmethoden

- a) Skizzieren Sie den Kurvenverlauf eines Voltammogramms (Koordinatenbezeichnungen!) und kennzeichnen Sie darin die Punkte bzw. Größen, die eine qualitative sowie eine quantitative Bestimmung erlauben. Welche Referenzelektrode sollte man am besten aus messtechnischen Gründen verwenden und warum? (kurze Begründung) 6 P
- b) Manche Biosensoren beruhen auf dem Prinzip der ionenselektiven Elektroden. Geben Sie kurz das Messprinzip eines entsprechenden Biosensors für Harnstoff an und welches ist die Messgröße bei diesem ISE-Verfahren? 4 P
- c) Thiosulfat wird von Iod zu Tetrathionat oxidiert.
- Geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an. 2 P
 - 100 mL einer Lösung von Thiosulfat werden coulometrisch durch in-situ Erzeugung von Iod aus Iodid titriert. Wie viel molar an Thiosulfat ist die Lösung, wenn bis zum Titrationsendpunkt 0,965 A für 1000 s geflossen sind? 4 P

5. Optische Bestimmungsmethoden

- a) In welchem Wellenlängenbereich werden Absorptionsmessungen in der Photometrie und AAS durchgeführt und wodurch erfolgt die Absorption? Welches sind die prinzipiellen Unterschiede der Absorptionsspektren in der Photometrie und AAS? 4 P
- b) Warum ist die übliche Messgröße bei diesen Methoden die Extinktion? (Definition und Begründung angeben) 3 P
- c) Die Extinktion der FAAS-Messung einer Strontiumnitratlösung in dest. Wasser soll einen bestimmten Wert haben. Wie verändert sich bei gleicher Strontiumkonzentration diese Extinktion, wenn die Lösung entweder sulfathaltig, ethanolhaltig oder cäsiumhaltig ist? (Jeweils kurze Begründung) 6 P
- d) Geben Sie drei typische chromophore Gruppen an, die häufig in Reagenzien für die Photometrie enthalten sind und was versteht man unter bathochromer Verschiebung? 4 P

Summe

100 P