



Försättsblad Prov Original

Kurskod	Provkod	Tentamensdatum
K E 0 2 7 G	T 2 0 0	2 0 1 9 - 0 1 - 0 8
Kursnamn	Kemi GR (B), Kemisk jämvikt och kemiska analysmetoder	
Provnamn	Kemiska analystekniker	
Ort	Sundsvall	
Termin		
Ämne		

Mittuniversitetet
Institutionen för naturvetenskap
Kursansvarig: Dan Bylund (010-142 89 09)
Madelen Olofsson (010-142 88 67)

TENTAMEN i Kemi GR(B), Analytisk kemi, 7.5 hp samt Kemi GR(A), Kemisk jämvikt och kemiska analysmetoder, 12 hp, moment analytisk kemi

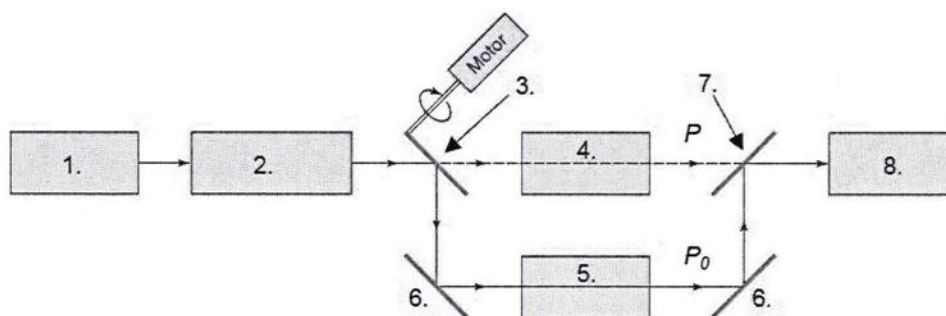
Tid: Tisdagen den 8 januari 2019, 5 timmar

Tillåtna hjälpmedel: Kalkylator, linjal samt bifogad formelsamling

Tentamen omfattar 6 uppgifter om totalt 50 poäng. För godkänt betyg krävs minst 25 poäng (50 %), och samtliga lärandemål uppfyllda. Skriv namn/kod på alla papper som lämnas in. Skriv endast en uppgift på varje inlämnat blad.

Lycka till! / Dan och Madde

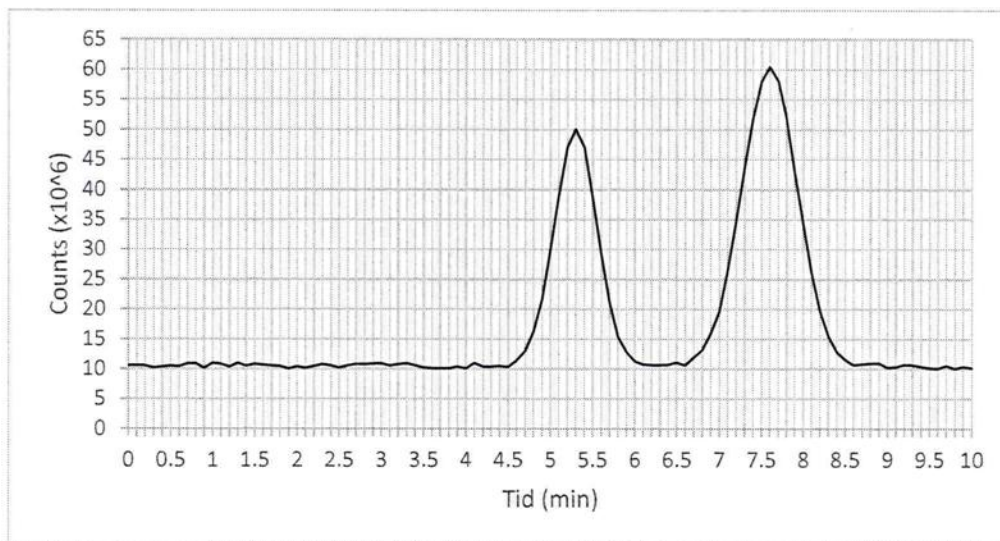
1. I figuren nedan ser du en schematisk bild av en spektrofotometer med dubbelstråle.



- Namnge, alt. beskriv väl, alla numrerade komponenter! 0,5 p för varje rätt svar och -0,5 p för varje fel svar. Lägsta möjliga poäng för uppgiften är noll.
- Beskriv med formel hur du beräknar transmittansen (T) för ett prov med hjälp av P_0 och P !
- Om transmittansen uppmäts till 45 %, vad är provets absorbans?
- Om du med ovan beskrivna spektrofotometer analyserar ett prov innehållande acetylsalicylsyra löst i 1 mM saltsyra, vad innehåller då ditt blankprov?
- När du analyserar ditt prov avläser du en absorbans på 0,250. Om du använder dig av kyvetter som är 1 cm breda och om den molara absorptiviteten är $6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, vilken koncentration har acetylsalicylsyran i provet?

(4+1+1+1+2 p)

2. I figuren nedan ser ni ett kromatogram där två analyter har separerats på en stationärfas bestående av C18 (oktadekyl). En icke retarderad molekyl eluerar efter 1,1 min i samma system. Kolonnen är 12 cm lång och har en innerdiameter på 2,0 mm. Av kolonnens totala volym utgör mobilfasen 65 %. OBS! En större version av kromatogrammet finns i slutet av tentan.



- Med avseende på stationärfasen, vilken **typ** av kromatografi tillämpas?
- Beräkna det volymetriska samt det linjära mobilfasflödet. Bortse från volymer i kapillärer före och efter kolonnen.
- Beräkna selektivitetsfaktorn (eng. relative retention) för de två topparna. Redovisa beräkningarna och hur du fått fram dina värden ur figuren.
- Beräkna upplösningen (eng. resolution) för de två topparna. Redovisa beräkningarna och hur du fått fram dina värden ur figuren.
- Beräkna höjden av en teoretisk botten samt kolonnens effektivitet (antalet teoretiska bottenar) med avseende på den sist eluerande analyten.

(1+3+2+3+4 p)

3. Nedan följer fem påståenden som skall besvaras med sant eller falskt. Rätt svar ger 1 poäng, fel svar ger -0.5 poäng och uteblivet svar ger 0 poäng. Lägsta möjliga totalsumma på uppgiften är 0 poäng.

- a) När temperaturgradient tillämpas vid gaskromatografi så höjs kolonntemperaturen succesivt under körningen.
- b) Flamjonisationsdetektor är en vanligt förekommande detektor när gaskromatografi tillämpas.
- c) När *open tubular* kolonner används i gaskromatografiska tillämpningar så spelar ofta A-termen i van Deemter-ekvationen stor roll.
- d) Grafitugn, flamma och plasma är alla exempel på interface till *molekylär spektroskopi!*
- e) Glas är ett lämpligt material för kyvetter inom UV-spektroskopi.

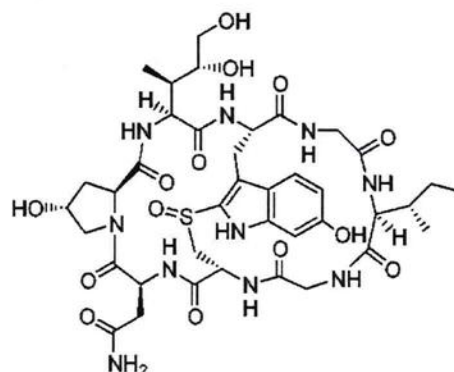
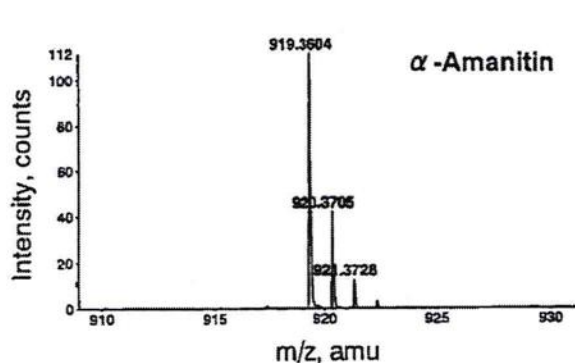
(5 p)

4. I kärnkraftverk används vanligen jonbytare för att separera ut radioaktiva ämnen från reaktorvattnet. För att kunna bedöma reningens effektivitet och avgöra när det är dags att byta jonbytarmaterial så behövs känsliga analysmetoder.

- a) För att mäta exempelvis halten cerium i vattnet så kan analysinstrument baserade på induktivt kopplat plasma (ICP) användas. Ungefär vilka temperaturer kan uppnås i ett sådant plasma och vilka fördelar har ICP-tekniken jämfört med motsvarande instrument baserade på flamma?
- b) Alternativt så kan spektroskopisk analys tillgripas efter reaktion med olika slags reagens. Då måste emellertid metalljonerna först anrikas, exempelvis genom jonparsextraktion till ett organiskt lösningsmedel. Vilken grad av uppkoncentrering kan erhållas om $D=40$ för en kvantitativ extraktion ($E>0,99$) av detta slag? (Tips: $V_r=V_{aq}/V_{org}$)

(3+2 p)

5. Både vit och lömsk flugsvamp innehåller ett tiotal mycket giftiga ämnen tillförande gruppen amatoxiner. Skadeverkan på människans lever härrör främst till α -amanitin, som hämmar enzymet RNA-polymeras II och därigenom indirekt bromsar levercellernas proteinsyntes.
- Vid misstänkt flugsvampförgiftning kan ett blodprov tas och analyseras med vätskekromatografi kopplad till masspektrometri (LC-MS) med avseende på förekomst av amanitin. Innan plasmaprovet kan injiceras i LC-MS-systemet så måste det emellertid renas upp och en lämplig metod för detta är fastfas-extraktion (SPE). Beskriv principerna för denna provupparbetningsteknik!
 - Amanitin är en modifierad cyklisk oktapeptid som bäst joniseras med elektropray (ESI). Beskriv denna jonisationsteknik, gärna med stöd av en principskiss!
 - Nedanstående masspektrum för α -amanitin ($M=919$ g/mol) är hämtad ur *Forensic Toxicol.* (2010) 28:69-76. Varför ser man, utöver huvudtoppen vid m/z 919, även toppar vid m/z 920 och m/z 921 i detta spektrum?



- I den LC-MS-metod som beskrivs i ovan nämnda artikel så användes ett MS-instrument med en massanalysator baserad på time-of-flight (TOF). Hur fungerar denna analysator?

(2+4+1+2 p)

6. Svavelväte (H_2S) är en giftig gas som bland annat inhiberar komplex IV i andningskedjan. H_2S bildas exempelvis vid nedbrytning av aminosyran cystein och för några år sedan inträffade en allvarlig olycka där två fiskare omkom då de skulle lasta av industrifisk från lastutrymmet på sin båt.
- Den mänskliga näsan är en mycket god detektor för H_2S och luktröskeln ligger på låga ppb. Vid starkt giftiga koncentrationer förlamas emellertid luktsinnet och bland dem som har överlevt olyckor är det få som minns att de känt av doften av ruttna ägg. Analysmetoder för H_2S är därför viktiga och en standardmetod är att fånga upp gasen på en fast sorbent och sedan analysera förekomsten med gaskromatografi (GC). GC-metoden är emellertid långsam och svår att applicera ute på alla anläggningar där ett varningssystem skulle behövas. Forskning pågår därför kring detta och ett lovande alternativ är en sensor baserad på fotokemisk omvandling av H_2S till SO_2 följt av analys med infraröd spektroskopi (IR). På vilket sätt samverkar IR-strålning med molekyler?
 - En kalibreringskurva för denna IR-sensor gav ekvationen $A=0,010+0,015c$, där A är absorbansen och c koncentrationen SO_2 i ppm. Om ett luftprov ger $A=0,12$ utan fotokemisk behandling och $A=0,18$ efter fotokemisk behandling, vad är då den beräknade H_2S -koncentrationen?
 - För att testa den nya sensorn så analyserades ett luftprov spikat med H_2S ett antal gånger både med IR-metoden och med GC-metoden. Resultaten av dessa analyser ser ni nedan. Antag normalfördelning och undersök om det finns någon anledning att misstänka att de båda metoderna ger olika resultat ($F_{\text{kritiskt}}=9,28$ och $t_{\text{kritiskt}}=2,45$)!

Analysmetod	[H_2S] / ppm			
	GC	140	162	156
IR	141	126	137	128

(1+2+6 p)

Formelsamling analytisk kemi

Spektroskopi

$$E = h\nu = \frac{h\nu}{\lambda}$$

$$n\lambda = d(\sin \theta + \sin \phi)$$

$$\eta_i = \frac{c}{v_i}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Extraktion

$$D = \frac{C_{X,org}}{C_{X,aq}}$$

$$E = \frac{n_{org}}{n_{tot}} = \frac{1}{1 + V_r/D}$$

Kromatografi

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

$$k = K \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m}$$

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1}$$

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{w_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_r}{w_{1/2}} \right)^2 = \frac{t_r^2}{\sigma^2}$$

$$R_s = \frac{2\Delta t_r}{w_{b1} + w_{b2}} \approx \frac{1.18\Delta t_r}{w_{1/2(1)} + w_{1/2(2)}}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_2}{k_2 + 1}$$

$$H = \frac{L}{N}$$

$$H = A + B/u_x + Cu_x$$

Statistik

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$s_{pool} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

$$F_{obs} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \text{ där } s_A^2 \geq s_B^2$$

$$t_{obs} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}}$$

$$t_{obs} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s_{pool} \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}}$$

