

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
Academic Session 2008/2009  
November 2008

**KAT 241 – Analytical Chemistry II**  
**[Kimia Analisis II]**

**Duration: 3 hours**  
*[Masa : 3 jam]*

---

Please check that this examination paper consists of **TEN** printed pages before you begin the examination

**Instruction:-**

Answer any **FIVE** (5) questions.

Answer each question on a new page.

You may answer either in Bahasa Malaysia or in English.

If a candidate answers more than five questions, only the answers to the first five questions in the answer sheet will be graded.

-2-

1. (a) A solution containing the complex formed between Bi(III) and thiourea has a molar absorptivity of  $9.32 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  at 470 nm.
- (i) What is the absorbance of a  $6.24 \times 10^{-5} \text{ M}$  solution of the complex at 470 nm in a 1.00-cm cell?
- (ii) What is the percent transmittance of the solution described in (i)?
- (iii) What is the molar concentration of the complex in a solution that has the absorbance described in (i) when measured at 470 nm in a 5.00-cm cell?
- (8 marks)
- (b) Ninety-six percent of a solute is removed from 100 mL of an aqueous solution by extraction with two 50-mL portions of an organic solvent. What is the distribution ratio of the solute?
- (6 marks)
- (c) Ninety percent of a metal chelate is extracted when equal volumes of aqueous and organic phases are used. What will be the percent extracted if the volume of the organic phase is doubled?
- (6 marks)
2. (a) Calcium in a sample solution is determined by atomic absorption spectrophotometry. A stock solution of calcium is prepared by dissolving 1.834 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in water and diluting to 1 L. This is then diluted 1:10. Working standards are prepared by diluting the second solution, respectively, 1:20, 1:10, and 1:5. The sample is diluted 1:25. Strontium chloride is added to all solutions before dilution, sufficient to give 1 % (wt/vol) to avoid phosphate interference. A blank is prepared, to give 1 %  $\text{SrCl}_2$ . Absorbance signals on the strip-chart recorder, when the solutions are aspirated into an air-acetylene flame, are as follows: blank, 1.5 cm; standards, 10.6, 20.1, and 38.5 cm; sample, 29.6 cm. What is the concentration of calcium in the original sample in parts per million? (The relative atomic mass for Ca, Cl, H and O are 40.08, 35.453, 1.0079 and 15.9994 respectively).
- (10 marks)
- (b) What advantage can be claimed for the standard addition method? What minimum condition is needed for the successful application of this method?
- (4 marks)
- (c) Why is spectrofluorometry potentially more sensitive than spectrophotometry?
- (6 marks)

...3/-

-3-

3. (a) Compound A and B are separated in a capillary gas chromatography (GC) column with retention times of 360 and 375 s, respectively, and base widths ( $w_b$ ) of 15.0 and 16.0 s. An unretained air peak occurs at 9.0 s. Calculate;
- the theoretical plate number,  $N$ ,
  - the separation factor,  $\alpha$ ,
  - the retention factor,  $k$ , and
  - the resolution,  $R_s$ .

(10 marks)

- (b) List the variables that lead to zone broadening.

(5 marks)

- (c) Why is atomic emission more sensitive to flame instability than atomic absorption or fluorescence?

(5 marks)

4. (a) A 5.00 mL blood sample from a drunk-driving suspect is spiked with 0.500 mL of aqueous 1% propanol (PrOH) internal standard. A 10  $\mu$ L portion of the mixture is injected into the GC, and the peak areas are recorded. Standards are treated in the same way. The following results were obtained:

<b>%(w/v) EtOH</b>	<b>Peak Area EtOH</b>	<b>Peak Area PrOH</b>
0.020	114	457
0.050	278	449
0.100	561	471
0.150	845	453
0.200	1070	447
Unknown	782	455

Determine the blood alcohol (EtOH) concentration in the unknown sample.

(6 marks)

- (b) Describe the differences between the following and list any particular advantages possessed by one over the other.

- single-beam and double-beam instruments for absorbance measurements.
- conventional and diode-array spectrophotometers.

(10 marks)

- (c) The limiting current of lead in an unknown solution is 5.60  $\mu$ A. One milliliter of a  $1.00 \times 10^{-3}$  M lead solution is added to 10.0 mL of the unknown solution and the limiting current of the lead is increased to 12.2  $\mu$ A. What is the concentration of lead in the unknown solution?

(4 marks)

...4/-

5. (a) What is the van Deemter equation? Define terms. How does the Golay equation differ from the van Deemter equation?  
(8 marks)
- (b) A gas-chromatographic peak had a retention time of 65 s. The base width obtained from intersection of the baseline with the extrapolated sides of the peak was 5.5 s. If the column was 1 m in length, what was the height,  $H$ , in cm plate<sup>-1</sup>?  
(4 marks)
- (c) Three compounds, A, B, and C, exhibit retention factors on a column having only 500 plates of  $k_A = 1.40$ ,  $k_B = 1.85$ , and  $k_C = 2.65$ . Can they be separated with a minimum resolution of 1.05? Justify with calculation.  
(8 marks)
6. (a) Draw and label the main components of a fluoride electrode.  
(4 marks)
- (b) A fluoride electrode is used to determine fluoride in a water sample. Standards and samples are diluted 1:10 with TISAB solution. For a  $1.00 \times 10^{-3} M$  (before dilution) standard, the potential reading relative to the reference electrode is -211.3 mV; and for a  $4.00 \times 10^{-3} M$  standard, it is -238.6 mV. The reading with the unknown is -226.5 mV. What is the concentration of fluoride in the sample?  
(6 marks)
- (c) Plot and label three types of voltammetric curves;  
(i) stirred solution or rotated electrode,  
(ii) unstirred solution, and  
(iii) stepwise reduction (or oxidation) of analyte or of a mixture of two electroactive substances (unstirred solution).  
(10 marks)
7. (a) At 580 nm, which is the wavelength of its maximum absorption, the complex  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  has a molar absorptivity of  $7.00 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Calculate  
(i) the absorbance of a  $2.50 \times 10^{-5} M$  solution of the complex at 580 nm in a 1.00 cm cell.  
(ii) the absorbance of a solution in which the concentration of the complex is twice that in (i).  
(iii) the transmittance of the solutions described in (i) and (ii).  
(iv) the absorbance of a solution that has half the transmittance of that described in (i).  
(12 marks)

- (b) For a solute with a distribution ratio of 25.0, show by calculation which is more effective, extraction of 10 mL of an aqueous solution with 10 mL organic solvent or extraction with two separate 5.0 mL portions of organic solvent.

(5 marks)

- (c) The path length,  $b$ , of infrared (IR) cells can be determined by the interference fringe method. An empty cell was inserted in the light path of the sample beam, and the transmittance against air in the reference beam was recorded. There were 12 interference fringes  $\Delta N$  between wavenumber  $3230\text{ cm}^{-1}$  and  $2080\text{ cm}^{-1}$ . What is the path length of this IR cell?

(3 marks)

**TERJEMAHAN**

---

Jawab **LIMA** soalan sahaja.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Anda boleh menjawab sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

1. (a) Suatu larutan yang mengandung kompleks yang terbentuk antara Bi(III) dengan tiourea mempunyai keterserapan molar  $9.32 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  pada 470 nm.
- (i) Berapakah keserapan suatu larutan  $6.24 \times 10^{-5} \text{ M}$  kompleks pada 470 nm dalam sel 1.00 cm?
- (ii) Berapakah peratus kehantaran larutan yang dinyatakan dalam (i)?
- (iii) Berapakah kepekatan molar kompleks dalam suatu larutan yang mempunyai keserapan yang dinyatakan dalam (i) apabila disukat pada 470 nm dalam sel 5.00 cm?
- (8 markah)
- (b) Sebanyak 96% zat terlarut telah diasingkan daripada larutan akueus melalui pengekstrakan dengan dua bahagian 50 mL pelarut organik. Berapakan nisbah taburan zat terlarut ini?
- (6 markah)
- (c) Sebanyak 90% suatu kelat logam dapat diekstrak apabila isipadu fasa akueus dan fasa organik adalah sama. Berapakah peratus pengekstrakan apabila isipadu fasa organik digandakan (2 kali isipadu asal)?
- (6 markah)
2. (a) Kalsium di dalam suatu larutan sampel telah ditentukan menggunakan spektrofotometri penyerapan atom. Suatu larutan stok kalsium telah disediakan dengan melarutkan 1.834 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dalam air dan mencairkannya kepada 1 L. Kemudian larutan ini dicairkan 1:10. Larutan-larutan piawai disediakan dengan mencairkan larutan kedua masing-masing 1: 20, 1: 10 dan 1: 5. Sampel dicairkan 1: 25. Strontium klorida ditambah ke dalam semua larutan sebelum pencairan, cukup untuk memberikan 1% (wt/vol) untuk mengelakkan gangguan fosfat. Larutan blank disediakan, untuk memberi 1%  $\text{SrCl}_2$ . Isyarat keserapan pada kertas carta perakam, apabila larutan disemburkan ke dalam nyala udara-asetilena, adalah seperti berikut: blank 1.5 cm, piawai-piawai, 10.6, 20.1, dan 38.5 cm; sampel, 29.6 cm. Berapakah kepekatan kalsium di dalam sampel asal dalam unit bahagian per sejuta (ppm)? (Jisim atom relatif Ca, Cl, H dan O adalah masing-masing 40.08, 35.453, 1.0079 dan 15.9994).
- (10 markah)
- (b) Apakah kelebihan kaedah penambahan piawai? Apakah keadaan minimum yang diperlukan agar penggunaan kaedah ini dapat dilaksanakan dengan jayanya?
- (4 markah)
- (c) Mengapakah spektrofluorometri berupaya menjadi suatu kaedah yang lebih peka berbanding dengan spektrofotometri?
- (6 markah)

3. (a) Sebatian A dan B diasingkan dalam turus kromatografi gas rerambut dengan masa penahanan masing-masing 360 dan 375 saat, dan lebar dasar puncak ( $w_b$ ) 15.0 dan 16.0 s. Satu puncak udara berlaku pada 9.0 s. Kira;
- bilangan plat teori,  $N$ ,
  - faktor pemisahan,  $\alpha$ ,
  - faktor penahanan,  $k$ , dan
  - resolusi,  $R_s$ .
- (10 markah)
- (b) Senaraikan pembolehubah-pembolehubah yang mengarah kepada pelebaran zon (puncak).
- (5 markah)
- (c) Mengapakah pemancaran atom lebih peka terhadap ketidakstabilan nyala berbanding dengan penyerapan atom atau pendarfluor?
- (5 markah)
4. (a) Sebanyak 5.00 mL sampel darah daripada suspek dipaku (spiked) dengan piawai dalaman 0.500 mL propanol (PrOH) akueus 1%. Sebanyak 10  $\mu$ L bahagian campuran disuntik ke dalam GC dan luas puncak direkodkan. Piawai dilakukan dengan cara yang sama. Keputusan berikut diperolehi:

<b>% (w/v) EtOH</b>	<b>Luas Puncak EtOH</b>	<b>Luas Puncak PrOH</b>
0.020	114	457
0.050	278	449
0.100	561	471
0.150	845	453
0.200	1070	447
Anu	782	455

Plot kelok tentukan yang sesuai (atau gunakan mesinkira saintifik kamu) untuk menentukan kepekatan alkohol darah (EtOH) dalam sampel anu.

(6 markah)



- (b) Terangkan perbezaan antara perkara-perkara berikut dan senaraikan sebarang kelebihan tertentu yang dimiliki oleh satu pihak melebihi pihak yang satu lagi.
- (i) alatan satu alur berbanding dengan alatan dua alur bagi penyukatan keserapan.
  - (ii) spektrofotometer konvensional berbanding dengan spektrofotometer susunatur diod.
- (10 markah)
- (c) Arus menghad plumbum dalam larutan anu ialah  $5.60 \mu\text{A}$ . Satu mililiter  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  larutan plumbum ditambahkan ke dalam  $10.0 \text{ mL}$  larutan anu dan arus menghad plumbum bertambah kepada  $12.2 \mu\text{A}$ . Berapakah kepekatan plumbum dalam larutan anu?
- (4 markah)
5. (a) Apakah persamaan van Deemter? Takrifkan sebutan-sebutan dalam persamaan ini. Bagaimanakah persamaan Golay berlainan daripada persamaan van Deemter?
- (8 markah)
- (b) Suatu puncak kromatografi gas mempunyai masa penahanan  $65 \text{ s}$ . Lebar dasar puncak yang diperolehi daripada silangan garis dasar dengan garis sisi puncak yang diekstrapolasi ialah  $5.5 \text{ s}$ . Jika panjang turus  $1 \text{ m}$ , berapakah tinggi plat,  $H$ , dalam  $\text{cm plat}^{-1}$ ?
- (4 markah)
- (c) Tiga sebatian A, B dan C mempamerkan faktor penahanan  $k_A = 1.40$ ,  $k_B = 1.85$  dan  $k_C = 2.65$  pada turus hanya mempunyai  $500$  plat. Adakah sebatian-sebatian ini dapat dipisahkan dengan resolusi (bezajelas) minimum  $1.05$ ? Berikan justifikasi anda.
- (8 markah)
6. (a) Lakarkan dan labelkan komponen-komponen suatu elektrod fluorida.
- (4 markah)
- (b) Suatu elektrod fluorida digunakan untuk menentukan fluorida dalam suatu sampel air. Piawai dan sampel dicairkan  $1:10$  dengan larutan TISAB. Bagi piawai  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  (sebelum pencairan), bacaan keupayaan relatif terhadap elektrod rujukan ialah  $211.3 \text{ mV}$ ; dan bagi piawai  $4.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ , bacaannya ialah  $-238.6 \text{ mV}$ . Bacaan dengan anu ialah  $-226.5 \text{ mV}$ . Berapakah kepekatan fluorida di dalam sampel?
- (6 markah)

- (c) Lakar dan labelkan tiga jenis keluk voltammetri;
- (i) larutan dikacau atau elektrod berputar,
  - (ii) larutan tidak dikacau, dan
  - (iii) penurunan (atau pengoksidaan) langkah demi langkah analit atau suatu campuran yang mengandungi dua sebatian elektroaktif (larutan tidak dikacau).

(10 markah)

7. (a) Pada 580 nm, yang merupakan panjang gelombang penyerapan maksimum, kompleks  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  mempunyai keterserapan molar  $7.00 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Kira.

- (i) keserapan suatu larutan  $2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$  kompleks pada 580 nm dalam sel 1.00 cm.
- (ii) keserapan suatu larutan yang mana kepekatan kompleks adalah dua kali daripada yang dinyatakan dalam (i).
- (iii) kehantaran bagi larutan-larutan yang dinyatakan dalam (i) dan (ii).
- (iv) keserapan larutan yang mempunyai kehantaran separuh daripada yang dinyatakan dalam (i).

(12 markah)

- (b) Bagi suatu zat terlarut yang mempunyai nisbah taburan 25.0, tunjukkan dengan pengiraan yang mana lebih berkesan, pengekstrakan 10 mL larutan akueus dengan 10 mL pelarut organik atau dua pengekstrakan berasingan dengan 5.0 mL bahagian pelarut organik.

(5 markah)

- (c) Panjang laluan,  $b$ , bagi sel inframerah dapat ditentukan dengan kaedah "fringe" gangguan. Satu sel kosong diletakkan dalam laluan cahaya alur sampel, dan kehantaran melawan udara dalam alur rujukan dirakam. Terdapat 12 "fringe" gangguan antara nombor gelombang  $3230 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2080 \text{ cm}^{-1}$ . Berapakah panjang laluan sel inframerah ini?

(3 markah)