
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2010/2011 Academic Session

November 2010

KAT 241 – Analytical Chemistry II
[Kimia Analisis II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of TEN pages of printed material 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.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

-2-

1. (a) Draw and label 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 1.00×10^{-3} M standard, the potential reading relative to the reference electrode is -211.3 mV; and for a 4.00×10^{-3} M standard, it is -238.6 mV. The reading with the unknown is -230.0 mV. What is the concentration of fluoride in the sample? (7 marks)
- (c) Why are stripping methods more sensitive than other voltammetric procedures? (6 marks)
- (d) What is the purpose of the electrodeposition step in stripping analysis? (3 marks)
2. (a) You are trying to resolve two overlapping liquid chromatographic peaks. Discuss how resolution (R_s) increases differently with increasing values of number of plates (N), retention factor (k), or separation factor (α). (10 marks)
- (b) Compound A and B are separated in a capillary 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, α ,
 - the retention factor, k , and
 - the resolution, R_s .
- (10 marks)

-3-

3. (a) Discuss the differences between van Deemter, Golay, Huber and Knox equations. (12 marks)
- (b) 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.
- 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?
 - What is the percent transmittance of the solution described in (i)?
 - 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)
4. (a) Why do quantitative and qualitative analyses often require different monochromator slit widths? (4 marks)
- (b) Molar absorptivity (in $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) data for the cobalt and nickel complexes with 2,3-quinoxalinedithiol are $\epsilon_{\text{Co}} = 36,400$ and $\epsilon_{\text{Ni}} = 5520$ at 510 nm, and $\epsilon_{\text{Co}} = 1240$ and $\epsilon_{\text{Ni}} = 17,500$ at 656 nm. A 0.425-g sample was dissolved and diluted to 50.0 mL. A 25.0-mL aliquot was treated to eliminate interferences; after addition of 2,3-quinoxalinedithiol, the volume was adjusted to 50.0 mL. This solution had an absorbance of 0.446 at 510 nm and 0.326 at 656 nm in a 1.00-cm cell. Calculate the parts per million of cobalt and nickel in the sample. (10 marks)
- (c) Why is spectrofluorometry potentially more sensitive than spectrophotometry? (6 marks)
5. (a) A serum sample is analysed for potassium by flame emission spectrometry using the method of standard additions. Two 0.500-mL aliquots are added to 5.00-mL portions of water. To one portion is added 10.0 mL of 0.0500 M KCl solution. The net emission signals in arbitrary units are 32.1 and 58.6. What is the concentration of potassium in the serum? (5 marks)

-4-

- (b) Explain why an internal-standard element can improve the precision of atomic spectrometry measurements. (5 marks)
- (c) A 12-ppm solution of lead gives an atomic absorption signal of 8.0% absorption. What is the atomic absorption sensitivity? (5 marks)
- (d) Describe the mechanism of charge-transfer absorption. Why is this type of absorption of interest in analytical chemistry? (5 marks)
6. (a) Temperature programming and gradient elution are important in gas chromatography and liquid chromatography, respectively. Explain why? (6 marks)
- (b) 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? (8 marks)
- (c) The limiting current of lead in an unknown solution is 5.60 μA . One milliliter of a 1.00×10^{-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 μA . What is the concentration of lead in the unknown solution? (6 marks)
7. (a) Compare the principles of the following gas chromatography detectors:
- i. Thermal conductivity.
 - ii. Flame ionization.
 - iii. Electron capture.
- Also compare the above detectors with respect to sensitivity and types of compounds that can be detected. (12 marks)

-5-

- (b) The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil can be determined by first extracting the PAHs with methylene chloride. The extract is then diluted, if necessary, and the PAHs are separated by HPLC using a UV/Vis or fluorescence detector. Calibration is achieved by using one or more external standards. In a typical analysis, a 2.013 g sample of dried soil is extracted with 20.00 mL of methylene chloride. After filtering to remove the soil, a 1 mL portion of the extract is removed and diluted to 10 mL with acetonitrile. Injecting 5 μL of the diluted extract into an HPLC gives a signal of 0.217 (arbitrary units) for the PAH fluoranthene. When 5 μL of a 20.0 ppm fluoranthene standard is analysed using the same conditions, a signal of 0.258 is measured. Calculate the parts per million of fluoranthene in the soil.

(5 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?

(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.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.

-7-

1. (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 1.00×10^{-3} M, bacaan keupayaan relatif terhadap elektrod rujukan ialah -211.3 mV; dan bagi piawai 4.00×10^{-3} M, bacaannya ialah -238.6 mV. Bacaan dengan anu ialah -230.0 mV. Berapakah kepekatan fluorida di dalam sampel?
(7 markah)
- (c) Mengapakah kaedah pelucutan lebih peka berbanding dengan tatacara-tatacara voltammetri yang lain?
(6 markah)
- (d) Apakah tujuan langkah pengelektroendapan dalam analisis pelucutan?
(3 markah)
2. (a) Anda ingin membezajelaskan dua puncak kromatografi cecair yang bertindih. Bincangkan bagaimana resolusi (R_s) bertambah dengan cara yang berbeza dengan bertambahnya nilai bilangan plat teori (N), faktor penahanan (k) atau faktor pemisahan (α).
(10 markah)
- (b) Sebatian A dan B dipisahkan dalam suatu turus rerambut dengan masa penahanan masing-masing 360 dan 375 s dan lebar puncak pada dasar (w_b) 15.0 dan 16.0 s. Satu puncak udara yang tidak ditahan berlaku pada 9.0 s. Kira;
- bilangan plat teori, N ,
 - faktor pemisahan, α ,
 - faktor penahanan, k , and
 - resolusi, R_s .
- (10 markah)

-8-

3. (a) Bincangkan perbezaan antara persamaan van Deemter, Golay, Huber dan Knox
(12 markah)
- (b) Suatu larutan yang mengandungi 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.
- Berapakah keserapan suatu larutan $6.24 \times 10^{-5} \text{ M}$ kompleks pada 470 nm dalam sel 1.00 cm?
 - Berapakah peratus kehantaran larutan yang dinyatakan dalam (i)?
 - 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)
4. (a) Mengapakah analisis kuantitatif dan kualitatif biasanya memerlukan lebar celah monokromator yang berlainan?
(4 markah)
- (b) Data keterserapan molar (dalam unit $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) bagi kompleks kobalt dan nikel dengan 2,3-kuinoksalinaditiol adalah $\epsilon_{\text{Co}} = 36,400$ dan $\epsilon_{\text{Ni}} = 5520$ pada 510 nm, dan $\epsilon_{\text{Co}} = 1240$ dan $\epsilon_{\text{Ni}} = 17,500$ pada 656 nm. Sebanyak 0.425 g sampel telah dilarutkan dan dicairkan kepada 50.0 mL. Sebanyak 25.0 mL alikuot telah diolah untuk menyingkirkan gangguan dan selepas penambahan 2,3-kuinoksalinaditiol, isipadu dilaraskan kepada 50.0 mL. Larutan ini mempunyai keserapan 0.446 pada 510 nm dan 0.326 pada 656 nm dalam suatu sel 1.00 cm. Kira bahagian per sejuta (ppm) kobalt dan nikel di dalam sampel.
(10 markah)
- (c) Mengapakah spektrofotometri berupaya menjadi suatu kaedah yang lebih peka berbanding dengan spektrofotometri?
(6 markah)

-9-

5. (a) Suatu sampel serum dianalisis kandungan kaliumnya menggunakan kaedah spektrometri pemancaran nyala, menggunakan kaedah penambahan piawai. Dua alikuot 0.500 mL masing-masing ditambah ke dalam 5.00 mL bahagian air. Kepada satu bahagian ditambahkan 10.0 mL 0.0500 M larutan KCl. Isyarat bersih pemancaran dalam unit arbitrari adalah masing-masing 32.1 dan 58.6. Kiralah kepekatan kalium di dalam serum.
(5 markah)
- (b) Jelaskan mengapa suatu unsur piawai dalam dapat memperbaiki kepresisan penyukatan spektrometri atom.
(5 markah)
- (c) Suatu larutan 12 ppm plumbum memberi isyarat penyerapan atom 8.0% penyerapan. Berapakah kepekaan penyerapan atomnya?
(5 markah)
- (d) Terangkan mekanisme penyerapan perpindahan cas. Mengapakah penyerapan jenis ini diminati dalam kimia analisis.
(5 markah)
6. (a) Pemrograman suhu dan elusi kecerunan masing-masing adalah penting bagi kromatografi gas dan kromatografi cecair? Terangkan mengapa?
(6 markah)
- (b) 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?
(8 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 mL larutan anu dan arus menghad plumbum bertambah kepada $12.2 \mu\text{A}$. Berapakah kepekatan plumbum dalam larutan anu?
(6 markah)

-10-

7. (a) Bandingkan prinsip pengesan kromatografi gas berikut:

- i. Kekonduksian terma.
- ii. Pengionan nyala.
- iii. Penangkapan elektron.

Juga bandingkan pengesan-pengesan di atas daripada segi kepekaan dan jenis sebatian yang dapat dikesan.

(12 markah)

(b) Kepekatan hidrokarbon poliaromatik (PAH) dalam tanah dapat ditentukan dengan mengekstrak PAH dengan metilena klorida. Kemudian ekstrak itu dicairkan, jika perlu, dan PAH dipisahkan menggunakan HPLC dengan pengesan ultralembayung-nampak atau pendarfluor. Tentukan diperolehi dengan menggunakan satu atau lebih piawai luaran. Dalam suatu analisis tipikal, sebanyak 2.013 g sampel tanah kering diekstrak dengan 20.00 mL metilena klorida. Selepas penurasan untuk mengasingkan tanah, sebanyak 1 mL bahagian ekstrak diasingkan dan dicairkan kepada 10 mL dengan asetonitril. Penyuntikan 5 μ L ekstrak yang telah dicairkan tadi ke dalam HPLC memberi isyarat 0.217 (unit arbitrari) bagi PAH fluorantena. Apabila 5 μ L 20.0 ppm piawai fluorantena dianalisis menggunakan keadaan yang sama, isyarat 0.258 disukat. Kira kepekatan fluorantena di dalam sampel tanah dalam unit bahagian per juta.

(5 markah)

(c) Sebanyak 90% suatu logam kelat dapat diekstrak apabila isipadu fasa akueus dan fasa organik adalah sama. Berapakah peratus pengestrakan apabila isipadu fasa organik digandakan (2 kali isipadu asal)?

(3 markah)

-oooOooo-