
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2011/2012 Academic Session

January 2012

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.

Instructions:

Answer any **FIVE** (5) questions. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

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

Answer any **FIVE** (5) questions

1. (a) A fluoride electrode is used to determine fluoride in a water sample. Standards and samples are diluted 1:10 with total ionic-strength adjustment buffer (TISAB) solution. For a 1.00×10^{-3} M (before dilution) 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 -226.5 mV. What is the concentration of fluoride in the sample?
(6 marks)
 - (b) The limiting current of lead in an unknown solution is $5.60 \mu\text{A}$. 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 $12.2 \mu\text{A}$. What is the concentration of lead in the unknown solution?
(6 marks)
 - (c) Why are stripping methods more sensitive than other voltammetric procedures?
(5 marks)
 - (d) What is the purpose of the electrodeposition step in stripping analysis?
(3 marks)
2. (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 6.24×10^{-5} 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)

-3-

- (b) Molar absorptivity 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. (Unit for ϵ is $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$). 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.
(8 marks)
- (c) What is the purpose of (i) the 0% T adjustment and (ii) the 100% T adjustment of a spectrophotometer?
(4 marks)
3. (a) Compare the advantages and disadvantages of flame and electrothermal atomization in atomic absorption spectrometry.
(10 marks)
- (b) A 5.00-mL sample of blood was treated with trichloroacetic acid to precipitate proteins. After centrifugation, the resulting solution was brought to pH 3 and extracted with two 5-mL portions of methyl isobutyl ketone containing the organic lead-complexing agent APDC (ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamate). The extract was aspirated directly into an air-acetylene flame and yielded an absorbance of 0.502 at 283.3 nm. Five milliliter aliquots of standard solutions containing 0.400 and 0.600 ppm of lead were treated in the same way and yielded absorbances of 0.396 and 0.599. Calculate the parts per million of lead in the sample assuming that Beer's law is followed.
(5 marks)
- (c) Explain why molecular fluorescence often occurs at a longer wavelength than the exciting radiation.
(5 marks)

-4-

4. (a) Briefly discuss the chemical interferences that are encountered in atomic absorption methods. (6 marks)
- (b) Why are the lines from a hollow-cathode lamp generally narrower than the lines emitted by atoms in a flame? (4 marks)
- (c) What is the purpose of an internal standard in flame emission methods? (5 marks)
- (d) It is desired to just resolve two gas-chromatographic peaks with retention times of 90 and 110 s, respectively, using a column that has a plate height, H , value of $1.5 \text{ cm plate}^{-1}$ under the operating conditions. What is the length of the column required? Assume the two peaks have the same base width. (5 marks)
5. (a) Copper(II) in the presence of a suitable ligand is eighty percent extracted from an aqueous solution into an equal volume of an organic solvent. What percentage will remain unextracted after three individual extractions with the organic solvent? (5 marks)
- (b) Sixty 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? (4 marks)
- (c) List the variables that lead to band broadening in gas-liquid chromatography. (5 marks)
- (d) Compare between the van Deemter and Golay equations in chromatography. (6 marks)

-5-

6. (a) Describe the principle upon which each of the following gas chromatography detectors are based: thermal conductivity, flame ionization, thermionic, flame photometric and electron-capture.
(10 marks)
- (b) What are the principal advantages and the principal limitations of each of the detectors listed in section 6(a) above?
(10 marks)
7. (a) By using suitable schematic diagrams, explain the principles of ion chromatography.
(10 marks)
- (b) What are some commonly used nonpolar bonded phases for reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) and polar bonded phases for normal-phase chromatography?
(5 marks)
- (c) What advantages do narrow-bore columns have in HPLC?
(5 marks)

TERJEMAHAN

Jawab **LIMA** (5) soalan. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

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

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

Jawab **LIMA** (5) soalan

1. (a) Suatu elektrod fluorida digunakan untuk menentukan fluorida dalam suatu sampel air. Piawai dan sampel dicairkan 1:10 dengan larutan penimbang penyelarasan kekuatan ion total (TISAB). Bagi piawai $1.00 \times 10^{-3} M$ (sebelum pencairan), bacaan keupayaan relatif terhadap elektrod rujukan ialah -211.3 mV ; dan bagi piawai $4.00 \times 10^{-3} M$, bacaannya ialah -238.6 mV . Bacaan bagi anu ialah -226.5 mV . Berapakah kepekatan fluorida di dalam sampel?
(6 markah)
 - (b) Arus menghad plumbum dalam larutan anu ialah $5.60 \mu\text{A}$. Satu mililiter $1.00 \times 10^{-3} M$ 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)
 - (c) Mengapakah kaedah pelucutan lebih peka berbanding dengan tatacara-tatacara voltammetri yang lain?
(5 markah)
 - (d) Apakah tujuan langkah pengelektroendapan dalam analisis pelucutan?
(3 markah)
2. (a) 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 .
 - (i) Berapakah keserapan suatu larutan $6.24 \times 10^{-5} M$ 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)

-8-

- (b) Data keterserapan molar bagi kompleks kobalt dan nikel dengan 2,3-kuinoksalinditiol 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. (Unit bagi ϵ ialah $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Sebanyak 0.425 g sampel telah dilarutkan dan dicairkan kepada 50.0 mL. Sebanyak 25.0-mL alikuot telah diolah untuk menyingkirkan gangguan; selepas penambahan 2,3-kuinoksalinditiol, ispadu telah diselaraskan kepada 50.0 mL. Larutan ini mempunyai keserapan 0.446 pada 510 nm dan 0.326 pada 656 nm menggunakan sel 1.00 cm. Kira kepekatan kobalt dan nikel dalam sampel dalam unit bahagian per sejuta (ppm).
(8 markah)
- (c) Apakah tujuan (i) penyelarasan 0% T dan (ii) penyelarasan 100% T bagi suatu spektrofotometer?
(4 markah)
3. (a) Bandingkan kelebihan dan kekurangan pengatoman nyala dengan pengatoman elektroterma dalam spektrometri penyerapan atom.
(10 markah)
- (b) Sebanyak 5.00 mL sampel darah telah diolah dengan asid trikloroasetik untuk memendakkan protein. Selepas pengemparan, larutan yang dihasilkan diselaraskan kepada pH 3 dan diekstrak dengan dua bahagian 5 mL metil isobutil keton yang mengandungi agen pengkompleks plumbum, APDC (amonium 1-pirolidinaditiokarbamat). Larutan ekstrak disedut terus ke dalam nyala udara-asetilena dan memberi keserapan 0.502 pada 283.3 nm. Sebanyak 5 mL alikuot-alikuot yang mengandungi 0.400 dan 0.600 ppm plumbum telah diolah dengan cara yang sama dan memberi keserapan 0.396 dan 0.599. Kiralah bahagian per sejuta plumbum di dalam sampel, dengan menganggap hukum Beer diikuti.
(5 markah)
- (c) Terangkan mengapa pendafLOUR molekul selalu berlaku pada jarak gelombang yang lebih panjang daripada sinaran pengujaan.
(5 markah)
4. (a) Bincangkan dengan ringkas tentang gangguan kimia yang ditemui dalam kaedah penyerapan atom.
(6 markah)

-9-

- (b) Mengapakan garis daripada lampu katod berongga pada umumnya lebih sempit berbanding dengan garis yang dipancarkan oleh atom dalam nyala?
(4 markah)
- (c) Apakah tujuan suatu piawai dalaman dalam kaedah pemancaran nyala?
(5 markah)
- (d) Dua puncak kromatografi gas dapat dibezajelaskan dengan sekadar kedua-dua puncak bersentuhan tetapi tidak bertindih dan masa penahanan masing-masing ialah 85 dan 100 s dengan menggunakan suatu turus yang tinggi platnya 1.5 cm plat^{-1} di bawah keadaan operasi yang tertentu. Berapakah panjang turus yang digunakan? Anggaphlah kedua-dua puncak mempunyai lebar jalur puncak, w_b , yang sama.
(5 markah)
5. (a) Kuprum(II) dengan kehadiran suatu ligan yang sesuai telah diekstrak sebanyak 80% daripada suatu larutan akueus ke dalam suatu pelarut organik yang isipadunya sama banyak. Berapa peratuskah yang masih belum terekstrak selepas tiga kali pengekstrakan ke dalam pelarut organik tersebut?
(5 markah)
- (b) Sebanyak 60% 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)?
(4 markah)
- (c) Senaraikan pemboleh ubah-pemboleh ubah yang meyebabkan pelebaran jalur dalam kromatografi gas-cecair.
(5 markah)
- (d) Bandingkan antara persamaan van Deemter dengan persamaan Golay dalam kromatografi.
(6 markah)

-10-

6. (a) Terangkan prinsip, yang mana setiap pengesan berikut didasarkan: kekonduksian terma, pengionan nyala, termionik, fotometri nyala dan penangkapan elektron.
(10 markah)
- (b) Apakah kelebihan-kelebihan utama dan kekurangan-kekurangan utama bagi setiap pengesan yang disenaraikan dalam bahagian 6(a) di atas?
(10 markah)
7. (a) Dengan berbantuan gambar rajah skematik yang sesuai, terangkan prinsip kromatografi ion.
(10 markah)
- (b) Berikan beberapa fasa terikat tak berkutub yang biasa digunakan bagi kromatografi cecair keupayaan tinggi (HPLC) fasa terbalik. Apakah pula fasa-fasa terikat berkutub bagi kromatografi fasa normal?
(5 markah)
- (c) Apakah kelebihan turus lubang sempit dalam HPLC?
(5 markah)

-oooOooo-