
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
Academic Session 2008/2009

April/May 2009

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.

Instructions:-

This question paper has **SEVEN (7)** questions and **THREE (3)** sections.

Answer **FIVE (5)** questions only with **AT LEAST ONE** from each section.

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.

Section A (Chromatography)

1. (a) Explain how van Deemter equation is applied to get good separation in chromatography?

(15 marks)

- (b) The following data has been calculated from the chromatogram. The column is 100 cm long and the unretained marker takes 2 minutes to be detected. Calculate the resolution for the peaks (A-B, B-C). How long must the column be in order to have baseline resolution? Assume the plate height, flow rate, selectivity and retention factor (capacity factor) will remain constant.

Compound	Plate number	Retention factor
A	2450	6.4
B	2500	7.8
C	2850	8.8

(5 marks)

2. (a) Explain with examples the usage of three types of detectors normally used in gas chromatography

(6 marks)

- (b) A mixture of organic acids was separated by reversed-phase liquid chromatography. The data obtained for the chart recording were as follows: For acid A, the peak appeared 22 cm after injection with a full width at baseline of 8 cm. For acid B, the peak appeared 34 cm after injection with a full width at baseline of 6 cm.

A non-retained compound generated a peak that appeared 4 cm after injection. The mobile phase flow rate in the column was 20 mL/min. The recorder chart speed was 5 cm per minute. Last, the column was 32 cm in length. Calculate:

- (i) The resolution of compounds A and B.
 (ii) The number of theoretical plates in the column for acid B.
 (iii) The height equivalent to a theoretical plate for acid B.

(6 marks)

- (c) What is the difference between normal phase and reversed phase liquid chromatography?

(4 marks)

- (d) Consider the effect of mass diffusion on band broadening in a gas chromatographic column. How does this effect depend upon the flow rate of the mobile phase?

(4 marks)

Section B (Spectroscopy)

3. (a) Briefly explain why changing the temperature of the atomization source greatly affects atomic emission?
(3 marks)
- (b) Describe the operating principles of a hollow cathode lamp. Why is it largely used in an atomic absorption spectrometer?
(5 marks)
- (c) Explain the following statements:
(i) Internal standard in atomic emission spectrometry.
(ii) Graphite furnace atomic absorption spectrometry in clinical analyses.
(iii) Inductively coupled plasma is not suitable for atomic absorption spectrometry.
(6 marks)
- (d) Copper in a sample was determined by atomic absorption spectrometry. A sample solution containing 1.23 g of sample per 100 mL and the standard solution containing 2.00×10^{-1} g copper per 100 mL were prepared. The first flask was filled with 10.0 mL sample solution and the same volume of the standard solution was filled into the second flask. Both flasks were diluted to 100 mL with distilled water. The absorbance reading were 0.421 for the first flask and 0.863 for the second flask. Calculate the percentage of copper in the given sample
(6 marks)
4. (a) The sodium in a series of cement samples was determined by emission spectrometry. The photometer was calibrated with a series of standards containing 0, 20.0, 40.0, 60.0, and 80.0 ppm of Na_2O . The instrument readings were 3.1, 21.5, 40.9, 57.1, and 77.3 respectively. The following data were obtained for 1.000 g samples of cement that were dissolved in HCl, and diluted to 100 mL after neutralization.

	Emission Readings
Sample A	28.6
Sample B	40.7
Sample C	73.1

Calculate the percent of Na_2O in each sample.

(5 marks)

...4/-

- (b) How is the plasma generated in inductively coupled plasma?
(3 marks)
- (c) Define refractory elements. What special atomic spectroscopic condition/s is/are necessary to analyze them?
(2 marks)
- (d) What is scale expansion technique in spectrometric analysis. Illustrate your answer with diagrams.
(7 marks)
- (e) Uranium can be determined by UV-visible spectrometry. Uranyl oxinate complex in chloroform solvent has its maximum absorbance at 430 nm with molar absorptivity $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In an analysis the absorbance of unknown uranium is very low. By using $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ uranyl oxinate as the reference, a scale expansion reading of the unknown has produced absorbance 0.52 (transmittance 30.2%). If the path length, b , of the cell is 1 cm calculate the concentration of the unknown.

(3 marks)

5. (a) Describe the factors that contribute to the quenching of a fluorescing molecule?
(15 marks)

- (b) The analysis of glucose may be accomplished by spectrofluorometry using anthranilic acid. Into 5 mL of $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ anthranilic acid a specific volume of $3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ glucose is added and diluted to a final volume of 50 mL. The fluorescence intensity, I_f , of each solution is;

$V_{\text{glucose}}/\text{mL}^{-1}$	0	2	4	6	8	10
I_f	94.4	79.0	63.0	47.1	30.6	15.2

Plot the above data and determine the concentration (mg/mL) of 0.5 mL glucose added into a similar volume and concentration of anthranilic acid and then diluted to final volume of 25 mL. The I_f is 24.1. (Molecular weight of glucose, 180)

(5 marks)

Section C (Electrochemistry)

6. (a) Explain how the response of a fluoride ion selective membrane made of a single crystal of lanthanum fluoride is produced.

(12 marks)

- (b) One of the objectives of adding fluoride in pipe water is to kill germs. However, the amount of fluoride must not exceed the permitted level as it is also harmful to teeth and bones especially to infants. The emf readings of a fluoride ion selective electrode towards fluoride solutions are shown in the following table;

[F ⁻]/M	1 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻²	Tap water
emf/mV	-4	-17	-78	-141	-200	-50

Plot the above readings on a semi-log graph paper. What is the concentration of fluoride ion in pipe water? Does the plot obey Nernst?

(8 marks)

7. (a) Describe the best modern polarographic technique in analyzing several heavy metals, simultaneously, in industrial waste water samples. Your answer must include the state of mercury electrode, general reaction(s) occurring on the electrode surface and voltammogram peaks recorded.

(12 marks)

- (b) The following table shows current, I, readings at every applied potential, E_{app}, in the analysis of a heavy metal using the classical polarographic technique;

E _{app} vs SCE/volt	-0.395	-0.406	-0.415	-0.422	-0.431	-0.445
I/μA	0.48	0.97	1.46	1.94	2.43	2.92

If the diffusion current, I_d, is 3.24 μA and 2 electrons are involved in redox reaction, state whether the electrode process is reversible. What is the half potential, E_{1/2}, of this reaction?

(8 marks)

TERJEMAHAN

Arahan:-

Kertas soalan ini mengandungi **TUJUH** soalan dan **TIGA** bahagian.

Jawab **LIMA** (5) soalan sahaja dengan **SEKURANG-KURANG SATU** daripada setiap bahagian.

Jawab setiap 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.

Bahagian A (Kromatografi)

1. (a) Terangkan bagaimanakah persamaan van Deemter digunakan untuk mendapatkan pemisahan yang baik dalam kromatografi? (15 markah)

- (b) Data berikut dikira daripada satu kromatogram. Turus adalah sepanjang 100 cm dan tanda yang tak tertahan mengambil masa 2 minit untuk dikesan. Kira resolusi puncak-puncak (A-B, B-C). Berapa panjangkan turus yang diperlukan untuk mendapat resolusi garis dasar? Andaikan ketinggian plat, kadar alir, kepilihan dan faktor penahanan (faktor kapasiti) adalah tetap.

Sebatian	Nombor plat	Faktor penahanan
A	2450	6.4
B	2500	7.8
C	2850	8.8

(5 markah)

2. (a) Terangkan dengan contoh-contoh yang sesuai penggunaan tiga jenis pengesanan yang biasa digunakan dalam kromatografi gas. (6 markah)

- (b) Suatu campuran asid organik telah dipisahkan menggunakan kromatografi fasa berbalik. Data yang diperolehi untuk perakam carta adalah seperti berikut. Untuk asid A, puncak muncul 22 cm selepas suntikan dengan lebar penuh pada garis dasar 8 cm. Untuk asid B, puncak muncul 22 cm selepas suntikan dengan lebar penuh pada garis dasar 6 cm. Suatu sebatian yang tidak tertahan menghasilkan puncak muncul pada 4 cm selepas suntikan. Kadar alir fasa gerak dalam turus ialah 20 mL/min. Kelajuan perakam carta adalah 5 cm per minit. Akhirnya, turus ialah 32 cm panjang. Kira:

- (i) Resolusi sebatian A dan B.
 (ii) Bilangan plat teori dalam turus untuk asid B.
 (iii) Ketinggian tara terhadap plat teori untuk asid B.

(6 markah)

- (c) Apakah perbezaan di antara kromatografi fasa terbalikkan dan fasa normal.

(4 markah)

- (d) Pertimbangkan kesan difusi jisim ke atas pelebaran jalur dalam turus kromatografi gas. Bagaimanakah kesan ini memberi kesan yang bergantung kepada kadar alir fasa gerak?

(4 markah)

Bahagian B (Spektroskopi)

3. (a) Terangkan dengan ringkas, mengapa mengubah suhu punca pengatoman memberi kesan yang besar terhadap pemancaran atom? (3 markah)
- (b) Jelaskan prinsip-prinsip operasi lampu katod berongga. Mengapakah ianya digunakan dengan meluas dalam spektrometer penyerapan atom. (5 markah)
- (c) Terangkan pernyataan-pernyataan berikut:
- (i) Piawai dalaman dalam spektrometri pemancaran.
 - (ii) Spektrometri penyerapan atom relau grafit dalam analisis klinikal.
 - (iii) Plasma aruhan gandingan tidak sesuai untuk spektrometri penyerapan atom. (6 markah)
- (d) Kuprum dalam suatu sampel telah ditentukan menggunakan spektrometri penyerapan atom. Suatu larutan sampel mengandungi 1.23 g sampel per 100 mL dan larutan piawai mengandungi 2.00×10^{-1} g kuprum per 100 mL telah disediakan kelalang pertama diisi dengan 10.0 mL larutan sampel dan isipadu yang sama larutan piawai telah diisikan kedalam kelalang kedua. Kedua-dua kelalang telah dicairkan ke 100 mL dengan air suling. Bacaan keserapan didapati 0.421 untuk kelalang pertama dan 0.863 untuk kelalang kedua. Kira peratus kuprum dalam sampel yang diberi. (6 markah)
4. (a) Natrium dalam suatu siri sampel simen telah ditentukan secara spektrometri pemancaran. Fotometer telah di kalibrasi dengan suatu siri larutan piawai mengandungi 0, 20.0, 40.0, 60.0, dan 80.0 ppm Na_2O . Bacaan-bacaan alatan masing-masing adalah 3.1, 21.5, 40.9, 57.1, dan 77.3. Data berikut telah diperolehi untuk 1.000 g sampel simen yang telah dilarutkan HCl dan dicairkan dalam 100 mL selepas penutralan.

	Bacaan Pemancaran
Sampel A	28.6
Sampel B	40.7
Sampel C	73.1

Kira peratus Na_2O dalam setiap sampel.

(5 markah)

- (b) Bagaimanakah plasma dihasilkan dalam plasma aruhan gandaan?
(3 markah)
- (c) Takrifkan unsur-unsur refraktori. Apakah syarat spektroskopi atom khas yang diperlukan untuk menganalisa mereka.
(2 markah)
- (d) Apakah teknik pengembangan skala dalam analisis spektrometri? Jelaskan jawapan anda dengan gambarajah.
(7 markah)
- (e) Uranium boleh ditentukan menggunakan spektrometri ultralembayung-nampak. Kompleks uranil oksinat dalam pelarut kloroform menyerap dengan maksimum pada 430 nm dengan keterserapan molar $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dalam suatu analisis keserapan uranium anu terlalu rendah. Dengan menggunakan larutan $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ uranil oksinat sebagai rujukan, suatu pengembangan skala terhadap bacaan anu telah dihasilkan dengan keserapan 0.52 (kehantaran 30.2%). Jika jarak lintasan sel, b , ialah 1 cm kirakan kepekatan anu.
(3 markah)
5. (a) Nyatakan faktor yang menyumbang terhadap pelindapan suatu molekul yang berpendarfluor.
(15 marks)
- (b) Analisis glukosa boleh dilakukan dengan teknik spektrofluorometri menggunakan asid antranilik. Ke dalam 5 mL $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ asid antranilik ditambahkan isipadu tertentu larutan $3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ glukosa dan dicairkan kepada isipadu akhir 50 mL. Keamatan pendarfluor, I_f , setiap larutan ialah;

$V_{\text{glukosa}}/\text{mL}^{-1}$	0	2	4	6	8	10
I_f	94.4	79.0	63.0	47.1	30.6	15.2

Plot data di atas dan tentukan kepekatan (mg/mL) 0.5 mL glukosa yang ditambah kepada isipadu dan kepekatan yang sama asid antranilik dan dicairkan ke isipadu akhir 25 mL. Nilai I_f ialah 24.1. (Berat molekul glukosa, 180)

(5 markah)

Section C (Elektrokimia)

6. (a) Jelaskan bagaimana gerakbalas yang dihasilkan oleh suatu elektrod pemilih ion fluorida yang menggunakan membran hablur tunggal lantanum fluorida.

(12 markah)

- (b) Satu daripada tujuan menambah fluorida dalam air paip ialah untuk membunuh kuman. Walau bagaimanapun amalan fluorida mestilah tidak melebihi paras yang dibenarkan kerana ianya merosakkan gigi dan tulang terutama bagi bayi. Bacaan emf suatu elektrod pemilih ion fluorida terhadap larutan fluorida ditunjukkan dalam jadual dibawah;

[F ⁻]/M	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	Air paip
emf/mV	-4	-17	-78	-141	-200	-50

Lakarkan bacaan di atas atas kertas graf semi-log. Apakah kepekatan ion fluorida dalam air paip? Apakah keluk tersebut menurut Nernst?

(8 markah)

7. (a) Nyatakan suatu teknik polarografi moden yang terbaik bagi menganalisis beberapa logam berat serentak dalam sampel air buangan industri. Jawapan anda juga perlu menyertakan keadaan elektrod merkuri, tindak balas umum yang terjadi atas permukaan elektrod dan puncak voltammogram yang dirakamkan.

(12 markah)

- (b) Jadual berikut menunjukkan bacaan arus, I , pada setiap keupayaan bekal, E_{app} , dalam analisis suatu logam berat menggunakan teknik polarografi klasik;

E_{app} vs SCE/volt	-0.395	-0.406	-0.415	-0.422	-0.431	-0.445
$I/\mu A$	0.48	0.97	1.46	1.94	2.43	2.92

Sekiranya nilai arus bauran, I_d , ialah $3.24 \mu A$ dan tindakbalas redoks melibatkan 2 elektron, nyatakan sama ada proses elektrod berbalik. Apakah keupayaan setengah, $E_{1/2}$, tindakbalas ini?

(8 markah)