

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination  
2009/2010 Academic Session

April/May 2010

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

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

---

Please check that this examination paper consists of EIGHT pages of printed material before you begin the examination.

**Instructions:**

The paper has **SEVEN** questions in three **SECTION: A, B and C**.

Answer **FIVE** questions only with at least **ONE** question 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.

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

**Section A – Electrochemical Methods**

1. (a) Explain how the response obtained in a potentiometric measurement of an aqueous sample can be improved. (10 marks)
- (b) A fluoride ion selective electrode was used to measure the concentration of  $F^-$  in a cup of tea. When immersed in a mixture of 25 mL of tea and 25 mL of ionic strength adjustor, the electrode gave a reading of 98 mV. When 2.0 mL of 100 ppm solution of  $F^-$  was added to this mixture, the measured emf dropped to 73 mV. Calculate the concentration of fluoride ions in the tea. (10 marks)
2. (a) Why is mercury electrode still regarded as the best electrode for voltammetric measurements? (10 marks)
- (b) A solution contains about  $10^{-2}$  M  $Fe^{3+}$  and  $10^{-5}$  M  $Pb^{2+}$ . It is desired to analyse for the lead content polarographically.  $Fe^{3+}$  is reduced to  $Fe^{2+}$  at all potentials accessible with the dropping mercury electrode up to  $-1.5$  V versus saturated calomel electrode, and is reduced along with  $Fe^{2+}$  to the metal at potentials more negative than  $-1.5$  V.  $Pb^{2+}$  is reduced at  $-0.4$  V. Suggest a scheme for measuring the lead polarographically. (10 marks)

**Section B – Spectroscopic Methods**

3. (a) A 0.01 M solution of a dye (P) produces an absorbance of 0.80 at 515 nm, and 0.15 at 635 nm. A 0.02 M solution of a second dye (T) produces an absorbance of 0.2 at 515 nm and 1.0 at 635 nm. A mixture of the two dyes has an absorbance of 0.55 and 0.825 at 515 nm and 635 nm respectively. What is the concentration of each dye in the mixture? (10 marks)

-3-

- (b) A biochemical enzymatic analysis is being carried out at 340 nm uv-visible spectrophotometry. Indicate which of the following would result in a large and which would result in a small effect on measured absorbance.
- (i) The sample becomes cloudy due to poor solubility.
  - (ii) The sample is accidentally placed in a glass cell instead of silica cell.
  - (iii) The sample is accidentally contaminated with propanone.
  - (iv) The tungsten source is used instead of the deuterium source.
  - (v) The pH of the reaction system is not adjusted to the optimum value.
- (10 marks)
4. (a) Analyses done using fluorometry are generally more sensitive and selective than uv-visible spectrometry. Describe the followings to support the previous statement;
- (i) The general criteria for a fluorescent molecule.
  - (ii) The main differences in instrumentation of a spectrofluorometer as compared to a uv-visible spectrometer.
- (10 marks)
- (b) Lead(II) in the presence of a suitable ligand is 80% 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)
- (c) 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?
- (5 marks)
5. (a) Briefly discuss the interferences that are encountered in atomic absorption methods.
- (10 marks)
- (b) A serum sample is analyzed 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  $\mu\text{L}$  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-

- (c) What is the purpose of an internal standard in the flame emission method?

(5 marks)

**Section C – Chromatographic Methods**

6. (a) Why is gas-solid chromatography not used nearly as extensively as gas-liquid chromatography?

(5 marks)

- (b) It is desired to just resolve two gas-chromatographic peaks with retention times of 90 and 110 s, respectively, using a column that has an H value of 1.5 cm under the operating conditions. What is the length of the column required? Assume the two peaks have the same base width.

(5 marks)

- (c) Compare between the van Deemter, Golay, Huber and Knox equations in chromatography.

(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**

---

### **Arahan:**

Kertas ini mengandungi **TUJUH** soalan dalam tiga **BAHAGIAN: A, B dan C**.

Jawab **LIMA** soalan sahaja dengan sekurang kurang **SATU** soalan dari setiap bahagian.

Jawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Anda dibenarkan 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.

**Bahagian A – Kaedah Elektrokimia**

1. (a) Terangkan bagaimana gerakbalas yang diperoleh daripada penyukatan potensiometri suatu sampel akueus boleh diperbaiki.  
(10 markah)
- (b) Suatu elektrod pemilih ion fluorida telah digunakan bagi menyukat kepekatan  $F^-$  dalam secawan air teh. Apabila direndam dalam suatu campuran 25 mL air teh dan 25 mL pelaras kekuatan ion, elektrod memberikan bacaan 98 mV. Apabila 2.0 mL 100 ppm  $F^-$  ditambahkan kedalam campuran bacaan emf jatuh kepada 73 mV. Kira kepekatan ion fluorida dalam air teh tersebut.  
(10 markah)
2. (a) Mengapakah elektrod merkuri masih dianggap sebagai elektrod terbaik bagi penyukatan voltammetri?  
(10 markah)
- (b) Suatu larutan mengandungi kira-kira  $10^{-2}$  M  $Fe^{3+}$  dan  $10^{-5}$  M  $Pb^{2+}$ . Ianya akan dianalisis bagi kandungan plumbum secara polarografi.  $Fe^{3+}$  diturunkan kepada  $Fe^{2+}$  di atas elektrod merkuri tergantung pada semua keupayaan sehingga  $-1.5$  V melawan elektrod kalomel tepu, dan seterusnya  $Fe^{2+}$  diturunkan kepada logamnya pada keupayaan yang lebih negatif daripada  $-1.5$  V.  $Pb^{2+}$  diturunkan pada  $-0.4$  V. Cadangkan satu skema bagi menyukat plumbum secara polarografi.  
(10 markah)

**Bahagian B – Kaedah Spectroskopi**

3. (a) Suatu larutan 0.01 M pewarna (P) menghasilkan keserapan 0.80 pada 515 nm, dan 0.15 pada 635 nm. Suatu larutan 0.02 M pewarna kedua (T) menghasilkan keserapan 0.2 pada 515 nm dan 1.0 pada 635 nm. Suatu campuran kedua-dua pewarna menghasilkan keserapan 0.55 dan 0.825 masing-masing pada 515 nm dan 635 nm. Apakah kepekatan setiap pewarna dalam campuran tersebut.  
(10 markah)

-7-

- (b) Suatu analisis biokimia berenzim menggunakan spektrofotometri ultralembayung-nampak telah dilakukan pada 340 nm. Tunjukkan yang mana diantara dibawah yang akan memberikan kesan yang besar dan yang mana akan memberikan kesan kecil terhadap keserapan yang disukat.
- (i) Sampel menjadi keruh kerana keterlarutan rendah.
  - (ii) Sampel tak sengaja dibubuh dalam sel kaca tidak sel silika.
  - (iii) Sampel tak sengaja dicemari propanon.
  - (iv) Sumber tungsten digunakan tidak sumber deuterium.
  - (v) pH system tindakbalas tidak dilaras kepada nilai optimum.
- (10 markah)
4. (a) Analisis yang dilakukan menggunakan fluorometri secara umumnya lebih peka dan pemilih daripada spektrometri ultralembayung-nampak. Huraikan yang berikut bagi menyokong kenyataan tadi:
- (i) Kriteria umum bagi suatu molekul berpendarfluor.
  - (ii) Perbezaan yang utama dalam peralatan suatu spektrofluorometer dibanding dengan suatu spektrometer ultralembayung-nampak.
- (10 markah)
- (b) Plumbum(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)
- (c) Sebanyak 60% suatu logam kelat dapat diekstrak apabila isipadu fasa akueus dan fasa organik adalah sama. Berapakah peratus pengekstrakan apabila isipadu fasa organik digandakan (2 kali isipadu asal)?
- (5 markah)
5. (a) Bincangkan dengan ringkas gangguan-gangguan yang ditemui dalam kaedah penyerapan atom.
- (10 markah)

-8-

- (b) 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  $\mu\text{L}$  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)
- (c) Apakah tujuan piawai dalaman dalam kaedah pemancaran nyala? (5 markah)

### **Bahagian C – Kaedah Kromatografi**

6. (a) Mengapakah kromatografi gas-pepejal tidak digunakan secara meluas seperti kromatografi gas-cecair? (5 markah)
- (b) Dua puncak kromatografi dengan masa penahanan masing-masing 90 dan 110 saat hanya cukup-cukup dibezajelaskan menggunakan satu turus yang mempunyai nilai H sebanyak 1.5 cm di bawah keadaan operasi. Berapakah panjang turus yang diperlukan? Anggap kedua-dua puncak mempunyai lebar dasar yang sama. (5 markah)
- (c) Dalam kromatografi, bandingkan antara persamaan van Deemter, persamaan Golay, persamaan Huber dan persamaan Knox. (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 kepayaan 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)