
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
2010/2011 Academic Session

April/May 2011

KAT 241 – Analytical Chemistry II
[Kimia Analisis II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instruction:-

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

Answer **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 Method

1. (a) Describe on how the electrical response is generated in an ion selective electrode (ISE). Use a suitable example in your answer. (10 marks)
- (b) Discuss on the strengths and weaknesses of potentiometric analysis by an ISE. (10 marks)
2. (a) Why is nitrogen gas used in polarographic analysis? (5 marks)
- (b) Why are alkaline metals not analysed by polarography? (5 marks)
- (c) Distinguish these polarographic techniques; d.c., pulse and stripping in terms of the mercury drops used, electrode processes and polarograms obtained. (10 marks)

Section B – Spectroscopic Method

3. (a) What is the complementary colour and why is it significant in uv-visible spectrometric analysis? (5 marks)
- (b) How do you adjust the absorption spectrophotometer to improve measurement of a solution with high absorbance reading in the negative deviation region of a calibration plot? (5 marks)
- (c) The speciation of chromium ions (Cr^{6+} or Cr^{3+}) in solution depends on solution pH. If you want to measure total Cr content of a solution what do you do to your analysis? (5 marks)
- (d) Why is finger print region useful in qualitative analysis of infrared spectrometry? (5 marks)

-3-

4. (a) Aluminium is best analysed by fluorescence spectrometry. Why?
(10 marks)
- (b) Lithium in the blood serum is determined by flame emission spectrophotometry using a standard addition calibration. 100 μL of serum diluted to 1 mL gives an emission signal of 6.7 arbitrary unit (a.u.). A similar solution to which 10 μL of a 0.010 M LiNO_3 has been added gives a signal of 14.6 a.u.. Assuming linearity between the emission signal and the lithium concentration, what is the concentration of lithium in the serum in ppm?
- (The relative atomic mass for Li, N and O are 6.941, 14.0067 and 15.9994 respectively).
- (6 marks)
- (c) Why is atomic emission more sensitive to flame instability than atomic absorption or fluorescence?
(4 marks)
5. (a) Discuss the chemical interference in the atomic absorption methods.
(7 marks)
- (b) Briefly explain the determination of mercury by cold-vapour technique in the atomic absorption spectrophotometry.
(5 marks)
- (c) 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 % SrCl_2 . Absorbance signals 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 ppm?
- (The relative atomic mass for Ca, Cl, H and O are 40.08, 35.453, 1.0079 and 15.9994 respectively).
- (8 marks)

Section C – Chromatographic Method

6. (a) Discuss the effect of eddy diffusion (A), molecular diffusion (B), interphase mass transfer (C) and mobile-phase flow rate to the column efficiency in gas chromatography. Write down a mathematical expression to relate all these parameters to the plate height.

(10 marks)

- (b) Peak areas and relative detector responses are to be used to determine the concentration of the five species in a sample. The area-normalization method is to be used in the calculation. The relative areas for the five gas chromatographic peaks are given below. Also shown are the detector response correction factors. Calculate the percentage of each component in the mixture.

Compound	Relative Peak Area	Detector Response Factor
A	32.5	0.70
B	20.7	0.72
C	60.1	0.75
D	30.2	0.73
E	18.3	0.78

(5 marks)

- (c) Why is temperature programming important in gas chromatography?

(5 marks)

-5-

7. (a) By using suitable schematic diagrams, explain the principles of ion chromatography.
(8 marks)
- (b) Briefly explain the advantages of gradient elution in liquid chromatography.
(7 marks)
- (c) The concentration of polyaromatic 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-visible 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 ppm of fluoranthene in the soil.
(5 marks)

TERJEMAHAN

Jawab **LIMA** soalan sahaja.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Jawab **sekurang-kurangnya satu soalan** daripada **setiap bahagian**.

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.

Bahagian A – Kaedah Electrokimia

1. (a) Terangkan bagaimana gerakbalas elektrik dijanakan dalam suatu elektrod pemilih ion (ISE). Gunakan satu contoh yang sesuai dalam jawapan anda.
(10 markah)
- (b) Bincangkan kekuatan dan kelemahan analisis potensiometri menggunakan suatu ISE.
(10 markah)
2. (a) Mengapa gas nitrogen digunakan dalam analisis polarografi?
(5 markah)
- (b) Mengapa logam alkali tidak dianalisis secara polarografi?
(5 markah)
- (c) Bezakan teknik polarografi ini; d.c., denyut dan pelucutan dalam hal titisan merkuri yang digunakan, proses elektrod dan polarogram yang diperolehi.
(10 markah)

Bahagian B - Kaedah Spektroskopi

3. (a) Apakah warna pelengkap dan mengapa ianya penting dalam analisis spektrometri ul-nampak?
(5 markah)
- (b) Bagaimanakah anda melaraskan spektrofotometer serapan bagi memperbaiki penyukatan suatu larutan yang bacaan keserapan tinggi dalam kawasan penyimpangan negatif suatu plot tentukan?
(5 markah)
- (c) Pengspesiesan ion kromium (Cr^{6+} atau Cr^{3+}) dalam larutan bergantung kepada pH larutan. Jika anda mahu menyukat kandungan keseluruhan Cr dalam larutan apakah yang akan anda lakukan terhadap analisis tersebut?
(5 markah)
- (d) Mengapa kawasan cap jari berguna dalam analisis kualitatif spektrometri inframerah?
(5 markah)

-8-

4. (a) Aluminium adalah terbaik dianalisis menggunakan spektrometri pendarfluor. Mengapa?

(10 markah)

- (b) Kandungan litium dalam serum darah telah ditentukan dengan spektrometri pemancaran nyala, menggunakan kaedah penentuan penambahan piawai. 100 μL serum yang dicairkan kepada 1 mL memberi isyarat 6.7 unit arbitrari (a.u.). Larutan sama yang ditambah dengan 10 μL 0.010 M LiNO_3 memberi isyarat 14.6 a.u.. Dengan mengangap hubungan linear antara isyarat dengan kepekatan litium, berapakah kepekatan litium dalam serum, dalam ppm?

(Jisim atom relatif bagi Li, N dan O adalah masing-masing 6.941, 14.0067 dan 15.9994).

(6 markah)

- (c) Mengapakah pemancaran atom lebih peka kepada ketidakstabilan nyala berbanding dengan penyerapan atom atau pendarfluor atom.

(4 markah)

5. (a) Bincangkan tentang gangguan kimia dalam kaedah penyerapan atom.
(7 markah)

(b) Terangkan dengan ringkas penentuan merkuri dengan teknik wap sejuk dalam spektrofotometri penyerapan atom.

(5 markah)

(c) 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% SrCl_2 . Isyarat keserapan 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 ppm?

(Jisim atom relatif Ca, Cl, H dan O adalah masing-masing 40.08, 35.453, 1.0079 dan 15.9994).

(8 markah)

Bahagian C – Kaedah Kromatografi

6. (a) Bincangkan dengan ringkas kesan pembauran eddy (A), pembauran molekul (B), perpindahan jisim antarafasa (C) dan kadar alir fasa bergerak terhadap kecekapan turus dalam kromatografi gas. Tuliskan suatu persamaan matematik untuk mengaitkan kesemua parameter ini dengan tinggi plat.

(10 markah)

- (b) Luas puncak dan gerak balas relatif pengesanan digunakan untuk menentukan kepekatan lima spesies dalam suatu sampel. Kaedah pormalan puncak digunakan dalam pengiraan ini. Luas puncak relatif bagi lima puncak kromatografi gas diberikan di bawah. Juga ditunjukkan faktor pembetulan gerak balas pengesanan. Kira peratus setiap komponen dalam campuran.

Sebatian	Luas Puncak Relatif	Faktor Pembetulan Gerak Balas Pengesanan
A	32.5	0.70
B	20.7	0.72
C	60.1	0.75
D	30.2	0.73
E	18.3	0.78

(5 markah)

- (c) Mengapakah pemrograman suhu penting dalam kromatografi gas?

(5 markah)

-11-

7. (a) Dengan berbantuan gambar rajah skema yang sesuai, terangkan prinsip kromatografi ion. (8 markah)
- (b) Terangkan dengan ringkas kelebihan elusi kecerunan dalam kromatografi cecair. (7 markah)
- (c) 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 ppm. (5 markah)

-oooOooo-