
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
2011/2012 Academic Session

June 2012

KAT 241 – Analytical Chemistry II
[Kimia Analisis II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instruction:-

Answer **FIVE** (5) questions.

You must answer at least **ONE** (1) 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: Separation Methods

1. (a) How does solid-phase extraction differ from solvent extraction?
(5 marks)
- (b) Explain why temperature programming is important in gas chromatography?
(5 marks)
- (c) The following data were obtained by gas-liquid chromatography on a 40-cm packed column:

Compound	t_R , min	w_b , min
Air	1.9	-
Methylcyclohexane	10.0	0.76
Methylcyclohexene	10.9	0.82
Toluene	13.4	1.06

- (i) Calculate;
- (1) an average number of plates from the data.
 - (2) the standard deviation for the average in (i) above.
 - (3) an average plate height for the column.
- (ii) Calculate the resolution for;
- (1) methylcyclohexene and methylcyclohexane.
 - (2) methylcyclohexene and toluene.
 - (3) methylcyclohexane and toluene.
- (iii) If a resolution of 1.5 is desired in separating methylcyclohexane and methylcyclohexene,
- (1) how many plates are required?
 - (2) how long must the column be if the same packing is employed?
- (10 marks)
2. (a) A final year student intends to do a research project on the determination of pesticides (chlorinated organic compounds) in food samples by using gas chromatography (GC). Suggest a suitable detector for the GC. Explain why you choose this detector and explain how this detector works?
(5 marks)
- (b) Ion chromatography is useful in determining anions in water samples. Briefly explain the principles of ion chromatography for anion analysis.
(6 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 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)
- (d) The distribution ratio between 3 M HCl and tri-n-butylphosphate for PdCl_2 is 2.3. What percent PdCl_2 will be extracted from 25.0 mL of a 7.0×10^{-4} M solution into 10.0 mL tri-n-butylphosphate? (4 marks)

Section B: Spectrophotometric Methods

3. (a) Explain why an internal-standard element can improve the precision of flame emission spectrometry measurements. (6 marks)
- (b) The sodium in a series of cement samples was determined by flame emission spectroscopy. The flame photometer was calibrated with a series of standards containing 0, 20.0, 40.0, 60.0, and 80.0 $\mu\text{g Na}_2\text{O}$ per milliliter. The instrument readings for these solutions were 3.1, 21.5, 40.9, 57.1, and 77.3.
- (i) Calculate the least-squares equation.
- (ii) The following data were obtained for replicate 1.00 g sample of cement dissolved in hydrochloric acid and diluted to 100.0 mL after neutralization.

	Emission Reading	
	Blank	Sample A
Replicate 1	5.1	28.6
Replicate 2	4.8	28.2
Replicate 3	4.9	28.9

Calculate the % Na_2O in sample A. What are the absolute and relative standard deviations for the average of the determination?

(9 marks)

- (c) In the concentration range from 500 to 2000 ppm of U, a linear relationship is found between absorbance at 351.5 nm and concentration. At lower concentrations, the relationship becomes nonlinear unless about 2000 ppm of an alkali metal salt is introduced. Explain.
(5 marks)
4. (a) 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 parts per million? (The relative atomic mass for Ca, Cl, H and O are 40.08, 35.453, 1.0079 and 15.9994 respectively).
(8 marks)
- (b) Define “protective agent” in treatment of chemical interferences in flame atomic spectrophotometry.
(2 marks)
- (c) The stoichiometry of a complex can be obtained via either continuous variation (Job’s method) or mole ratio (Yoe and Jones’ method) experiments. Briefly describe both methods.
(6 marks)
- (d) Uranium can be determined by UV-Vis 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 of the cell is 1 cm, calculate the concentration of the unknown.
(4 marks)

5. (a) Why is infra-red spectroscopy more suitable as qualitative analysis?
(7 marks)
- (b) What are the criteria that contribute to the enhancement of fluorescence intensity of a molecule? Explain.
(7 marks)
- (c) The analysis of glucose may be accomplished by spectrofluorometry using anthranilic acid. Into 5 mL of 1.5×10^{-3} M anthranilic acid a specific volume of 3.3×10^{-4} 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^{-1}) 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)

(6 marks)

Section C – Electrochemical Methods

6. (a) (i) Write down a cell scheme for a glass electrode.
(ii) Why is soft glass used as the membrane in a glass electrode?
(iii) Why is glass electrode only good at $3 < \text{pH} < 9$?
(10 marks)
- (b) What are the disadvantages of ion selective electrodes (ISE)?
(5 marks)

- (c) Fluoride (F^-) is added in drinking water to kill microbes. The quantity must not exceed the permitted level as it is harmful to teeth and bones of infants. In an analysis for F^- the emf readings of an F^- ISE are as shown in the following;

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

Draw the appropriate plot and determine the F^- concentration in tap water. Does the plot obey Nernst?

(5 marks)

7. (a) What are the advantages of using a dropping mercury electrode as opposed to solid electrodes in voltammetry?

(6 marks)

- (b) Briefly describe adsorptive cathodic stripping voltammetry.

(7 marks)

- (c) The following data indicate the current, I , readings for each applied potential, E , in a dc polarographic analysis of a heavy metal.

E/volt (vs. SCE)	-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

What is the value of half potential, $E_{1/2}$, if the diffusion current, I_d , is $3.24 \mu A$ and the electrode process involves 2 electrons? Show whether the process is reversible or otherwise.

(7 marks)

TERJEMAHAN

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi DUA BELAS muka surat bahan bercetak.

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan sahaja.

Anda mesti menjawab sekurang-kurangnya **SATU** (1) soalan daripada setiap bahagian.

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.

Bahagian A: Kaedah Pemisahan

1. (a) Bagaimanakah pengekstrakan fasa pepejal berbeza daripada pengekstrakan pelarut?
(5 markah)
- (b) Terangkan mengapa pemrograman suhu adalah penting dalam kromatografi gas?
(5 markah)
- (c) Data berikut diperolehi menggunakan kromatografi gas-cecair dengan turus terpadat 40 cm.

Sebatian	t_R , min	w_b , min
Udara	1.9	-
Metilsikloheksana	10.0	0.76
Metilsikloheksena	10.9	0.82
Toluena	13.4	1.06

- (i) Kira;
- (1) purata bilangan plat daripada data di atas.
 - (2) sisihan piawai bagi purata bilangan plat dalam (1) di atas.
 - (3) purata tinggi plat bagi turus.
- (ii) Kira resolusi (bezajelas) bagi;
- (1) metilsikloheksena dan metilsikloheksana.
 - (2) metilsikloheksena dan toluena.
 - (3) metilsikloheksana dan toluena.
- (iii) Jika bezajelas sebanyak 1.5 dikehendaki bagi pemisahan metilsikloheksena dan metilsikloheksana;
- (1) berapakah bilangan plat yang diperlukan?
 - (2) berapakah panjang turus diperlukan jika padatan yang sama digunakan?
- (10 markah)
2. (a) Seorang pelajar tahun akhir ingin melakukan projek penyelidikan tentang penentuan racun serangga (sebatian organik berklorin) dalam sampel makanan menggunakan kromatografi gas (KG). Cadangkan satu pengesan yang sesuai bagi KG ini. Mengapakah anda memilih pengesan ini dan bagaimanakah pengesan ini bekerja?
(5 markah)
- (b) Kromatografi ion adalah berguna bagi penentuan anion dalam sampel air. Terangkan dengan ringkas prinsip kromatografi ion bagi analisis anion.
(6 markah)

- (c) Kepekatan hidrokarbon poliaromatik (PAH) dalam tanah dapat ditentukan dengan mengekstrak PAH dengan metilena klorida. Kemudian ekstrak itu dicairkan 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)
- (b) Nisbah taburan bagi PdCl_2 antara larutan 3 M HCl dan pelarut tri-n-butilfosfat ialah 2.3. Berapakah peratus PdCl_2 yang terekstrak daripada 25.0 mL larutan 7.0×10^{-4} M PdCl_2 ke dalam 10.0 mL tri-n-butilfosfat?
- (4 markah)

Bahagian B: Kaedah Spektrofotometri

3. (a) Terangkan mengapa suatu unsur piawai dalaman dapat memperbaiki kepresisan penyukat spektrometri pemancaran.
- (6 markah)
- (b) Natrium dalam satu siri sampel simen telah ditentukan dengan spektrokopi pemancaran nyala. Fotometer nyala telah ditentukkan dengan satu siri piawai mengandungi 0, 20.0, 40.0, 60.0 dan 80.0 μg Na_2O per mililiter. Bacaan alatan bagi larutan-larutan ini adalah masing-masing 3.1, 21.5, 40.9, 57.1 dan 77.3.
- (i) Kira persamaan "least-squares".
- (ii) Data berikut diperolehi daripada replikat 1.00 g sampel simen yang dilarutkan dalam asid hidroklorik dan dicairkan kepada 100.0 mL selepas peneutralan.

	Bacaan Pemancaran	
	Blank	Sampel A
Replikat 1	5.1	28.6
Replikat 2	4.8	28.2
Replikat 3	4.9	28.9

Kira % Na_2O dalam sampel A. Berapakah nilai sisihan mutlak dan sisihan piawai relatif bagi purata penentuan?

(9 markah)

- (c) Dalam julat kepekatan daripada 500 hingga 2000 ppm U, satu hubungan linear diperolehi antara keserapan pada 351.5 nm dengan kepekatan. Pada kepekatan yang lebih rendah, hubungan ini menjadi tak linear kecuali apabila lebih kurang 2000 ppm suatu garam logam alkali ditambahkan. Jelaskan.
(5 markah)
4. (a) 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. 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, 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 dalam unit bahagian per sejuta (ppm)? (Jisim atom relatif Ca, Cl, H dan O adalah masing-masing 40.08, 35.453, 1.0079 dan 15.9994).
(8 markah)
- (b) Takrifkan “agen pelindung” dalam perawatan gangguan kimia dalam spektrofotometri atom nyala.
(2 markah)
- (c) Stoikiometri suatu kompleks boleh diperolehi menerusi eksperimen samada ubahan selanjar (kaedah Job) atau nisbah mol (kaedah Yoe dan Jones). Dengan ringkas nyatakan kedua-dua kaedah ini.
(6 markah)
- (d) Uranium boleh ditentukan menggunakan spektrometri UV-Vis. Kompleks uranil oksinat dalam pelarut kloroform mempunyai keserapan maksimum pada 430 nm dengan keterserapan molar $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dalam suatu analisis keserapan anu uranium adalah tersangat rendah. Dengan menggunakan $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ uranil oksinat sebagai rujukan, satu bacaan pengembangan skala anu dihasilkan pada keserapan 0.52 (hantaran 30.2%). Jika jarak lintasan sel ialah 1 cm, kira kepekatan anu.
(4 markah)

5. (a) Mengapakah spektroskopi inframerah lebih sesuai sebagai analisis kualitatif?

(7 markah)

- (b) Apakah kriteria yang menyumbang terhadap peningkatan keamatan pendarfluor suatu molekul? Terangkan.

(7 markah)

- (c) Analisis glukosa boleh dilaksanakan dengan spektrofotometri menggunakan asid antranilik. Ke dalam 5 mL 1.5×10^{-3} M asid antranilik, larutan 3.3×10^{-4} M glukosa dengan isipadu tertentu ditambahkan dan dicairkan ke isipadu akhir 50 mL. Keamatan pendarfluor, I_f , setiap larutan ialah;

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

Plotkan data di atas dan tentukan kepekatan (mg mL^{-1}) bagi 0.5 mL glukosa yang ditambah ke dalam suatu isipadu dan kepekatan yang sama asid antranilik dan kemudian dicairkan ke isipadu akhir 25 mL. I_f ialah 24.1. (Berat molekul glukosa, 180)

(6 markah)

Bahagian C – Kaedah Elektrokimia

6. (a) (i) Tuliskan satu skema sel bagi elektrod kaca.
- (ii) Mengapakah kaca lembut digunakan sebagai membran dalam elektrod kaca?
- (iii) Mengapakah elektrod kaca hanya bagus pada $3 < \text{pH} < 9$?

(10 markah)

- (b) Apakah kekurangan elektrod pemilih ion (ISE)?

(5 markah)

- (c) Fluorida (F^-) telah ditambah dalam air minuman bagi membunuh mikrob. Kuantiti mestilah tidak melebihi had yang dibenarkan disebabkan ianya merbahaya kepada gigi dan tulang bayi. Dalam suatu analisis F^- bacaan emf suatu ISE F^- telah dinyatakan seperti berikut;

$[F^-]/M$	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 plot yang bersesuaian dan tentukan kepekatan F^- dalam air paip. Apakah plot mematuhi Nernst?

(5 markah)

7. (a) Apakah kelebihan menggunakan elektrot titisan merkuri berbanding elektrod pepejal dalam voltammetri?

(6 markah)

- (b) Dengan ringkas terangkan voltammetri pelucutan jerapan katod.

(7 markah)

- (c) Data yang berikut menunjukkan bacaan arus, I , bagi setiap keupayaan bekal, E , dalam suatu analisis polarografi dc suatu logam berat.

E/volt (vs. SCE)	-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

Apakah nilai keupayaan setengah, $E_{1/2}$, jika arus bauran, I_d , ialah $3.24 \mu A$ dan proses elektrod melibatkan 2 elektron? Tunjukkan samada proses ini berbalik atau sebaliknya.

(7 markah)

-oooOooo-