

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
2010/2011 Academic Session

November 2010

**KAT 242 – Spectroscopic Methods**  
*[Kaedah Spektroskopi]*

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

---

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

**Instructions:**

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

You may answer the questions 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.

-2-

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

1. (a) State whether the following statements are TRUE or FALSE and give an explanation for your answer.
- (i) In a magnetic sector mass analyzer, resolution is limited by the rate at which the magnetic field can be swept.
  - (ii) The flame atomic emission signal from sodium at 589 nm in a sample containing only sodium will increase if an easily ionisable element (such as potassium) is added to the sample.
- (6 marks)
- (b) Ammonia gas ( $\text{NH}_3$ ) can be determined at trace levels using infrared (IR) absorption spectrophotometry. A standard containing 20.0 ppm  $\text{NH}_3$  gave an absorbance of 0.890 at  $968\text{ cm}^{-1}$  using a gas cell ( $b = 10.0\text{ m}$ ).
- (i) Calculate the concentration (in ppm) of a gas sample, analysed using the same gas cell, which gives an absorbance of 0.004 at the same wavenumber. Assume the system obeys Beer's law over the concentration range investigated.
  - (ii) Assuming that the readout uncertainty of the IR spectrophotometer is  $\pm 0.15\%T$ , what is the relative uncertainty (in percentage) in the concentration determined in part (i)?
- (14 marks)
2. You have just received funding to purchase some new instrumentation for your laboratory and you are looking at a Czerny-Turner mount monochromator.
- (i) For this project, you need to be able to resolve the two emission lines of Cu at  $2199.58\text{ \AA}$  and  $2199.75\text{ \AA}$ . The dimensions of the grating for this monochromator is  $68\text{ mm} \times 68\text{ mm}$ . You have to decide between the less expensive 150 lines/mm grating and the more expensive 1800 lines/mm grating in order to be able to just resolve these two spectral lines with the new monochromator. Assume operation in the first-order. Show all calculations needed to make your choice.

-3-

- (ii) The monochromator has a focal length of 0.350 meters. Calculate the first-order reciprocal linear dispersion ( $\text{\AA}/\text{mm}$ ) for this monochromator with the 1800 lines/mm grating.
- (iii) Calculate the slitwidth needed in order to just resolve the two copper lines in part (i). Assume operation in the first-order with the use of the 1800 lines/mm grating. (20 marks)
3. (a) Explain why many molecules that demonstrate significant absorption in the UV/Vis do not fluoresce. (5 marks)
- (b) Fluorescence is said to be best suited for trace analysis. Describe what happens to the fluorescence signal at higher analyte concentrations. (5 marks)
- (c) The concentration of Cu was determined by acidifying a 150.0 mL aliquot of a sample solution with 20 mL of concentrated acid, adding 1 mL of 27% w/v  $\text{H}_2\text{O}_2$  and boiling for 30 min. The resulting solution was diluted to 250.0 mL, filtered and analyzed by flame atomic absorption using matrix matched standards. The results for the analysis are as follows:

Solution	Cu (ppm)	Absorbance
Blank	0.000	0.006
Standard 1	0.200	0.014
Standard 2	0.500	0.034
Standard 3	1.000	0.071
Standard 4	2.000	0.142
Sample	?	0.045

Calculate the concentration of copper in the original sample solution.

(10 marks)

-4-

4. (a) Explain why spectral interferences are not experienced with flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS) (but are a problem with inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP-AES)) and why atomization interferences are not experienced with ICP-AES methods (but are a problem with AAS).

(10 marks)

- (b) X-ray fluorescence is used to determine element E in geological samples using element F as an internal standard. The fluorescence intensity of isolated lines for each element is as given below.

Wt. % E	F	E
0.00	156	80
0.10	160	106
0.20	159	129
0.30	160	154
0.40	151	167

What is the weight percentage of E in a sample that has an E to F count ratio of 0.540?

(10 marks)

5. (a) Why are detection limits obtained with graphite furnaces much lower than with flame atomizers in atomic absorption spectrometry?

(6 marks)

- (b) The method of standard additions was used to quantify an analysis using atomic absorption spectrometry because it is an effective way to improve the precision of the analysis. Give your comments on this statement.

(6 marks)

- (c) Sketch a block diagram for a molecular fluorescence spectrometer. Give the functions of the main components of the spectrometer.

(8 marks)

6. (a) What is the function of the electrostatic sector in a double-focusing mass analyser? Explain its role in improving the resolution obtained with a magnetic sector mass analyser.

(5 marks)

-5-

- (b) Explain why continuum light sources are used for molecular absorption spectrophotometry but yet narrow line sources must be used for atomic absorption spectrophotometry. (5 marks)
- (c) Describe how you would determine the stoichiometry of a metal-ligand complex using one method. Give details about the solutions to be prepared, the measurements to be made and calculations that have to be done. (10 marks)
7. (a) Explain briefly why a high-resolution monochromator is needed for atomic emission spectroscopy while atomic absorption spectroscopy requires a monochromator having only low-to-moderate resolving power. (3 marks)
- (b) Why are ionization interferences usually not as severe in the inductively coupled plasma as they are in flames? (3 marks)
- (c) Describe briefly the differences between conventional and diode array spectrophotometers. (4 marks)
- (d) The concentrations of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in a mixture can be determined by means of their reaction with a certain reagent which forms a complex with  $\text{Co}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ) and a complex with  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ ). The molar absorptivities ( $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) for the metal complexes at the two wavelengths are given below:

	$\epsilon_{500}$	$\epsilon_{590}$
$\text{Co}^{2+}$	13	2.7
$\text{Ni}^{2+}$	1	8.7

The measured absorbance of a sample containing  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  is 0.86 and 0.62 at 500 nm and 590 nm respectively ( $b = 1 \text{ cm}$ ). What are the molar concentrations of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in the sample?

(10 marks)

## TERJEMAHAN

---

### Arahan:

Jawab **LIMA (5)** soalan.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini 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.

-7-

Jawab **LIMA (5)** soalan.

1. (a) Nyatakan sama ada kenyataan yang berikut adalah BENAR atau TIDAK BENAR dan berikan alasan untuk jawapan anda.
    - (i) Dalam penganalisis jirim sektor magnetik, resolusi dihadkan oleh kadar medan magnet diubah.
    - (ii) Isyarat pemancaran atom nyala daripada natrium pada 589 nm dalam suatu sampel yang hanya mengandungi natrium akan meningkat jika suatu unsur yang mudah terion (seperti kalium) ditambahkan kepada sampel.
 

(6 markah)
  - (b) Gas ammonia ( $\text{NH}_3$ ) pada aras surihan boleh ditentukan dengan menggunakan spektrofotometri penyerapan inframerah (IR). Suatu piawai 20.0 ppm  $\text{NH}_3$  mempunyai keserapan 0.890 pada  $968 \text{ cm}^{-1}$  menggunakan sel gas ( $b = 10.0 \text{ m}$ ).
    - (i) Kirakan kepekatan (dalam ppm) suatu sampel gas yang dianalisis menggunakan sel gas sama, yang mempunyai keserapan 0.004 pada nombor gelombang yang sama. Anggaphlah sistem mematuhi hukum Beer dalam julat kepekatan yang dikaji.
    - (ii) Dengan menganggap bahawa ketidakpastian dalam bacaan spektrofotometer IR tersebut adalah  $\pm 0.15 \% T$ , berapakah ketidakpastian relatif (dalam peratus) dalam kepekatan yang ditentukan dalam bahagian (i)?
 

(14 markah)
2. Anda telah menerima peruntukan untuk membeli peralatan baru bagi makmal anda. Anda sedang meneliti monokromator jenis Czerny-Turner.
    - (i) Bagi projek ini anda perlu membezakan dua garisan pemancaran Cu pada  $2199.58 \text{ \AA}$  and  $2199.75 \text{ \AA}$ . Saiz parutan bagi monokromator adalah  $68 \text{ mm} \times 68 \text{ mm}$ . Anda perlu memilih di antara parutan 150 garisan/mm yang lebih murah dengan parutan 1800 garisan/mm supaya dapat membezakan dua garisan spektrum tersebut dengan monokromator baru ini. Anggaphlah operasi monokromator dalam tertib pertama. Tunjukkan semua pengiraan yang diperlukan untuk membuat pilihan anda.

-8-

- (ii) Panjang fokus monokromator adalah 0.350 meter. Kirakan penyerapan resiprokal tertib pertama ( $\text{\AA}/\text{mm}$ ) bagi monokromator 1800 garisan/mm.
- (iii) Kira lebar celahan yang diperlukan untuk membezakan dua garisan kuprum tersebut. Anggaph operasi dalam tertib pertama dengan menggunakan parutan 1800 garisan/mm.
- (20 markah)
3. (a) Terangkan kenapa banyak molekul yang mempunyai penyerapan signifikan dalam kawasan ultralembayung/nampak tidak berpendarfluor.
- (5 markah)
- (b) Pendarfluor dikatakan paling sesuai bagi analisis surihan. Perikan apa akan berlaku kepada isyarat pendarfluor pada kepekatan analit yang lebih tinggi.
- (5 markah)
- (c) Kepekatan Cu ditentukan dengan mengasidkan alikuot 150.0 mL suatu larutan sampel dengan 20 mL asid pekat, menambah 1 mL 27% (w/v)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan mendidihkan larutan selama 30 minit. Larutan yang dihasilkan dicairkan kepada 250.0 mL, dituras dan dianalisis dengan penyerapan atom nyala. Matriks larutan piawai dipadankan dengan matriks sampel. Keputusan bagi analisis tersebut adalah seperti berikut:

Larutan	Cu (ppm)	Keserapan
Blank	0.000	0.006
Piawai 1	0.200	0.014
Piawai 2	0.500	0.034
Piawai 3	1.000	0.071
Piawai 4	2.000	0.142
Sampel	?	0.045

Kira kepekatan kuprum dalam larutan sampel tersebut.

(10 markah)



-9-

4. (a) Terangkan kenapa gangguan spektrum tidak dialami oleh spektrometri penyerapan atom nyala dan grafit (AAS) (tetapi merupakan masalah bagi plasma berganding secara aruhan – spektrometri pemancaran atom (ICP-AES)) dan kenapa gangguan pengatoman tidak dialami oleh kaedah ICP-AES (tetapi merupakan masalah bagi AAS).

(10 markah)

- (b) Pendarfluor X-ray digunakan untuk menentukan unsur E dalam sampel geologi dengan menggunakan unsur F sebagai piawai dalaman. Keamatan pendarfluor garisan bagi setiap unsur diberikan di bawah.

% berat E	F	E
0.00	156	80
0.10	160	106
0.20	159	129
0.30	160	154
0.40	151	167

Berapakah peratus berat E dalam suatu sampel yang mempunyai nisbah kiraan E ke F sebanyak 0.540?

(10 markah)

5. (a) Kenapakah had pengesanan yang diperolehi dengan relau grafit lebih rendah daripada had yang diperolehi dengan pengatoman nyala bagi spektrometri penyerapan atom?

(6 markah)

- (b) Kaedah penambahan piawai digunakan bagi suatu analisis menggunakan spektrometri penyerapan atom kerana ia adalah cara berkesan untuk memperbaiki kepresisan analisis. Berikan komen anda tentang pernyataan ini.

(6 markah)

- (c) Lakarkan gambarajah blok bagi spektrometer pendarfluor molekul. Berikan fungsi setiap komponen asas spektrometer tersebut.

(8 markah)

-10-

6. (a) Apakah fungsi sektor elektrostatik dalam penganalisis jirim pemfokusan dubel? Terangkan peranannya dalam memperbaiki resolusi bagi penganalisis jirim sektor magnetik. (5 markah)
- (b) Terangkan kenapa sumber cahaya kontinuum digunakan bagi spektrofotometri penyerapan molekul tetapi sumber garisan sempit mesti digunakan bagi spektrofotometri penyerapan atom. (5 markah)
- (b) Perikan bagaimana anda akan menentukan stoikiometri suatu kompleks logam-ligan dengan satu kaedah. Perincikan segala larutan yang perlu disediakan, sukatan dan pengiraan yang dilakukan. (10 markah)
7. (a) Terangkan dengan ringkas kenapa monokromator resolusi tinggi diperlukan bagi spektroskopi pemancaran atom manakala spektroskopi penyerapan atom hanya memerlukan monokromator kuasa resolusi rendah hingga sederhana sahaja. (3 markah)
- (b) Kenapakah gangguan pengionan biasanya lebih ketara dalam nyala daripada dalam plasma berganding secara aruhan? (3 markah)
- (c) Apakah perbezaan di antara spektrofotometer lazim dan spektrofotometer diod susunatur secara ringkas? (4 markah)
- (d) Kepekatan  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  dalam suatu campuran boleh ditentukan berasaskan tindakbalas dengan reagen tertentu untuk membentuk kompleks dengan  $\text{Co}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{maks}} = 500 \text{ nm}$ ) dan kompleks dengan  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{maks}} = 590 \text{ nm}$ ). Keterserapan molar ( $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) kompleks logam pada dua panjang gelombang tersebut diberikan di bawah.

	$\epsilon_{500}$	$\epsilon_{590}$
$\text{Co}^{2+}$	13	2.7
$\text{Ni}^{2+}$	1	8.7

-11-

Keserapan yang diukur bagi suatu sampel yang mengandungi  $\text{Co}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  adalah masing-masing 0.86 dan 0.62 pada 500 nm and 590 nm ( $b = 1$  cm). Berapakah kepekatan molar  $\text{Co}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  dalam sampel tersebut?

(10 markah)

-oooOooo-