
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2011/2012 Academic Session

January 2012

KAT 242 – Spectroscopic Methods
[Kaedah Spektroskopi]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instructions:

Answer any **FIVE** (5) questions. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

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

-2-

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

1. (a) A compound has a molar absorptivity of $3.03 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calculate the concentration of the compound that would produce a solution with a transmittance of 10.54% in a 2.50-cm cell.
(3 marks)
- (b) An echellete grating with 1500 blazes mm^{-1} was irradiated with a polychromatic beam at an incident angle 45° to the grating normal. Calculate the wavelength of radiation that would appear at an angle of reflection of 20° .
(3 marks)
- (c) Why do quantitative and qualitative analyses often require different monochromator slit widths?
(4 marks)
- (d) The dispersion of glass for visible radiation is considerably greater than that for fused silica or quartz. How do you relate this to which material would be better as a prism in the region of 400 to 800 nm?
(5 marks)
- (e) Sketch a block diagram showing the main components of an instrument used for absorption spectroscopy. Label the components. Give a specific example for each component if the instrument is to be used for absorption measurements in the visible region.
(5 marks)

-3-

2. (a) Describe the difference between double-beam-in-space and double-beam-in-time spectrophotometers and give an advantage of one over the other. (6 marks)
- (b) Iron(III) reacts with thiocyanate ion to form the red complex $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Sketch a photometric titration curve for Fe(III) with thiocyanate ion when a photometer with a green filter is used to collect data. Why is a green filter used? (6 marks)
- (c) A complex formed between ligand, L and a metal ion, M^+ absorbs radiation at 565 nm. The absorbance of a series of solutions all containing 3.7×10^{-5} M of M^+ and different concentrations of L are measured in a 1.00 cm cell at 565 nm. Determine the formula of the complex formed using the data given below.

C_L, M	A_{565}
1.00×10^{-5}	0.131
2.00×10^{-5}	0.265
3.00×10^{-5}	0.396
4.00×10^{-5}	0.468
5.00×10^{-5}	0.487
6.00×10^{-5}	0.498
8.00×10^{-5}	0.499
1.00×10^{-4}	0.500

(8 marks)

-4-

3. (a) Why is spectrofluorometry potentially more sensitive than spectrophotometry?
(6 marks)
- (b) Quinine in a 3.2461 g tablet was dissolved in sufficient 0.10 M HCl to give 1.000 L. The fluorescence intensity for a 20.0 mL aliquot diluted to 100.0 mL is 430 at 347.5 nm. A second 20.0 mL aliquot was mixed with 10.0 mL of 50 ppm quinine solution before dilution to 100.0 mL. The fluorescence intensity of the solution was 552. Calculate the percentage of quinine in the tablet.
(6 marks)
- (c) An empty infrared cell exhibited 11.5 interference fringes in the region between 1050 and 1580 cm^{-1} . Calculate the path length of the cell.
(3 marks)
- (d) For the infrared region, why are the liquid cells much narrower than those used in ultraviolet and visible regions and why are relatively high sample concentrations required?
(5 marks)
4. (a) Explain briefly why atomic emission is more sensitive to flame instability than atomic absorption.
(3 marks)
- (b) The emission spectrum of a hollow cathode lamp for molybdenum has a sharp line at 313.3 nm when the lamp current is less than 50 mA. At higher currents, the emission line develops a cuplike crater at its maximum. Explain this phenomenon.
(5 marks)
- (c) Is flame atomic absorption spectrometry or inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry better suited for performing qualitative elemental analyses on a sample? Justify your choice.
(6 marks)

...5/-

-5-

- (d) For the following situations, suggest a suitable method to be used for the analyses involved. Give a reason for your choice.
- (i) Determination of arsenic in rice samples.
 - (ii) Daily routine analyses of wastewater samples in a commercial testing laboratory to determine Pb, Cd, Cu, Zn, Na, Li, Fe, Cr and Co.
 - (iii) Determination of mercury in fish samples. (6 marks)
5. (a) Calculate the theoretical reciprocal linear dispersion of an echelle grating with a focal length of 0.85 m, a groove density of 120 grooves mm^{-1} and a diffraction angle of $63^{\circ} 26'$ when the diffraction order is 90. (4 marks)
- (b) Why are ionization interferences usually not as severe in the inductively coupled plasma (ICP) as they are in flames? (3 marks)
- (c) Why do ion lines predominate in spark spectra and atom lines in arc and ICP spectra? (5 marks)
- (d) Gold in a sample solution is to be determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). Aliquots of 50.0 mL of the sample were transferred to each of four 100.0 mL volumetric flasks. A solution containing 100 mg L^{-1} Au in 20% H_2SO_4 was prepared. Different quantities of this solution were added to the sample solutions to give 0, 2.5, 5 and 10 mg L^{-1} added Au in each of the flasks. The solutions were made up to a total volume of 100.0 mL and analysed by ICP-AES. The following data were obtained:

Added Au, mg/L	Emission intensity, counts
0.0	12,568
2.5	19,324
5.0	26,622
10.0	40,021

Calculate the concentration of gold in the sample solution in mg L^{-1} .

(8 marks)

...6/-

-6-

6. (a) When do spectroscopic interferences occur in atomic mass spectrometry?
(2 marks)
- (b) Calculate the mass spectrometer resolving power needed to just resolve the two isotopes of bromine (atomic masses: 78.9183 and 80.9163).
(2 marks)
- (c) Sketch a block diagram showing the main components of a mass spectrometer. Briefly describe the function of each component.
(10 marks)
- (d) Describe the interface between the ICP torch and the mass spectrometer in an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) instrument.
(6 marks)
7. (a) Briefly describe a method for solid-sample introduction for ICP-MS
(4 marks)
- (b) How do the basic principles of X-ray fluorescence differ from molecular fluorescence?
(6 marks)
- (c) Compare a wavelength-dispersive X-ray fluorescence instrument with an energy-dispersive fluorescence instrument.
(4 marks)
- (d) What is the advantage of using X-ray fluorescence methods for elemental analyses of valuable samples such as paintings, archaeological specimens and jewellery?
(3 marks)
- (e) What are X-ray diffraction methods used for?
(3 marks)

...7/-

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Jawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah digunakan.

Jawab **LIMA** (5) soalan.

1. (a) Suatu sebatian mempunyai keterserapan molar $3.03 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Kira kepekatan sebatian tersebut dalam larutan yang akan menghasilkan kehantaran 10.54% dalam sel 2.50 cm.
(3 markah)
 - (b) Suatu parutan echellete dengan 1500 garisan mm^{-1} disinari dengan alur polikromatik pada sudut tuju 45° kepada normal parutan. Kira panjang gelombang sinaran yang akan timbul pada sudut pantulan 20° .
(3 markah)
 - (c) Kenapakah analisis kuantitatif and kualitatif selalu memerlukan lebar celahan monokromator yang berbeza?
(4 markah)
 - (d) Penyebaran sinaran nampak bagi kaca adalah lebih tinggi daripada silika terlakur atau kuarza. Bagaimanakah anda dapat kaitkan ini dengan bahan manakah yang lebih sesuai sebagai prisma dalam kawasan 400 kepada 800 nm?
(5 markah)
 - (e) Lakarkan gambarajah blok yang menunjukkan komponen utama bagi alatan yang digunakan bagi spektroskopi penyerapan. Berikan contoh tertentu bagi setiap komponen jika alatan tersebut akan digunakan bagi sukatan penyerapan dalam kawasan nampak.
(5 markah)
2. (a) Terangkan perbezaan di antara spektrofotometer alur-dubel-dalam-ruang dan alur-dubel-dalam-masa dan berikan satu kebaikan salah satu alatan tersebut daripada alatan yang lagi satu.
(6 markah)
 - (b) Ferum(III) bertindakbalas dengan ion tiosianat untuk membentuk kompleks merah $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Lakarkan keluk pentitratan fotometri bagi Fe(III) dengan ion tiosianat apabila fotometer dengan penapis hijau digunakan untuk mengumpul data. Kenapakah penapis hijau digunakan?
(6 markah)

-9-

- (c) Suatu kompleks yang terbentuk di antara ligan, L dan ion logam, M^+ menyerap sinaran pada 565 nm. Keserapan telah disukat bagi suatu siri larutan yang semuanya mengandungi $3.7 \times 10^{-5} M$ ion M^+ dan kepekatan L yang berbeza dalam sel 1.00 cm pada 565 nm. Tentukan formula kompleks yang terbentuk menggunakan data yang diberikan di bawah.

C_L, M	A_{565}
1.00×10^{-5}	0.131
2.00×10^{-5}	0.265
3.00×10^{-5}	0.396
4.00×10^{-5}	0.468
5.00×10^{-5}	0.487
6.00×10^{-5}	0.498
8.00×10^{-5}	0.499
1.00×10^{-4}	0.500

(8 markah)

3. (a) Kenapakah spektrofotometri lebih peka daripada spektrofotometri?

(6 markah)

- (b) Kuinina dalam pil seberat 3.2461 g telah dilarutkan dalam larutan 0.10 M HCl yang secukupnya untuk menghasilkan 1.000 L. Keamatan pendarfluor bagi alikuot 20.0 mL yang telah dicairkan kepada 100.0 mL ialah 430 pada 347.5 nm. Alikuot 20.0 kedua dicampurkan dengan 10.0 mL larutan 50 ppm kuinina sebelum dicairkan kepada 100.0 mL. Keamatan pendarfluor larutan yang terhasil ialah 552. Kira peratus kuinina dalam pil tersebut.

(6 markah)

- (c) Suatu sel inframerah kosong menghasilkan 11.5 pinggir gangguan dalam kawasan di antara 1050 dan 1580 cm^{-1} . Kira panjang laluan sel tersebut.

(3 markah)

- (d) Bagi kawasan inframerah, kenapakah sel cecair yang digunakan lebih nipis daripada sel yang digunakan dalam kawasan ultralembayung dan nampak dan kenapa pula kepekatan sampel yang lebih tinggi diperlukan?

(5 markah)

...10/-

-10-

4. (a) Terangkan dengan ringkas kenapa pemancaran atom lebih peka terhadap ketakstabilan nyala daripada penyerapan atom.
(3 markah)
- (b) Spektrum pemancaran lampu katod berongga bagi molibdenum mempunyai garisan tajam pada 313.3 nm apabila arus lampu kurang daripada 50 mA. Pada arus yang lebih tinggi, garisan pemancaran mempunyai kawah cecawan pada maksimumnya. Terangkan fenomena ini.
(5 markah)
- (c) Adakah spektrometri penyerapan atom nyala atau spektrometri pemancaran atom-plasma berganding secara aruhan yang lebih sesuai bagi melakukan analisis unsur secara kualitatif ke atas suatu sampel? Beri alasan bagi pilihan anda.
(6 markah)
- (d) Cadangkan kaedah sesuai yang akan digunakan bagi analisis yang terlibat bagi keadaan di bawah. Berikan alasan bagi pilihan anda.
- (i) Penentuan arsenik dalam sampel beras.
 - (ii) Analisis harian sampel air buangan di makmal ujian komersial untuk menentukan Pb, Cd, Cu, Zn, Na, Li, Fe, Cr dan Co.
 - (iii) Penentuan merkuri dalam sampel ikan.
- (6 markah)
5. (a) Kira penyebaran resiprokal linear teoretis bagi parutan echelle yang mempunyai panjang fokus 0.85 m, ketumpatan garisan 120 garisan mm^{-1} dan sudut pembelauan $63^{\circ}26'$ apabila tertib pembelauan adalah 90.
(4 markah)
- (b) Kenapakah gangguan pengionan biasanya tidak seteruk dalam plasma berganding secara aruhan (ICP) dibandingkan dalam nyala?
(3 markah)
- (c) Kenapakah garisan ion lebih ketara dalam spectrum bunga api dan garisan atom pula lebih ketara dalam spectrum arka dan ICP?
(5 markah)

-11-

- (d) Kandungan emas dalam suatu larutan sampel akan ditentukan dengan spektrometri ICP-pemancaran atom (ICP-AES). Beberapa alikuot 50.0 mL sampel dipindahkan kepada empat kelalang volumetri 100.0 mL. Suatu larutan yang mengandungi 100 mg L^{-1} Au dalam 20% H_2SO_4 telah disediakan. Jumlah larutan ini yang berbeza ditambah kepada larutan sampel untuk menghasilkan 0, 2.5, 5 and 10 mg L^{-1} Au yang ditambah ke dalam setiap kelalang. Larutan dicairkan kepada isipadu total 100.0 mL dan dianalisis dengan ICP-AES. Data yang berikut dihasilkan:

Au ditambah, mg/L	Keamatan pemancaran, bilangan
0.0	12,568
2.5	19,324
5.0	26,622
10.0	40,021

Kira kepekatan emas dalam larutan sampel dalam unit mg L^{-1} .

(8 markah)

6. (a) Bilakah berlaku gangguan spektrum dalam spektrometri jisim atom?

(2 markah)

- (b) Kira kuasa resolusi bagi spektrometer jisim yang diperlukan untuk membezajelaskan dua isotop bromin (jisim atom: 78.9183 and 80.9163).

(2 markah)

- (c) Lakarkan gambarajah blok yang menunjukkan komponen utama spektrometer jisim. Terangkan dengan ringkas fungsi setiap komponen.

(10 markah)

- (d) Terangkan antaramuka di antara suluh ICP torch dan spektrometer jisim dalam alatan ICP-spektrometri jisim (ICP-MS).

(6 markah)

...12/-

-12-

7. (a) Terangkan dengan ringkas kaedah bagi pengenalan sampel pepejal bagi ICP-MS. (4 markah)
- (b) Bagaimanakah prinsip asas bagi pendarfluor sinar-X berbeza daripada pendarfluor molekul? (6 markah)
- (c) Bandingkan alatan pendarfluor penyebaran panjang gelombang dengan alatan pendarfluor penyebaran tenaga. (4 markah)
- (d) Apakah kelebihan menggunakan kaedah pendarfluor sinar-X bagi analisis unsur sampel berharga seperti lukisan, specimen arkeologi dan barang kemas? (3 markah)
- (e) Apakah kegunaan kaedah pembelauan sinar-X? (3 markah)

-oooOooo-