
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
Academic Session 2008/2009

November 2008

KAT 242 – Spectroscopic Methods
[Kaedah Spektroskopi]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of **THIRTEEN** printed pages before you begin the examination.

Instruction:-

Answer **FIVE** (5) out of **SEVEN** (7) questions.

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.

...2/-

-2-

1. (a) Describe three factors contribute to the deviations in Beer's Law.
(6 marks)
- (b) How can nonabsorbing analytes be determined photometrically? Describe the procedure for one example of such an application.
(6 marks)
- (c) What are some of the differences in the atomic and molecular absorption spectra? Explain the observed differences.
(5 marks)
- (d) A compound has a molar absorptivity of $2.17 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. What concentration of the compound would be required to produce a solution having a transmittance of 8.42% in a 2.50 cm cell?
(3 marks)
2. (a) Draw block diagrams identifying each of the major components of the following types of instruments used for optical spectroscopy
(i) Emission
(ii) Absorption
(iii) Fluorescence
(6 marks)
- (b) What are the differences, advantages, and disadvantages between Single-Beam and Double-Beam Instruments?
(9 marks)
- (c) Describe four (4) sources of excitation in emission spectroscopic methods.
(5 marks)

...3/-

-3-

3. (a) Iron(II) ions catalyze the oxidation of luminol by H_2O_2 . The intensity of the resulting chemiluminescence has been shown to increase linearly with iron(II) concentration from 10^{-10} to 10^{-8} M.

Exactly, 1.00 mL of water was added to a 2.00 mL aliquot of an unknown Fe(II) followed by 2.00 mL of a dilute H_2O_2 solution and 1.00 mL of an alkaline solution of luminol. The chemiluminescence signal from the mixture was integrated over a 10.0 s period and found to be 16.1.

To a second 2.00 mL aliquot of the sample was added 1.00 mL of a 5.15×10^{-5} M Fe(II) solution followed by the same volume of H_2O_2 and luminol. The integrated intensity was 29.6. Calculate the Fe(II) molarity of the sample.

(5 marks)

- (b) Explain the following terms.

- (i) Chemiluminescence.
- (ii) Phosphorescence.
- (iii) Fluorescence.

(6 marks)

- (c) Describe three (3) atomization methods used in atomic spectroscopy.

(9 marks)

4. (a) Why must the height of the burner head be adjusted each time a new analyte is examined with flame atomic absorption spectroscopy?

(4 marks)

- (b) Define the following terms

- (i) Releasing agent,
- (ii) Protecting agent,
- (iii) Self absorption.

(6 marks)

- (c) Why is atomic emission more sensitive to flame instability than atomic absorption or fluorescence?

(2 marks)

...4/-

-4-

- (d) Why are ionization interferences less severe in Inductively Coupled Plasma (ICP) than in flame emission spectroscopy?
(2 marks)
- (e) What are the advantages of Fourier transform infrared spectrometer compared with a dispersive instrument?
(4 marks)
- (f) An empty cell showed 12 interference peaks in the wavelength range of 6.0 to 12.0 μm . Calculate the path length of the cell.
(2 marks)
5. (a) Why is the internal standard method often employed in plasma emission spectrometry?
(2 marks)
- (b) Why isn't it possible to use a deuterium or tungsten lamp as the light source in atomic absorption spectroscopy?
(4 marks)
- (c) When is it better to analyze a sample by the method of standard additions rather than by direct reading from a calibration curve?
(2 marks)
- (d) Why are atomic emission methods with an Inductively Coupled Plasma (ICP) source better suited for multielement analysis than are flame atomic absorption techniques?
(6 marks)

...5/-

-5-

- (e) Determination of sodium and potassium in blood or serum by low temperature flame emission on simple instruments is complicated by the instability of the flame and the complexity of the matrix. One way to overcome the problems is to add an excess of lithium to serve as both an ionization suppressor and an internal standard. The reason it can serve as an internal standard is that the lithium emission responds similarly to the emissions of Na and K to changes in the flame conditions. The responses found for calibration solutions shown in the Table I are listed in the Table II.

Table I

Concentration (ppm)			
Standard	Na	K	Li
I	0.5	0.5	500
II	1.0	1.0	500
III	5.0	5.0	500
IV	10.0	10.0	500

Table II

Signal (relative to Na in 1.0 ppm Na sample)			
Standard	Na	K	Li
I	0.43	0.57	31.2
II	1.00	1.25	36.3
III	4.9	6.4	36.2
IV	8.8	11.7	31.7

- (i) Plot the working curve for Na and K with the Li internal standard present.
- (ii) A blood sample of 10 μ L is diluted in 1.00 mL of 5000 ppm Li solution. This is a further diluted with doubly distilled water to 10.00 mL and fed into a spectrometer. The readings with the blood were Na 2.9, K below detection and Li 32.5. A second 10 μ L sample was taken and brought to 2.00 mL with a 500 ppm Li solution. The readings were Na 13.6, K 1.34, and Li 30.4. What are the serum concentrations of Na and K in mM? Assume Na and K do not interfere with each other.

(6 marks)

...6/-

-6-

6. (a) Discuss the following terms.
- (i) Broadening of a spectral line.
 - (ii) Spectral interferences.
- (10 marks)
- (b) What is mass spectrometry ? What information does mass spectrometry provide?
- (6 marks)
- (c) What is the angular dispersion of a Helium-neon laser at the 3rd order of a grating with 8000 lines in⁻¹ with light illuminating it at normal incidence? Report the answer in degrees nm-wavelength.
- (4 marks)
7. (a) Two spectroscopists are exchanging information on a compound in solution. One is using a machine with its output in absorbance. A specific band is shaped as an isosceles triangle (a good approximation in this instance) with fwhm of 8 cm⁻¹ in the absorbance spectrum. Both spectroscopists use the same path length cells for two solutions. The second spectroscopist has an instrument that records in %T. Two standard solutions being compared between the two laboratories have the analytical band with 10% T and 1% T, respectively, and the baseline at 85% T. What are the measured fwhm for the two solutions measured on the instrument that records in %T?
- (6 marks)
- (b) Discuss the role of infrared (IR) spectroscopy in chemical analyses.
- (6 marks)
- (c) Why are fluorescence methods more sensitive and selective than absorption methods?
- (8 marks)

...7/-

TERJEMAHAN

Jawab **LIMA** (5) soalan daripada **TUJUH** (7) soalan yang diberi.

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.

...8/-

-8-

1. (a) Jelaskan tiga faktor yang memberi sumbangan terhadap penyelewengan Hukum Beer?
(6 markah)
- (b) Bagaimanakah analit yang tidak menyerap ditentukan menggunakan spektrofotometer? Jelaskan prosedur bagi satu contoh penggunaannya
(6 markah)
- (c) Apakah perbezaan-perbezaan yang terdapat dalam spektrum atom dan molekul? Terangkan perbezaan-perbezaan yang dicerap.
(5 markah)
- (d) Suatu sebatian mempunyai keserapan molar $2.17 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Apakah kepekatan sebatian tersebut yang diperlukan untuk menghasilkan suatu larutan yang mempunyai daya kehantaran 8.42% dalam suatu sel 2.50 cm ?
(3 markah)
2. (a) Lukislah rajah blok menunjukkan komponen-komponen penting bagi jenis pengalatan yang digunakan untuk spektroskopi optik.
(i) Pemancaran
(ii) Penyerapan
(iii) Pendarfluor
(6 markah)
- (b) Apakah perbezaan-perbezaan, kebaikan-kebaikan dan keburukan-keburukan di antara Alatan Alur-Tunggal dan Dua-Alur?
(9 markah)
- (c) Jelaskan empat (4) punca pengujaan dalam kaedah spektroskopi pemancaran.
(5 markah)

...9/-

-9-

3. (a) Ion besi(II) memungkinkan pengoksidaan luminol oleh H_2O_2 . Keamatan pendarcahaya-kimia yang terhasil menunjukkan peningkatan secara linear dengan kepekatan besi(II) daripada 10^{-10} ke 10^{-8} M.
- Secukupnya 1.00 mL air ditambah kepada suatu alikuot 2.00 mL daripada Fe(II) yang tak diketahui diikuti dengan 2.00 mL suatu larutan H_2O_2 cair dan 1.00 mL suatu larutan luminol beralkali. Isyarat pendarcahaya-kimia daripada campuran dikamirkan selama 10.0 s dan didapati 16.1.
- Kepada sampel 2.00 mL alikuot kedua ditambah 1.00 mL 5.15×10^{-5} M larutan Fe(II) diikuti dengan isipadu H_2O_2 yang sama dan luminol. Keamatan yang dikamir ialah 29.6. Kira kemolaran sampel Fe(II).
- (5 markah)
- (b) Terangkan istilah-istilah berikut.
- (i) Pendarcahaya-kimia.
(ii) Pendarfosfor.
(iii) Pendarfluor.
- (6 markah)
- (c) Jelaskan tiga (3) kaedah pengatoman yang digunakan dalam spektroskopi atom.
- (9 markah)
4. (a) Mengapakah ketinggian kepala penunu diselaraskan setiap kali suatu analit baru ditentukan dengan spektroskopi penyerapan atom?
- (4 markah)
- (b) Takrifkan sebutan-sebutan di bawah
- (i) Agen pelepas,
(ii) Agen pelindung,
(iii) Penyerapan sendiri.
- (6 markah)
- (c) Mengapakah pemancaran atom lebih peka kepada ketidak-setabilan nyalaan berbanding penyerapan atom atau pendarfluor?
- (2 markah)
- ...10/-

-10-

- (d) Mengapakah gangguan-gangguan pengionan kurang teruk dalam Plasma Gandingan Induktif (ICP) berbanding spektroskopi pemancaran nyalaan?
(2 markah)
- (e) Apakah kebaikan-kebaikan spectrometer transformasi Fourier berbanding alatan dispersif?
(4 markah)
- (f) Suatu sel kosong menunjukkan 12 puncak gangguan dalam sela jarak gelombang dari 6.0 ke 12.0 μm . Kira jarak laluan sel tersebut.
(2 markah)
5. (a) Mengapakah kaedah piawai dalaman selalu digunakan dalam spektrometri pemancaran plasma?
(2 markah)
- (b) Mengapakah tidak berkemungkinan menggunakan lampu deuterium atau tungsten sebagai punca cahaya dalam spektroskopi penyerapan atom?
(4 markah)
- (c) Bilakah ianya lebih baik menganalisis sampel dengan kaedah penambahan piawai daripada bacaan langsung daripada suatu keluk penentuan?
(2 markah)
- (d) Mengapakah kaedah-kaedah pemancaran atom dengan punca Plasma Gandingan Induktif (ICP) lebih sesuai untuk analisis multielemen berbanding dengan teknik-teknik penyerapan atom nyalaan?
(6 markah)

...11/-

-11-

- (e) Penentuan natrium dan kalium dalam darah atau serum secara pemancaran nyala bersuhu rendah menggunakan alatan-alatan mudah disusahkan oleh ketidak-setabilan nyalaan dan kerencaman matriks. Satu cara mengatasi masalah-masalah ini ialah dengan menambahkan lithium yang berlebihan sebagai penghalang pengionan dan suatu piawai dalaman. Sebab ianya boleh bertindak sebagai piawai dalaman adalah pemancaran lithium bertindak serupa terhadap pemancaran-pemancaran Na dan K kepada perubahan-perubahan dalam keadaan-keadaan nyalaan. Gerakbalas yang didapati untuk larutan tentukan ditunjukkan dalam Jadual I disenaraikan dalam Jadual II.

Jadual I

Kepekatan (ppm)			
Piawai	Na	K	Li
I	0.5	0.5	500
II	1.0	1.0	500
III	5.0	5.0	500
IV	10.0	10.0	500

Jadual II

Isyarat (berbanding Na dalam sampel 1.0 ppm Na)			
Piawai	Na	K	Li
I	0.43	0.57	31.2
II	1.00	1.25	36.3
III	4.9	6.4	36.2
IV	8.8	11.7	31.7

- (i) Plot keluk kerja untuk Na dan K dengan piawai dalaman Li yang hadir.

...12/-

-12-

- (ii) Suatu sampel darah $10\mu\text{L}$ dicairkan dalam 1.00 mL daripada 5000 ppm larutan Li. Ianya dicairkan lagi dengan air dua kali suling ke 10.00 mL dan dimasukkan kedalam spectrometer. Bacaan-bacaan dengan darah ialah Na 2.9, K bawah had penentuan dan Li 32.5. Sampel kedua $10\mu\text{L}$ diambil dan dijadikan 2.00 mL dengan 500 ppm larutan Li. Bacaan-bacaannya adalah Na 13.6, K 1.34, dan Li 30.4. Apakah kepekatan Na dan K dalam mM dalam serum? Andaikan Na dan K tidak mengganggu antara satu sama lain.

(6 markah)

6. (a) Bincangkan sebutan-sebutan berikut.

- (i) Pelebaran garis spectrum.
(ii) Gangguan spectrum.

(10 markah)

- (b) Apakah spektrometri jisim? Apakah maklumat yang diberikan oleh spektrometri jisim?

(6 markah)

- (c) Apakah serakan sudut bagi suatu laser Helium-neon pada tertib ketiga bagi suatu parutan dengan $8000\text{ garis in}^{-1}$ dengan penyinaran cahaya pada insiden normal? Laporkan jawapan dalam darjah nm-jarak gelombang.

(4 markah)

7. (a) Dua orang ahli spektroskopi bertukar maklumat terhadap suatu sebatian dalam larutan. Seorang menggunakan suatu mesin dengan bacaan keserapan. Suatu jalur spesifik dibentuk sebagai tiga segi sama (suatu penghampiran yang baik untuk keadaan ini) dengan lebar penuh setengah maksimum (fwhm) 8 cm^{-1} dalam spektrum keserapan. Kedua-dua ahli spektroskopi menggunakan sel dengan jarak lintasan yang sama untuk dua larutan. Ahli spektroskopi yang kedua mempunyai alatan yang merekodkan bacaan dalam %T. Dua larutan piawai dibandingkan antara dua makmal mempunyai jalur analisis masing-masing $10\% T$ dan $1\% T$, dan garis dasar $85\% T$. Apakah bacaan-bacaan fwhm untuk dua larutan yang disukat di alatan yang merekodkan dalam %T?

(6 markah)

...13/-

-13-

- (b) Bincangkan peranan spektroskopi infra merah dalam analisis kimia.
(6 markah)
- (c) Mengapakah kaedah-endarfluor lebih peka dan selektif berbanding kaedah-kaedah penyerapan?
(8 markah)

-oooOooo-