

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua  
Sidang Akademik 2004/2005

Mac 2005

**KAA 505 – Kaedah Pemisahan**

Masa: 3 jam

---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi TUJUH muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

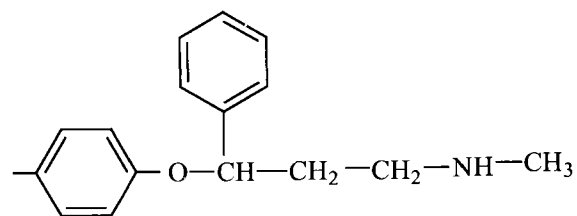
Jawab LIMA soalan sahaja. Kertas ini mengandungi ENAM soalan.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

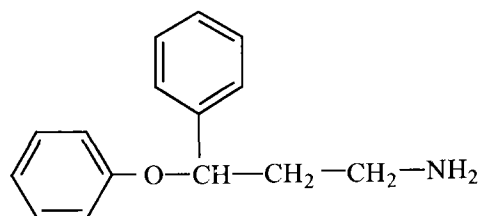
1. Penentuan drug fluoxetina (I) dan metabolitnya norfluoxetina (II) di dalam serum adalah penting dalam pemantauan kegunaan terapeutiknya. Protriptilina telah ditambah kepada sampel serum sebagai piawai dalam. Satu alikuot 0.5 mL serum telah dilakukan melalui satu kartrij pengekstrakan fasa pepejal (SPE) yang mengandungi zarah silika yang diikat dengan fasa  $C_{18}$ . Setelah dibasuh untuk menghilangkan bahan yang mengganggu dari matriks sampel, bahan yang tertinggal termasuklah kedua-dua analit dan piawai dalam telah dihilangkan apabila dibasuh kartrij dengan 0.25 mL campuran 25:75 v/v 0.1 M  $HClO_4$  dan isetonitril. Satu alikuot 20  $\mu$ L telah disuntik ke dalam turus HPLC 14-cm x 4.6 mm yang telah dipadatkan dengan fasa pegun 5  $\mu$ m  $C_8$ . Campuran fasa gerak 37.5:62.5 v/v asetonitril dan air (mengandungi 1.5g tetrametilammonium perklorat dan 0.1 mL 70% v/v  $HClO_4$ ) secara isokratik telah digunakan.

- (i) Apakah tujuan untuk mengadakan langkah pengekstrakan fasa pepejal?
- (ii) Mengapakan piawai dalam di gunakan di dalam analisis ini? Apakah andaian yang harus dibuat tentang piawai dalam ini?
- (iii) Jika puncak bagi fluoxetina dan protriptilina tidak dibezajelaskan dengan memuaskan, bagaimanakah anda boleh ubah keadaan kromatografi untuk memperbaiki pemisahan.?
- (iv) Mengapakah tetrametilammonium perklorat ditambah ke dalam fasa gerak?
- (v) Cadangkan satu tapak lain yang boleh digunakan untuk menggantikan  $C_{18}$  bagi SPE.

Beri penjelasan tentang prinsip pemisahannya.



(I)



(II)

(20 markah)

...3/-

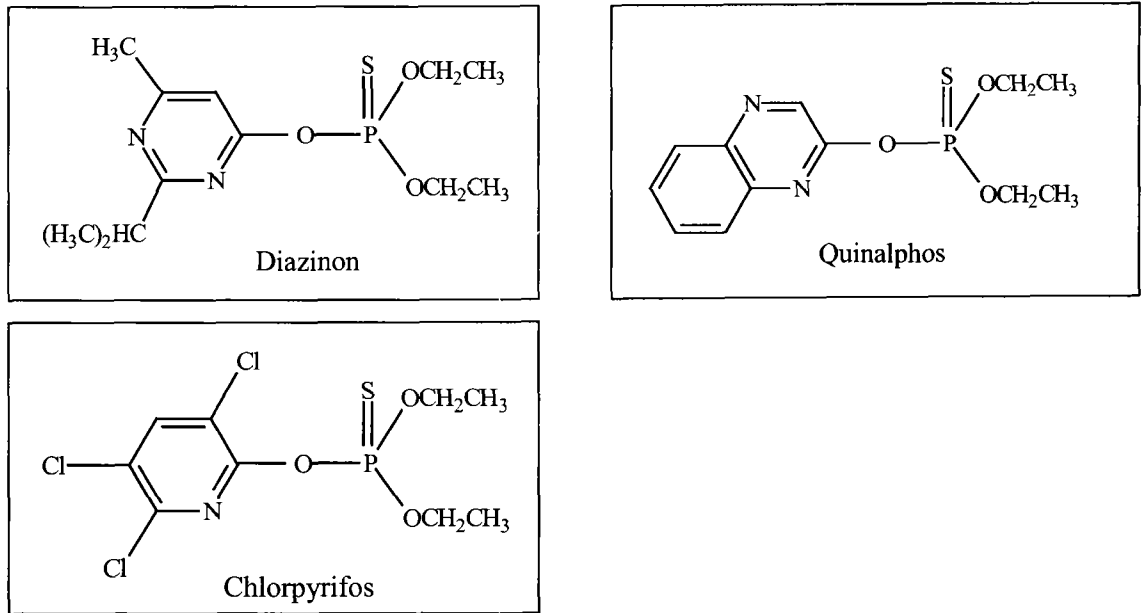
2. (a) Kepekatan hidrokarbon poliaromatik (PAH) di dalam tanah boleh ditentukan dengan mengekstrak PAH menggunakan metilena klorida. Jika perlu, ekstrak dicairkan, dan PAH dipisahkan dengan kromatografi cecair prestasi tinggi (HPLC) menggunakan pengesanan pendarfluor. Bagi suatu analisis tipikal, sebanyak 2.013 g sampel tanah kering telah diekstrak dengan 20.00 mL metilena klorida. Setelah ditapis untuk menghilangkan tanah, satu bahagian 1 mL ekstrak telah di ambil dan dicairkan menjadi 10 mL dengan asetonitril. Penyuntikan 5  $\mu$ L ekstrak tercair ke dalam unit HPLC menghasilkan isyarat 0.217 (unit arbitrari) bagi fluorantena. Apabila 5  $\mu$ L 20.0 ppm piawai fluorantena piawai dianalisis menggunakan keadaan sama, isyarat 0.258 telah disukat. Kira kepekatan fluorantena di dalam tanah dalam bahagian per juta.

(5 markah)

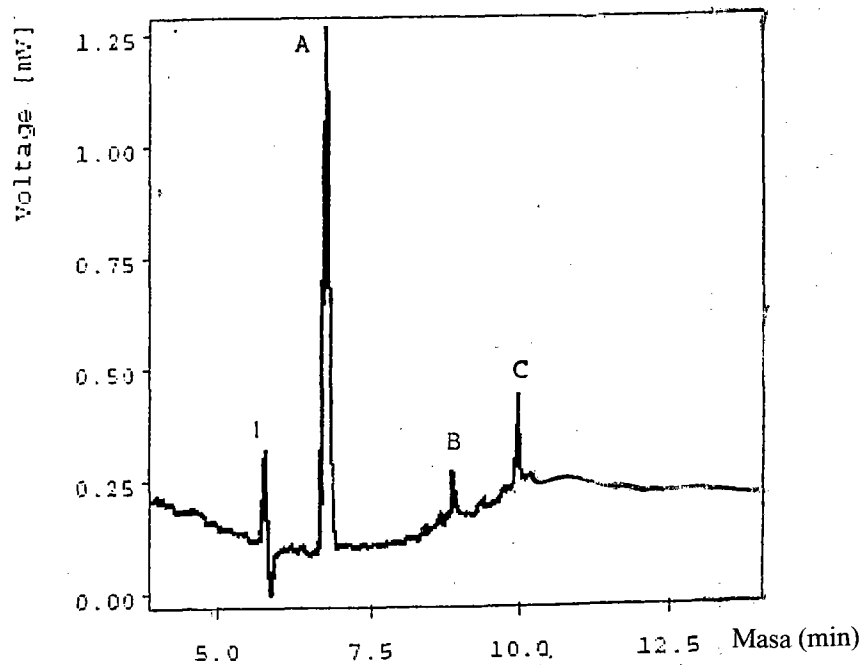
- (b) Satu kaedah elektroforesis rerambut (CE) telah digunakan untuk memisahkan pelbagai pestisid organofosforus (OPP). Struktur kimia OPP ditunjukkan pada Rajah 1, manakala elektroforegram terhasil serta maklumat lanjut tentang keadaan eksperimen ditunjukkan pada Rajah 2.
- Apakah kaedah CE yang telah digunakan?
  - Labelkan puncak (A-C, Rajah 2) dengan OPP sepadan.
  - Terangkan bagaimanakah aliran electroosmotik (EOF) boleh disukat.
  - Apakah peranan natrium dodekil sulfat, SDS, di dalam larutan pembawa?
  - Cadangkan kaedah lain untuk memperkenalkan sampel.

Sila berikan alasan dimana perlu.

OPP	Log nisbah taburan antara oktanoil:air
Diazinon	3.02
Quinalphos	3.72
Chlorpyriphos	4.68



Rajah 1. Struktur Kimia bagi OPP



Rajah 2: Elektroforegram bagi pemisahan OPP hidrofolik di dalam 5mM tampan borat (pH 9.3), 10 mM SDS dan v/v metanol. Keadaan: keupayaan 25 kV, penyuntikan sampel selama 10 s secara hidrodinamik (2.8 kPa), sampel disediakan di dalam metanol tulen, pengesanan pada 200 nm.

(15 markah)

...5/-

3. (a) Apakah kesan perkara berikut terhadap tinggi plat bagi turus kromatografi gas?
- (i) Penambahan jisim fasa pegun relatif kepada jisim padatan.
  - (ii) Pengurangan kadar penyuntikan sampel.
  - (iii) Penambahan suhu penyuntik.
  - (iv) Mempertingkatkan kadar aliran.
  - (v) Mengurangkan saiz zarah padatan.
  - (vi) Mengurangkan suhu turus.

Berikan jawapan ringkas untuk semua jawapan anda.

(12 markah)

- (b) Bincangkan tatacara pengoptimuman yang boleh dijalankan untuk kromatografi bendalir supergenting.

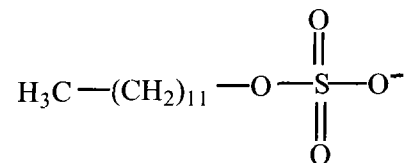
(8 markah)

4. Bincang perkembangan berikut di dalam sains pemisahan. Terangkan masalah kini dan bagaimanakah ianya diatasi.

- (i) Bahan monolitik sebagai fasa pegun kromatografi cecair.
- (ii) Penjerap pengekstrakan fasa pepejal berasaskan polimer tercetak molekul.

(20 markah)

5. (a) Cadangkan dua kaedah pemisahan (berserta dengan alasan) yang boleh digunakan untuk penentuan zat aktif permukaan di bawah.

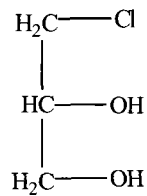


(7 markah)

- (b) Bincangkan masalah untuk mengantarafasa suatu unit elektroforesis rerambut dengan spectrometer jisim. Bagaimanakah masalah utama diatasi?

(7 markah)

- (c) Penghasilan 3-MCPD daripada protein sayuran (seperti sos soya) telah menarik banyak perhatian disebabkan oleh kesan karsinogeniknya. Apakah masalah yang timbul jika 3-MCPD di analisiskan menggunakan kaedah kromatografi gas? Berikah cadangan untuk mengatasi masalah ini.



(3-MCPD)

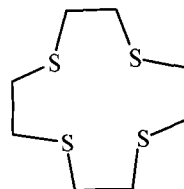
(6 markah)

6. (a) Satu tatacara pengekstrakan cecair-cecair yang melibatkan ligan tiamahkota (12S4) dan campuran yang mengandungi  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Hg}^{2+}$  telah dilaporkan. Pikrat telah digunakan sebagai ion lawan. Pergantungan nisbah taburan (D) dengan perubahan kepekatan ligan (L) dan pikrat (Pic) ditunjukkan di dalam Rajah 3 dan 4.

- (i) Cadangkan stoikiometri kompleks terbentuk di antara eter tiamahkota dan ion-ion logam.
- (ii) Komen tentang jenis kompleks  $\text{Hg}^{2+}$  yang terhasil apabila kecerunan (s) adalah 0.3 (Rajah 4).

(12 markah)

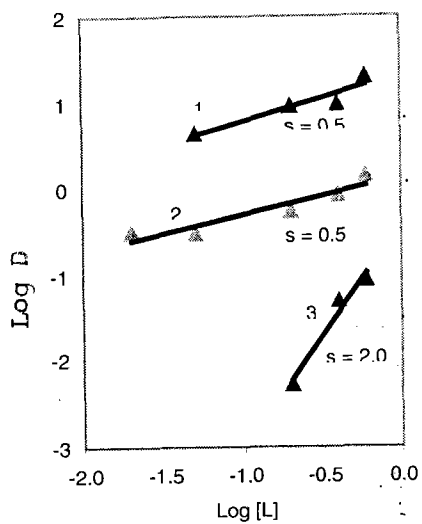
- (b) Berdasarkan daripada data yang diperolehi, terangkan satu kegunaan analisis yang menggunakan eter tiamahkota 12S4, selain daripada pengekstrakan cecair-cecair.



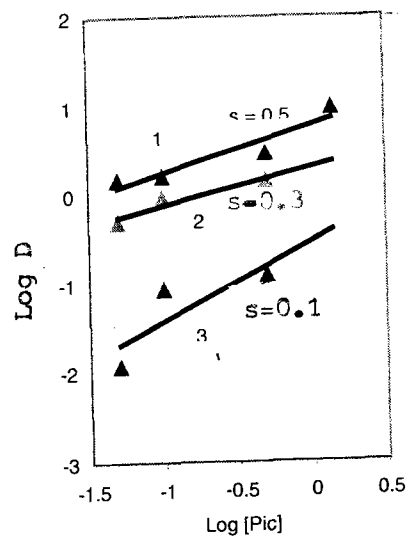
(12S4)

(8 markah)

...7/-



Rajah 3: Kesan kepekatan eter mahkota terhadap nisbah taburan bagi ion logam (1,  $\text{Ag}^+$ ; 2,  $\text{Hg}^{2+}$ ; 3,  $\text{Cu}^{2+}$ ) dari medium pikarat ( $1 \times 10^{-3}$  M), pH = 5, s = kecerunan.



Rajah 4: Kesan kepekatan asid pitrik terhadap nisbah taburan ion logam (1,  $\text{Ag}^+$ ; 2,  $\text{Hg}^{2+}$ ; 3,  $\text{Cu}^{2+}$ ) dengan ligan ( $2 \times 10^{-4}$  M), pH = 5, s = kecerunan.