UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2009/2010 Academic Session

November 2009

KAT 241 – Analytical Chemistry II
[Kimia Analisis II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instruction:-

Answer any **FIVE** (5) 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.

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

1. (a) Discuss the extraction process for metal chelates by using metal dithizones as an example.

(7 marks).

(b) 1.5 g of a solute is contained in 150 mL of an aqueous solution. By assuming that the distribution ratio for the extraction is 10, calculate the amount remaining in the aqueous phase after;

(i) a single extraction with 150 mL of an organic solvent with appropriate reagents,
(ii) a single extraction with 50 mL of solvent, and
(iii) three successive extractions with 50 mL of solvent.

(7 marks)

(c) Why is spectrofluorometry potentially more sensitive than spectrophotometry?

(6 marks)

2. (a) Temperature programming and gradient elution are important in gas chromatography and liquid chromatography, respectively. Explain why?

(6 marks)

(b) A gas-chromatographic peak had a retention time of 65 s. The base width obtained from the intersection of the baseline with the extrapolated sides of the peak was 5.5 s. If the column was 1 m in length, what was the height, H, in cm plate^{-1}?

(4 marks)

(c) The limiting current of lead in an unknown solution is 5.60 μA. One milliliter of a 1.00×10^{-3} M lead solution is added to 10.0 mL of the unknown solution and the limiting current of the lead is increased to 12.2 μA. What is the concentration of lead in the unknown solution?

(6 marks)

(d) What are the major differences between amperometry and polarography?

(4 marks)

3. (a) Titanium is reacted with hydrogen peroxide in 1 M sulphuric acid to form a coloured complex. If a 2.00×10^{-5} M solution absorbs 31.5% of the radiation at 415 nm, what would be;

(i) the absorbance and
(ii) the transmittance and percent absorption for a 6.00×10^{-5} M solution?

(5 marks)

(b) A compound of formula weight 320 absorbed 60.0% of the radiation at a certain wavelength in a 2 cm cell at a concentration of 20.0 μg mL^{-1}. Calculate its molar absorptivity at the wavelength.

(5 marks)

(c) Describe the major differences between the following and list any particular advantages possessed by one over the other.

(i) single-beam and double-beam instruments for absorbance measurements.
(ii) conventional and diode-array spectrophotometers.

(10 marks)

4. (a) Iron(II) is determined spectrophotometrically by reacting with 1,10-phenanthroline to produce a complex that absorbs strongly at 510 nm. A stock standard iron(II) solution is prepared by dissolving 0.0702 g ferrous ammonium sulfate, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$, in water in a 1 L volumetric flask, adding 2.5 mL H_2SO_4, and diluting to volume. A series of working standards is prepared by transferring 1.00, 2.00, 5.00, and 10.00 mL aliquots of the stock solution to separate 100 mL volumetric flasks and adding hydroxylammonium chloride solution to reduce any iron(III) to iron(II), followed by phenanthroline solution and then dilution to volume with water. A sample is added to a 100 mL volumetric flask and treated in the same way. A blank is prepared by adding the same amount of reagents to a 100 mL volumetric flask and diluting to volume. If the following absorbance readings measured against the blank are obtained at 510 nm, how many milligrams iron are in the sample?

Solution	**Absorbance, A**
Standard 1	0.086
Standard 2	0.171
Standard 3	0.432
Standard 4	0.857
Sample	0.463

(Relative atomic mass: Fe = 55.845; H = 1.00794; N = 14.0067; O = 15.9994; S = 32.066).

(10 marks)

(b) Explain why an internal-standard can improve the precision of atomic spectrometric measurements.

(5 marks)

(c) Describe the mechanism of charge-transfer absorption. Why is this type of absorption of interest in analytical chemistry?

(5 marks)

5. (a) Draw and label components of a fluoride electrode.

(4 marks)

(b) A fluoride electrode is used to determine fluoride in a water sample. Standards and samples are diluted 1:10 with TISAB solution. For a 1.00×10^{-3} M (before dilution) standard, the potential reading relative to the reference electrode is –211.3 mV; and for a 4.00×10^{-3} M standard, it is –238.6 mV. The reading with the unknown is –226.5 mV. What is the concentration of fluoride in the sample?

(6 marks)

(c) Potassium dichromate and potassium permanganate have overlapping absorption spectra in 1 M H_2SO_4. $K_2Cr_2O_7$ has an absorption maximum at 440 nm, and $KMnO_4$ has a band at 545 nm (the maximum is actually at 525 nm, but the longer wavelength is generally used where interference from $K_2Cr_2O_7$ is less). A mixture is analyzed by measuring the absorbance at these two wavelengths with the following results: $A_{440} = 0.405$, $A_{545} = 0.712$ in a 1 cm cell (approximate). The absorbances of pure solutions of $K_2Cr_2O_7$ (1.00×10^{-3} M) and $KMnO_4$ (2.00×10^{-4} M) in 1 M H_2SO_4, using the same cell gave the following results: $A_{Cr,440} = 0.374$, $A_{Cr,545} = 0.009$, $A_{Mn,440} = 0.019$, $A_{Mn,545} = 0.475$. Calculate the concentrations of dichromate and permanganate in the sample solution.

(10 marks)

6. (a) Describe the principles of the following gas chromatography detectors:

(i) thermal conductivity,
(ii) flame ionization, and
(iii) electron capture.

Compare the above mentioned detectors with respect to sensitivity and types of compounds that can be detected.

(12 marks)

(b) Three compounds, A, B, and C, exhibit retention factors on a column having only 500 plates of k_A = 1.40, k_B = 1.85, and k_C = 2.65. Can they be separated with a minimum resolution of 1.05?

(8 marks)

7. (a) A 5.00-mL sample of blood was treated with trichloroacetic acid to precipitate proteins. After centrifugation, the resulting solution was brought to pH 3 and extracted with two 5-mL portions of methyl isobutyl ketone containing the organic lead-complexing agent APDC. The extract was aspirated directly into an air/acetylene flame and yielded an absorbance of 0.502 at 283.3 nm. Five milliliter aliquots of standard solutions containing 0.400 and 0.600 ppm of lead were treated in the same way and yielded absorbances of 0.396 and 0.599. Calculate the parts per million of lead in the sample assuming that Beer's law is followed.

(6 marks)

(b) Define;
(i) ionization suppressor, and
(ii) releasing agent.

(4 marks)

(c) What is the purpose of an internal standard in flame emission methods?

(3 marks)

(d) Lithium in the blood serum is determined by flame emission spectrophotometry, using a standard addition calibration. One hundred microliters of serum diluted to 1 mL gives an emission signal of 6.7 arbitrary unit (a.u.). A similar solution to which 10 μL of a 0.010 M $LiNO_3$ has been added gives a signal of 14.6 a.u. Assuming linearity between the emission signal and the lithium concentration, what is the concentration of lithium in the serum, in parts per million?

(7 marks)

TERJEMAHAN

Jawab **LIMA** soalan sahaja.

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.

1. (a) Bincangkan tentang proses pengekstrakan bagi logam kelat dengan menggunakan logam ditizonat sebagai contoh.

(7 markah)

(b) 150 mL suatu larutan akueus mengandungi sebanyak 1.5 g suatu zat terlarut. Dengan mengangap nisbah taburan pengekstrakan ialah 10, kiralah jumlah zat terlarut yang masih tertinggal di dalam fasa akueus selepas;

(i) sekali pengekstrakan dengan 150 mL pelarut organik dengan suatu reagen tertentu,
(ii) sekali pengekstrakan dengan 50 mL pelarut organik, dan
(iii) tiga kali pengekstrakan berturutan masing-masing dengan 50 mL pelarut organik.

(7 markah)

(c) Mengapakah spektrofluorometri berupaya menjadi suatu kaedah yang lebih peka berbanding dengan spektrofotometri?

(6 markah)

2. (a) Pemprograman suhu dan elusi kecerunan masing-masing adalah penting bagi kromatografi gas dan kromatografi cecair? Terangkan mengapa?

(6 markah)

(b) Suatu puncak kromatografi gas mempunyai masa penahanan 65 s. Lebar dasar puncak yang diperolehi daripada silangan garis dasar dengan garis sisi puncak yang diekstrapolasi ialah 5.5 s. Jika panjang turus 1 m, berapakah tinggi plat, H, dalam cm $plat^{-1}$?

(4 markah)

(c) Arus menghad plumbum dalam larutan anu ialah 5.60 μA. Satu mililiter 1.00×10^{-3} M larutan plumbum ditambahkan ke dalam 10.0 mL larutan anu dan arus menghad plumbum bertambah kepada 12.2 μA. Berapakah kepekatan plumbum dalam larutan anu?

(6 markah)

(d) Apakah perbezaan utama antara amperometri dengan polarografi?

(4 markah)

3. (a) Titanium bertindakbalas dengan hidrogen peroksida di dalam 1 M asid sulfurik untuk membentuk suatu kompleks yang berwarna. Jika larutan 2.00×10^{-5} M menyerap 31.5% sinaran pada 415 nm, berapakah;

   (i) keserapan dan
   (ii) kehantaran dan peratus penyerapan bagi larutan 6.00×10^{-5} M?

   (5 markah)

(b) Suatu sebatian yang mempunyai JMR 320 menyerap 60% sinaran (pada panjang gelombang tertentu) di dalam sel 2 cm dan kepekatan larutan 20.0 µg/mL.

   (5 markah)

(c) Terangkan perbezaan utama antara perkara-perkara berikut dan senaraikan sebarang kelebihan tertentu yang dimiliki oleh satu pihak melebihi pihak yang satu lagi.

   (i) alatan satu alur berbanding dengan alatan dua alur bagi penyukatan keserapan.
   (ii) spektrofotometer konvensional berbanding dengan spektrofotometer susunatur diod.

   (10 markah)

4. (a) Besi(II) telah ditentukan secara spektrofotometri dengan menindakbalaskannya dengan 1,10-fenantrolina untuk menghasilkan satu kompleks yang menyerap dengan kuat pada 510 nm. Suatu larutan stok besi(II) telah disediakan dengan melarutkan 0.0702 g ferus ammonium sulfat, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$, dalam air dalam kelalang volumetri 1 L, ditambah 2.5 mL H_2SO_4, dan dicairkan ke aras tanda. Satu siri larutan piawai disediakan dengan memindahkan 1.00, 2.00, 5.00, dan 10.00 mL alikuot larutan stok ke dalam kelalang volumetri 100 mL berasingan dan ditambahkan larutan hikdrosiammonium klorida untuk menurunkan besi(III) kepada besi(II), diikuti oleh larutan fenantrolina dan kemudian larutan dicairkan ke aras tanda dengan air. Suatu sampel telah ditambahkan ke dalam kelalang volumetri 100 mL dan dirawat dengan cara yang sama. Suatu larutan blank telah disediakan dengan menambahkan amaun reagen-reagen yang sama ke dalam kelalang volumetri 100 mL dan dicairkan ke aras tanda dengan air. Jika bacaan keserapan berikut diperolehi yang disukat berbanding dengan larutan blank pada 510 nm, berapakah kandungan besi di dalam sampel dalam mg?

Larutan	Keserapan, A
Piawai 1	0.086
Piawai 2	0.171
Piawai 3	0.432
Piawai 4	0.857
Sampel	0.463

(Jisim atom relatif: Fe = 55.845; H = 1.00794; N = 14.0067; O = 15.9994; S = 32.066).

(10 markah)

(b) Jelaskan mengapa suatu piawai dalaman dapat memperbaiki kepresisan penyukatan spektrometri atom.

(5 markah)

(c) Terangkan mekanisme penyerapan perpindahan cas. Mengapakah penyerapan jenis ini diminati dalam kimia analisis.

(5 markah)

5. (a) Lakarkan dan labelkan komponen-komponen suatu elektrod fluorida.

(4 markah)

(b) Suatu elektrod fluorida digunakan untuk menentukan fluorida dalam suatu sampel air. Piawai dan sampel dicairkan 1:10 dengan larutan TISAB. Bagi piawai 1.00 x 10^{-3} M (sebelum pencairan), bacaan keupayaan relatif terhadap elektrod rujukan ialah –211.3 mV; dan bagi piawai 4.00 x 10^{-3} M, bacaannya ialah –238.6 mV. Bacaan dengan anu ialah –226.5 mV. Berapakah kepekatan fluorida di dalam sampel?

(6 markah)

(c) Kalium dikromat dan kalium permangganat di dalam 1 M H_2SO_4 mempunyai spektrum penyerapan yang bertindih. $K_2Cr_2O_7$ mempunyai penyerapan maksimum pada 440 nm dan $KMnO_4$ mempunyai jalur pada 545 nm (penyerapan maksimum sebenarnya pada 525 nm, tetapi panjang gelombang yang lebih panjang biasanya digunakan yang mana gangguan daripada $K_2Cr_2O_7$ adalah kurang). Satu larutan campuran telah dianalisis dengan menyukat keserapan pada kedua-dua panjang gelombang dan keputusan berikut diperolehi: : A_{440} = 0.405, A_{545} = 0.712 di dalam sel 1 cm (anggaran). Keserapan bagi larutan-larutan tulen $K_2Cr_2O_7$ (1.00 x 10^{-3} M) dan $KMnO_4$ (2.00 x 10^{-4} M) dalam 1 M H_2SO_4, menggunakan sel yang sama memberikan keputusan seperti berikut: $A_{Cr,440}$ = 0.374, $A_{Cr,545}$ = 0.009, $A_{Mn,440}$ = 0.019, $A_{Mn,545}$ = 0.475. Kiralah kepekatan dikromat dan permangganat di dalam larutan sampel.

(10 markah)

6. (a) Terangkan prinsip-prinsip pengesan kromatografi gas berikut:

(i) kekonduksian terma,
(ii) pengionan nyala,
(iii) penangkapan elektron.

Bandingkan pengesan-pengesan di atas daripada segi kepekaan dan jenis sebatian yang dapat dikesan.

(12 markah)

(b) Tiga sebatian A, B dan C mempamerkan faktor penahanan $k_A = 1.40$, $k_B = 1.85$ dan $k_C = 2.65$ pada turus hanya mempunyai 500 plat. Adakah sebatian-sebatian ini dapat dipisahkan dengan resolusi (bezajelas) minimum 1.05?

(8 markah)

7. (a) Sebanyak 5.00 mL sampel darah telah diolah dengan asid trikloroasetik untuk memendakkan protein. Selepas pengemparan, larutan yang dihasilkan diselaraskan kepada pH 3 dan diekstrak dengan dua bahagian 5 mL metil isobutil keton yang mengandungi agen pengkompleks plumbum, APDC. Larutan ekstrak disedut terus ke dalam nyala udara/asetilena dan memberi keserapan 0.502 pada 283.3 nm. 5 mL alikuot-alikuot yang mengandungi 0.400 dan 0.600 ppm plumbum telah diolah dengan cara yang sama dan member keserapan 0.396 dan 0.599. Kiralah bahagian per sejuta plumbum di dalam sampel, dengan menganggap hukum Beer diikuti.

(6 markah)

(b) Takrifkan;

(i) peredam pengionan, dan
(ii) agen pelepas.

(4 markah)

(c) Apakah tujuan piawai dalaman dalam kaedah pemancaran nyala?

(3 markah)

(d) Kandungan litium dalam serum darah telah ditentukan dengan spektrometri pemancaran nyala, menggunakan kaedah penentukuran penambahan piawai. Seratus mililiter serum yang dicairkan kepada 1 mL memberi isyarat 6.7 unit arbitrari (a.u.). Larutan sama yang ditambah dengan 10 μL 0.010 M $LiNO_3$ memberi isyarat 14.6 a.u.. Dengan menganggap hubungan linear antara isyarat dengan kepekatan litium, berapakah kepakatan litium dalam serum, dalam bahagian per sejuta?

(7 markah)

-oooOooo-