
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2009/2010 Academic Session

November 2009

KAT 242 – Spectroscopic Methods
[Kaedah Spektroskopi]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of THIRTEEN 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/-

- 2 -

1. (a) State whether the following statements are TRUE or FALSE and give an explanation for your answer.
- (i) Ultraviolet/visible absorption bands which are associated with $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions will shift to longer wavelengths with increasing solvent polarity.
 - (ii) Charge transfer bands are due to $d \rightarrow d$ electronic transitions of the metal ion in metal-ligand complexes.

(6 marks)

- (b) A monochromator has a focal length of 1.5 m, a collimating mirror with a diameter of 3.0 cm and a grating with 1000 lines per millimeter. Assume first order diffraction.

- (i) What is the resolving power of the monochromator if a collimated beam illuminated 2.5 cm of the grating?
- (ii) What are the first and second order reciprocal linear dispersions of the monochromator?
- (iii) Is it possible to resolve the sodium lines at 588.9950 nm and 589.5924 nm with this monochromator? Give reasons for your answer.

(14 marks)

2. (a) Explain why flame atomic emission is very sensitive to flame temperature while flame atomic absorption is relatively insensitive to flame temperature.

(5 marks)

- (b) Explain why the photomultiplier tube which is commonly used as a detector in ultraviolet/visible spectrometry cannot be used in Fourier transform infrared spectrometry.

(5 marks)

- 3 -

- (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 H_2O_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	?	0.026

Calculate the concentration of copper in the original sample solution.

(10 marks)

3. (a) What is the function of the electrostatic sector in a double focusing mass analyzer?
(5 marks)
- (b) Two compounds have very similar structures with molecular weights, 206.2915 amu and 206.3008 amu. What kind of mass spectrometer would you choose to use for the analysis of these compounds? Briefly explain your choice.
(6 marks)

- 4 -

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

Wt. % E	Y	X
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 X in a sample that had an X to Y count ratio of 0.645?

(9 marks)

4. (a) Graphite furnace atomizers are known for their low detection limits. Why are detection limits with graphite furnaces much lower than with flame atomizers in atomic absorption spectrometry?

(5 marks)

- (b) Draw the Jablonski energy level diagram for a typical photoluminescent molecule. Show and label the electronic transitions that correspond to fluorescence, phosphorescence, absorption and other phenomena.

(10 marks)

- (c) Sketch a block diagram for a molecular fluorescence spectrometer.

(5 marks)

5. (a) Why are the lines from a hollow cathode lamp generally narrower than lines emitted by atoms in a flame?

(4 marks)

- (b) Why is the inductively coupled plasma rarely used for atomic absorption measurements?

(4 marks)

...5/-

- 5 -

- (c) A 3.95-g petroleum sample was decomposed by wet ashing and then diluted to 500 mL in a volumetric flask. Cobalt was determined in the diluted solution using the method of standard additions. The following data was obtained:

Sample volume, mL	Reagent volume, mL			Absorbance
	3 ppm Co(II) std solution	Ligand	Water	
25	0.00	20.00	5.00	0.385
25	5.00	20.00	0.00	0.495

Assume that the Co(II) complex obeys Beer's law. Calculate the percentage of cobalt in the original sample.

(12 marks)

6. (a) What minimum condition is needed to apply the method of standard additions successfully?
(3 marks)
- (b) Why are ionization interferences usually not as severe in the inductively coupled plasma as they are in flames?
(3 marks)
- (c) What is the difference between conventional and diode array spectrophotometers?
(4 marks)
- (d) The concentrations of Fe^{3+} and Cu^{2+} in a mixture can be determined by means of their reaction with a certain reagent which forms a purple-blue complex with Fe^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) and a pale green complex with Cu^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$). The molar absorptivities ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) for the metal complexes at the two wavelengths are given below:

	ϵ_{550}	ϵ_{396}
Fe^{3+}	9970	84
Cu^{2+}	34	856

The measured absorbance of a sample containing Fe^{3+} and Cu^{2+} is 0.176 and 0.112 at 550 nm and 396 nm respectively ($b = 1 \text{ cm}$). What are the molar concentrations of Fe^{3+} and Cu^{2+} in the sample?

(10 marks)

...6/-

7. (a) A 10-ppm solution of lead gives an atomic absorption signal of 7.5% absorption. Calculate the atomic absorption sensitivity for lead.

(5 marks)

- (b) 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 0.0704 g ferrous ammonium sulphate, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($392.14 \text{ g mol}^{-1}$), 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 similarly. A blank is prepared by adding the same amount of reagents in 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 ($55.845 \text{ g mol}^{-1}$) are in the sample?

Solution	A
Standard 1	0.081
Standard 2	0.171
Standard 3	0.432
Standard 4	0.857
Sample	0.452

(15 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.

1. (a) Nyatakan sama ada kenyataan yang berikut adalah BENAR atau TIDAK BENAR dan berikan alasan untuk jawapan anda.
- (i) Jalur penyerapan dalam kawasan ultralembayung/ternampakan yang berkaitan dengan peralihan $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ akan beralih kepada panjang gelombang yang lebih tinggi dengan kecutuban pelarut yang meningkat.
 - (ii) Jalur pemindahan cas adalah disebabkan oleh peralihan elektronik $d \rightarrow d$ bagi ion logam dalam kompleks logam-ligan.
- (6 markah)
- (b) Suatu monokromator mempunyai panjang fokus, 1.5 m, cermin pengkolimat (garis pusat 3.0 cm) dan parutan 1000 garisan per millimeter. Anggaplah pembelauan adalah pada tertib pertama.
- (i) Berapakan kuasa resolusi monokromator tersebut jika alur cahaya menyinari parutan selebar 2.5 cm?
 - (ii) Berapakah penyebaran linear resiprokal tertib pertama dan kedua bagi monokromator tersebut?
 - (iii) Bolehkah monokromator ini membezakan di antara garisan natrium 588.9950 nm dan 589.5924 nm? Berikan alasan untuk jawapan anda.
- (14 markah)
2. (a) Terangkan kenapa pemancaran atom nyala lebih peka kepada suhu nyala sementara penyerapan atom nyala tidak begitu peka kepada suhu nyala.
- (5 markah)
- (b) Terangkan kenapa tabung pemfotoganda yang biasa digunakan sebagai pengesan bagi spektrometri ultralembayung/ternampakan tidak boleh digunakan bagi spektrometri inframerah Fourier transform.
- (5 markah)

- 9 -

- (c) Kepekatan Cu ditentukan dengan mengasidkan alikuot 150.0 mL suatu larutan sampel dengan 20 mL asid pekat, menambah 1 mL 27% (w/v) H_2O_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	?	0.026

Kira kepekatan kuprum dalam larutan sampel tersebut.

(10 markah)

3. (a) Apakah fungsi sektor elektrostatik dalam penganalisis jisim pemfokusan dubel?
(5 markah)
- (b) Dua sebatian mempunyai struktur yang hampir sama dengan berat molekul, 206.2915 amu dan 206.3008 amu. Apakah jenis spektrometer jisim yang akan anda pilih untuk analisis dua sebatian tersebut? Berikan alasan bagi pilihan anda.
(6 markah)

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

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

Berapakah peratus berat X dalam suatu sampel yang mempunyai nisbah kiraan X ke Y 0.645?

(9 markah)

4. (a) Pengatom relau grafit dikenali dengan had pengesanan yang rendah. Kenapakah had pengesanan yang diperolehi dengan relau grafit lebih rendah daripada yang diperolehi dengan pengatom nyala bagi spektrometri penyerapan atom?

(5 markah)

- (b) Lakarkan gambarajah aras tenaga Jablonski bagi suatu molekul fotoluminesen. Tunjukkan dan tandakan peralihan elektronik yang sepadan dengan proses pendarfluor, pendarfosfor, penyerapan dan juga fenomena yang lain.

(10 markah)

- (c) Lakarkan gambarajah blok bagi spektrometer pendarfluor molekul.

(5 markah)

5. (a) Kenapakah garisan daripada lampu katod berongga lebih sempit daripada garisan yang dipancarkan oleh atom dalam nyala?

(4 markah)

- (b) Kenapakah plasma berganding secara aruhan jarang digunakan bagi sukatan penyerapan atom?

(4 markah)

- 11 -

- (c) Suatu sampel petroleum seberat 3.95 g diolah dengan pengabuan basah dan dicairkan kepada 500 mL dalam kelalalng volumetri. Kobalt ditentukan dalam larutan yang telah dicairkan itu dengan kaedah penambahan piawai. Data yang berikut telah diperolehi:

Isipadu sampel, mL	Isipadu reagen, mL			Keserapan
	Larutan piawai 3 ppm Co(II)	Ligan	Air	
25	0.00	20.00	5.00	0.385
25	5.00	20.00	0.00	0.495

Anggaplah bahawa kompleks Co(II) mematuhi hukum Beer dan kira peratus kobalt dalam sampel asal.

(12 markah)

6. (a) Apakah keadaan minimum yang diperlukan untuk mengaplikasikan kaedah penambahan piawai dengan jayanya?
(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?
(4 markah)

...12/-

- 12 -

- (d) Kepekatan Fe^{3+} and Cu^{2+} dalam suatu campuran boleh ditentukan berasaskan tindakbalas logam dengan reagen tertentu untuk membentuk kompleks ungu-biru dengan Fe^{3+} ($\lambda_{\text{maks}} = 550 \text{ nm}$) dan kompleks hijau dengan Cu^{2+} ($\lambda_{\text{maks}} = 396 \text{ nm}$). Keterserapan molar ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) kompleks logam pada dua panjang gelombang tersebut diberikan di bawah.

	ϵ_{550}	ϵ_{396}
Fe^{3+}	9970	84
Cu^{2+}	34	856

Keserapan yang disukat bagi suatu sampel yang mengandungi Fe^{3+} dan Cu^{2+} adalah masing-masing 0.176 and 0.112 pada 550 nm and 396 nm ($b = 1 \text{ cm}$). Berapakah kepekatan molar Fe^{3+} dan Cu^{2+} dalam sampel tersebut?

(10 markah)

7. (a) Larutan plumbum 10 ppm menghasilkan isyarat penyerapan atom sebanyak 7.5%. Kira kepekaan penyerapan atom bagi plumbum.

(5 markah)

- (b) Ferum(II) ditentukan secara spektrofotometri berasaskan tindak balasnya dengan 1,10-fenanthrolin untuk menghasilkan kompleks yang menyerap dengan kuat pada 510 nm. Larutan piawai ferum(II) stok disediakan dengan melarutkan 0.0704 g ferus ammonium sulfat, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($392.14 \text{ g mol}^{-1}$), dengan air dalam kelalang volumetri 1 L, menambah 2.5 mL H_2SO_4 dan mencairkan ke tanda. Suatu siri larutan piawai disediakan dengan mempipet 1.00, 2.00, 5.00 and 10.00 mL alikuot larutan stok tersebut masing-masing kepada kelalang volumetri 100 mL yang berasingan dan menambah larutan hidrosilammonium klorida untuk menurunkan sebarang ferum(III) kepada ferum(II), diikuti dengan larutan fenanthrolin dan dicairkan kepada tanda dengan air. Suatu sampel ditambah kepada kelalang volumetri 100 mL dan diolah dengan cara yang sama. Suatu larutan blank disediakan dengan menambah amaun reagen yang sama kepada kelalang volumetri 100 mL dan dicairkan kepada tanda dengan air. Bacaan keserapan yang telah disukat merujuk kepada larutan blank pada 510 nm adalah seperti di bawah. Kira miligram ferum ($55.845 \text{ g mol}^{-1}$) dalam sampel asal.

Larutan	A
Piawai 1	0.081
Piawai 2	0.171
Piawai 3	0.432
Piawai 4	0.857
Sampel	0.452

(15 markah)