

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 2006/2007

Oktober – November 2006

**EKC 202 – Kimia Analitis**

Masa : 3 jam

---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi SEPULUH muka surat yang bercetak dan DUA muka surat Lampiran sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

**Arahan:** Jawab EMPAT (4) soalan. Jawab mana-mana DUA (2) soalan dari Bahagian A. Jawab mana-mana DUA (2) soalan dari Bahagian B.

Pelajar boleh menjawab semua soalan dalam Bahasa Malaysia. Jika pelajar ingin menjawab dalam Bahasa Inggeris, pelajar hendaklah menjawab sekurang-kurangnya SATU soalan dalam Bahasa Malaysia.

Section A : Answer any TWO questions.

Bahagian A : Jawab mana-mana DUA soalan.

1. [a] Outline the steps commonly employed in an analytical approach to solving problems. Briefly describe each step with the aid of a flow chart.

[10 marks]

- [b] The stability of volatile organics in environmental water samples was investigated. Of particular interest was establishing proper conditions for maintaining the samples integrities between its collection and analysis. Two preservatives were investigated (ascorbic acid and sodium bisulfate). The maximum holding times were determined for a number of volatile organics. Results (in days) for surface water are given in Table Q.1. [b].

Table Q.1. [b]

Volatile Organics	Ascorbic Acid Day	Sodium bisulfate Day
Methylene chloride	77	62
Carbon disulfide	23	54
Trichloroethane	52	51
Benzene	62	42
1,1,2-trichloroethane	57	53
1,1,2,2-tetrachloroethane	33	85
Tetrachloroethane	41	63
Toluene	32	94
Chlorobenzene	36	86

Determine whether there is a significant difference in the effectiveness of the two preservatives at 90% confidence level.

[8 marks]

- [c] The formation constant for  $\text{Pr Y}^-$  is  $2.5 \times 10^{16}$ . Calculate the concentration of free  $\text{Pr}^{3+}$  in solution of 0.1 M  $\text{Pr Y}^-$  at pH 6 and pH 2.

[7 marks]

1. [a] *Terangkan langkah-langkah yang sering digunakan di dalam pendekatan analitikal untuk menyelesaikan masalah. Secara ringkas terangkan setiap langkah tersebut dengan bantuan satu carta alir.*

[10 markah]

- [b] *Kestabilan bahan-bahan organik meruap di dalam beberapa sampel air persekitaran telah dikaji. Satu keadaan yang terbaik ingin dibangunkan untuk mengekalkan integriti sampel-sampel antara proses pengumpulan dan analisis. Dua bahan pengawet telah dikaji (asid askorbik dan sodium bisulfat). Masa menahan maksimum telah ditentukan untuk beberapa bahan organik meruap. Kepekatan (dalam hari) untuk air permukaan diberikan dalam Jadual S. 1. [b].*

...3/-

Jadual S.1. [b]

Bahan Organik Meruap	Asid Askobik Hari	Sodium Bisulfat Hari
Metilena klorida	77	62
Karbon disulfida	23	54
Trikloroetana	52	51
Benzena	62	42
1,1,2-trikloroetana	57	53
1,1,2,2-tetrakloroetana	33	85
Tetrakloroetana	41	63
Toluena	32	94
Klorobenzena	36	86

Tentukan sekiranya terdapat perbezaan yang bererti/signifikan terhadap keberkesanan kedua-dua pengawet tersebut pada 90% tahap keyakinan.

[8 markah]

[c] Pemalar pembentukan untuk  $Pr Y$  ialah  $2.5 \times 10^{16}$ . Kirakan kepekatan  $Pr^{3+}$  bebas di dalam larutan 0.1 M  $Pr Y$  pada pH 6 dan pH 2.

[7 markah]

2. [a] Discuss the different causes for deviations from Beer's Law.

[15 marks]

[b] A mixture of copper and zinc were determined by forming coloured complexes with 2-pyridyl-azo-resorcinol (PAR). The absorbances for PAR, a mixture of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ , standards of 1.0 ppm  $Cu^{2+}$  and 1.0 ppm  $Zn^{2+}$  are listed in Table Q. 2. [b].

Table Q. 2. [b]

Wavelength (nm)	Absorbance			
	PAR	$Cu^{2+}$ Std	$Zn^{2+}$ Std	Mixture
480	0.211	0.698	0.971	0.656
496	0.137	0.732	1.018	0.668
510	0.100	0.732	0.891	0.627
526	0.072	0.602	0.672	0.498
540	0.056	0.387	0.306	0.290

Determine the molar concentration of each analyte in the mixture.

[10 marks]

...4/-

2. [a] Bincangkan sebab-sebab Hukum Beer tersisih.

[15 markah]

- [b] Satu campuran kuprum dan zink telah ditentukan melalui pembentukan kompleks berwarna dengan 2-pyridil-azo-resorsinol (PAR). Kecerapan untuk PAR, larutan campuran  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ , larutan piawai 1.0 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  dan 1.0 ppm  $\text{Zn}^{2+}$  telah senaraikan dalam Jadual S. 2. [b].

Jadual S. 2. [b]

Panjang Gelombang (nm)	Kecerapan			
	PAR	Piawai $\text{Cu}^{2+}$	Piawai $\text{Zn}^{2+}$	Larutan campuran
480	0.211	0.698	0.971	0.656
496	0.137	0.732	1.018	0.668
510	0.100	0.732	0.891	0.627
526	0.072	0.602	0.672	0.498
540	0.056	0.387	0.306	0.290

Tentukan kepekatan molar setiap analit dalam larutan campuran tersebut.

[10 markah]

3. [a] Calculate and sketch the titration curve for 50.0 mL of 0.05 M  $\text{Mg}^{2+}$  with 0.05 M EDTA at a pH of 7 and 10. Locate the equivalence point for each titration curve.

[15 marks]

- [b] The acidity constant for an organic weak acid was determined by measuring a constant total concentration of the acid. Using the data from Table Q. 3. [c], determine the acidity constant for the organic weak acid.

Table Q. 3. [c]

pH	Absorbance
1.53	0.010
2.20	0.010
3.66	0.350
4.11	0.072
4.35	0.103
4.75	0.169
4.88	0.193
5.09	0.227
5.69	0.288
7.20	0.317
7.78	0.317

[10 marks]

...5/-

3. [a] Kira dan lakarkan kelok penitratan untuk 50.0 mL 0.05 M  $Mg^{2+}$  dengan 0.05 M EDTA pada pH 7 dan 10. Tentukan titik kesetaraan untuk setiap kelok penitratan.

[15 markah]

- [b] Pemalar asid untuk asid organik lemah telah ditentukan dengan mengukur satu jumlah kepekatan asid yang malar. Dengan menggunakan data daripada Jadual S. 3. [c], tentukan pemalar asid untuk asid organik lemah tersebut.

Jadual S. 3. [c]

pH	Keserapan
1.53	0.010
2.20	0.010
3.66	0.350
4.11	0.072
4.35	0.103
4.75	0.169
4.88	0.193
5.09	0.227
5.69	0.288
7.20	0.317
7.78	0.317

[10 markah]

Section B : Answer any TWO questions.

Bahagian B : Jawab mana-mana DUA soalan.

4. [a] Define the followings :
- [i] mobile phase
  - [ii] plate height
  - [iii] van Deempter equation

[6 marks]

- [b] What are the advantages of fused silica capillary column compared with glass or metal columns in HPLC.

[4 marks]

- [c] Name the methods for improving the resolution of two substances on a chromatographic column.

[3 marks]

...6/-

- [d] The following data were obtained by gas-liquid chromatography on a 40 cm packed column

Compound	$t_g$ (min)	$W_{1/2}$ (min)
Air	1.9	-
Methylcyclohexane	10.0	0.76
Methylcyclohexene	10.9	0.82
Toluene	13.4	1.06

Calculate:

- [i] an average number of plates from the data with standard deviation.
- [ii] an average plate height for the column.
- [iii] the resolution for methylcyclohexane and methylcyclohexene.
- [iv] the length of the column, if the same packing is employed when the resolution of 1.5 is desired in separating both methylcyclohexane and methylcyclohexene.

[12 marks]

4. [a] Berikan definisi berikut:

- [i] fasa mudah gerak
- [ii] ketinggian plat
- [iii] persamaan van Deemter

[6 markah]

- [b] Apakah kelebihan turus kapilari silika terlakur berbanding turus kaca atau logam di dalam HPLC.

[4 markah]

- [c] Namakan kaedah-kaedah untuk mempertingkatkan resolusi bagi dua bahan di dalam turus kromatografi.

[3 markah]

- [d] Berikut adalah data yang diperolehi melalui kromatografi gas-cecair di dalam 40 sm turus terpadat.

Sebatian	$t_g$ (min)	$W_{1/2}$ (min)
Udara	1.9	-
Metilsikloheksana	10.0	0.76
Metilsikloheksena	10.9	0.82
Toluena	13.4	1.06

*Kirakan:*

- [i] purata nombor plat dengan sisihan piawai daripada data.
- [ii] purata ketinggian plat bagi turus.
- [iii] resolusi bagi metilsikloheksana dan metilsikloheksena.
- [iv] panjang turus, jika bahan padatan yang sama digunakan apabila resolusi 1.5 diperlu bagi memisahkan kedua-dua metilsikloheksana dan metilsikloheksena.

[12 markah]

5. [a] Differentiate between

- [i] an exhaustive extraction and counter current extraction.
- [ii] distribution coefficient and distribution ratio.

[8 marks]

[b] 99% of a solute is removed from 100 ml of an aqueous solution by extraction with two 50 ml portions of an organic solvent. What is the distribution ratio of the solute?

[4 marks]

[c] Pb forms a neutral complex  $PbQ_2$  with the ligand  $Q^-$ . The constant  $K_{ex}$  for the distribution of this complex between water and  $CCl_4$  has been found by experiment to be  $2.0 \times 10^4$ . A 25 ml aliquot of an aqueous solution that is  $5 \times 10^{-4}$  M in  $Pb^{2+}$  and 0.5 M in  $HClO_4$  is extracted with two 10 ml portions of  $CCl_4$  that are 0.025 M in  $HQ$ . Calculate the percentage of unextracted  $Pb^{2+}$  in the aqueous solution.

[4 marks]

[d] The distribution coefficient for iodine between  $CCl_4$  and water is 85. Calculate the concentration of  $I_2$  remaining in the aqueous layer after extraction of 50 ml of  $1.0 \times 10^{-3}$  M  $I_2$  with the following quantities of  $CCl_4$ :

- [i] 50 ml
- [ii] two 25 ml portions
- [iii] five 10 ml portions.

[9 marks]

...8/-

5. [a] Bezakan di antara

[i] pengekstrakan habis-habisan dan pengekstrakan arus-lawan.

[ii] pekali agihan dan nisbah agihan.

[8 markah]

[b] 99% bahan larut disingkirkan daripada 100 ml larutan akuas melalui pengekstrakan dengan dua 50 ml bahagian daripada pelarut organik. Apakah nisbah agihan bagi bahan larut tersebut?

[4 markah]

[c] Pb membentuk kompleks  $PbQ_2$  yang neutral dengan ligan Q. Pemalar  $K_{ex}$  bagi pengagihan kompleks ini di antara air dan  $CCl_4$  didapati secara eksperimen ialah  $2.0 \times 10^4$ . 25 ml alikuot bagi larutan akuas iaitu  $5 \times 10^{-4} M$  di dalam  $Pb^{2+}$  dan 0.5 M di dalam  $HClO_4$  diekstrak dengan dua 10 ml bahagian bagi  $CCl_4$  yang berkepekatan 0.025 M di dalam HQ. Kirakan peratus  $Pb^{2+}$  yang tidak diekstrak di dalam larutan akuas.

[4 markah]

[d] Pekali agihan bagi iodin di antara  $CCl_4$  dan air ialah 85. Kirakan kepekatan  $I_2$  yang tertinggal di dalam lapisan akuas selepas pengekstrakan dengan 50 ml yang berkepekatan  $1.0 \times 10^{-3} M I_2$  bagi kuantiti  $CCl_4$  berikut:

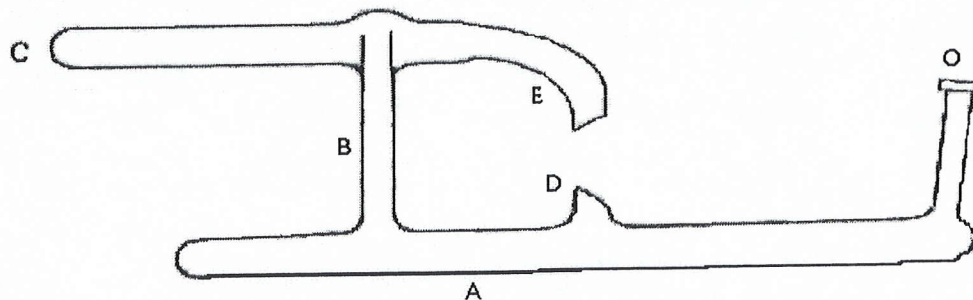
[i] 50 ml

[ii] dua bahagian 25 ml

[iii] lima bahagian 10 ml.

[9 markah]

6. [a] The diagram below shows an equipment used for an extraction process.



Name and illustrate the principle of operation of this unit.

[5 marks]

...9/-

[b] Why is there more zone broadening with gas chromatography than with supercritical fluid chromatography?

[5 marks]

[c] What is the difference between high performance liquid chromatography (HPLC) and gas-liquid chromatography (GC)?

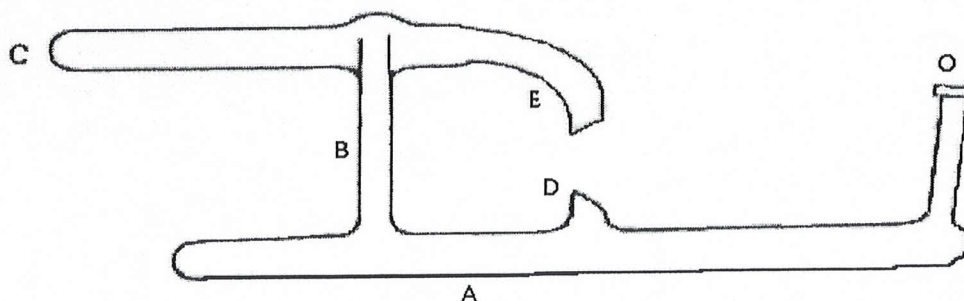
[5 marks]

[d] Peak areas and relative detector responses are to be used to determine the concentration of the five species in a sample. The area-normalization method is to be used. The relative areas for the five gas chromatographic peaks are given below. Also shown are the detector response correction factors. Calculate the percentage of each component in the mixture.

Compound	Relative peak area	Detector response
A	32.5	0.70
B	20.7	0.72
C	60.1	0.75
D	30.2	0.73
E	18.3	0.78

[10 marks]

6. [a] *Gambarajah di bawah menunjukkan alatan yang digunakan untuk proses pengekstrakan.*



*Nama dan terangkan prinsip operasi bagi unit ini.*

[5 markah]

[b] *Mengapakah terdapat perlebaran zon bagi kromatografi gas berbanding dengan kromatografi cecair genting lampau?*

[5 markah]

[c] *Apakah perbezaan di antara kromatografi cecair prestasi tinggi (HPLC) dengan kromatografi gas-cecair (GC)?*

[5 markah]

...10/-

Lampiran

Values of t for v degrees of freedom for various confidence levels.

v	Confidence Level				
	80%	90%	95%	99%	99.5%
1	3.08	6.314	12.706	63.657	127.32
2	1.89	2.920	4.303	9.925	14.089
3	1.64	2.353	3.182	5.841	7.453
4	1.53	2.132	2.776	4.604	5.598
5	1.48	2.015	2.571	4.032	4.773
6	1.44	1.943	2.447	3.707	4.317
7	1.42	1.895	2.365	3.500	4.029
8	1.40	1.860	2.306	3.355	3.832
9	1.38	1.833	2.262	3.250	3.690
10	1.37	1.812	2.228	3.169	3.581
15	1.36	1.753	2.131	2.947	3.252
20	1.35	1.725	2.086	2.845	3.153
25	1.34	1.708	2.060	2.787	3.078
∞	1.29	1.645	1.960	2.576	2.807

<sup>a</sup>v = N - 1 = degree of freedom

Values of F at the 95% confidence level.

	v <sub>1</sub> = 2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
y <sub>2</sub> = 2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08
9	4.26	3.86	3.64	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84

Rejection quotient Q, at 90% confidence level.

No. of Observations	Q <sub>90</sub>
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

## Formation constants for metal-EDTA complexes

Ion	log $K_f$	Ion	log $K_f$	Ion	log $K_f$
Li <sup>+</sup>	2.79	Mn <sup>3+</sup>	25.3 (25°C)	Ce <sup>3+</sup>	15.98
Na <sup>+</sup>	1.66	Fe <sup>3+</sup>	25.1	Pr <sup>3+</sup>	16.40
K <sup>+</sup>	0.8	Co <sup>3+</sup>	41.4 (25°C)	Nd <sup>3+</sup>	16.61
Be <sup>2+</sup>	9.2	Zr <sup>4+</sup>	29.5	Pm <sup>3+</sup>	17.0
Mg <sup>2+</sup>	8.79	Hf <sup>4+</sup>	29.5 ( $\mu = 0.2$ )	Sm <sup>3+</sup>	17.14
Ca <sup>2+</sup>	10.69	VO <sup>2+</sup>	18.8	Eu <sup>3+</sup>	17.35
Sr <sup>2+</sup>	8.73	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.55	Gd <sup>3+</sup>	17.37
Ba <sup>2+</sup>	7.86	Ag <sup>+</sup>	7.32	Tb <sup>3+</sup>	17.93
Ra <sup>2+</sup>	7.1	Tl <sup>+</sup>	6.54	Dy <sup>3+</sup>	18.30
Sc <sup>3+</sup>	23.1	Pd <sup>2+</sup>	18.5 (25°C, $\mu = 0.2$ )	Ho <sup>3+</sup>	18.62
Y <sup>3+</sup>	18.09			Er <sup>3+</sup>	18.85
La <sup>3+</sup>	15.50			Tm <sup>3+</sup>	19.32
V <sup>2+</sup>	12.7	Zn <sup>2+</sup>	16.50	Yb <sup>3+</sup>	19.51
Cr <sup>2+</sup>	13.6	Cd <sup>2+</sup>	16.46	Lu <sup>3+</sup>	19.83
Mn <sup>2+</sup>	13.87	Hg <sup>2+</sup>	21.7	Am <sup>3+</sup>	17.8 (25°C)
Fe <sup>2+</sup>	14.32	Sn <sup>2+</sup>	18.3 ( $\mu = 0$ )	Cm <sup>3+</sup>	18.1 (25°C)
Co <sup>2+</sup>	16.31	Pb <sup>2+</sup>	18.04	Bk <sup>3+</sup>	18.5 (25°C)
Ni <sup>2+</sup>	18.62	Al <sup>3+</sup>	16.3	Cf <sup>3+</sup>	18.7 (25°C)
Cu <sup>2+</sup>	18.80	Ga <sup>3+</sup>	20.3	Th <sup>4+</sup>	23.2
Ti <sup>3+</sup>	21.3 (25°C)	In <sup>3+</sup>	25.0	U <sup>4+</sup>	25.8
V <sup>3+</sup>	26.0	Tl <sup>3+</sup>	37.8 ( $\mu = 1.0$ )	Np <sup>4+</sup>	24.6 (25°C, $\mu = 1.0$ )
Cr <sup>3+</sup>	23.4	Bi <sup>3+</sup>	27.8		

Note: The stability constant is the equilibrium constant for the reaction  $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$ . Values in table apply at 20°C, and ionic strength 0.1 M, unless otherwise noted.

SOURCE: A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), pp. 204-211.

Values of  $\alpha_{Y^{4-}}$  for  
EDTA at 20°C and  
 $\mu = 0.10$  M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1.3 \times 10^{-23}$
1	$1.9 \times 10^{-18}$
2	$3.3 \times 10^{-14}$
3	$2.6 \times 10^{-11}$
4	$3.8 \times 10^{-9}$
5	$3.7 \times 10^{-7}$
6	$2.3 \times 10^{-5}$
7	$5.0 \times 10^{-4}$
8	$5.6 \times 10^{-3}$
9	$5.4 \times 10^{-2}$
10	0.36
11	0.85
12	0.98
13	1.00
14	1.00