

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
2009/2010 Academic Session

November 2009

**KAT 347 – Electroanalytical Methods**  
*[Kaedah Elektroanalisis]*

Duration : 3 hours  
*[Masa : 3 jam]*

---

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

**Instructions:**

The paper has **SEVEN** questions in two **SECTION A** and **B**.

Answer **FIVE** questions only with at least **TWO** questions from each section.

Answer each question on a new page.

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/-

**Section A – Potentiometry**

1. (a) Generally, there are two types of membranes for ISE *viz.* solid and liquid. With suitable example compare performances of both. What is solid state ISE or coated wire electrode (CWE) and why is it the future ISE?  
(12 marks)
- (b) Write on the following:  
(i) Cell scheme for a glass electrode  
(ii) Nicolsky-Eisenman equation  
(8 marks)
2. (a) Selectivity is the ‘buzz word’ for an ISE. But then an ISE is problematic if it is too selective. How could you explain this?  
(12 marks)
- (b) What is the meaning of the following?  
(i) Acid error  
(ii) Double junction  
(8 marks)
3. (a) The ion exchange mechanism is accepted as the mechanism that generates Nernst response and consequently a signal in an ISE. But there is an exception to this. State the possible anomaly.  
(12 marks)
- (b) A fluoride ISE is used to measure  $[F^-]$  in a pipe water sample. Each standard  $F^-$  and sample solutions are diluted ten times with modified buffer solution (TISAB). Responses (before dilution) against reference electrode; standard solution  $1.00 \times 10^{-3}$  M, -211.3 mV, whilst  $4.00 \times 10^{-3}$  M, -238.6 mV. The potential of the unknown (sample) is -226.5 mV. Calculate the fluoride concentration in the sample. Include comments if any.  
(8 marks)

4. (a) Describe why glass electrode is still the best pH electrode. (12 marks)
- (b) The following are the potential readings for standard  $\text{Ca}^{2+}$  solutions during the calibration of calcium ISE at 25 °C.

$[\text{Ca}^{2+}]/\text{M}$	$E/\text{mV}$
$1.00 \times 10^{-4}$	-2
$5.00 \times 10^{-4}$	+16
$1.00 \times 10^{-3}$	+25
$5.00 \times 10^{-3}$	+43
$1.00 \times 10^{-2}$	+51
S	+33

Using semi-log graph papers calculate the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in a body fluid sample (S) measured by the ISE under similar condition. Does the plot obey Nernst? How?

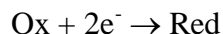
(8 marks)

### **Section B – Voltammetry**

5. (a) Discuss the significance of double-layer on the performance of a voltammetric analysis. (12 marks)
- (b) Describe ways on how to improve voltammetric analysis of an organic sample by mercury electrode. (8 marks)
6. (a) Describe the advantages and disadvantages of using a mercury electrode as opposed to a solid electrode i.e. Pt and graphite in an analysis.

(10 marks)

- (b) The following data are obtained from polarographic waves of a redox reaction



at 25 °C in which  $I_d = 3.24 \mu\text{A}$ .

E/V (SCE)	I/ $\mu\text{A}$
-0.395	0.48
-0.406	0.97
-0.415	1.46
-0.422	1.94
-0.431	2.43
-0.445	2.92

Using graph paper show that the electrode process is reversible and calculate  $E_{1/2}$ .

(10 marks)

7. (a) Discuss on chemically modified electrodes (CME).

(12 marks)

- (b) Consider an analysis for the toxic ion  $\text{Tl}^+$  in wastewater that also contains  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in 10 to 100 fold excesses. Outline any obstacles that would impede a polarographic determination and suggest means for circumventing them without implementing separation techniques. For 0.1 M KCl,  $E_{1/2}(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0.46 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.40 \text{ V}$  and  $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.95 \text{ V}$  vs SCE.

(8 marks)

## **TERJEMAHAN**

---

### **Arahan:**

Kertas ini mengandungi **TUJUH** soalan dalam dua **BAHAGIAN A** dan **B**.

Jawab **LIMA** soalan sahaja dengan sekurang kurangnya **DUA** soalan dari setiap bahagian.

Jawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

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.

**Bahagian A – Potensiometri**

1. (a) Secara amnya ada dua jenis membran ISE iaitu pepejal dan cecair. Dengan memberikan contoh yang sesuai bandingkan prestasi kedua-duanya. Apakah ISE keadaan pepejal atau elektrod dawai tersalut (CWE) dan mengapa ianya adalah ISE masa depan?  
(12 markah)
- (b) Tuliskan yang berikut;
  - (i) Skema sel suatu elektrod kaca
  - (ii) Persamaan Nicolsky-Eisenman(8 markah)
2. (a) Kepilihan ialah 'perkataan' yang dikaitkan dengan suatu ISE. Namun, ISE tersebut akan bermasalah sekiranya ia terlalu memilih. Bagaimana anda menjelaskan hal ini?  
(12 markah)
- (b) Apakah yang dimaksudkan dengan yang berikut?
  - (i) Ralat asid
  - (ii) Simpangan ganda-dua(8 markah)
3. (a) Mekanisme pertukaran ion diterima sebagai mekanisme yang menjana gerakbalas Nernst dan seterusnya isyarat dalam suatu ISE. Tetapi ada pengecualian tentang ini. Nyatakan anomali berkenaan.  
(12 markah)
- (b) Suatu ISE fluorida digunakan bagi menyukat  $[F^-]$  dalam suatu sampel air paip. Larutan piawai  $F^-$  dan sampel masing-masing dicairkan sepuluh kali dengan suatu larutan penimbil terubahsuai (TISAB). Gerakbalas (sebelum pencairan), berbanding elektrod rujukan, larutan piawai  $1.00 \times 10^{-3} M$ , -211.3 mV, manakala  $4.00 \times 10^{-3} M$ , -238.6 mV. Bacaan keupayaan larutan anu (sampel) pula ialah -226.5 mV. Kira kepekatan fluorida dalam sampel. Sertakan komen anda jika ada.  
(8 markah)

-7-

4. (a) Perihalkan mengapa elektrod kaca masih merupakan elektrod pH yang terbaik. (12 markah)
- (b) Berikut ialah bacaan keupayaan beberapa larutan piawai  $\text{Ca}^{2+}$  bagi tentukan suatu ISE kalsium pada 25 °C.

$[\text{Ca}^{2+}]/\text{M}$	$E/\text{mV}$
$1.00 \times 10^{-4}$	-2
$5.00 \times 10^{-4}$	+16
$1.00 \times 10^{-3}$	+25
$5.00 \times 10^{-3}$	+43
$1.00 \times 10^{-2}$	+51
S	+33

Dengan menggunakan kertas graf semi-log kirakan kepekatan  $\text{Ca}^{2+}$  dalam suatu sampel bendalir tubuh (S) yang disukat menggunakan ISE tersebut pada keadaan yang sama. Apakah plot mematuhi Nernst? Bagaimana?

(8 markah)

### **Bahagian B – Voltammetri**

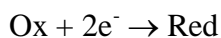
5. (a) Bincangkan mengenai keberertian lapisan ganda-dua dalam analisis voltammetri. (12 markah)
- (b) Jelaskan bagaimana anda menambahbaik suatu analisis bahan organik menggunakan elektrod merkuri. (8 markah)

-8-

6. (a) Jelaskan kelebihan dan kekurangan kegunaan elektrod merkuri berbanding suatu elektrod pepejal iaitu Pt dan grafit dalam suatu analisis.

(10 markah)

- (b) Data dibawah adalah hasil penyukatan gelombang polarografi suatu tindakbalas redoks



pada 25 °C yang mana  $I_d = 3.24 \mu\text{A}$ .

E/V (SCE)	I/ $\mu\text{A}$
-0.395	0.48
-0.406	0.97
-0.415	1.46
-0.422	1.94
-0.431	2.43
-0.445	2.92

Dengan menggunakan kertas graf tunjukkan proses elektrod adalah berbalik dan kirakan  $E_{1/2}$ .

(10 markah)

7. (a) Bincangkan mengenai elektrod terubahsuai secara kimia (CME).

(12 markah)

- (b) Anggap suatu analisis bagi suatu ion toksik  $\text{Tl}^+$  dalam air buangan yang juga mengandungi  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  yang berlebih antara 10 hingga 100 kali. Nyatakan halangan yang akan membantutkan penentuan polarografi dan cadangkan cara-cara bagi membendunginya tanpa menggunakan teknik pemisahan. Bagi 0.1M KCl,  $E_{1/2}(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0.46 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.40 \text{ V}$  dan  $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.95 \text{ V vs SCE}$ .

(8 markah)