
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2011/2012 Academic Session

January 2012

KAT 347 – Electroanalytical Methods
[Kaedah Elektroanalisis]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions with at least **ONE** (1) questions from each section. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

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

Section A - General

1. (a) Why can't you analyse solid sample directly by an electrochemical method? (5 marks)
- (b) What is double layer? How does it influence the performance of an electrode in an analysis? (5 marks)
- (c) Using suitable thermodynamic equations derive the Nernst potential response of an ion selective electrode (ISE). (5 marks)
- (d) Why is an alkaline metal not suitable to be analyzed by voltammetric method? (5 marks)

2. Briefly compare on the followings;

- (a) Diffusion current (I_d) and charging current (I_{ch})
- (b) Applied potential (E_{app}) and overpotential (η)
- (c) Diffusion coefficient (D) and selectivity coefficient (K^{pot})
- (d) An CME, Chemically Modified Electrode and an CWE coated wire electrode

(20 marks)

Section B - Potentiometry

3. (a) Selectivity is a 'word' which is synonymous with an ISE. However, an ISE will not be a good ISE if it is too selective. How do you explain this?

(6 marks)

- (b) Why is a liquid membrane more sensitive than a solid membrane in an ISE? Explain your answer by referring to liquid membrane for potassium ion. Why do we monitor potassium ion in our body fluid?

(7 marks)

- (c) Potentiometric analysis with an ISE is usually simple, inexpensive and reliable. Nevertheless, this technique has 'drawbacks' which may complicate the performance of the analysis. Explain.

(7 marks)

4. (a) Define the following;

- (i) Acid error
- (ii) pH profile
- (iii) Limit of detection (LOD)
- (iv) Sub-Nernst

(6 marks)

(b) A fluoride ISE was used to measure $[F^-]$ in a pipe water sample. Standards: 1.00×10^{-3} M, 4.00×10^{-3} M and sample have been ten times diluted with a modified buffer solution (TISAB). Responses, ΔE , of the respective standards were -211.3 mV and -238.6 mV. The response of pipe water was -226.5 mV. Calculate the fluoride concentration in the sample. Why is fluoride content in pipe water determined?

(7 marks)

(c) An Ca-ISE was studied for its selectivity towards Mg^{2+} ion by separate solution method. The following is the potential measured (mV) for each ion at the stated concentration;

Concentration/M	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Ca^{2+}	50	50	75	100	130
Mg^{2+}	23	25	35	50	70

Calculate the $K^{pot}_{Ca, Mg}$ value. Give comment on the value obtained.

(7 marks)

Section C – Voltammetry

5. (a) State the difference between a dc polarography and either a normal pulse polarography or differential pulse polarography. Which technique would you choose if you want to analyse a fired bullet which contains As, Cd, Bi and Sb? Why?

(10 marks)

- (b) A polarographic wave was obtained as follows;

E/V(vs SCE)	-0.395	-0.406	-0.415	-0.422	-0.431	-0.445
I/ μ A	0.48	0.97	1.46	1.94	2.43	2.92

If the reaction that occurs was $O + 2e \rightarrow R$ and diffusion current, I_d , was $3.24 \mu\text{A}$;

- (i) Calculate $E_{1/2}$

- (ii) Prove that the electrode process was reversible.

(10 marks)

6. (a) Describe on how the performance of a mercury film electrode (MFE) is superior to that of hanging mercury electrode (HMDE) in stripping analysis.

(5 marks)

- (b) Why is highly pure mercury essential in polarographic analysis? Describe one way to purify mercury.

(5 marks)

- (c) Why is the applied potential range more useful in organic analysis? What is the disadvantage of using this?

(5 marks)

- (d) The diffusion current of lead ion in an unknown solution was $5.60 \mu\text{A}$. One milliliter $1.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ was added into the 10 mL solution. The current in the aliquot increased to $12.2 \mu\text{A}$. Calculate the concentration of Pb^{2+} in the unknown solution.

(5 marks)

...6/-

-6-

7. (a) What is a steady state in cyclic voltammetry? Please verify.

(5 marks)

(b) What is the role of supporting electrolytes in voltammetric analyses? Give examples of such electrolytes.

(5 marks)

(c) Why is a reversible electrode process significant in any voltammetric analysis?

(5 marks)

(d) Briefly describe two non – Faradaic currents and ways to minimize them.

(5 marks)

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan dengan sekurang kurang **SATU** (1) soalan dari setiap bahagian. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Jawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah digunapakai.

Bahagian A – Umum

1.
 - (a) Mengapa anda tidak boleh melakukan analisis secara langsung terhadap suatu sampel pepejal menggunakan kaedah elektrokimia?
(5 markah)
 - (b) Apakah lapisan gandadua? Bagaimanakah ianya mempengaruhi prestasi suatu elektrod dalam suatu analisis?
(5 markah)
 - (c) Dengan menggunakan persamaan termodinamik yang sesuai hasilkan gerakbalas keupayaan Donnan sutau contoh elektrod pemilih ion (ISE).
(5 markah)
 - (d) Mengapakah suatu logam alkali kurang sesuai dianalisis menggunakan kaedah voltammetri?
(5 markah)
2. Dengan ringkas bandingkan yang berikut;
 - (i) Arus bauran (I_d) dan arus pengecasan (I_{ch})
 - (ii) Keupayaan bekal (E_{app}) dan keupayaan lampau (η)
 - (iii) Pekali bauran (D) dan pekali kepilihan (K^{pot})
 - (iv) Elektrod terubahsuai kimia (CME) dan elektrod dawai tersalut (CWE)

(20 markah)

Bahagian B – Potensiometri

3. (a) Kepilihan ialah 'perkataan' yang sinonim dengan suatu ISE. Tapi, suatu ISE tersebut tidak akan merupakan suatu ISE yang bagus sekiranya ia terlalu pemilih. Bagaimana anda menjelaskan ini?

(6 markah)

- (b) Mengapakah suatu membran cecair lebih peka berbanding suatu membran pepejal dalam suatu ISE? Jelaskan jawapan anda dengan merujuk kepada membran cecair bagi ion kalium. Mengapa kita memantau ion kalium dalam bendalir tubuh kita?

(7 markah)

- (c) Analisis potensiometri dengan suatu ISE biasanya mudah, murah dan dipercayakan. Walaupun begitu terdapat 'kelemahan' yang boleh menjejaskan prestasi analisis ini. Jelaskan.

(7 markah)

4. (a) Takrifkan sebutan yang berikut;

- (i) Ralat asid
- (ii) Profil pH
- (iii) Had pengesanan (LOD)
- (iv) Dibawah Nernst

(6 markah)

(b) Suatu ISE flourida digunakan bagi menyukat $[F^-]$ dalam suatu sampel air paip. Piawai: $1.00 \times 10^{-3} M$, $4.00 \times 10^{-3} M$ dan sampel masing-masing dicairkan sepuluh kali dengan suatu larutan penimbal terubahsuai (TISAB). Gerakbalas, ΔE , masing-masing larutan piawai adalah $-211.3 mV$ dan $-238.6 mV$. Gerakbalas bagi air paip ialah $-226.5 mV$. Kira kepekatan flourida dalam sampel tersebut. Mengapakah penentuan kandungan flourida dalam air paip dilakukan?

(7 markah)

(c) Suatu ISE Ca telah diuji kepilihan terhadap ion Mg^{2+} menggunakan kaedah larutan terpisah. Berikut ialah keupayaan (mV) yang disukat bagi masing-masing ion pada kepekatan yang dinyatakan;

Kepekatan/M	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Ca^{2+}	50	50	75	100	130
Mg^{2+}	23	25	35	50	70

Kirakan nilai $K^{pot}_{Ca, Mg}$. Beri ulasan tentang nilai yang diperolehi.

(7 markah)

Bahagian C – Voltammetri

5. (a) Nyatakan perbezaan diantara suatu polarografi dc (klasik) dengan samada suatu polarografi denyut biasa atau polarografi denyut pembezaan. Apakah teknik yang akan anda pilih sekiranya anda dikehendaki menganalisis suatu peluru tembakan yang mengandungi As, Cd, Bi dan Sb? Mengapa?

(10 markah)

- (b) Suatu gelombang polarogram dihasilkan seperti berikut;

E/V(<i>vs</i> SCE)	-0.395	-0.406	-0.415	-0.422	-0.431	-0.445
I/ μ A	0.48	0.97	1.46	1.94	2.43	2.92

Sekiranya tindak balas yang terjadi ialah $O + 2e \rightarrow R$ dan arus bauran, I_d , ialah $3.24 \mu\text{A}$;

- (i) Kirakan $E_{1/2}$
 (ii) Buktikan proses elektrod adalah berbalik

(10 markah)

6. (a) Jelaskan bagaimana prestasi suatu elektrod lapisan nipis merkuri (MFE) itu lebih baik daripada suatu elektrod titisan merkuri tergantung (-HMDE) dalam analisis pelucutan.

(5 markah)

- (b) Mengapakah merkuri yang sangat tulen perlu dalam analisis polarografi? Terangkan satu cara penulenan merkuri.

(5 markah)

- (c) Mengapa julat keupayaan bekal lebih berguna dalam analisis organik? Apakah kelemahan menggunakan cara ini?

(5 markah)

- (d) Arus bauran ion plumbum dalam suatu larutan anu ialah $5.60 \mu\text{A}$. Satu mililiter $1.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ telah ditambahkan kedalam 10 mL larutan anu. Arus dalam alikuot ini meningkat kepada $12.2 \mu\text{A}$. Kirakan kepekatan Pb^{2+} dalam larutan anu.
- (5 markah)
7. (a) Apakah keadaan mantap dalam voltammetri berkisar? Tolong jelaskan.
- (5 markah)
- (b) Apakah peranan elektrolit penyokong dalam analisis voltammetri? Berikan beberapa contoh elektrolit ini.
- (5 markah)
- (c) Mengapakah suatu proses elektrod yang berbalik penting dalam sebarang analisis voltammetri?
- (5 markah)
- (d) Dengan ringkas nyatakan dua arus bukan Faraday dan cara meminimumkannya.
- (5 markah)