بسم الله الرحمن الرحيم

تحليل آلي

Ch2: Karl fischer titration

استخدمه نقيس نسبة الماء (الرطوبة) في المادة

* شو نستفيد لما نقيس الرطوبة ؟

زي ما نعرف وجود الماء في الدوا / العينة يساهم في نمو المايكروبات

over water ← Spoleg ← بعبر Exp أقل

لازم اتأكد من المنتج / الدوا يوجد فيه كمية معينة

Karl fischer هاي الطريقة نقيس الماء في العينة باستخدام Iodine تحبير عدة تفاعلات و أطراف السلسلة

SO_3 ← Sulfite هي تفاعل الماء مع Iodine بشكل مباشر.

SO_4 ← Sulfate أنت تعمل Titration للعينة باستخدام buret فيه (I_2) الـ Iodine يعني الـ

I_2 ← Iodine ويتفاعل I_2 بنسبة 1:1 الى الماء (Water)

$2I^-$ ← iodide يعني إذا عرفت تركيز I_2 اعرف تركيز Water

1 $R\text{-}OH + SO_2 + RN \rightarrow RNHSO_3R$

alcohol — Sulfar dioxide — base ← تفاعلهم

$RNHSO_3R$ ← Sulfite هذا الهم

$RNHSO_3R + H_2O + I_2 + 2RN \rightarrow 2[RNH] + \{RNH\}SO_4$

Sulfite — Water — iodine — base — sulfate

$SO_3 \xrightarrow{\text{oxidation}} SO_4 + 2\bar{e}$ تحول Salfit ← Sulfate

release Two ⓔ يعني تأكسد

← تعني O (أكسجين) أو تسحب ⓔ من المادة أو مع بعض يعبر

Sulfate Sulfite

$2\bar{e}$: SO_4 الى SO_3 الناتجات من تأكسد

ينضافوا الى ال Iodine

$$2\bar{e} + \underset{\text{Iodine}}{I_2} \xrightarrow{\text{reduction}} \underset{\text{iodide}}{2I^-}$$

(Yellow) أصفر — شفاف (colorless)

* الأسئلة يلي عحكن تجي :

← شو يلي يصير لل Sulfite ؟ Sulfile (SO_3) يصيرله oxidation

← مين يحمل لل SO_3 أكسدة (oxidation) ؟ هو ال H_2O Water

← شو لون ال iodine ؟ Yellow

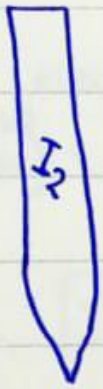
← شو لون ال iodide ؟ Color

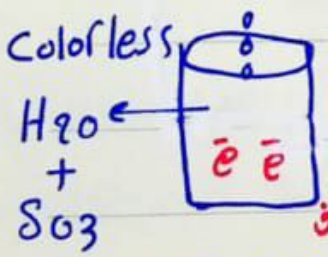
بدك تعرف انه يتفاعل molecule واحد من $R'NHSO_3R$ مع molecule واحد

$2\bar{e}$ و $R'NHSO_4R$ ينتج molecule واحد (water H_2O)

و يتفاعلوا مع molecule واحد I_2

النسبة 1 : 1 : 2 : 1





* كل قطرة من I_2 تتفاعل مع $\bar{e}$ الموجودة في ال Beaker و ينتج $2I^-$ و يضل اللون شفاف مجرد ما تخلص $\bar{e}$

أول قطرة زيادة من I_2 يصير اللون أصفر لأنه ما فيه $\bar{e}$ يتفاعل معاه ويصير $2I^-$ شفاف

Beaker موجود بال

$RNHSO_3R$ مع Water مع Base

$2\bar{e}$ و $RNHSO_4R$ ينتج داخله

- نعمل Titration لمحلول فيه SO_3 مع H_2O باستخدام الـ I_2
- SO_3 بصيرلها oxidation في الـ H_2O يعني H_2O تعطي (O^-) للـ SO_3 وتتحول الى SO_4
- oxidation ينتج فيه $2\bar{e}$ مرة $SO_3 \xrightarrow{[O]} SO_4 + 2\bar{e}$
- لما أنزل الـ I_2 عك المحلول يصير لـ I_2 reduction عن طريق $I_2 \xrightarrow{[R]} 2I^-$ يتفاعل مع $2\bar{e}$ عشان تنتج $2I^-$
- I_2 أصفر $2I^-$ لونه شفاف
- بضل أنزل من الـ I_2 عك المحلول الشفاف وبضل يتفاعل مع الـ $2\bar{e}$

CouLometric Titration

اشوف نسبة $\bar{e}$ مع الـ Water

لما يصير في $\bar{e}$ release يغير في شحنة المحلول وتعرف كم في $\bar{e}$ وكم صار عندنا H_2O ← حسب قديه تغيرت الشحنة يعني كم في H_2O عندنا

* الشحنة الكاملة يلي مرت خلال التفاعل

الفكرة

تنزله في المحلول وتقيس ← electrod

الشحنة من بداية التفاعل لآخره بوحدة (Coulomb)

$Q = 1C = 1A * 1S$

Amperes ← ثانية

في عندنا نسبة حفظ

$1\,mg\ H_2O = 10.72C$ كل

Example ← طلعت القراءة $= 72C$?? تعمل نسبة وتناسب

نسبة / كمية الماء في المحلول $= 6.716\ mg\ (H_2O)$

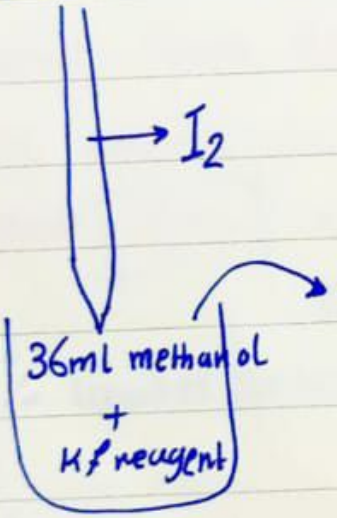
Ex: If you use Coulometric titration method in the Karl fischer titration & the instrument response was 42.64 C Calculate the amount of water sample

لو 10.72 C → 1mg H2O

42.64 C → X mg H2O

$$X = \frac{42.64\,C}{10.72\,C} * 1\,mg\,H_2O = 3.97\,mg\,H_2O$$

اغلب الأجهزة تعمل الحسابات هاي تلقائياً



① بنعمل Titration للمحلول بـ I_2

② لبس يتحول اللون الى أصفر بنوقف إضافة I_2

③ بنشوف كم نزلنا I_2 على المحلول

④ نستخدم وزن الـ (St) 150 - 250 mg Sodium Tartarate وحجم الـ (I_2)

عشان نطلع (f) ← مهم عشان اصحح القراءة

⑤ تركيبة (St) بتحتوي على (2 molecul H2O) فلازم نحسب نسبة الـ Water في الـ St عن طريق قسمة الـ m.w of H2O على m.w of St عشان حفظ

$$\frac{36}{230} = 0.1566$$

$$f = 0.1566$$

⑥ عشان نحسب (f) نقسم وزن (St) المضاف للمحلول على حجم (I_2) المستهلك في الـ Titration

mg ← (St) وزنه

ml ← I_2 حجم

⑦ نسبة H2O في (St) ← f

لازم هما كمان الوحدات

$$F = 0.1566 * \frac{St\ weight\ (mg)}{I_2\ Volume\ (KFR)\ ml}$$

I_2 Volume ← حجم I_2 المستهلك في Titration

f: water equivalance factor

- عشان نحسب بال Volumetric titration method

$$\text{Water (w/w)} = \frac{\text{Volume } I_2 * f\ (mg/mL) * 100\%}{\text{Weight of sample (mg)}}$$

* قبل ما نبدء ال Titration لل Sample بنعمل Standardisation (نستهلك I_2) وبنطلع ال (f) بعدين و نشوف كم

Calcalate the amount of waber in a sample (8mg) using Karl fischer titration if you consumed (4mL) of iodine in the titration using (0.2g) of (St) and 4mL of K.f.R in standarisation

$0.2g \xrightarrow{\times 1000} 200$ mg ← لازم

$$\%\ \text{Water (w/w)} = \frac{\text{Volume of } I_2 * f}{\text{weight of sample}} * \%100$$

$$\%\ \text{water (w/w)} = \frac{4 * 7.83\ mg/mL}{8\ mg} = 3.915$$

$$f = 0.1566 * \frac{\text{St weight (mg)}}{I_2\ \text{Volume}}$$

$$f = 0.1566 * \frac{200\ mg}{4\ mL} = 7.83\ mg/mL$$

بسم الله الرحمن الرحيم

" وأما من خاف مقام ربه ونهى النفس عن الهوى
فإن الجنة هي المأوى "

ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES

Karl Fischer titration

Karl Fischer was the scientist who in 1935 developed the original Karl Fischer method for water determination

اسم العالم

Fundamental principle:

- Bunsen Reaction between iodine and sulfur dioxide in an aqueous medium (Iodometric titration of SO_2 in water)

اسم التفاعل ! — تفاعل ما بينهم — في وسط aqueous

* التفاعل يوجد في الماء (aqueous)

$$2H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$

* احنا عدلنا التفاعل حتى نقدر نقيس الماء في non-aqueous medium

- Modified to determine water in non-aqueous medium, excess of sulfur dioxide

* شو استعملنا حتى نقيس H_2O في وسط عديم الماء ؟

- Using methanol as solvent, base (pyridine as buffering agent)

buffer كـ تعمل ← (Pyridine) قاعدة (1)

(methanol) مذيب (2)

Basic concept: water reacts with iodine until the water is consumed and the endpoint is reached

لحظة تحول المحلول من الشفاف ← أصفر

Karl Fischer reaction

- Step 1:The alcohol reacts with sulfur dioxide (SO_2) and base to form an intermediate alkylsulfite salt

$ROH\ (Alcohol) + SO_2 + R'N \rightarrow R'NHSO_3R$ (alkylsulphite)

ينتج (alkylsulfite salt) ← $2\bar{e}$

- Step 2:Alkylsulfite salt oxidized by iodine to an alkylsulfate salt.

يتفاعلوا مع I_2

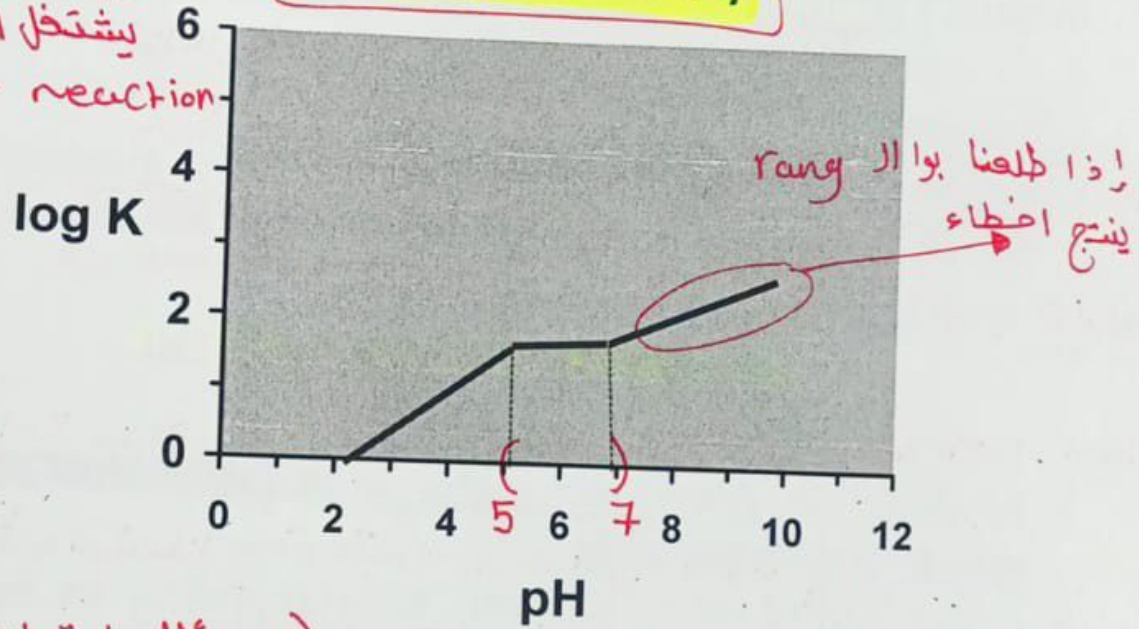
$R'NHSO_3R + H_2O + I_2 + 2R''N \rightarrow 2[R''NH]I + [R'NH]SO_4R$

إذا خلصت كمية H_2O

يعني لا يوجد $\bar{e}$ ليتفاعل معها I_2

pH dependency

لازم في pH معينة حتى يشتغل الـ Karl Fischer reaction



إذا طلعنا برا الـ range ينتج أخطاء

(سؤال لامتحان)

Optimum: pH range between 5 and 7

$ROH\ (Alcohol) + SO_2 + R'N \rightarrow RN'HSO_3R$ (alkylsu

$RN'HSO_3R + H_2O + I_2 + 2R''N \rightarrow 2[R'NH]I + [R''NH]SO_4R$

مدهم (*)

- This oxidation reaction consumes water
- Water and iodine are consumed in a 1:1 ratio in the above reaction
- All of the water present in sample is consumed by iodine
- Excess iodine is then detected voltametrically by the titrator's indicator electrode or visually

أو عن طريق حساس بيشوفلك لما I_2 مايقدر يتحول الى $2I^-$ بسبب نفاذ كمية H_2O ١

لتشوف اللون يتحول

Two types of methods (differ in how iodine is generated):

1- **Volumetric Titration method**:

Iodine directly added, reagent volume measured

$$\%\ Water(W/W) = \frac{Volume(ml)\ of\ TS\ for\ Water\ Determination\ consumed \times f\ (mg/mL)}{Weight\ of\ the\ sample(mg)} \times 100\%$$

f = Water mg/ml

TS = Titrant standard

Water من 1mol مع iodine من ال 1 mol يتفاعل

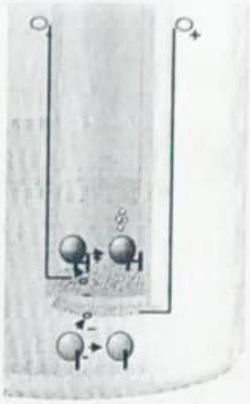
2-Coulometric Titration method:

- Iodine generated electrochemically during the titration

أشوف نسبة ع الى water

لما يصير release لـ ع داخل المحلول

- Water is quantified on the basis of the total charge passed (Q), as measured by current (amperes) and time (seconds)



Q = 1 C (Coulomb) = 1 A x 1 s
where 1 mg H2O = 10.72 C

Karl Fischer reagent

في القديم استعملوا

- Original reagent prepared by action of sulphur dioxide on iodine in a mixture of anhydrous pyridine and anhydrous methanol

buffer — solvent

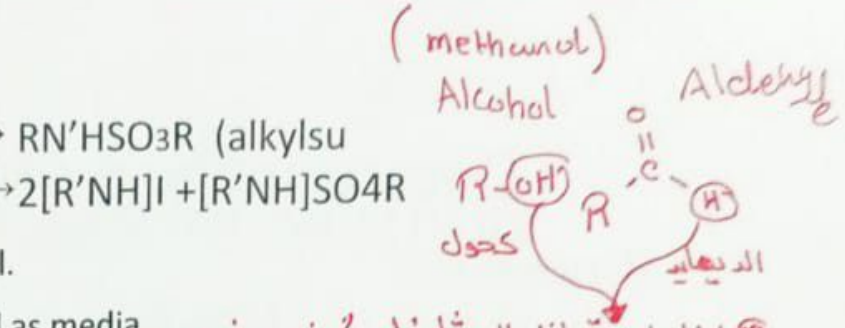
ولأنه

- Methanol unstable, different alcohols used instead: methoxyethanol, trifluoroethanol, cholorethanol

استعملنا هذول بدل الميثانول لأنه الميثانول غير مستقر

- Pyridine, too weak, is replaced these days (imidazole or primary amines)

حتى يتفكك بسهولة استبدلناه بهذول



$ROH\ (Alcohol) + SO_2 + R'N \rightarrow RN'HSO_3R$ (alkylsu

$RN'HSO_3R + H_2O + I_2 + 2R'N \rightarrow 2[R'NH]I + [R'NH]SO4R$

ROH The solvent is generally methanol.

Methanol is the common solvent used as media

إذا استعملنا الميثانول كمذيب في الوسط و ضفنا عينة فيها كيتون أو الديهايد يتفاعلوا وينتج ماء وهيك القراءة فش دقيقة

When analyzing Aldehydes and ketones, do not use methanol as a media. These compounds reacts with methanol to form additional water.

Number of iodines is equivalent to number water molecules in the reaction of iodine consumption. كل جزيء من I_2 يتفاعل مع جزيء من H_2O

KF degrades itself with atmospheric air and moisture, since the oxidation happening to sulfur dioxide. المواد المتفاعلة في طريقة Karl fischer حكن تتفاعل مع المحيط و نا أزعل قراءة العينة حكن تنتج H_2O وتخرب القراءة

so that the standardization of KF should be done frequently(Daily once).

Each ml of KF can neutralize (here react to consume) 5-6 mg of water. This will be exactly known by standardization of KF with DST(Disodium tartarate dihydrate) or Water. 5-6mg كل ml من المواد المستعملة تقدر تكشف وجود

Commercially KF reagents available in two types with respect to concentration.

1) 2 mg/ ml
2) 5 mg/ml

إذا عندي 10mg نحتاج 2 ml من مواد متفاعلة (KF)

عشان نتغلب على هاي المشكلة نستخدم ال Standardization

أقيس نسبة الماء في المواد المستخدمة و أطرحها من القراءة يلي طلعت معي و هيك أكون قست بالزبط كمية الماء في العينة

Karl Fischer reagent (Standardisation Procedure)

شغلنا مادة بزيد كل 150 - 250 mg

Standardisation:

1. 36 ml methanol + sufficient KF reagent to end point
2. Add 150 – 250 mg sodium tartarate هي مادة ما تتفكن بسرعة Stable / Solid ($C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ MWt.= 230.08) and titrate with KF to end point

$2H_2O$ (MWt. 36.04)/ $C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ (MWt.= 230.08)= 0.1566

3. Water equivalence factor (f) = 0.1566 x W/V

f = Water mg/ml reagent

W = weight of sodium tartarate in mg

V = volume of KF reagent in ml

Determination of Water by KFR

- Procedure:

1. Add 25 ml of titrant standard to titration flask
2. Titrate to end point with KFR
3. Weigh/measure sufficient sample to contain 10-50 ml of H_2O
4. Quickly transfer to flask, stir vigorously, titrate with KFR
5. Water content in sample

$$\%\ \text{Water(W/W)} = \frac{\text{Volume(ml) of TS for Water Determination consumed} \times f\ (\text{mg/mL})}{\text{Weight of the sample(mg)}} \times 100\%$$

Advantages of Analysis

1. High accuracy and precision - typically within 1% of available water, i.e. 3.00% appears as 2.97 - 3.03%
2. Selectivity for water
3. Small sample quantities required
4. Easy sample preparation
5. Short analysis duration
6. Nearly unlimited measuring range (1ppm to 100%)
7. Volumetric method: range of application 0.1%-100% depends on sample size
8. Coulometric method: range of application 0.001 % - 1 % (10 µg - 200 mg absolute water content), mainly liquids and gases
9. Suitability for analyzing: solids, liquids , gases

Challenges with KF Method

سهل تخرج الـ H_2O حتى عشان يحللها الجهاز

(*) لازم العينة الموجودة فيها H_2O (اللي بدنا نحللها)

Water has to be accessible and easily brought into methanol solution. Foods such as chocolate, release water slowly and with difficulty and this requires additional efforts to reliably bring the total water content into contact with the Karl Fischer reagents

هيك الطريقة ما تستحيح تحليل Chocolate فيها

Fat

لأنه جزيئات الـ H_2O محبوسة داخل الـ Fat وصعب تخرج عشان نحللها.