

ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES

Karl Fischer titration

حكينا المرة الماضية عن جهاز Karl Fischer وإنو هو جهاز يستخدمو لتقدير الرطوبة بالعينة سواء كانت طعام أو ملابس وحكينا إنو كيف ال sample كل ما يسقط عليها iodine بوجود الماء رح تتحول ل colourless حتى تنتهي الماء بتحول ل yellow وهون بعرف إني وصلت ال end point ... وحكينا إنو نسبة إستهلاك iodine رح تكون نفس نسبة وجود الماء فيعني لو إستهلك 5 ml من ال iodine رح يكون عندي بال sample 5 ml من الماء هسا بدنا نعرف كيف رح يشتغل الجهاز وطريقة الحساب ...

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

Fundamental principle:

- **Bunsen Reaction** between iodine and sulfur dioxide in an aqueous medium (Iodometric titration of SO₂ in water)

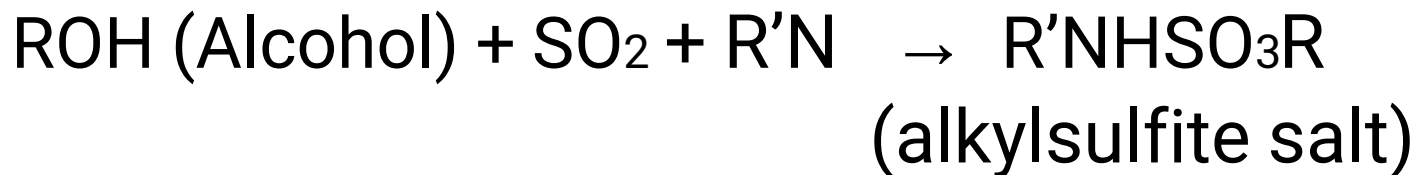


- Modified to determine water in non-aqueous medium,
excess of sulfur dioxide
- Using methanol as solvent, base (pyridine as buffering agent)

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

Karl Fischer reaction

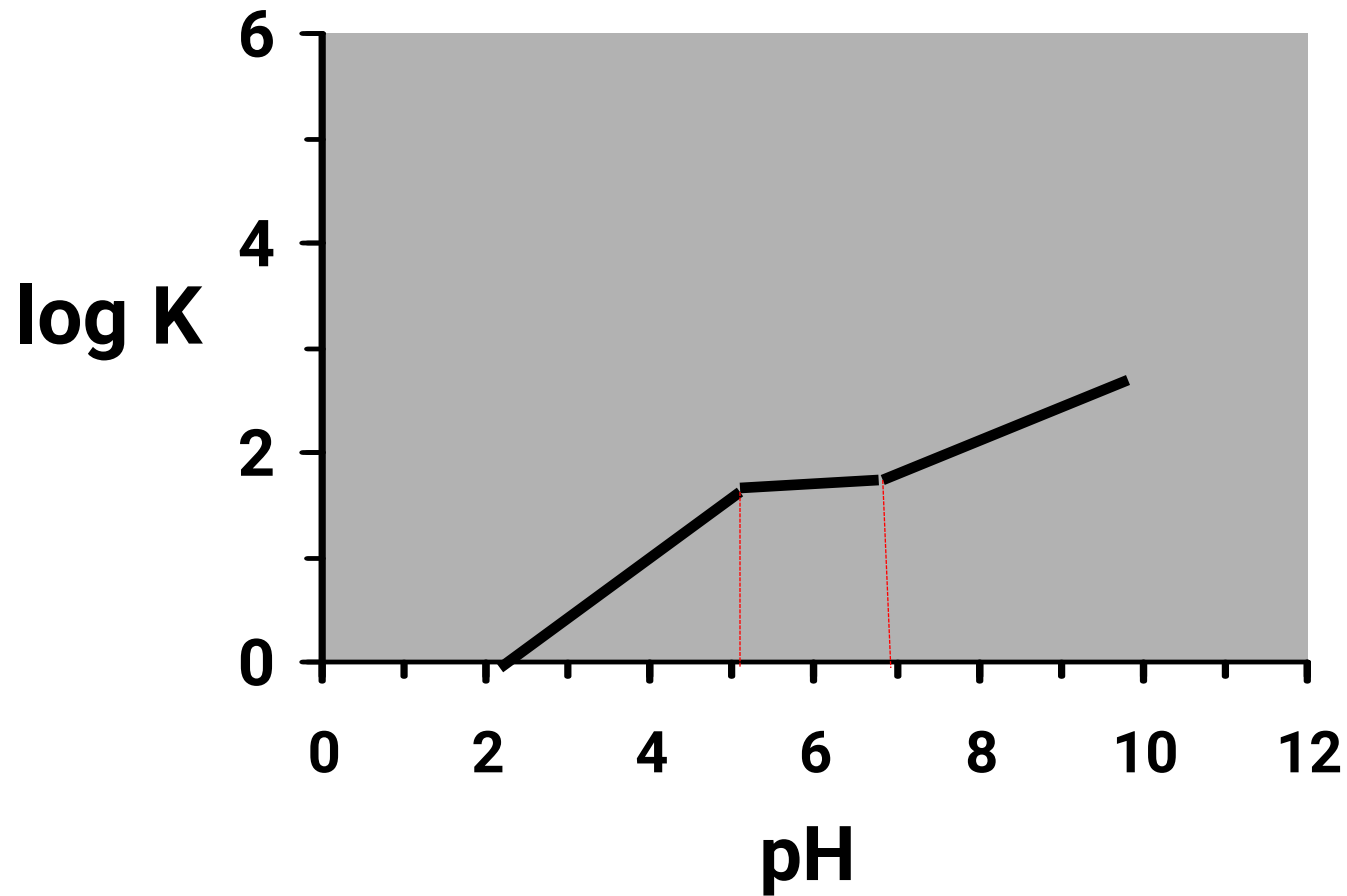
- Step 1: The alcohol reacts with sulfur dioxide (SO₂) and base to form an intermediate alkylsulfite salt



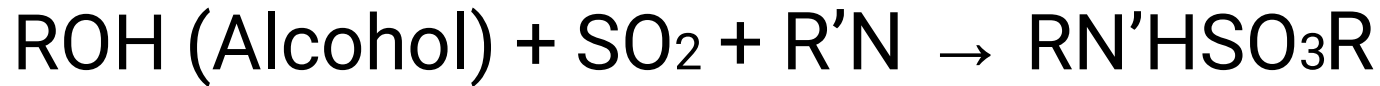
- Step 2: Alkylsulfite salt oxidized by iodine to an alkylsulfate salt.



pH dependency



Optimum: pH range between 5 and 7



- 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

إذا ضفت ال sulfite كمية من ال water بتحول ل sulfate ويكون لونو colourless بعد ما ينتهي ال sulfate وبوجود الماء وينزل عليه ال iodine رح ينزل على ال sulfite لانو انا خلص الماء عندي وبالتالي خلص ال sulfate هسا ال ال sulfite يكون لونو أصفر هسا هاي المعادلة الكيميائية مش شغلنا إحنا شغلنا إنو كيف بدي أستخدم هاي الفكرة حتى أحل مشكلتي وهي تقدير الرطوبة هسا إحنا عارفين التقدير النوعي من خلال اللون لكن التقدير الكمي هو نوعين .. واحد volumetric titration والثاني coulometric titration ..

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

1- **Volumetric Titration method:**

Iodine directly added, reagent volume measured

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

f = Water mg/ml

TS = Titrant standard



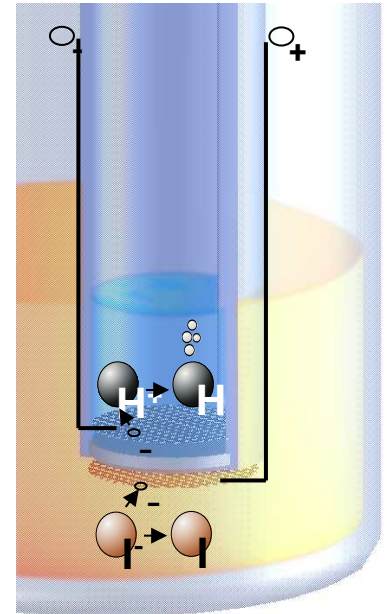
طريقة ال volumetric هي طريقة بتعتمد على حجم ال iodine هسا
أنا بكون عندي وعاء ضايف فيه alcohol و amine و SO4 وال
sample وبسكر عليهم وبيلش أضيف ال iodine من ال burette ...
كمية إستهلاك ال iodine بالنسبة للماء هي واحد لواحد فنسبة إستهلاك
ال iodine بتحكي لي كم موجود ماء في ال sample ... هسا بالجهاز
لما اللون يتغير من colourless ل yellow بوقف الجهاز تلقائي
وبحسب كمية ال iodine كم وفي الجهاز مخزن معادلة بحسبلي من
خلالها كمية الرطوبة...

2-Coulometric Titration method:

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

$$Q = 1 \text{ C (Coulomb)} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$$

where $1 \text{ mg H}_2\text{O} = 10.72 \text{ C}$



الطريقة الثانية هي ال coulometric وهي الطريقة ما تتبع وراء ال iodine ولا اللون اللي بطلع هاي الطريقة بتبع وراء ال number of electrons اللي صارلها release بال solution لما ينزل ال iodine .. بلاقي electron و sulfite وبوجود الماء بعطي electron بتحول ال sulfite ل sulfate واللون بصير colourless فإذا عرفت عدد ال electrons وعرفت العلاقة بينها وبين الماء فالجهاز يكون فيه هاي العلاقة وبحسب من خلالها كمية الماء ... كل 1mg من الماء بعطيني response من الجهاز بقدر 10.72C ومن خلال ال response للجهاز اللي حطيت فيه ال sample والقراء اللي اعطاني إياها بعمل نسبة وتناسب ال C هي اختصار ل coulometric وهاد ال sensor اللي بحسبلي ال electrons اللي تحررت ...

مثال لو مثلا الجهاز اعطاني response بقدر 11.2C كيف بحسب كمية الماء

$$11.2 \rightarrow X \text{ mg}$$

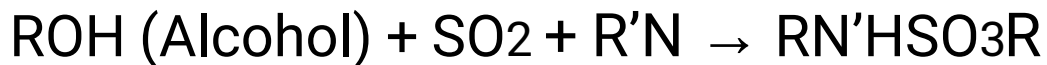
$$10.72 \rightarrow 1 \text{ mg}$$

$$\frac{11.2}{10.72} = 1.04$$

Karl Fischer reagent

- Original reagent prepared by action of sulphur dioxide on iodine in a mixture of anhydrous pyridine and anhydrous methanol
- Methanol unstable, different alcohols used instead: methoxyethanol, trifluoroethanol, chloroethanol
- Pyridine, too weak, is replaced these days (imidazole or primary amines)

كانوا زمان يستخدمو reagents ممكن تمتص الرطوبة فبتطلع كمية الرطوبة أعلى بكثير من الحقيقي الموجود بالعينة فمثلا كانو يستخدمو ال methanol لكن وجودوا انو بقدر يمتص الرطوبة فبستخدمو حاليا trifluoroethanol ومواد غيرها ووجدوا أنو pyridine ضعيف وإلو قابلية يتفاعل مع الماء فبعدوا عنو وإستخدمو ال primary amine.. لكن حتى مع هاد الإستبدال لسا مش قادرين يلاقو مواد ما بتمتص الرطوبة عشان هيك لازمأعمل إشي إسمو standardisation.....فشو هاي العملية .. هسا إحنا بنستخدم ال alcohol وال primary amine وال SO_4 وبعطهم بجهاز ال volumetric بمقدار 150 mg ل 250 mg هسا هاي المركبات إحتمال يكون فيها رطوبة فالرطوبة لو بدي أحسبها عادي رح تطلع أعلى بكثير من الرطوبة الحقيقية فلازم أعمل ال standardisation.



ROH The solvent is generally methanol.

Methanol is the common solvent used as media

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.

KF degrades itself with atmospheric air and moisture, since the oxidation happening to sulfur dioxide.

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.

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

Karl Fischer reagent (Standardisation Procedure)

Standardisation:

1. 36 ml methanol + sufficient KF reagent to end point
2. Add 150 – 250 mg sodium tartarate ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MWt.= 230.08) and titrate with KF to end point

$$2\text{H}_2\text{O} (\text{MWt. } 36.04) / \text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{MWt.} = 230.08) = 0.1566$$

3. Water equivalence factor (f) = $0.1566 \times W/V$

f = Water mg/ml reagent

W = weight of sodium tartarate in mg

V = volume of KF reagent in ml

هاي العملية عبارة عن إني أعمل test بس بدل ما أضيف ال sample بضيف مادة stable ومعروف كم الرطوبة فيها إسمها ال sodium tartarate فيها بس جزيئين ماء لكل جزيء من هاي المادة هسا ال molecular weight of water هو 18 بجزيئين 18×2 وتساوي 36 ... ال molecular weight ال sodium tartarate هو 230.08 أقسمي لل M.wt of water على ال M.wt of sodium tartarate بتطلع القيمة 0.1566 فالجهاز إحنا شو بنضع فيه كل الأشياء اللي وضعناها لما كنا نحط ال sample من كحول و primary amine وهدول الأشياء بالإضافة إلى ال sodium tartarate فأنا كمية الماء من جاي من ال sodium tartarate ثابتة لما أعمل titration بعرف كمية الماء الزيادة جاي من باقي المواد لما ينتهي ال titration ويتحول ال اللون من colourless ل yellow بحسب ال K factors ...

ال K factor هو عبار عن ناتج قسمة ال molecular weight
طلعناها فوق مضروب (weight ال sodium tartarate ÷ ال volume
of iodine consume) هسا ال weight of sodium tartarate
معروف من 150-200 وال volume of iodine بطلعو من ال titration
وحدة ال K factors هي mg / ml وننتبه على الوحدة لانو بتلاعب فيها
الدكتور هسا بعد ما طلعت ال kf بروح وبعمل ال titration لل
sample اللي عندي هسا نسبة الماء كيف بطلعها (volume of iodine
÷ ال weight of sample) مضروبة بال Kf ضرب 100%

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 H₂O
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 (1 ppm 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

ال advantages لهاي الطريقة إنو نسبة دقتها عالية ... بحتاج لكمية صغيرة من العينة... سهولة التحضير فهي عبارة عن أمبولات بتتكسر بس ... بدقيقة بتعطيني النتيجة ال volumetric واسع ال range اللي بتقيس فيه بس أقل دقة من ال coulometric ال coulometric ضيق ال range اللي لالها بس دقيقة ... مناسبة لكل ال phase

Challenges with KF Method

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

ال disadvantages إنو ما بتقيس لل aldehyde and ketone لانهم
بنتجو ماء لما يتفاعلو مع الكحول وال amine ما قدرو يحلو مشكلة
الرطوبة بال chocolate لانو ال water بتكون محاطة ب fats فلما
يحي الماء ويكون محاط ب fats وأكسر قطعة من ال chocolate
واحطها بال solution ويفككي اياها في كمية من الماء ما رح يصير لها
release لانها متخبية بين الدهون بالتالي في خطأ رح يكون بالتقدير
والقيمة الحقيقية أكبر بتكون من القيمة المحسوبة