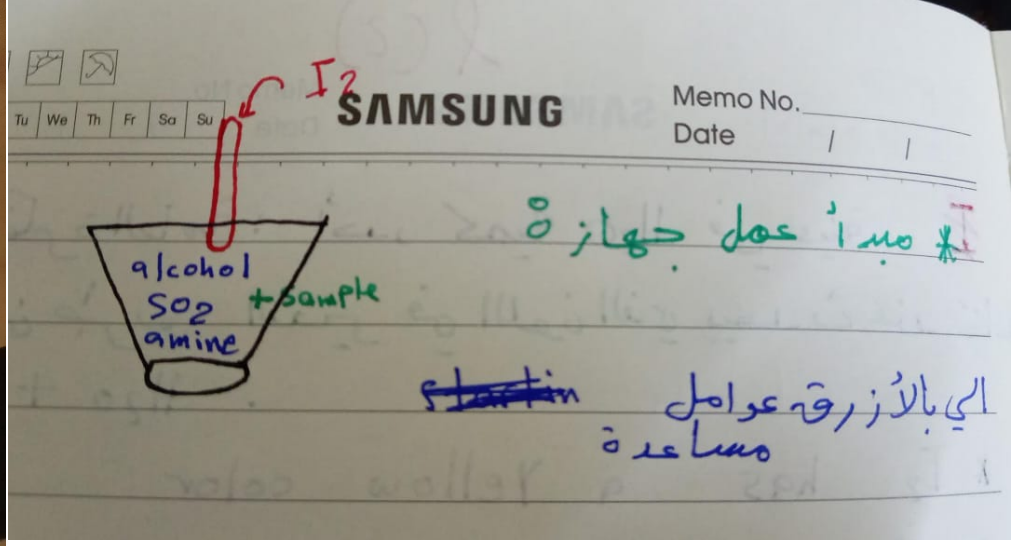
ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES

Karl Fischer titration



1. ال sample بتكون بتحتوي على H2O وطبعا بكون معها هاي العوامل المساعده عشان تحفز التفاعل وبعدين بلش انزل ال I2 ورح يتفاعل مع ال H2O مكونه لنا لون colorless

2. رح نضل نعمل هاي العمليه لحتى اول قطره يود بتنزل وبتحول اللون للون الاصفر فمعناته انتهت كميه ال H2O

وبعدين من خلال المعادله اللي رح نتعلمها لقدام رح نقدر نحسب كميه H2O

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

كان كارل فيشر هو العالم الذي طور في عام 1935 طريقة كارل فيشر الأصلية لتحديد الماء

Fundamental principle:

المبدأ الأساسي:

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

• تفاعل بنسن بين اليود وثاني أكسيد الكبريت في وسط مائي (معايرة يودومترية لـ SO2 في الماء)

عشان يصير colorless لازم يتفاعل كل ال I2 مع الماء

اذا مافي ماء او استهلك كله رح يرجع يتحول لأصفر بعد اضافة اليود

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

yellow

colorless

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

تم تعديله لتحديد الماء في وسط غير مائي، فائض من ثاني أكسيد الكبريت

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

باستخدام الميثانول كمذيب، قاعدة (البيريدين كعامل منظم)

الرطوبة من ال H2O ممكن تسبب بتقليل كمية ال active ingredient بالدواء

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

المفهوم الأساسي: يتفاعل الماء مع اليود حتى يتم استهلاك الماء والوصول إلى نقطة النهاية،

Karl Fischer reaction

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

• الخطوة 1: يتفاعل الكحول مع ثاني أكسيد الكبريت (SO2) وقاعدة لتكوين ملح ألكيل سلفيت وسيط

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

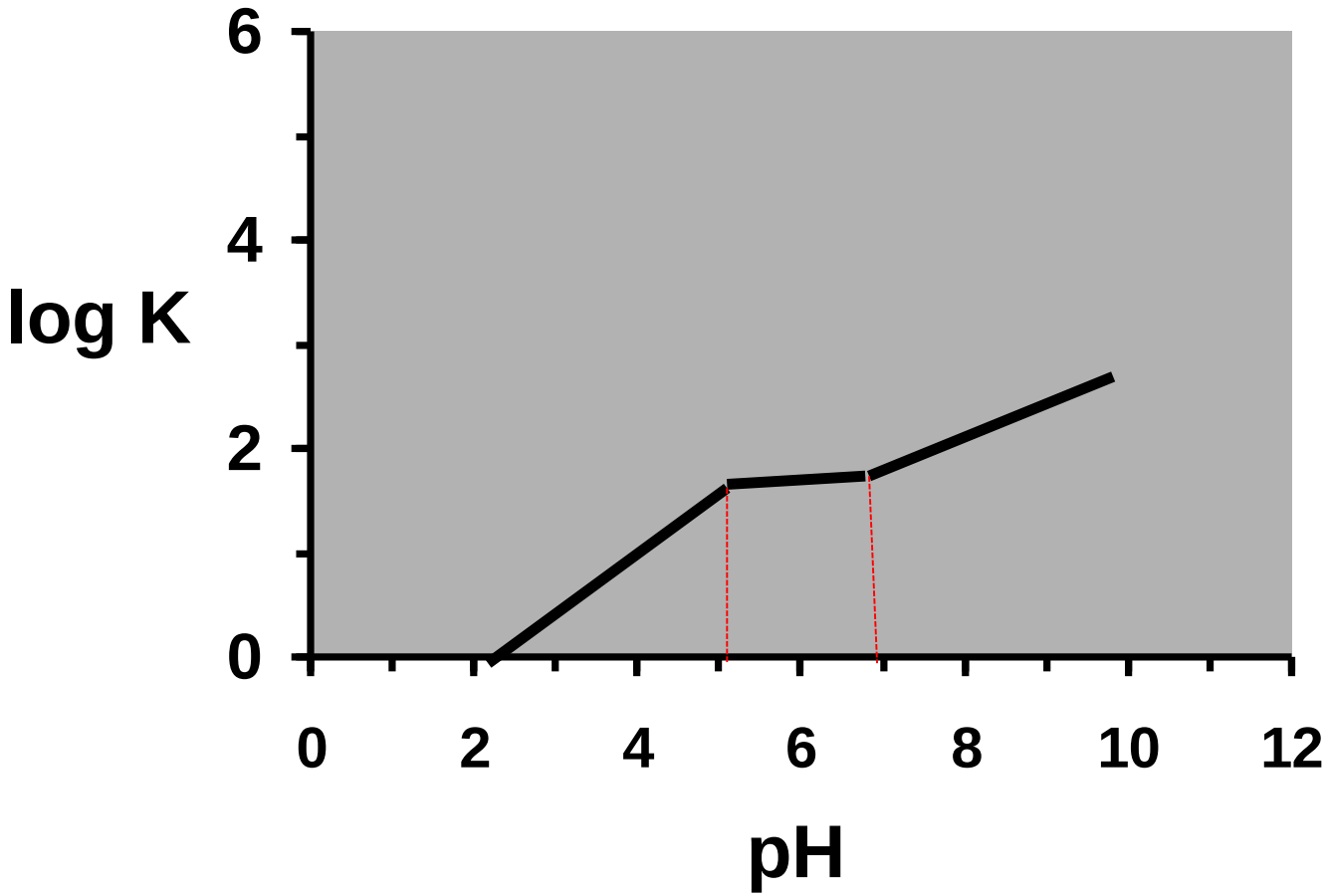
(alkylsulfite salt) مع الماء يصير هذا المركب وهو colorless

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

• الخطوة 2: يتأكسد ملح ألكيل سلفيت بواسطة اليود إلى ملح ألكيل سلفات.

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

pH dependency



Optimum: pH range between 5 and 7

الأمثل: نطاق الرقم الهيدروجيني بين 5 و7

amine

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

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

- This oxidation reaction consumes water
- يستهلك تفاعل الأكسدة هذا الماء
- Water and iodine are consumed in a 1:1 ratio in the above reaction
- يُستهلك الماء واليود بنسبة 1:1 في التفاعل أعلاه
- All of the water present in sample is consumed by iodine
- يُستهلك كل الماء الموجود في العينة بواسطة اليود
- Excess iodine is then detected voltametrically by the titrator's indicator electrode or visually
- ثم يُكشف عن اليود الزائد فولتمتريًا بواسطة قطب المؤشر الخاص بالمُعاير أو بصريًا

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

نوعان من الطرق (يختلفان في كيفية توليد اليود):

1- **Volumetric Titration method**:

1- طريقة المعايرة الحجمية:

تمت إضافة اليود مباشرة، وتم قياس حجم الكاشف

Iodine directly added, reagent volume measured

volume of iodine that did react with H2O

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

f = Water mg/ml

TS = Titrant standard

بعتمد على التغير في اللون

2-**Coulometric Titration method**:

2- طريقة المعايرة الكولومترية:

- Iodine generated electrochemically during the titration

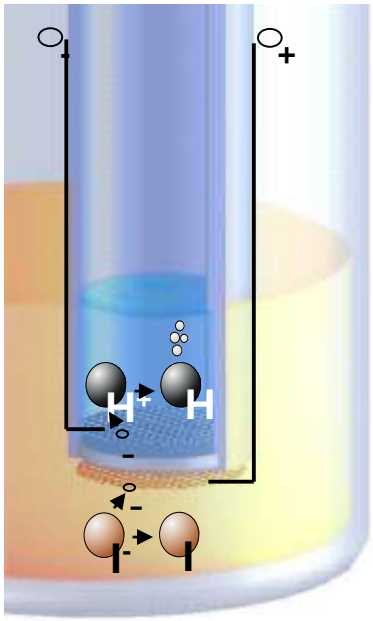
اليود المتولد كهروكيميائيا أثناء المعايرة

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

• يتم تحديد كمية الماء بناءً على إجمالي الشحنة المارة (Q)، كما يتم قياسها بالتيار (أمبير) والوقت (ثانية)

Q = 1 C (Coulomb) = 1 A x 1 s

where 1 mg H2O = 10.72 C



بعتمد على الشحنه السالبه

بقيس تراكيز كثير قليلة

وطبعا بس الجهاز يعطينا القراءه الجديده بامكاننا عن طريق النسبه والتناسب نحسب كميه ال H2O

طبعا حتى العوامل المساعده ممكن تلاقي فيها نسبه H2O وبالتالي بدنا نحاول نستخدم بدائل او انه بيكون unstable

Karl Fischer reagent

كاشف كارل فيشر

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

• تم تحضير الكاشف الأصلي عن طريق تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع اليود في خليط من البيريدين اللامائي والميثانول اللامائي

ما انحلت المشكله لانه مش stable

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

الميثانول غير مستقر، تم استخدام كحولات مختلفة مثل ميثوكسي إيثانول، ثلاثي فلورو إيثانول، بدلاً منه: كلورو إيثانول

ومش بالضروره بس هذول في كثير غيرهم حسب الماده اللي بدي احللها

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

• البيريدين ضعيف جدًا، ويتم استبداله هذه الأيام (بالإيميدازول أو الأمينات الأولية)

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

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

هذا مثال زي ما حكينا قبل شوي
مش شرط دائما استخدم شيء
معين، كل ماده وحسب
aldehyde and ال +
ketones بتفككوا وبعطونا
additional H2O عشان هيك
مو كل المركبات بتزبط
باستخدام هاي الطريقه

ROH The solvent is generally methanol. ROH المذيب عادةً ما يكون الميثانول.

Methanol is the common solvent used as media الميثانول هو المذيب الشائع المستخدم كوسيط

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

عند تحليل الألدهيدات والكيتونات، لا تستخدم الميثانول كوسيط.
تتفاعل هذه المركبات مع الميثانول لتكوين ماء إضافي.

Number of iodines is equivalent to number water molecules in the reaction of iodine consumption.

عدد ذرات اليود يعادل عدد جزيئات الماء في تفاعل استهلاك اليود.

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

يتحلل فلوريد البوتاسيوم (KF) مع هواء ورطوبة الجو، حيث يحدث الأكسدة إلى ثاني أكسيد الكبريت.

لذلك يجب معايرة KF بشكل متكرر (مرة واحدة يوميًا).

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.

يمكن لكل مل من KF معادلة (هنا التفاعل لاستهلاك) 5-6 ملغم من الماء. سيتم معرفة ذلك بدقة عن طريق معايرة KF باستخدام DST (طرطرات ثنائي الصوديوم ثنائي الهيدرات) أو الماء.

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

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

كمية قليلة

تتوفر كواشف كارل فيشر تجاريًا بنوعين من حيث التركيز.
1) 2 ملغم/مل
2) 5 ملغم/مل

Karl Fischer reagent (Standardisation Procedure)

هسا زي ما حكينا ، ممكن العوامل المساعده نفسها تكون تحتوي على نسب من ال H2O حتى لو كان نسب قليله يجب اخذها بعين الاعتبار لانها رح تؤثر بالنهايه على النسبه،طيب شو الحل؟
نعمل standardisation باستخدام sodium tartarate
ليش بنستخدمه بالذات؟ لانه ثابت وعدد ال H2O ما بتغير مهما طال الوقت

Standardisation:

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

هسا زي ما شايفين بيحتوي بس على2H2O وزي ما بنعرف ال Mw للجزيء هو 18 وبما انه جزيئين فهو 36
بروح بقسمه على المركب الكلي الي هو sodium tartarate

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

هيك اعطاني نسبه ال H2O فيه

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

f = Water mg/ml reagent

وبستخدم هذا القانون عشان احسب ال f وبعوضها بالقانون الاساسي وبطلع كميه ال H2O بدقه

W = weight of sodium tartarate in mg

V = volume of KF reagent in ml

عمليا عشان احسب بدي اعمل تجربتين وحتى بالسؤال رح يكون معطينا تجربتين
الاولى بتكون بال sodium tartarate او مكتوب standard
يعني بدون العينة عشان اشوف الوزن لل sodium tartarate
والحجم اللي استهلكته من اليود واقدر احسب f
اما تجربه الثانيه رح تكون عن العينه وبشتغل على القانون الاساسي بما اني حسبت اصلا ال f من التجربه الاولى

Determination of Water by KFR

- Procedure:

الخطوات العمليه:

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_20
4. Quickly transfer to flask, stir vigorously, titrate with KFR
5. Water content in sample

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

هذا القانون الاساسي الي رح اشتغل عليه

Advantages of Analysis

1. High accuracy and precision - typically within 1% of available water, i.e. 3.00% appears as 2.97 - 3.03%

1. دقة عالية - عادةً في حدود 1% من الماء المتاح، أي أن 3.00% تظهر كـ 2.97 - 3.03%

2. Selectivity for water

2. انتقائية الماء

3. Small sample quantities required

3. كميات عينة صغيرة مطلوبة

4. Easy sample preparation

4. سهولة تحضير العينة

5. Short analysis duration

5. مدة تحليل قصيرة

6. Nearly unlimited measuring range (1ppm to 100%)

6. نطاق قياس غير محدود تقريبًا (من 1 جزء في المليون إلى 100٪)

7. الطريقة الحجمية: نطاق التطبيق 0.1٪ - 100٪ يعتمد على حجم العينة

7. Volumetric method:range of application 0.1%-100% depends on sample size

طبعا الدكتور حكا مستحيل نوصل لنسبه 100% او النسب العاليه جدا يعني

وزي ما قلنا من قبل انه هاي الطريقه بالذات بتقيس نسبه قليله جدا

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

8. الطريقة الكولومترية: نطاق التطبيق 0.001% - 1% (10 هكتولتر زئبق، 200 ملغ محتوى مائي مطلق)، بشكل رئيسي السوائل والغازات.

9. مناسبة للتحليل: المواد الصلبة، السوائل، الغازات

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

يجب أن يكون الماء متاحًا وسهل الوصول إليه في محلول الميثانول. تطلق الأطعمة مثل الشوكولاتة الماء ببطء وبصعوبة، وهذا يتطلب جهودًا إضافية لجعل محتوى الماء الكلي على اتصال مع كواشف كارل فيشر بشكل موثوق

يعني بقول لك مثلا انه ال chocolate صعب نقيس ال H2O ليش لانه صعب يتحرر ال H2O بسبب الدهون العالية وهذه احد التحديات الي بتواجه هاي الطريقة