10/11/2022

بسم الله الرحمن الرحيم
صلوا على رسول الله
اللهم لا سهل إلا ما جعلته سهلا وأنت إذا شئت تجعل الحزن سهلاً

INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS

Scanned with CamScanner

10/

Definitions

تتم عن طريق الأجهزة
يقوم بها الإنسان إلى يقوم فيها وما فيها أي نوع تفاعل كيميائي .

Analytical Chemistry: The Science of Chemical Measurements.

Analyte: The compound or chemical species to be measured ← ممكن يكون drug
separated or studied. أو أي مركب كيميائي موجود كعينة (ليس إحنا بعينا الأدوية) .
هو اللي أنا بهتم فيه (Sample / unknown)

Step by:

1. ***Qualitative*** instrumental analysis is that measured property that indicates *presence* of analyte in matrix
هل الدوا اللي عايز موجود أو لأ
ممكن يكون (Urine / blood)

2. ***Quantitative*** instrumental analysis is that magnitude of measured property that is proportional to *concentration* of analyte in matrix (calibration)
بعد ما أحدد اذا الدوا موجود أو لا بعمل
غشان أحدد كميته (طبعا لازم يكون موجود)

Scanned with CamScanner

CLASSICAL AND INSTRUMENTAL METHODS

CLASSICAL:

Qualitative - identification by color, indicators, boiling points, odors

Quantitative - mass or volume (e.g. gravimetric, volumetric)

INSTRUMENTAL:

Qualitative- chromatography, electrophoresis and identification by measuring physical property (e.g. spectroscopy, electrode potential)

Quantitative- measuring property and determining relationship to concentration (e.g. spectrophotometry, mass spectrometry). Often, same instrumental method used for qualitative and quantitative analysis.

Scanned with CamScanner

Slide 2:-

Classical:

Qualitative:

- Color:- (acid- base titration) وفيها litmus Paper بيب في Solution عبارة عن بشوفلك لونها اذا فلّه أحمر (حمض) واذا صار أزرق (قاعدة)

- indicator: PhenolPhylane مستخدم كمان بال titration، بيب وبضيف نقطتين منه واذا صار لونه Colorless ← حمض، واذا تغير Pink ← قاعدة

Scanned with CamScanner

الجدول بوضح ال Frame العام بين الطرق المستخدمة وتصنيفها على الطيف.

Types of Instrumental Methods

Example methods

Spectroscopy Technique	Radiation emission	Emission spectroscopy, fluorescence, phosphorescence, luminescence
	Radiation absorption	Absorption spectroscopy spectrophotometry, photometry, nuclear magnetic resonance NMR
Electrical Technique	Electrical potential	Potentiometry
	Electrical charge	Coulometry
	Electrical current	Voltammetry - amperometry, polarography
	Electrical resistance	Conductometry
Thermal Technique	Thermal	Thermal gravimetry, calorimetry

معتمدة على الكمية

قسمة

Scanned with CamScanner

Slide 5 :-

Spectroscopy technique:- بكون عندي مصدر ضوء (طاقة) امتصت على عينة (العامل هو في ثابت) فبعمل تهيج للالكترونات تشع طاقة كنسبعا من خلال (dictor) عشان أقدر أحدد نوع العنصر

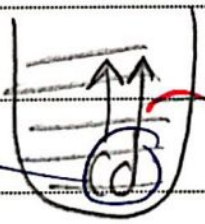
_ Radiation absor tion:- الفرق بين كمية الطاقة الداخلة وكارجة عبر كمية الطاقة إلي امتصت.

_ Radiation emission * مهم * مش كل الطاقة إلي امتصت حيصر لها emission ، ولا ممكن يعطي العنصر/المادة بعدها من خلال dictor على شكل digit

Electrical technique: الإلكترون بيتأثر بالـ PH والجهد بيعاد الجهاز هو كهربا، لكن اختراق الأيون إلي بقيسها.

Thermal technique: بالحرارة من الطاقة الكهربية

مثال عليها : اذا بدي أحلل عينة فيها عنصر (كالسيوم)



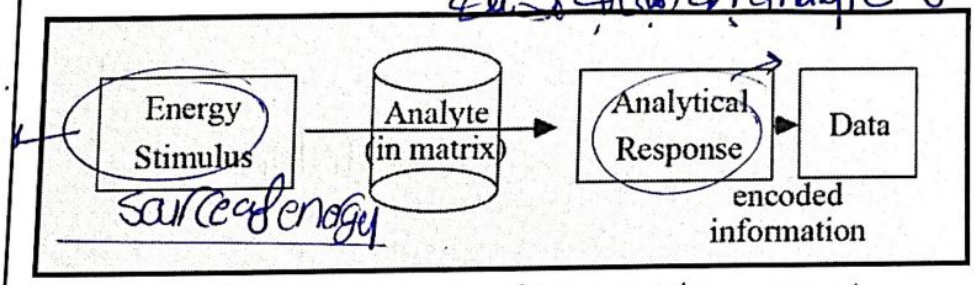
نفرق وبنقز كل شي باخذ العنصر المعين

باخذ وكالة وبست كمية

Urine / Heat

Scanned with CamScanner

Instrumental Methods

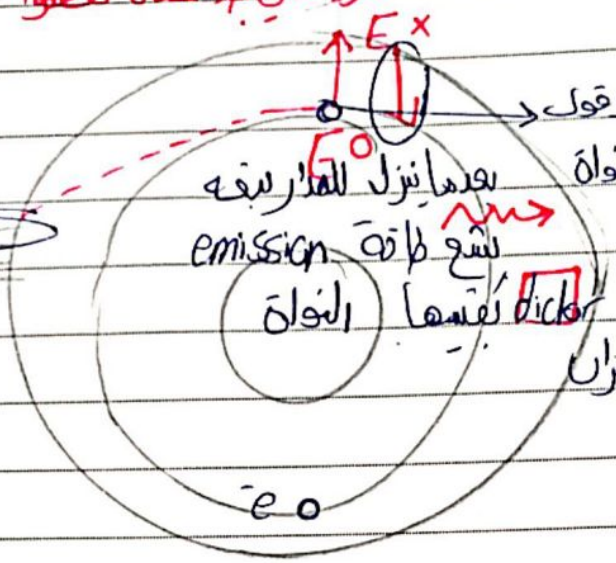


Block diagram for the overall process of instrumental measurement.

Example:	**spectrophotometry**
Instrument:	**spectrophotometer**
Stimulus:	**monochromatic light energy**
Analytical response:	**light absorption**
Transducer:	**photocell**
Data:	**electrical current**
Data processor:	**current meter**
Readout:	**meter scale**

Scanned with CamScanner

Slide 6:- كتروا بعض جدًا عشان تفهموا



كل الكترون بيمتلك قوى جذب ثابتة مع النواة فأي طاقة بكتسبها بفقدها مباشرة ليرجع للاتزان

بعدما يتزل للقاعدة بيشع طاقة emission

Uv light Energy 200-800 nm

① الطاقة بالعضرة بس تنزل على الكترونات (كل عنصر بتعامل معها بشكل مختلف) بكون الها طول موجي ثابت . فبتشتغل منه طاقة بتتأثر عن الذاكرة

② كيف بدي أعرف الطول الموجي إلّي استعن؟
عن طريق إنه Analyte respone من خلال photocell رح يتحول لتيار لنفسه الـ digital dicator ويظهرلي على الجهاز .

encoded information الخارجة من analyte بتروح على الجهاز وتحولها من electrical إلى digit .

③ سمحنا من خلال هاي الطريقة وباستخدام الأطوال أقدر أحدد تركيز العينة . كل ما تكون شدّة الضوء الخارجة قليلة معناته تركيز العينة كبير لأنها امتصت كمية كبيرة من الضوء

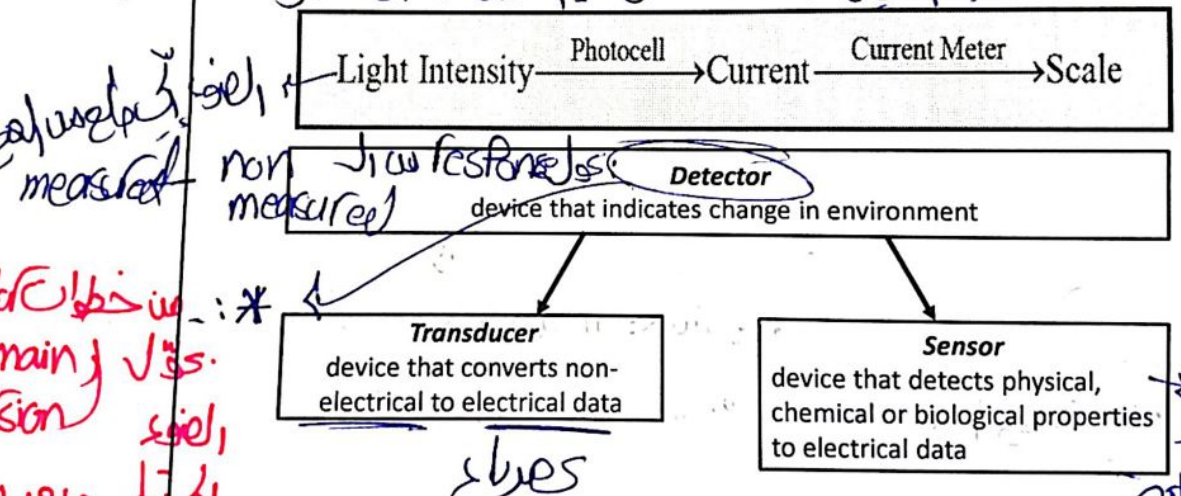
④ لما الضوء الخارج يتحول لإشي محسوس فنروح لـ detector ونحول الضوء الخارج من photocell لـ current لـ digit
electric

PRENKO

Scanned with CamScanner

DATA DOMAINS: way of encoding analytical response in electrical or non-electrical signals.

Interdomain conversions: transform information from one domain to another.



Scanned with CamScanner

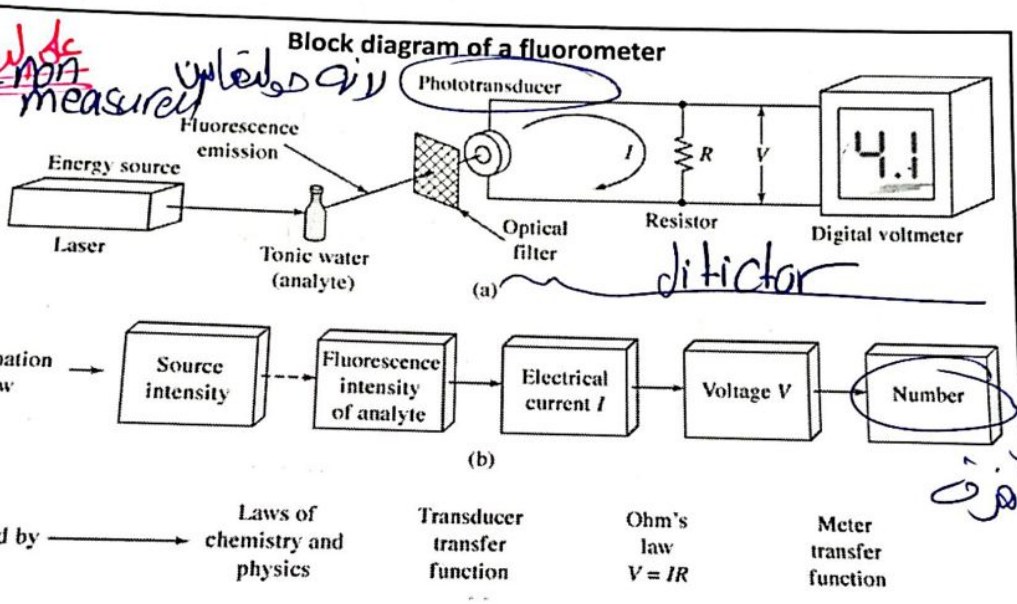


FIGURE 1-3 A block diagram of a fluorometer showing (a) a general diagram of the instrument, (b) a diagrammatic representation of the flow of information through various data domains in the instrument, and (c) the rules governing the data domain transformations during the measurement process.

Scanned with CamScanner

Slide 8: شرح كامل

(1) بيسقط موجة ضوئية بطول موجي ثابت على العينة.

(2) لو يتأثر بطول موجي خاص كونه عندي analyte عبارة عن ionic water تتكون من Flavor + Co_2 + H_2O وأنا بس بدي الـ Flavor أدخلها على detector بس Filter لكن أمرر الأطوال الموجية ماعدا الـ Flavor

(3) أول خطوة بتصير داخل detector (Interdomain conversion) اللي بتحول الضوء الساقط لـ (current i) بدين بشان أقيسه بالرومتر (بقدر) resistor بمقدار شدة التيار وهي عبارة عن digit الي عبارة بالتيار

10/11/2022

Figures of Merit

هي عبارة عن : Parameter قيم رقمية
تعبر عنها لتحدد أحد اذا كان اختياري للجهاز مناسب أو لا .

*١ :- عندنا أجهزة مختلفة كتير ما منقدر نستخدم أي جهاز لأي عينة، كل عينة إلها جهاز بتربط عليه
وفي أجهزة بتصلح لعينة معينة فقط .

*٢ :- اذا اجتى عينة من FDA وبدي أحللها وعندي كاشف Iodef وهو مثلاً انه
عبارة عن (100 mg/L) كيف بدنا نعرف اذا هي؟ منرجع على (UV) بعد ما عدنا النوع بدنا
نعرف الكمية اذا أعلى من اللي عندي هي واذا لا ما اختياري غلط.

9

Scanned with CamScanner

Performance Characteristics: Figures of Merit

How to choose an analytical method? How good is measurement?

How well a calibration curve follows a straight line? - **Linearity**

How reproducible? – **Precision**

How close to true value? - **Accuracy/Bias**

How small a difference can be measured? – **Sensitivity**

What range of amounts? - **Dynamic Range**

How much interference? - **Selectivity**

10

Scanned with CamScanner

FIGURES OF MERIT: Linearity

- How well a calibration curve follows a straight line.
- R^2 (Square of the correlation coefficient)

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}$$

Scanned with CamScanner

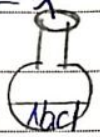
Slide 11 :-

عبارة عن stock فيه NaCl وبدي أتأكد من تركيزه

كيف أعمل ذلك :

Concentration = X

NaCl → 0.1 PPm
0.2 PPm
0.3 PPm

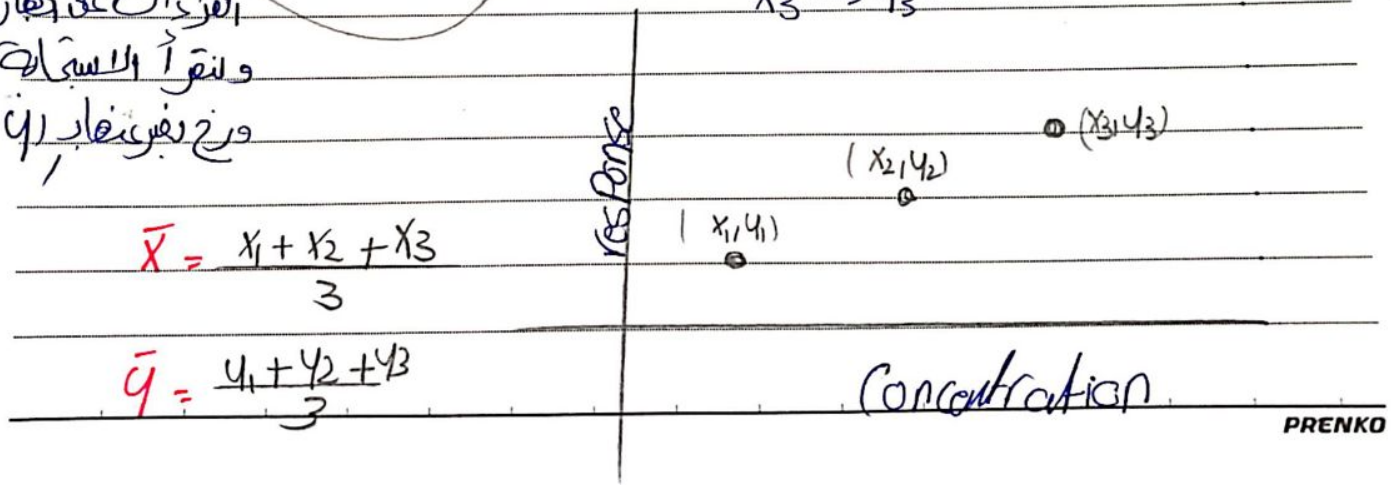


$x_1 \rightarrow y_1$
$x_2 \rightarrow y_2$
$x_3 \rightarrow y_3$

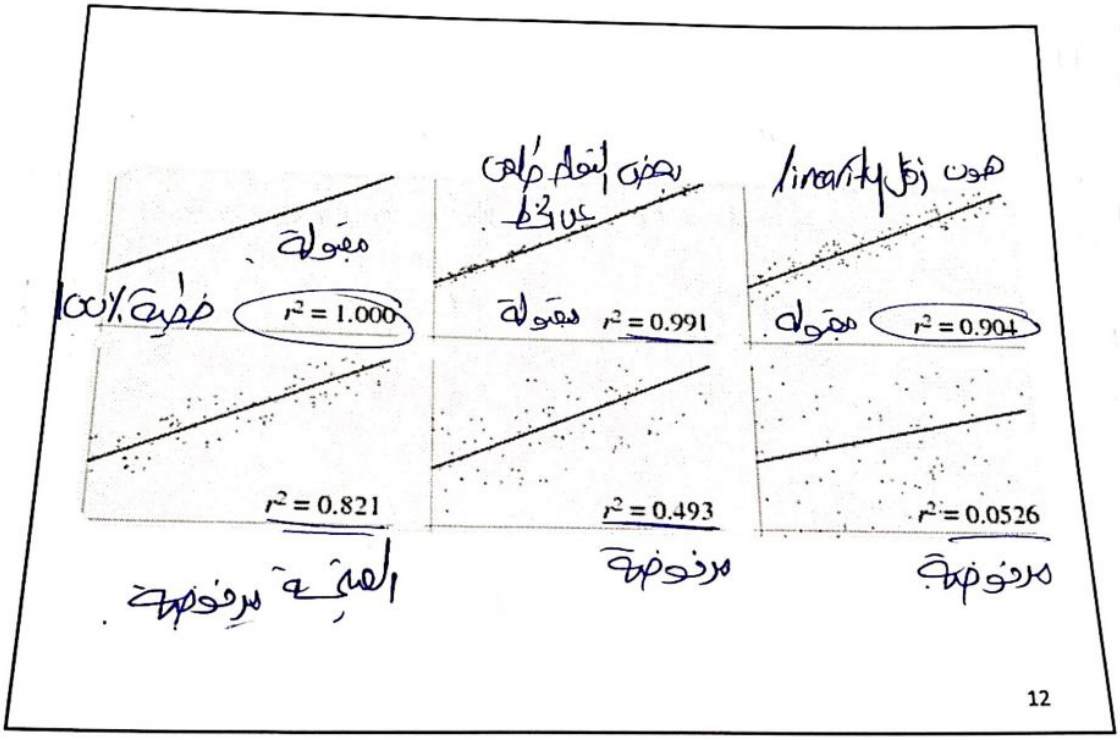
نزل هاد القراءات على الجهاز وبنقرأ الإشارة ورح يعرض لي (y)

$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3}$

$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3}$



Scanned with CamScanner



Scanned with CamScanner

10/11/2022

FIGURES OF MERIT: PRECISION

دقة

INDETERMINATE OR RANDOM ERRORS

ع- the difference between the same conc. measured in different time at different day

Standard deviation: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i-0}^{i=N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$ (SD)

Variance: s^2

Relative standard deviation: $RSD = \frac{s}{\bar{x}}$

Standard deviation of mean: $s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$

لو أستغل على نقارن عن (SD) إنه نقسم على mean ($\bar{X}$)

13

Scanned with CamScanner

FIGURES OF MERIT: ACCURACY

DETERMINATE ERRORS (operator, method, instrumental)

Bias: $\text{bias} = \bar{x} - x_{\text{true}}$

Accuracy: the difference between the (or. measure) with the true (standard) solution

Scanned with CamScanner

- Slide 14: لتوضيح الفرق بين
Accuracy & Precision

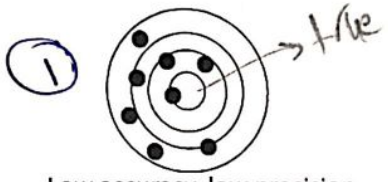
مثلاً: - عملنا كذا تجربة
لنفس الشيء بنفس الجهاز، ونفس التركيز بس حللناه أكثر
من مرة

→ *1: مجموع هدول القراءات متقاربين عن بعض
Precision، بعد القراءات عنه هو (mean)
*2: بعد ال mean الكل بعيد عن
accuracy هو true value

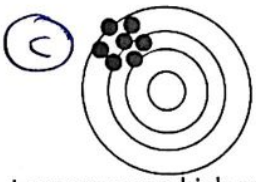
Scanned with CamScanner

على الدقة

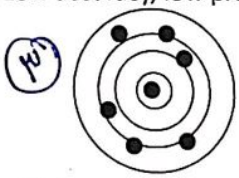
Illustrating the difference between "accuracy" and "precision"



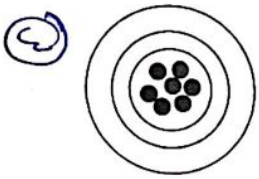
Low accuracy, low precision



Low accuracy, high precision



High accuracy, low precision



High accuracy, high precision

Scanned with CamScanner

- slid 15: بالنسبة للرسمة

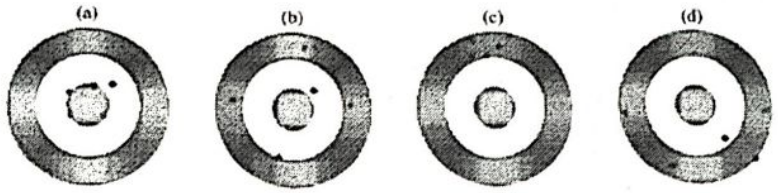
① - القيم إلي طلعت هنا متباعدة عن بعض لنفس القيمة
وال (mean) القيم كبيرة + وبعيدة جاي في الوسط
low Precision + ← (true value) إلي هي
low accuracy

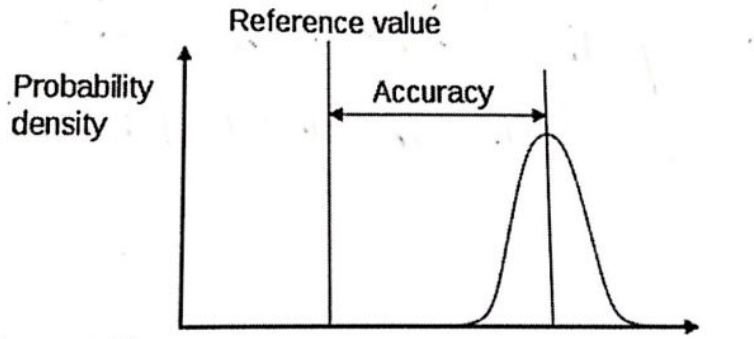
② - القيم إلي طلعت هنا متقاربة من بعض لنفس القيمة
و (mean) القيم صغيرة + وال بعيدة جاي في ال
High Precision + low accuracy ← true value

③ وحدة من القولدات (بس اذا أخيرًا) في
true value بس القيم إلي طلعت هنا متباعدة فال (mean) القيم
low Precision + High accuracy ← كبيرة

④ - يعني قريبة من بعض وقريبة من ال true

Accuracy vs Precision





16

Scanned with CamScanner

FIGURES OF MERIT: SENSITIVITY

حساسية الجهاز للعينة .

Indicates the response of the instrument to changes in analyte concentration or a measure of a method's ability to distinguish between small differences in concentration in different samples. Effected by slope of calibration curve.

Sensitivity = γ= m/Ss

m = slope;

Ss is the standard deviation of measurement

(larger slope of calibration curve m, more sensitive measurement)

مهم ; عندي نوعين من الحساسية

method حساسية : النوع الأول ① ↑ sensitivity = ↑ Slope

النوع الثاني ② حساسية تركيزين . sensitivity = $\frac{\text{Slope}}{\text{Sd}}$ التركيز

Scanned with CamScanner

أقل تركيز يمكن الجهاز أن يقيسه

FIGURES OF MERIT: LIMIT of DETECTION (LOD)

Signal must be bigger than random noise of blank

Minimum signal: $\text{Signal}_{min} = \text{Av. Signal}_{blank} + k s_{blank}$

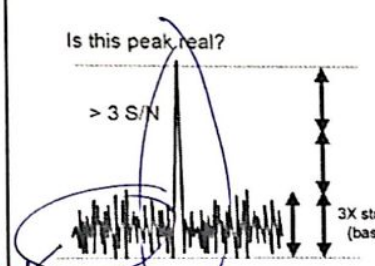
From statistics k=3 or more (at 95% confidence level)

Typically 3 times the signal-to-noise (based on standard deviation of the noise)

or

LOD =3 x Standard deviation of blank/ Slope

LOD=3 $x S_b/m$



أخذ الـ Solvent وذابة فيه Sample أخذ الـ Solvent بدون أي عينة وتضعه بالجهاز ويعطي نفس النتيجة

نفس الـ solvent الـ noise

noise للعينة

18

Standard deviation of blank

9

Scanned with CamScanner

FIGURES OF MERIT: DYNAMIC RANGE

At limit of detection we can say confidently analyte is present but cannot perform reliable quantitation

أقل تركيز يمكن للجهاز أن يقيسه بدقة عالية

LOQ (limit of quantification): [lowest] at which quantitative measurements can reliably be made. Equal to 10 x Average Signal for blank *i.e.* 10Sbl. or

كيف نكتبه

LOQ=10 x Standard deviation of blank/ Slope

LOQ=10 xSb/m

أعلى تركيز يمكن للجهاز أن يقيسه بدقة عالية

Limit of linearity (LOL): when signal is no longer proportional to concentration

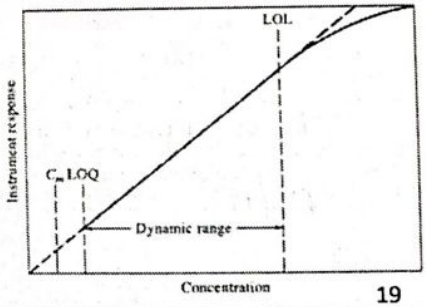
Dynamic range: the maximum range over which an accurate measurement can be made

From limit of quantitation to limit of linearity

LOQ: 10 s of blank

LOL: 5% deviation from linear

Dynamic range: $\frac{LOL}{LOQ}$ 10^2 to $> 10^6$



ملاحظة: (10Q+10D) عبارة عن قيم رياضية يمكن حسابها عن طريق القوانين

LOL غير عملية بنحسبها عن طريق التجربة.

Scanned with CamScanner

LOD Slide 18 + 19:

* كيف أحسب أقل عينة يمكن الجهاز أن يكشفها؟
لما يكون ارتفاع noise للعينة أكبر ٣ مرات من الـ noise للـ solvent

$$LOD\ (\text{أقل تركيز يمكن كشفه}) = \frac{3 * \text{ارتفاع noise/solvent}}{\text{Slope of method}}$$

* كيف أحسب أعلى عينة يمكن الجهاز أن يكشفها؟ LOL
لما عملنا التراكيز وحقناها بالجهاز، علاقتها مع بعض كانت linear إذا كان $(0.88 < R^2)$ يعني إذا كانت أقل من 0.88 هون الـ method المستخدمة فقدت linearity

⇐ عند التركيز اللي صار فيه R^2 أقل من 0.88 يكون عندك أعلى عينة يمكن الجهاز أن يقيسها LOL

Scanned with CamScanner

Artery Academy

Done by: Rand