

INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS

Standard Addition Method

Reduce matrix effect

1. Most convenient when a small number of samples are to be analyzed.
2. Useful when the analyte is present in a complicated matrix and no ideal blank is available.

حكينا بالمحاضرة الماضية إنو ال external calibration curve procedure العينات لازم تكون متوفرة بكميات كبيرة ولازم كمان يتوفر solvent وال material اللي هو ال analyte بكميات مثل حساب الرصاص في مياه النهر لكن اليوم رح نحكي عن طريقة أخرى للعينات اللي ما بتكون كبيرة لا بالعدد ولا بالحجم مثل 30ml من ال urine وعدد ال sample بتكون قليلة مثلا 2، 3 هسا عينة ال urine فيها turbidity عالية لانو فيها املاح ومركبات كيميائية وأملاح بكمية كبيرة هسا هاي الاملاح والمركبات بنسميهم matrix ولازم تكون متواجدة بالعينة ..

Standard Addition Procedure

1. Add one or more increments of a standard solution to sample aliquots of the same size. Each mixture is then diluted to the same volume.
2. Prepare a plot of Analytical Signal versus:
 - a) volume of standard solution added, or
 - b) concentration of analyte added.

في مصطلحين لازم أعرفهم اللي هم ال stock وال standard solution شو الفرق بيناتهم ال stock هي أول عينة بحضرها وبتكون بتركيز عالي مثل 1000 ppm هسا أنا باخد من هاد المحلول وبيدأ اخففو وأعملو dilution هاي العينة المخففة بسميها standard وبتكون تركيز هاي العينة 15 ppm , 10ppm

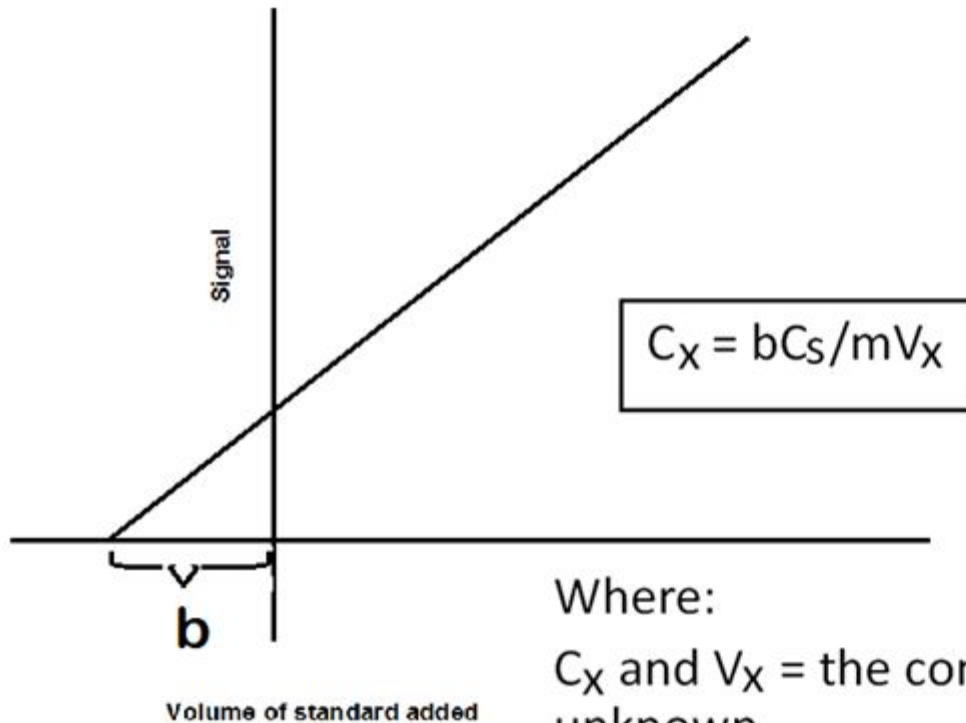
خطوات التحضير بهاي الطريقة هي :

* باخد volumetric flask حجمها 50ml زي ما مكتوب بالاسلايدات بضيف عليها ال standard بتركيز 11.1 وبيدأ أضيف بشكل تصاعدي يعني أول وحدة 0 ثاني وحدة 5ml ثالث وحدة 10ml وهكذا وباخد العينة تبعت المريض مثلاً من ال urine وبضيف منها بكميات متساوية مثلاً بكل flask بضيف 10ml وبمزج وبكمل ال volume بال ... water

Standard Addition Procedure

3. The x-intercept of the standard addition plot corresponds to the amount of analyte that must have been present in the sample (after accounting for dilution).
4. The standard addition method assumes:
 - a) the curve is linear over the concentration range
 - b) the y-intercept of a calibration curve would be 0

Calculation of standard addition



Where:

C_X and V_X = the concentration and the volume of unknown

C_S and V_S = the concentration and the volume of added standard

Example: Fe in Drinking Water

بدنا ننتبه انو هاد مو blank لا لو بلانك كان كل قيمو صفر
باستثناء ال ال signal اللي هي الاستجابة.

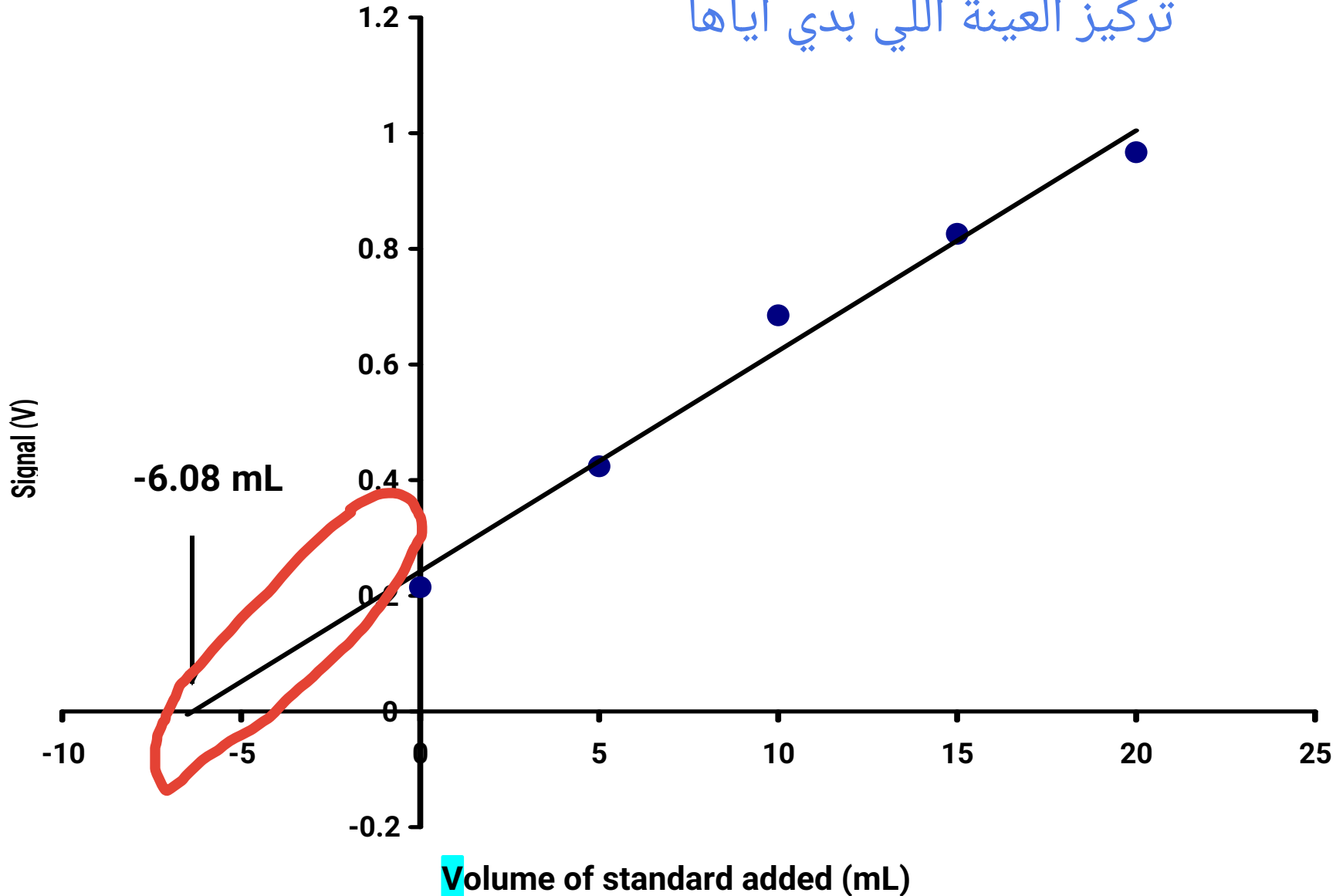
Sample Volume (mL)	Standard Volume (mL)	Signal (V)
10	0	0.215
10	5	0.424
10	10	0.685
10	15	0.826
10	20	0.967

The concentration of the Fe standard solution is 11.1 ppm

All solutions are diluted to a final volume of 50 mL

بحطهم بالجهاز فكل عينة رح تعطيني استجابة اللي هي y فصار عندي X واللي هي القيمة اللي تغيرت بشكل تصاعدي و Y اللي هي استجابة الجهاز بمثلهم بيانيا وبتطلع معنا رسمة زي المواجهة بالسلايد اللي بعد هاد هسا بحكيلك انو حجم ال standard اللي لو حقنتو بالجهاز رح يعطيني تركيز العينة وهو تقاطع الخط مع الجزء السالب من ال x axis بقاطعو وبطلع معي حجم ال standard اللي هو بالسؤال 6.08 ml بروح على $m \cdot v = m \cdot v$ وحدة منهم $m \cdot v$ لل standard والثانية لل sample اللي بدي أفحصها... ال sami عندي حجمها 10 ml تركيزها بدي أعرفو لسا اما ال standard تركيزو 11.1 وحجمو اللي طلعتو من الرسمة 6.08 ml وهيك بكون حسب التركز ... لكن هاي الطريقة للبيبي لانها طويلة وبتحتاج وقت ورسم فاحنا كطلاب بالامتحان بنحتاج طريقة ثانية

هاد الخط هو اللي بعبّر عن الحجم اللي رح يعطيني
تركيز العينة اللي بدي اياها



الطريقة الثانية هي أنا عندي x وعندي y بعمل calibration equation
وبطلع المعادلة $y = \text{slope}(x) + \text{intercept}$ حجم ال standard
يكون بهاي الحالة intercept على ال slope وبروح على $m \cdot v = m \cdot$
 v وبطلع التركيز فأنا هيك قدرت أحدد التركيز بدقة عالية من sample
قليلة هسا هون بالامتحان ما بجيب اسم ال method احنا لازم
نعرف لحالنا من انو في عندي حجم ضلو ثابت واللي هو حجم ال
sample وفي عندي حجم متغير واللي هو حجم ال standard

$$[\text{Fe}] = ?$$

$$\text{x-intercept} = -6.08 \text{ mL}$$

Therefore, 10 mL of sample diluted to 50 mL would give a signal equivalent to 6.08 mL of standard diluted to 50 mL.

$$V_{\text{sam}} \times [\text{Fe}]_{\text{sam}} = V_{\text{std}} \times [\text{Fe}]_{\text{std}}$$

$$10.0 \text{ mL} \times [\text{Fe}] = 6.08 \text{ mL} \times 11.1 \text{ ppm}$$

$$[\text{Fe}] = 6.75 \text{ ppm}$$

Internal Standard Method

Reduce matrix and instrument effects

1. Most convenient when variations in analytical sample size, position, or matrix limit the precision of a technique.
2. May correct for certain types of noise.

رح نحكي عن طريقة ال internal standard method ... هسا هاي
طريقة ل sample عليها مشاكل باستجابة الجهاز مثلا الرصاص بالماء
ال spectra إلو حادة ودقيقة لكن لو آجي للرصاص بال urine بتكون
ال spectra إلو متعرجة ومش دقيقة فانا لو حقنت العينة هاي بالجهاز
وحسبت الإستجابة إلها رح تكون مصيبة لأنو في عندي matrix ومواد
غريبة حسبتها انا من ضمن الرصاص فرح يكون التركيز كثير عالي وأعلى
بكثير من الطبيعي فهاي الطريقة عشان اتفادي هاي المشكلة فبقدر قيمة
الرصاص بال urine بمادة ثانية شبيهة للرصاص وبنفس صفاتو
الفيزيائية وما يتأثر بال matrix ووما بتيجي بتترتب عليها مواد آخر
وبحالة الرصاص عندي ال Cu..

Internal Standard Procedure

1. Prepare a set of standard solutions for analyte (A) as with the calibration curve method, but add a constant amount of a second species (B) to each solution.
2. Prepare a plot of S_A/S_B versus $[A]$.
3. External calibration equation

$$S_A/S_B = mC + b$$

Notes

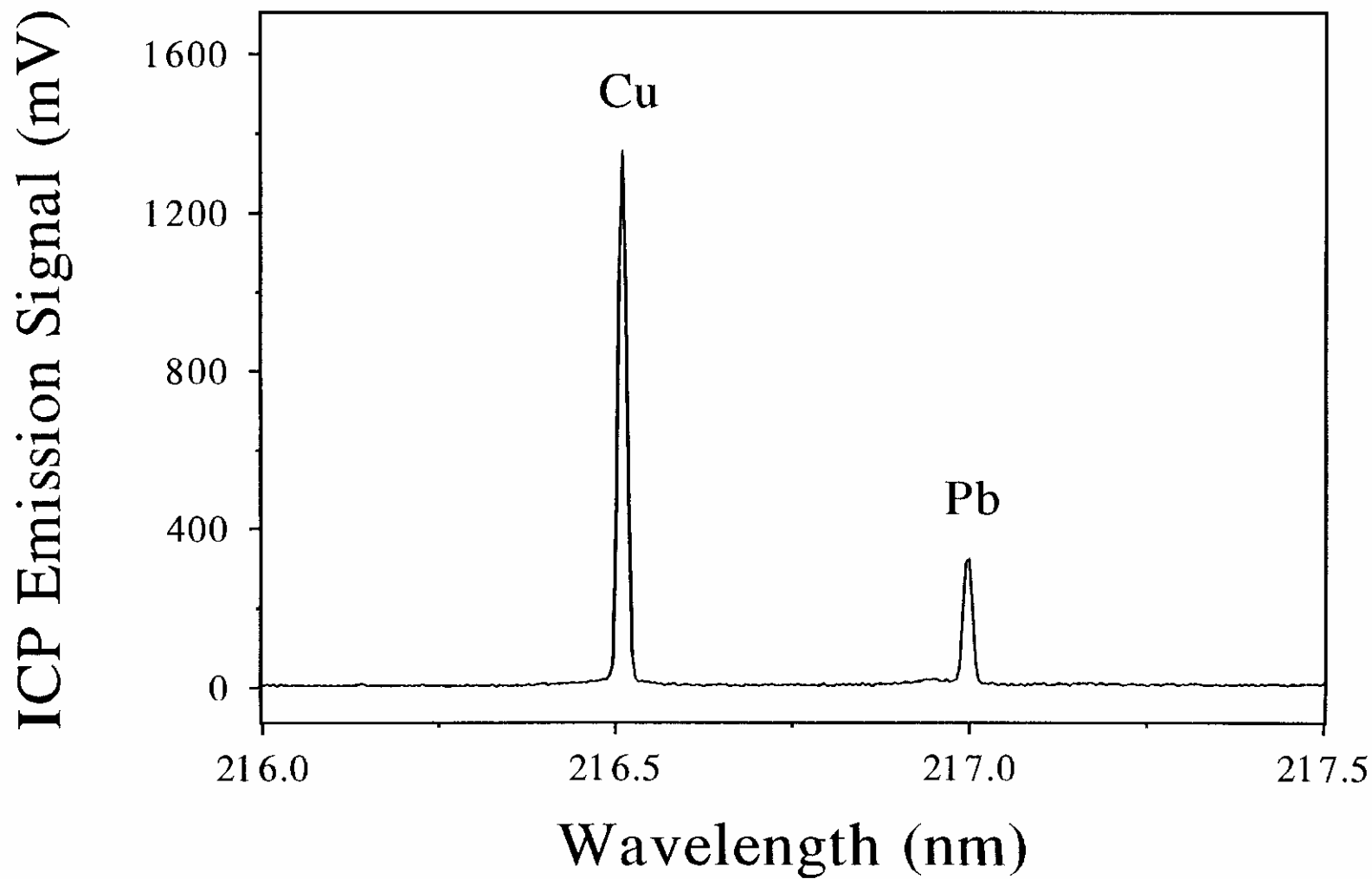
1. The resulting measurement will be independent of sample size and position.
2. Species A & B must not produce signals that interfere with each other. Usually they are separated by wavelength or time.

باخذ volumetric flask وفي وفي standard للرصاص معروف التركيز أنا محضرينو و standard للنحاس بال flask يبدأ أضيف 100 ppm من النحاس بكل flask 100 ppm والرصاص بضيفو بكميات متصاعدة بعدين بمزجهم مع بعض وبكمل ال volume بروح على الجهاز وبحسب الاستجابة رح يطلع عندي استجابتين بالجهاز استجابة للنحاس واستجابة للرصاص بقسم استجابة الرصاص على النحاس وهيكون تكون طلعت ال y اما ال x فهو حجم الرصاص لانو هو كان متصاعد الحجم فيه ... بطلع المعادلة $y = \text{slope } x + \text{intercept}$... هسا هاد كلو انا محضرو بالمختبر لسا ما استخدمت عينة المريض .. بعد ما اطلع المعادلة وأخلص بجيب 100ppm من النحاس وعينة المريض وبحطها بالجهاز رح تطلع قراءة للنحاس وقراءة للرصاص بقسم الرصاص على النحاس وبعوضهم مكان y وبعدها بطلع ال x ال x هاي تعود للرصاص لانو انا ضفت كمية ثابتة من النحاس وقسمت عليها فزي كأني قسمت على ثابت ...

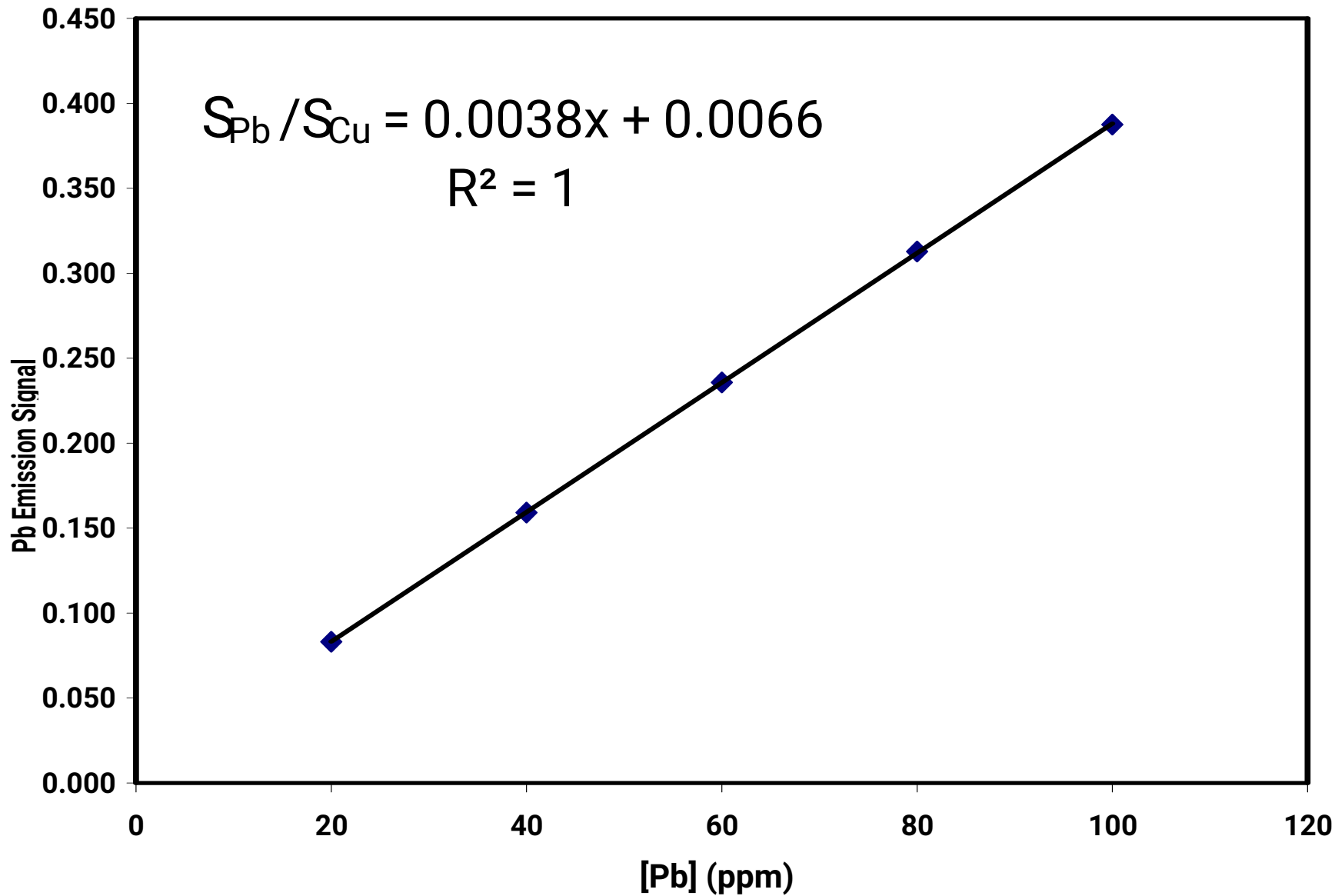
Example: Pb by ICP Emission

Each Pb solution contains
100 ppm Cu.

[Pb] (ppm)	Signal		
	Pb	100 ppm Cu	Pb/Cu
20	112	1347	0.083
40	243	1527	0.159
60	326	1383	0.236
80	355	1135	0.313
100	558	1440	0.388



Internal Standard Correction



Results for an **unknown sample** after adding
100 ppm Cu

Run	Signal		
	Pb	Cu	Pb/Cu
1	346	1426	0.243
2	297	1229	0.242
3	328	1366	0.240
4	331	1371	0.241
5	324	1356	0.239
mean	325	1350	0.241

$$0.241 = 0.0038 X + 0.0066$$

$$X = 61.684 \text{ ppm of Pb}$$

ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES

Karl Fischer titration

هسا رح نحكي عن ال karl Fischer titration هو جهاز لتقدير الرطوبة بالعينة سواء كانت طعام او دواء ... لما نروح نشترى على سبيل المثال ملابس بكون في كيس هاد الكيس في مادة كيميائية بتمتص الرطوبة ليش بحطوها طيب لانو لو كان في سوء تخزين وفي رطوبة وما في كيس بكون في بكتيريا بالجو بتنمو داخل هاي الملابس وبتطلع للملابس رائحة وبتسبب مشاكل جلدية اذا لبسنا الملابس مباشرة بدون غسيل ... نفس الاشئ بالدواء هسا الدولء مغلف بين طبقة من الألمنيوم وطبقة بلاستيك في بيناتهم فراغ صغير لازم اعرف شو كمية الرطوبة اللي فيه عشان بتأثر على ال expired date الدواء عشان هيك بنلاقي نفس ال product بأشكل مختلفة إلهم expired date مختلفة فلان انا احدد نسبة الرطوبة بدقة لانو اذا ما طابقت النسبة اللي حاطيتها ال FDA ما بتقبلها ... كمان مثال اللي هو الشوكولاتة اللي بتنباع بكميات كبيرة وباسعار رخيصة لانو بكون صايل على ال expired date وقت قليل وبدو يبيعها قبل ما يكبها

اللي اخترع هاد الجهاز هو عالم ألماني إسمو karl Fischer كان يشتغل على تفاعل وبالصدفة لاقى إنو اليود 12 تحول من اللون الاصفر الى عديم لون بسبب وجود الماء ولاقى إنو نسبة إستهلاك اليود نفس نسبة إستهلاك الماء واللي هي 1:1 ومن خلال هاي العملية قدر انو يحدد نسبة الماء باستخدام نسبة اليود ومن هاي الفكرة حولها لجهاز ...

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)

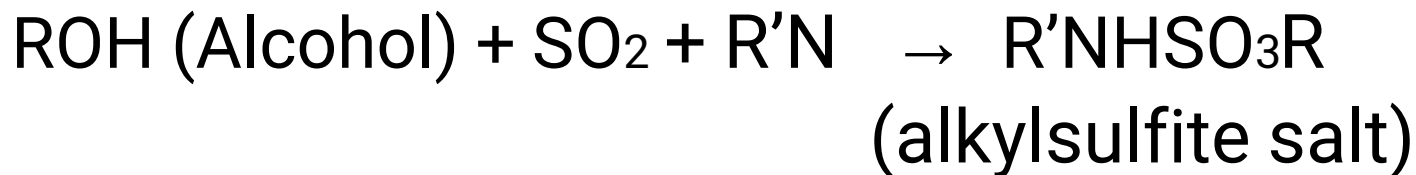


- Modified to determine water in non-aqueous medium,
excess of sulfur dioxide
- Using methanol as solvent, base (pyridine as buffering agent)

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

Karl Fischer reaction

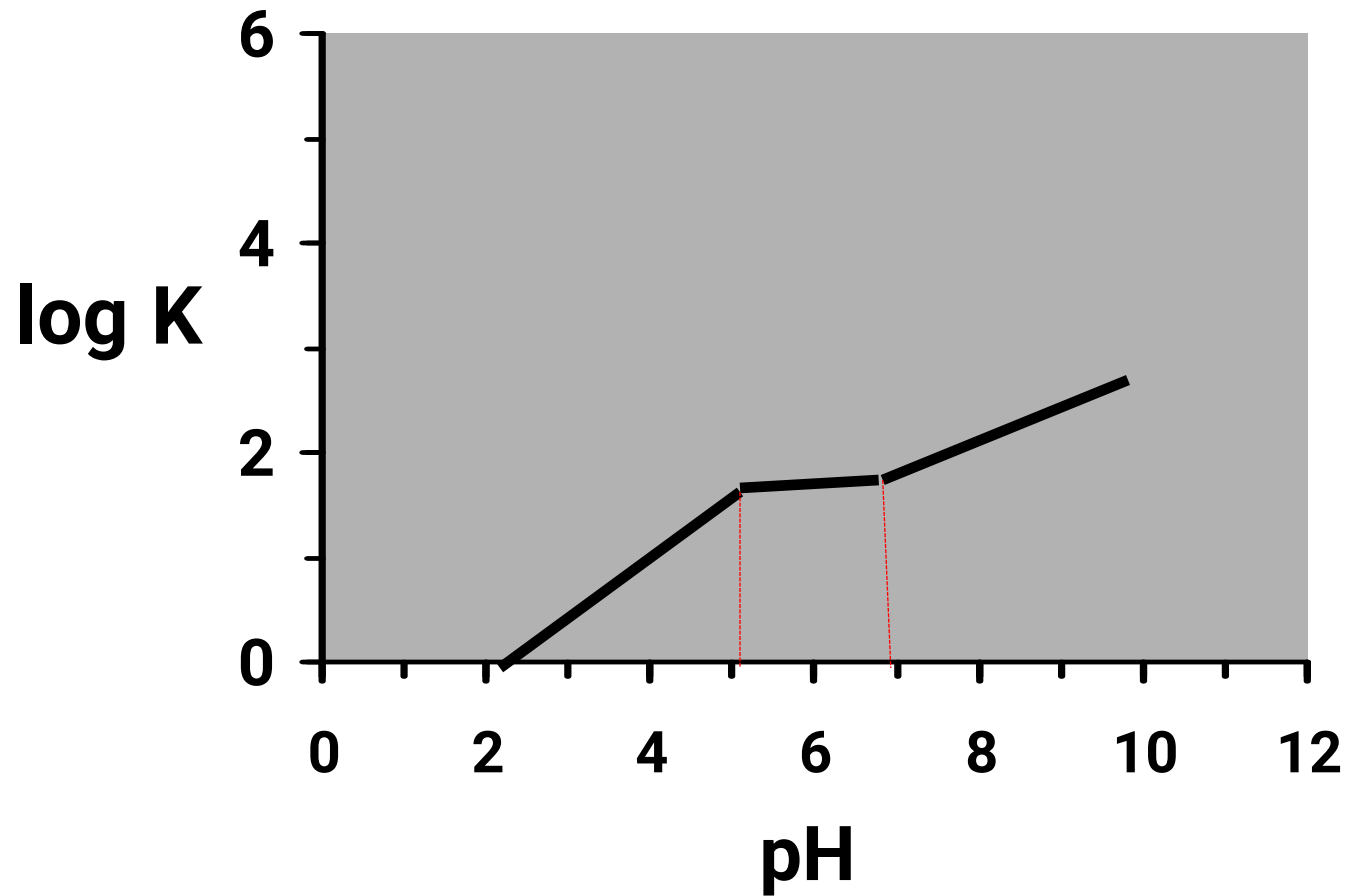
- Step 1: The alcohol reacts with sulfur dioxide (SO₂) and base to form an intermediate alkylsulfite salt



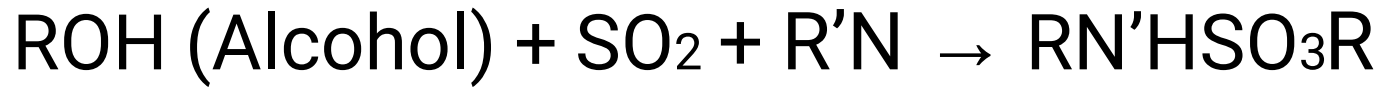
- Step 2: Alkylsulfite salt oxidized by iodine to an alkylsulfate salt.



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

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

1- Volumetric Titration method:

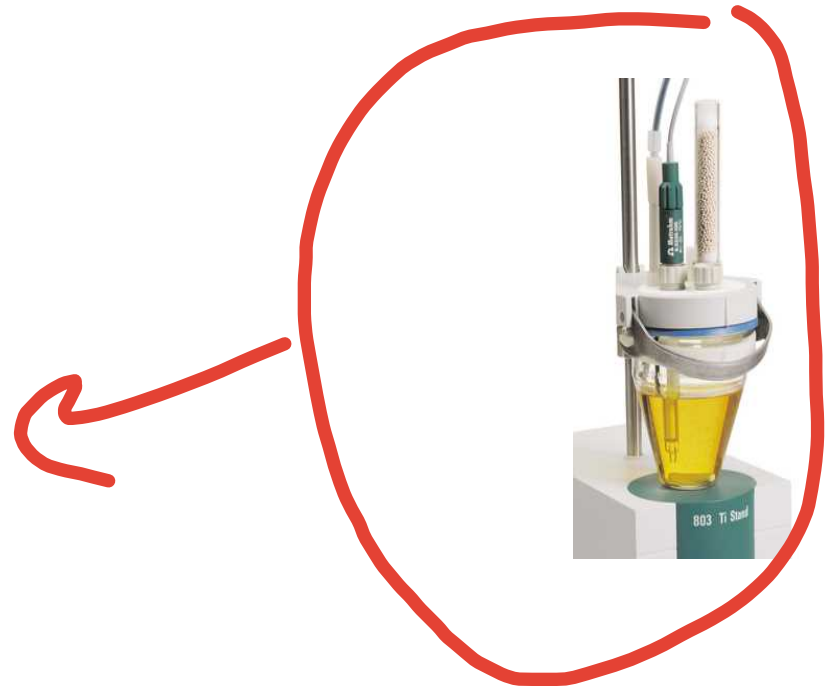
Iodine directly added, reagent volume measured

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

f = Water mg/ml

TS = Titrant standard

هاد هو الجهاز اللي العالم اخترعو



فكرة الجهاز هو عبارة عن titration الوعاء اللي تحت يكون في العينة اللي بدي أحسبها الرطوبة وفوق يكون في يود كل ما تنزل يود وتلاقي ماء بال sample رح يضل المحلول colourless متى ما نزلت قطرة وحدة وحولت ال solution من colourless لأصفر بعرف إنو خلص الماء اللي في ال sample وبوقف الجهاز ال titration ومن خلال كم إستهلكت يود رح يكون معادل لنسبة وجود الماء في ال sample فانا حسبت نسبة الماء من خلال اني اشوف التغير في اللون ...

هسا بدنا نعرف إنو بهاي العملية ال sulfite اللي ال formal charge
إلو $(\text{SO}_3)^{2-}$ بتحول من خلال ال oxidation ل sulfate اللي
شحنتو $(\text{SO}_4)^{2-}$ وكمان بنتج إلكترونين هحول الإلكترونين ما يكونو
موجودين الا لما ينوجد الماء بتفاعلو هحول الإلكترونين مع اليود وبخلو
لونو colourless متر ما ينتهي الماء ويصير اللون أصفر بشوف كم
إستهلكت I₂ ومن خلال معادلة بعرف نسبة الماء ...



Artery Academy

Done by Amarat