INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS

OUTLINE:

Classification of Analytical Methods

Types of Instrumental Methods

Instruments for Analysis

Selecting an Analytical Method

Calibration of an Instrumental Methods

Definitions

Analytical Chemistry: The Science of Chemical Measurements.

الكيمياء التحليلية: علم القياسات الكيميائية.

***Analyte*:** The compound or chemical species to be measured, separated or studied.

المادة المراد تحليلها: المركب أو النوع الكيميائي المراد قياسه أو فصله أو دراسته.

Qualitative instrumental analysis is that measured property that indicates *presence* of analyte in matrix

التحليل الآلي النوعي هو الخاصية المقاسة التي تشير إلى وجود المادة المراد تحليلها في المادة الأساسية

Quantitative instrumental analysis is that magnitude of measured property that is proportional to *concentration* of analyte in matrix

التحليل الآلي الكمي هو مقدار الخاصية المقاسة الذي يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها في المصفوفة

الطرق التقليدية والآلية

CLASSICAL AND INSTRUMENTAL METHODS

CLASSICAL:

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

النوعية - التحديد عن طريق اللون، والمؤشرات، ونقاط الغليان، والروائح

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

الكمي - الكتلة أو الحجم (مثل الوزني، والحجمي)

INSTRUMENTAL:

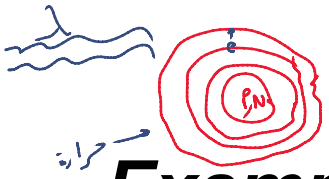
Qualitative- chromatography, electrophoresis and identification by measuring physical property (e.g. spectroscopy, electrode potential)

النوعي - الكروماتوغرافيا، والرحلان الكهربائي، والتحديد عن طريق قياس الخاصية الفيزيائية (مثل التحليل الطيفي، وجهد القطب)

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

التحليل الكمي - قياس الخاصية وتحديد العلاقة بالتركيز (مثل قياس الطيف الضوئي، وقياس الطيف الكتلي). غالبًا ما تُستخدم نفس الطريقة الآلية للتحليل النوعي والكمي.

Types of Instrumental Methods



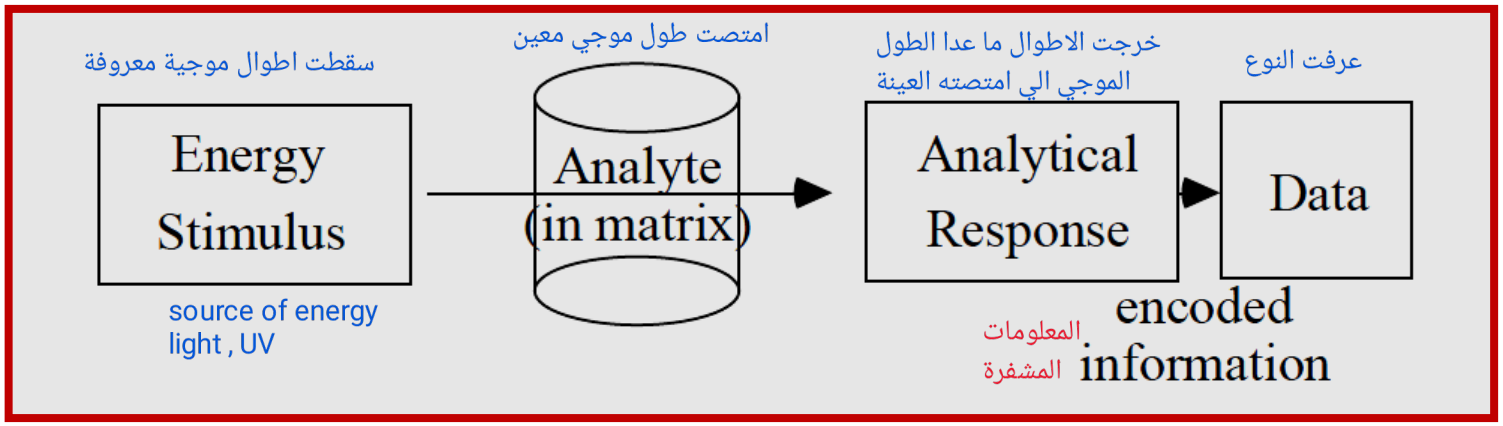
بصير في تهيج وبعطيني طول موجي معين بال
من الجدول الدوري بعد التسخين colume 1and 2

Example methods

تقنية التحليل الطيفي **Spectroscopy Technique**	**Radiation emission** انبعاث الإشعاع	**Emission spectroscopy, fluorescence, phosphorescence, luminescence** مطيافية الانبعاث، التألق، الفسفرة، التألق الضوئي
	Radiation absorption امتصاص الإشعاع امتصاص الطاقة وبعطيني طول موجي بعد ما اسقطت عليه ضوء	**Absorption spectroscopy spectrophotometry, photometry, nuclear magnetic resonance NMR** قياس الطيف الامتصاصي، قياس الضوء، الرنين المغناطيسي النووي NMR،
التقنية الكهربائية **Electrical Technique**	**Electrical potential** الجهد الكهربائي	**Potentiometry** قياس الجهد التعادل MV=MV
	Electrical charge الشحنة الكهربائيه	**Coulometry** قياس الكولومترية
	Electrical current التيار الكهربائي	**Voltammetry - amperometry, polarography** قياس الفولتية - قياس التيار، قياس الاستقطاب،
	Electrical resistance المقاومة الكهربائية	**Conductometry** قياس التوصيلية
Thermal Technique التقنية الحرارية	**Thermal** الحرارية	**Thermal gravimetry, calorimetry** التحليل الحراري الوزني، قياس السعرات الحرارية

بقيس مثلا وزنة ال heavy metal ب fruit معينة
عن طريق الحرق بحرق كل شي ما عدا ال heavy
metal بعدين باخذ الفرق وبعرف وزنتهم

Instrumental Methods



هسا عشان اعرف الكمية بسقط بس الطول يلي امتصته كمية محددة مثلا 100 وبعدين العينة امتصت مثلا 40 و عرفت ال molecules

Block diagram for the overall process of instrumental measurement.

مخطط كتلي للعملية الشاملة للقياس الآلي.

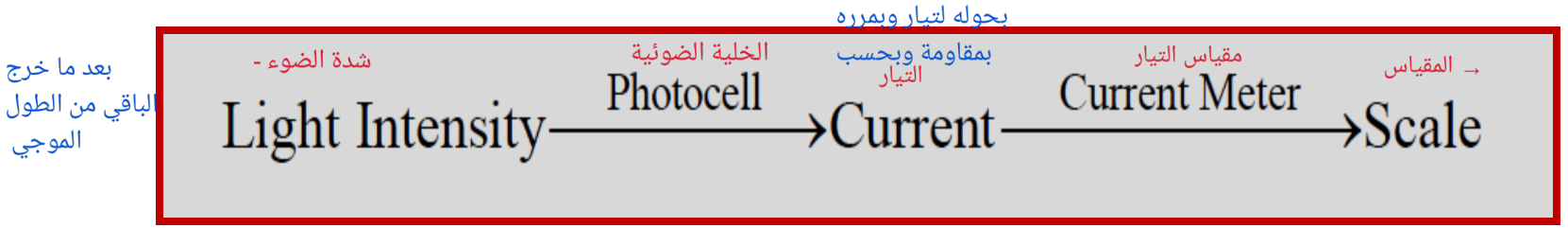
Example:	**spectrophotometry**
Instrument:	**spectrophotometer**
Stimulus:	**monochromatic light energy**
Analytical response:	**light absorption**
Transducer:	**photocell**
Data:	**electrical current**
Data processor:	**current meter**
Readout:	**meter scale**

مجالات البيانات: طريقة لترميز الاستجابة التحليلية في إشارات كهربائية أو غير كهربائية.

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

التحويلات بين المجالات: تحويل المعلومات من مجال إلى آخر.

Interdomain conversions: transform information from one domain to another.



Detector

device that indicates change in environment

كاشف
جهاز يشير إلى التغير في البيئة

انواع ال cell الي بتحسب

ex: UV light

Transducer

device that converts non-electrical to electrical data

محول الطاقة
جهاز يحول البيانات غير الكهربائية إلى بيانات كهربائية

Sensor

device that detects physical, chemical or biological properties to electrical data

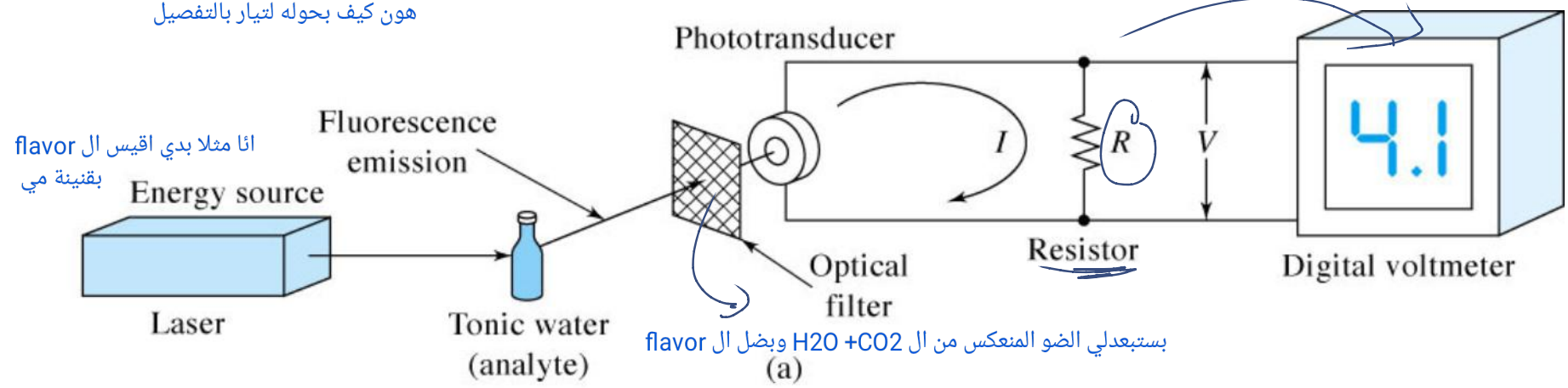
ex : pH meter or thermometer

المستشعر
جهاز يكشف عن الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية ويحولها إلى بيانات كهربائية

Block diagram of a fluorometer

هون كيف بحوله لتيار بالتفصيل

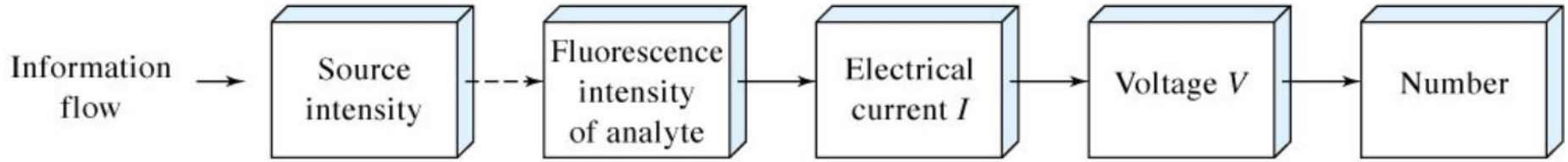
حولناه لقراءة



انا مثلا بدي اقيس ال flavor بقنينة مي

بستبعدلي الضو المنعكس من ال H2O +CO2 وبضل ال flavor

(a)



(b)

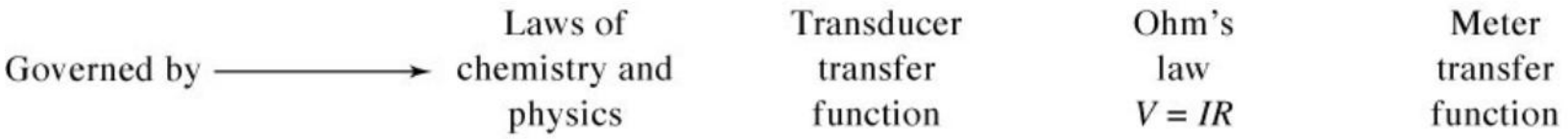


FIGURE 1-3 A block diagram of a fluorometer showing (a) a general diagram of the instrument, (b) a diagrammatic representation of the flow of information through various data domains in the instrument, and (c) the rules governing the data domain transformations during the measurement process.

الشكل 1-3: مخطط انسيابي لجهاز قياس الفلورة يوضح (أ) مخططًا عامًا للجهاز، (ب) تمثيلًا تخطيطيًا لتدفق المعلومات عبر مختلف مجالات البيانات في الجهاز، و(ج) القواعد التي تحكم تحويلات مجال البيانات أثناء عملية القياس.

معايير الجدارة

Figures of Merit

خصائص الأداء: معايير الجودة

Performance Characteristics: Figures of Merit

كيف نختار طريقة تحليلية؟ ما مدى جودة القياس؟

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

ما مدى دقة منحنى المعايرة في اتباع خط مستقيم؟ - الخطية.

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

ما مدى قابلية التكرار؟ - الدقة

How reproducible? – **Precision**

ما مدى قرب القيمة الحقيقية؟ - الدقة/التحيز

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

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

ما أصغر فرق يمكن قياسه؟ - الحساسية

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

ما هو نطاق الكميات؟ - النطاق الديناميكي

ما مقدار التداخل؟ - الانتقائية

How much interference? - **Selectivity**

FIGURES OF MERIT: Linearity

• مدى دقة منحنى المعايرة في اتباع خط مستقيم. •

(مربع معامل الارتباط) R^2

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

كل ما كانت اقرب للواحد كان احسن ومقبول اكثر

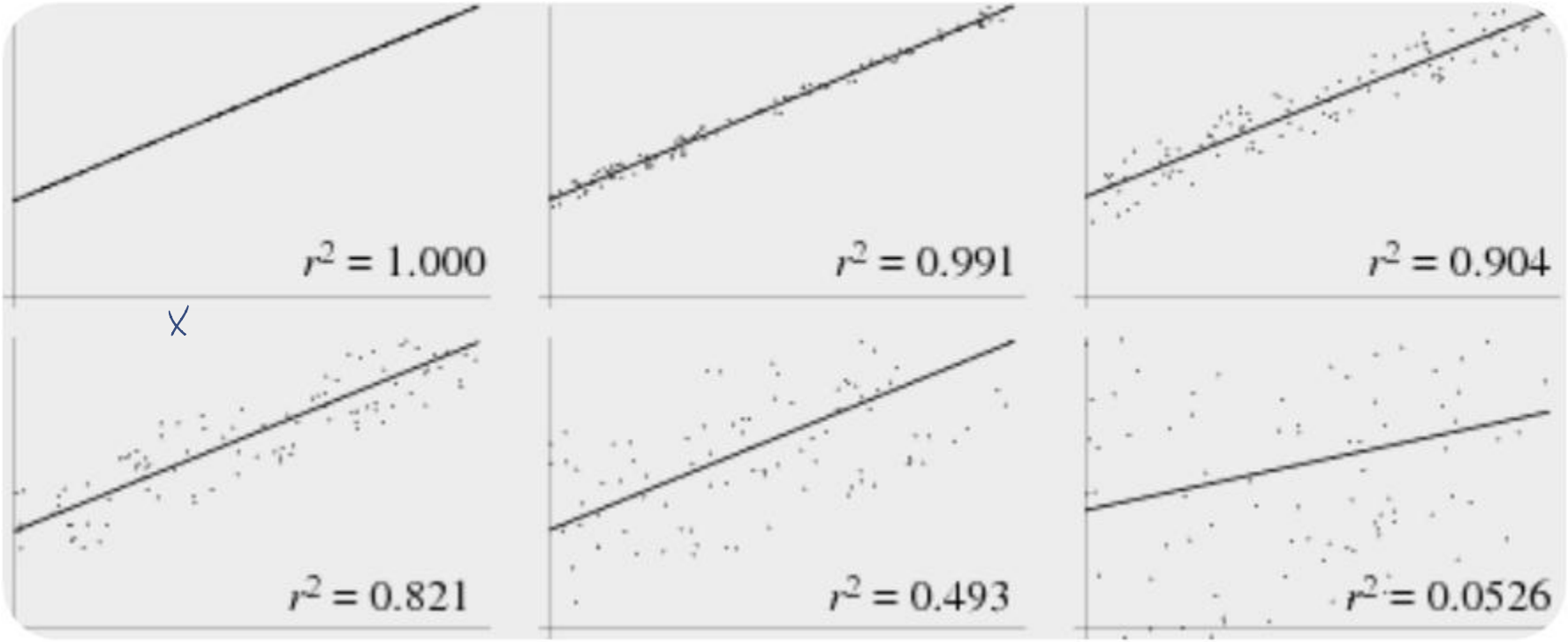
الحد المقبول من 0.88ل 1

القيم

mean

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

x: concentration
Y: response of instrument



FIGURES OF MERIT: PRECISION

معايير الجودة: الدقة

only one concentration and more repeating

هون الفرق بين القراءات عن ال mean للقراءات

INDETERMINATE OR RANDOM ERRORS

أخطاء غير محددة أو عشوائية

instrument error only

اذا كانت عالية معناته في فروقات عالية لنفس التركيز ، الجهاز مش مقبول

x: response

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

Variance: s^2

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

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

FIGURES OF MERIT: ACCURACY

معايير الجدارة: الدقة

only one concentration and more

human or instrument error but mainly human error

تحديد الأخطاء (المشغل، الطريقة، الجهاز)

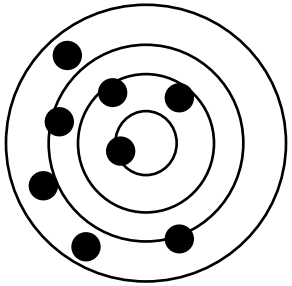
DETERMINATE ERRORS (operator, method, instrumental)

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

هون الفرق بين القراءات مع ال reference
الي جايبني من الشركة

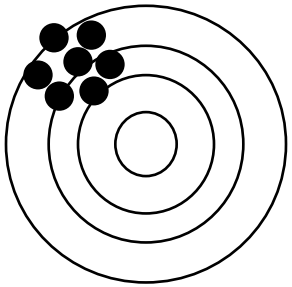
توضيح الفرق بين "الدقة" و"الدقة"

Illustrating the difference between "accuracy" and "precision"

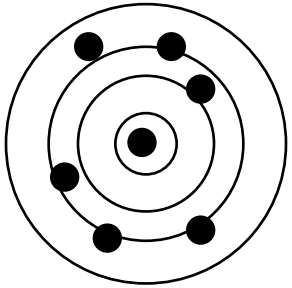


Low accuracy, low precision

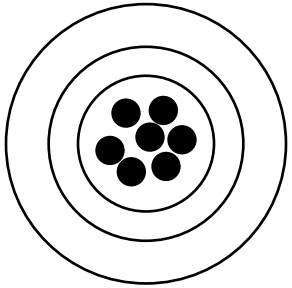
accuracy : هو الاقرب لل center
precision: بعد النقاط عن بعدهم



Low accuracy, high precision

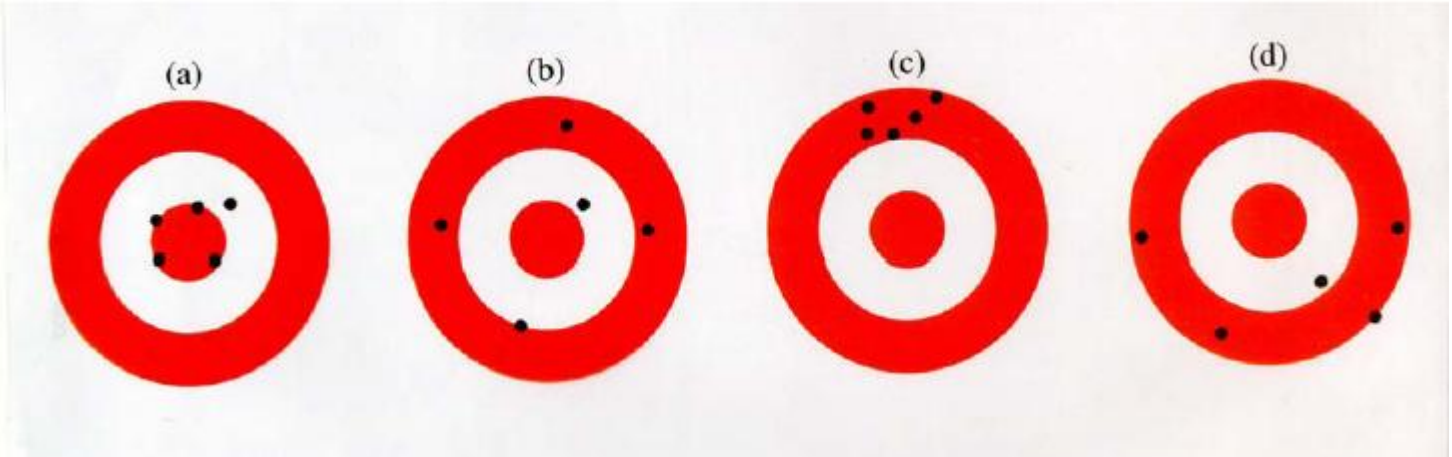


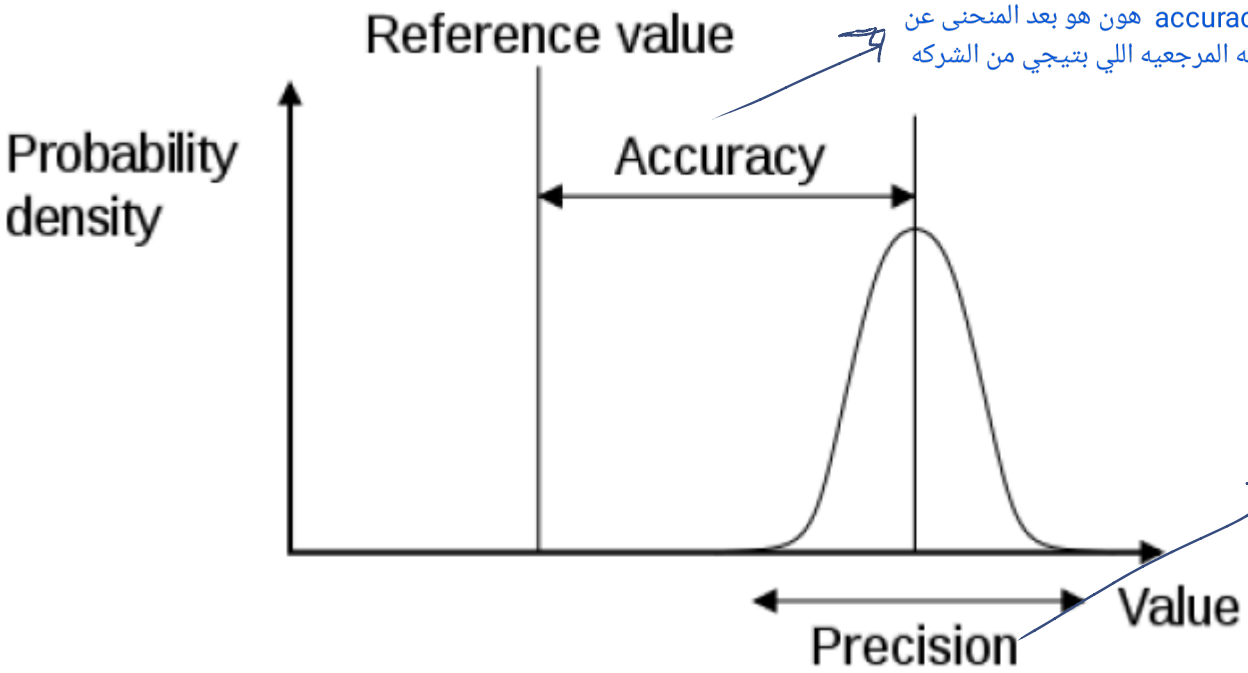
High accuracy, low precision



High accuracy, high precision

Accuracy vs Precision





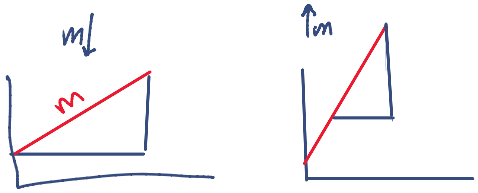
ال accuracy هون هو بعد المنحنى عن القيمه المرجعيه اللي بتيجي من الشركه

كل ما كان المنحنى ضيق زادت ال precision

FIGURES OF MERIT: SENSITIVITY

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.

تشير إلى استجابة الجهاز للتغيرات في تركيز المادة المراد تحليلها أو مقياس لقدرة الطريقة على التمييز بين الاختلافات الصغيرة في التركيز في عينات مختلفة. تتأثر بميل منحنى المعايرة.



Sensitivity = γ= m/Ss

m = slope; كل ما زاد ال slope زادت ال sensitivity

Ss is the standard deviation of measurement

كل ما قلت ال standard deviation زادت ال sensitivity والاحسن في جميع الاحوال انه ال Ss تقل

(كلما زاد ميل منحنى المعايرة m، زادت حساسية القياس)

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

FIGURES OF MERIT: LIMIT of DETECTION (LOD)

أقل تركيز ممكن الجهاز يتحسسه بدون دقه

Signal must be bigger than random noise of blank

يجب أن تكون الإشارة أكبر من الضوضاء العشوائية للعينة الفارغة

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)

عادةً 3 أضعاف نسبة الإشارة إلى الضوضاء (بناءً على الانحراف المعياري للضوضاء)

or

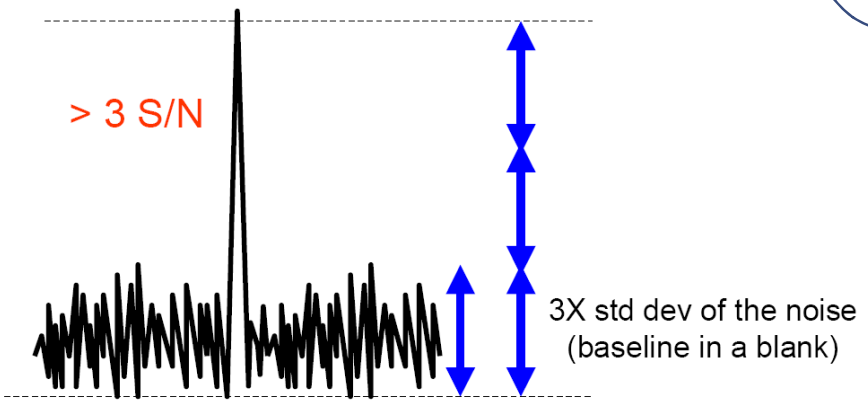
LOD =3 x Standard deviation of blank/ Slope

للـ blank فقط

$LOD = 3 \times S_b/m$ بوحدة التركيز

هذا القانون اللي بنعتمده

Is this peak real?



يعني احنا بنستفيد منه بس انه يحدد لي وجود الماده
بدون ما يحدد لي كمية دقيقه

FIGURES OF MERIT: DYNAMIC RANGE

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

عند حد الكشف، يمكننا القول بثقة أن المادة المراد تحليلها موجودة، ولكن لا يمكننا إجراء قياس كمي موثوق

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

حد الكمية (LOQ): (أدنى) يمكن عنده إجراء قياسات كمية موثوقة. يساوي 10 × متوسط الإشارة للعينة الفارغة، أي 10Sbl.

LOQ =10 x Standard deviation of blank/ Slope

LOQ=10 xSb/m

اقل تركيز يمكن تحسسه وبدقة عالية للكمية

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

حد الخطية (LOL): عندما لا تعود الإشارة متناسبة مع التركيز

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

(LOQ to LOL)

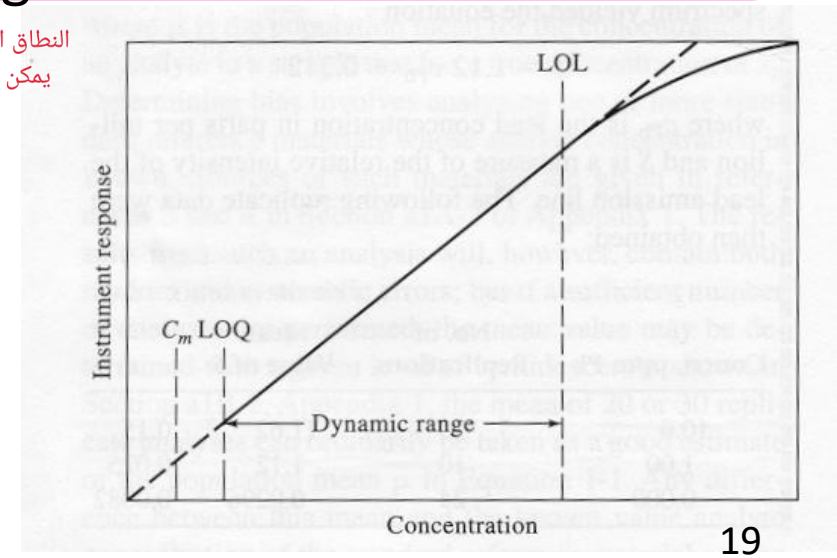
النطاق الديناميكي: أقصى نطاق يمكن عنده إجراء قياس دقيق

From limit of quantitation to limit of linearity

LOQ: 10 s of blank

LOL: 5% deviation from linear

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



Example:

An analysis of the calibration data for the determination of lead based upon its flame emission spectrum yielded an equation: $S = 1.12C + 0.312$ where C is the Pb concn in ppm and S is a measure of the relative emission intensity. The following replicate data were obtained:

Concn (C), ppm	No. of replicates	Mean value of S	Std. dev.
10.0	10	11.62	0.15
1.00	10	1.12	0.025
0.000	24	0.0296	0.0082

مثال بسيط لحساب الاشياء السابقه تطبيق مباشر

Calculate (a) the calibration sensitivity, (b) the analytical sensitivity at 1 and 10 ppm of Pb,(c) the limit of detection limit (LOD), and ,(d) the limit of quantification limit (LOQ)

Example Solution:

a) calibration sensitivity is the slope of the calibration curve = 1.12

b) Using $\gamma = m/S_s$: at 10 ppm $\gamma = 1.12 / 0.15 = 7.5$ at 1 ppm

$\gamma = 1.12 / 0.025 = 45$

c) LOD= 3 x Sb/ slope= 3 x 0.0082/1.12 = 0.0219

d) LOQ= 10 x Sb/ slope= 10 x 0.0082/1.12 = 0.0732

CALIBRATION METHODS

أساس التحليل الكمي هو أن مقدار الخاصية المقاسة يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها

Basis of *quantitative* analysis is magnitude of *measured property* is proportional to *concentration* of analyte

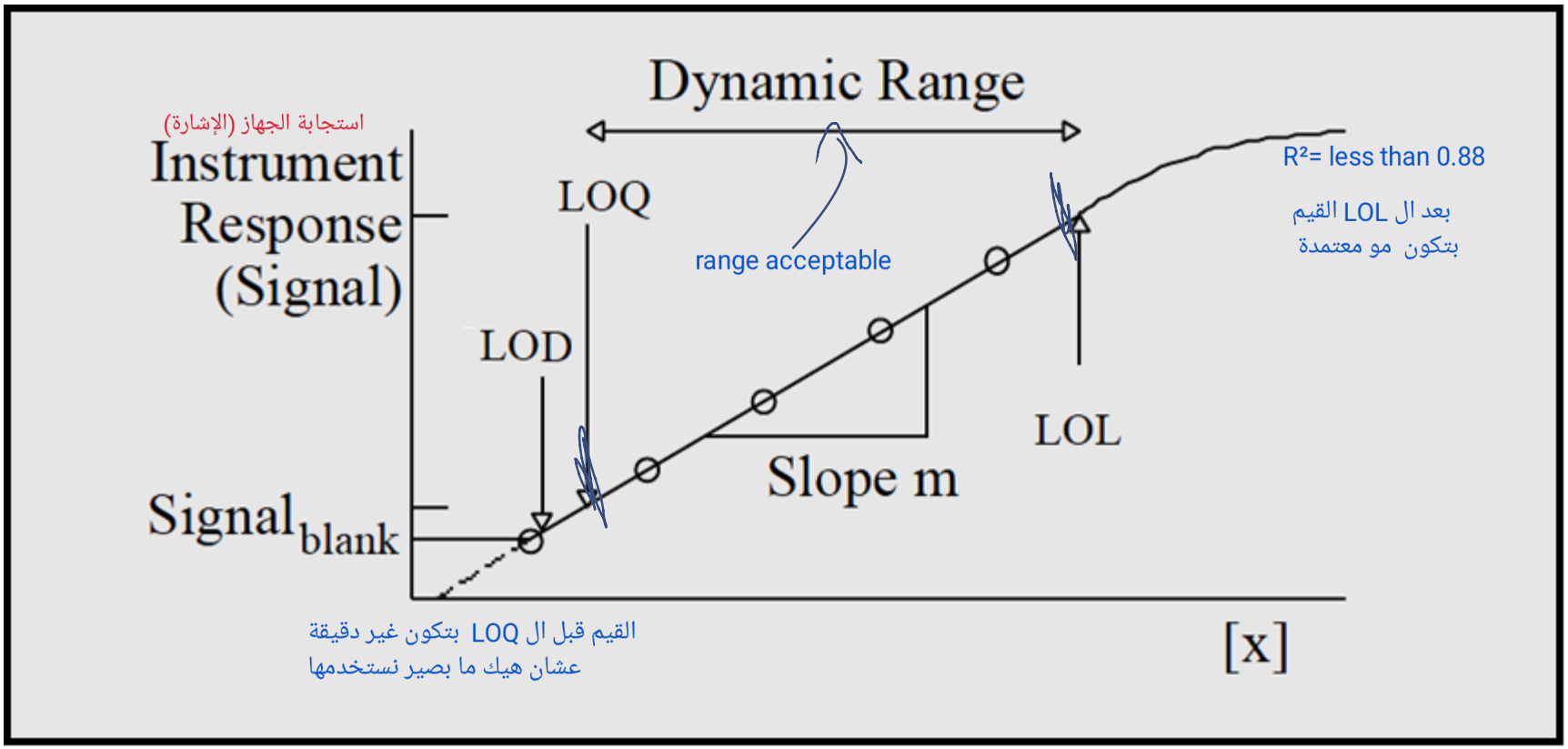
هاي نفسها y= m x ± b

$$\text{Signal} \propto [x] \quad \text{or} \quad \text{Signal} = m[x] + \text{Signal}_{\text{blank}}$$

$$[x] = \frac{\text{Signal} - \text{Signal}_{\text{blank}}}{m}$$

CALIBRATION CURVES (WORKING or ANALYTICAL)

منحنيات المعايرة (العملية أو التحليلية)



SAMPLE PROBLEM:

Analyte Concentration (ppm*) (X)	Absorbance (y)
0.0 (blank)	0.05
0.9	0.15
2.0	0.24
3.1	0.33
4.1	0.42

Define Variance and Covariance:

$$S_{xx} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \qquad S_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N-1}$$

$$\bar{x} = 2.02 \quad \bar{y} = 0.238$$

$$S_{xx} = \frac{\left(2.02^2 + 1.12^2 + 0.02^2 + 1.08^2 + 2.08^2\right)}{4} = \frac{10.828}{4} = 2.707$$

$$S_{xy} = \frac{(-2.02 \times -0.188) + (-1.12 \times -0.088) + (-0.02 \times 0.002) + \ldots}{4}$$

$$= \frac{0.9562}{4} = 0.23905$$

m= covariance / variance

$$\text{Slope: } m = \frac{S_{xy}}{Sx} = \frac{0.23905}{2.707} = 0.0883$$

y= m x ± b

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

هذول ال mean للقيم الي بالجدول ، بعوضها في المعادله
بعد ايجاد الميل طبعا عشان اطلع ال intercept (b)

$$\text{Intercept: } = 0.238 - (0.0883 \times 2.02)$$

$$= 0.0596$$

تركيز ال yبجيبه من ال
بعد ما احللها بالجهاز sample
وبطلع ال x

Calibration expression is

Absorbance=0.0883[Analyte (ppm)]+0.0596

Calibration Techniques

تقنيات المعايرة

متى بستخدم كل وحده منها؟

Calibration Techniques

١٠. طريقة منحنى المعايرة الخارجي

- 1. External Calibration Curve Method

عندما تكون العينه نظيفه ولا يوجد تاثير كبير من مكونات العينه (matrix)

- 2. Standard Additions Method

٢٠. طريقة الإضافات القياسية

عندما تؤثر ال matrix على العينه مثل البلازما

- 3. Internal Standard Method

٣٠. طريقة المعيار الداخلي

اختلاف في الحجم او فقد اثناء التحضير

External Calibration Curve Method

نركز لانه هون الفرق بينها وبين الطريقه الثانيه
هون large samples
اما الطريقه الثانيه فهي small number of samples

1. Most convenient when a large number of similar samples are to be analyzed.

١. الأكثر ملاءمة عند تحليل عدد كبير من العينات المتشابهة.

2. Most common technique.

2. التقنية الأكثر شيوعًا.

3. Facilitates calculation of Figures of Merit.

3. تسهل حساب أرقام الجدارة.

External Calibration Curve Procedure

1. Prepare a series of standard solutions (analyte solutions with known concentrations).

1. تحضير سلسلة من المحاليل القياسية (محاليل المادة المراد تحليلها بتراكيز معروفة).

2. Plot [analyte] vs. Analytical Signal.

2. ارسم (المادة المراد تحليلها) مقابل الإشارة التحليلية.

3. Use signal for unknown to find [analyte].

3. استخدام الإشارة للمادة المجهولة لإيجاد تركيز المادة المراد تحليلها.

مثال: الرصاص في الدم بواسطة GFAAS

Example: Pb in Blood by GFAAS

[Pb] (ppb)	Signal (mAbs)
0.50	3.76
1.50	9.16
2.50	15.03
3.50	20.42
4.50	25.33
5.50	31.87

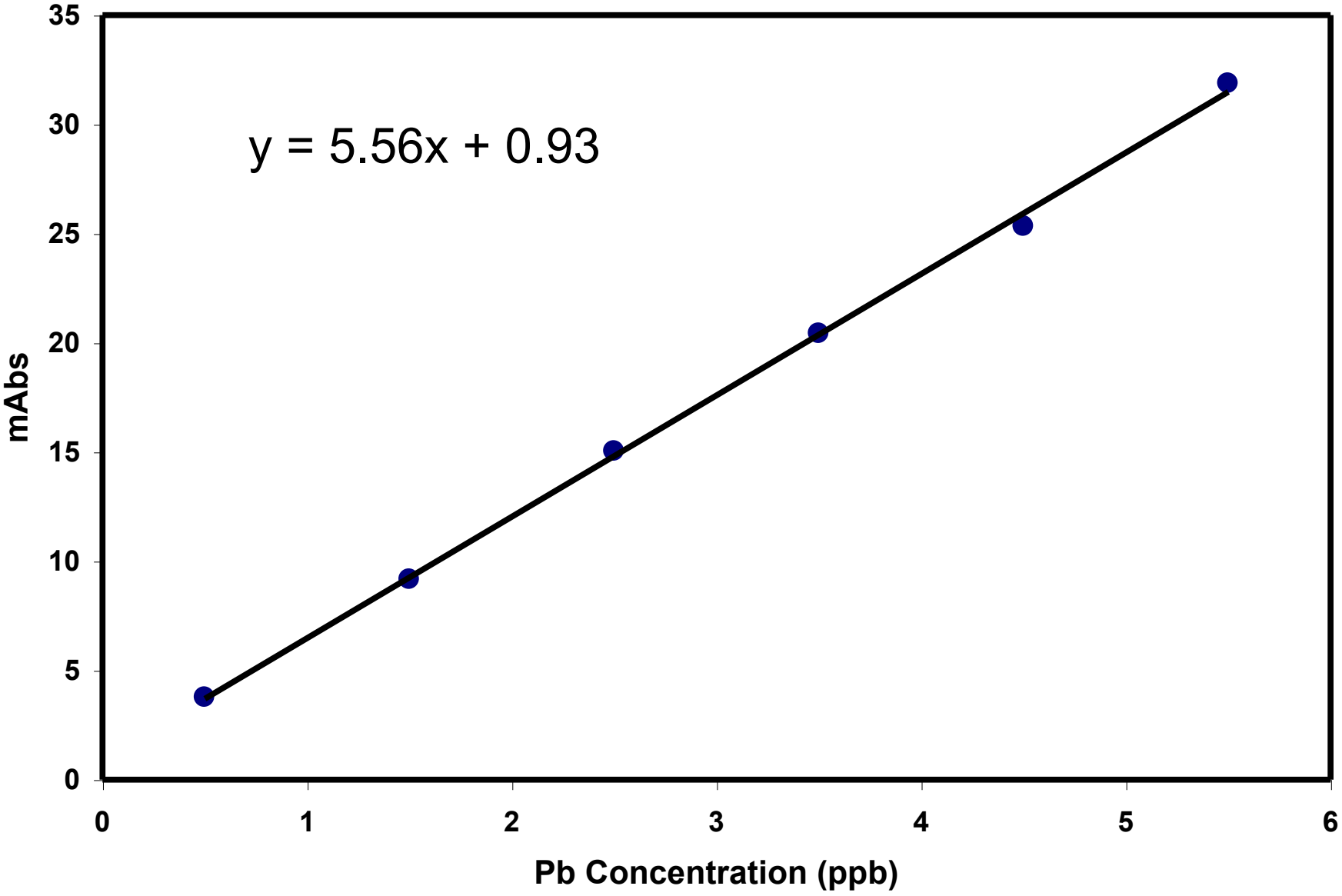
Results of linear regression:

$$S = mC \pm b$$

$$m = 5.56 \text{ mAbs/ppb}$$

$$b = 0.93 \text{ mAbs}$$

هذول تعلمنا نطلعهم ونطلع المعادلة
وكمان بامكاننا نطلعهم من الاله الحاسبه مباشره


y = 5.56x + 0.93
mAbs
Pb Concentration (ppb)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
1
2
3
4
5
6

هون طبعا بنحسب ال LOD على القانون مباشره بسيط جدا

Calculate the LOD for Pb

20 blank measurements gives an average signal

0.92 mAbs

with a standard deviation (Sb) of

$$\sigma_{bl} = 0.36 \text{ mAbs}$$

LOD = 3 Sb/m = 3 x 0.36 mAbs / 5.56 mAbs/ppb

LOD = 0.2 ppb

Find the LOL for Pb

حسبنا ال LOD لل x,y

Lower end = LOD = 0.2 ppb

(include this point on the calibration curve)

S_{LOD} = 5.56 x 0.2 + 0.93 = 2.0 mAbs

(0.2 ppb (X) , 2.0 mAbs (Y))

ولكن عشان نحسب ال LOL فمافي طريقه نظريه هي فقط طرق عمليه

كيف ؟

Find the LOL for Pb

اذا كان الفرق اكثر من 5% فلا تقبل

1. بنضل نضيف وبنزيد التركيز ومع كل اضافه بنحسب ال R^2 ، اذا ضلت اعلى من 0.88 فالقيم مقبوله وكله تمام اما اذا ضفنا وصارت القيمه اقل من 0.88 فهون يتم رفض القيمه ومن خلالها بنعرف قيمه ال LOL

طريقتين مختلفتين عن بعض

2. بالبدايه بنحضر المحلول بتركيز اعلى بقليل وبنحسب ال response (y) نظريا عن طريق المعادله والخطوات التي تعلمناها بعدين بنحطه بالجهاز وبنشوف القيمه العمليه اللي طلعت معنا بالجهاز ، و بعدين بدنا نشوف الفرق هل هو اقل من 5% او اعلى من 5% اذا اقل من 5% فهو مقبول اما اذا كان اعلى من 5% فهو غير مقبول

Upper end = collect points beyond the linear region and estimate the 95% point.

الحد الأعلى = جمع النقاط خارج المنطقة الخطية وتقدير نقطة 95%.

Suppose a standard containing 18.5 ppb gives rise to s signal of (Y practical= 98.52 mAbs)

لنفترض أن معيارًا يحتوي على 18.5 جزء في البليون يُعطي إشارة (Y العملية = 98.52 ملي امتصاص)

This is approximately 5% below the expected value of (Y theoretical=103.71 mAbs)

هذا أقل بنسبة 5٪ تقريبًا من القيمة المتوقعة (Y النظرية = 103.71 mAbs)

(18.50 ppb , 98.52 mAbs)

% difference= | difference| / the bigger value ×100%

|103.71-98.52| /103.71 ×100% =5%

طريقة الإضافة القياسية لتقليل تأثير المصفوفة

Standard Addition Method
Reduce matrix effect

1. Most convenient when a small number of samples are to be analyzed.

1. الأكثر ملاءمة عند تحليل عدد قليل من العينات.

2. Useful when the analyte is present in a complicated matrix and no ideal blank is available.

2. مفيدة عندما يكون المُحلَّل موجودًا في مصفوفة معقدة ولا تتوفر عينة فارغة مثالية.

عندما تؤثر ال matrix على العينه مثل البلازما

إجراء الإضافة القياسية

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.

1. أضف زيادة واحدة أو أكثر من محلول قياسي إلى عينات متساوية الحجم. ثم يتم تخفيف كل خليط إلى نفس الحجم.

2. Prepare a plot of Analytical Signal versus:
   a) volume of standard solution added, or
   b) concentration of analyte added.

2. قم بإعداد رسم بياني للإشارة التحليلية مقابل:
أ) حجم المحلول القياسي المضاف، أو
ب) تركيز المادة المراد تحليلها المضافة.

Standard Addition Procedure

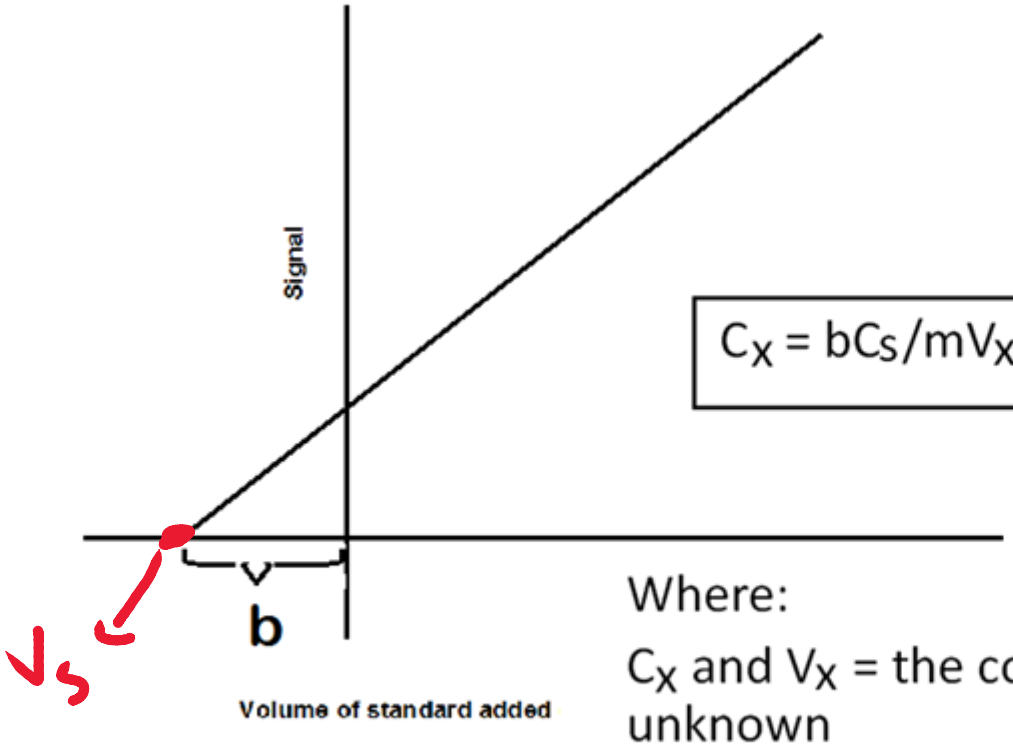
3. The x-intercept of the standard addition plot corresponds to the amount of analyte that must have been present in the sample (after accounting for dilution).

3. يتوافق تقاطع المحور السيني لمنحنى الإضافة القياسية مع كمية المادة المراد تحليلها التي يجب أن تكون موجودة في العينة (بعد مراعاة التخفيف).

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

4. تفترض طريقة الإضافة القياسية ما يلي:
أ) أن المنحنى خطي على مدى التركيز
ب) أن تقاطع المحور الصادي لمنحنى المعايرة سيكون 0

Calculation of standard addition



$$C_X = bC_S/mV_X$$

Where:

C_X and V_X = the concentration and the volume of unknown

تركيز وحجم المحلول المجهول = Vx و Cx

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

تركيز وحجم المحلول القياسي المضاف = Vs و Cs

Example: Fe in Drinking Water

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

ex: Fe in drinking water (standard addition)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Standard 11.1 ppm	0	5	10	15	20
Sample volume	10	10	10	10	10

* standard ν is prepared
* sample ν is taken up from volunteer
* standar ν is increasing at the next flask
* sample ν is constant.
* At least we must make [redacted] but in the Q only 5.
* Every trail [redacted] should be analyzed and we take the response (y)
* standard v [redacted] is the (X)

* from the calculater:
$R^2 = 0.991$
A: the intercept = 0.2422 (b)
B: the slope = 0.03812 (m)

$Y = 0.03812 X \pm 0.2422$

what I want:

$C_x = b C_s / m V_x$

$= \frac{0.2422 (11.1)}{0.03812 (10)}$

انا لما بدي قيمة V_s بدي اساويها بالتقاطع مع محور X يعني $y=0$

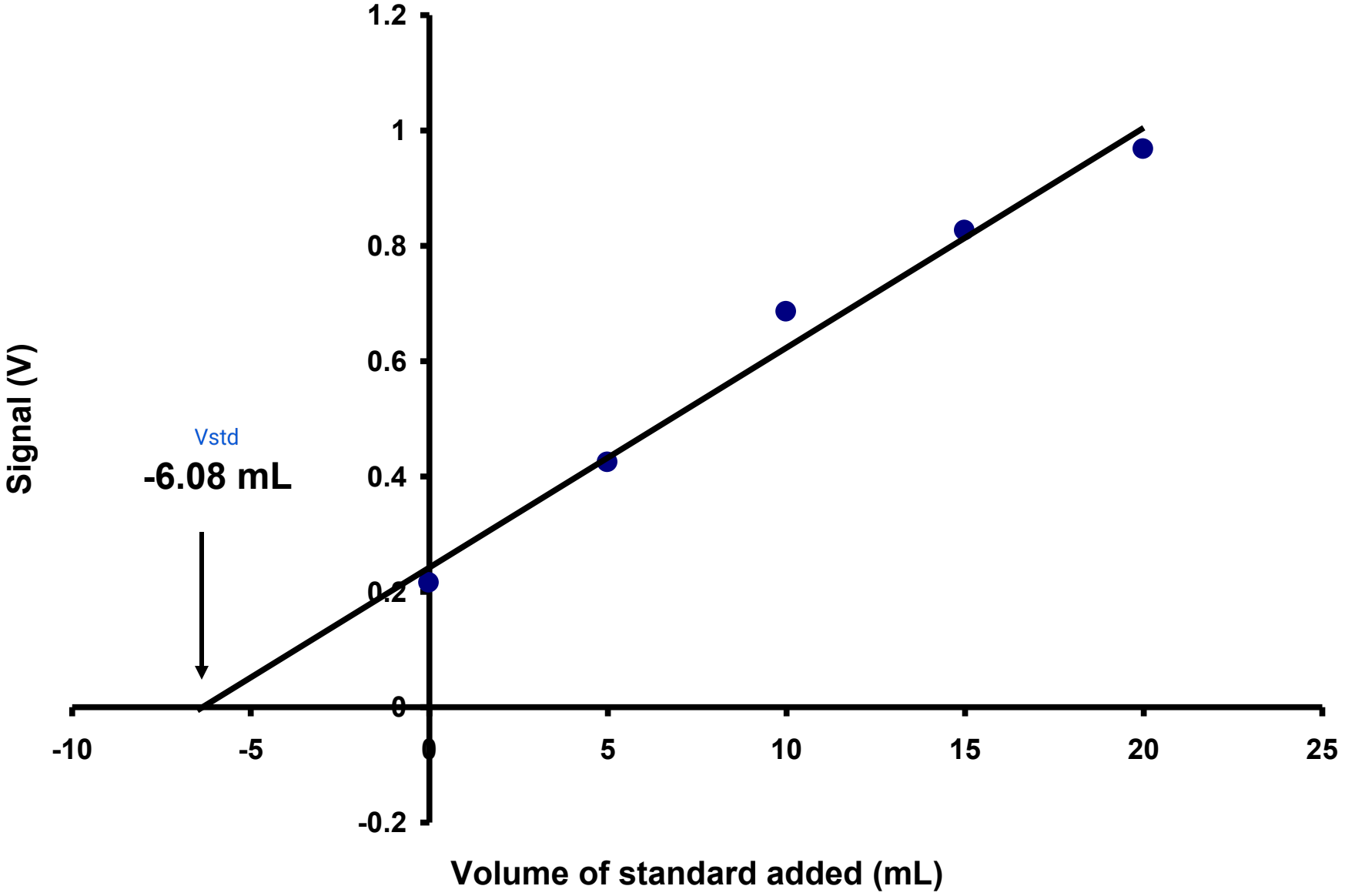
$0 = 0.03812X + 0.2422$

$X = 6.35$

$V_{sam} [Fe]_{sam} = V_{std} [Fe]_{std}$

$10 [Fe] = 6.35 (11.1)$

$[Fe]_{sam} = 7.05$ ppm


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-10
-5
0
5
10
15
20
25
Signal (V)
Volume of standard added (mL)
Vstd
-6.08 mL

[Fe] = ?

x-intercept = -6.08 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.

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

10.0 mL x [Fe] = 6.08 mL x 11.1 ppm

[Fe] = 6.75 ppm

طريقة المعيار الداخلي
تقليل تأثيرات المصفوفة والجهاز

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.

١. الأكثر ملاءمة عندما تحد الاختلافات في حجم العينة التحليلية أو موضعها أو مصفوفتها من دقة التقنية.
٢. قد يصحح أنواعًا معينة من الضوضاء.

إجراء المعيار الداخلي

Internal Standard Procedure

١. إعداد مجموعة من المحاليل القياسية للمادة التحليلية (A) كما هو الحال مع طريقة منحنى المعايرة، ولكن أضف كمية ثابتة من نوع ثانٍ (B) إلى كل محلول.

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.

٢. إعداد رسم بياني لـ Sa/Sb مقابل (A).

2. Prepare a plot of S_A/S_B versus [A].

3. External calibration equation

٣. معادلة المعايرة الخارجية

$$S_A/S_B = mC + b$$

Notes

1. The resulting measurement will be independent of sample size and position.

1. ستكون القياسات الناتجة مستقلة عن حجم العينة وموقعها.

2. Species A & B must not produce signals that interfere with each other. Usually they are separated by wavelength or time.

٢. يجب ألا تُنتج الأنواع A وB إشارات تتداخل مع بعضها البعض. عادةً ما يتم فصلها حسب الطول الموجي أو الوقت.

Example: Pb by ICP Emission

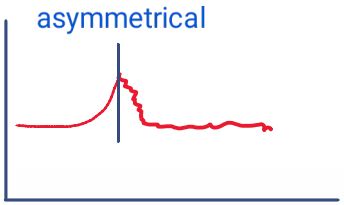
Each Pb solution contains 100 ppm Cu.

هون نفس الشغل بس بختلف بانه عنا matrix
وبالمثال هذا هو ال Cu فلما نحط العينه بالجهاز رح
يعطيني قراءتين وحده لل pb والثانيه لل Cu فعشان
اطلع قيمهy لازم اقسم ال pb على ال Cu

	Signal		
[Pb] (ppm)	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

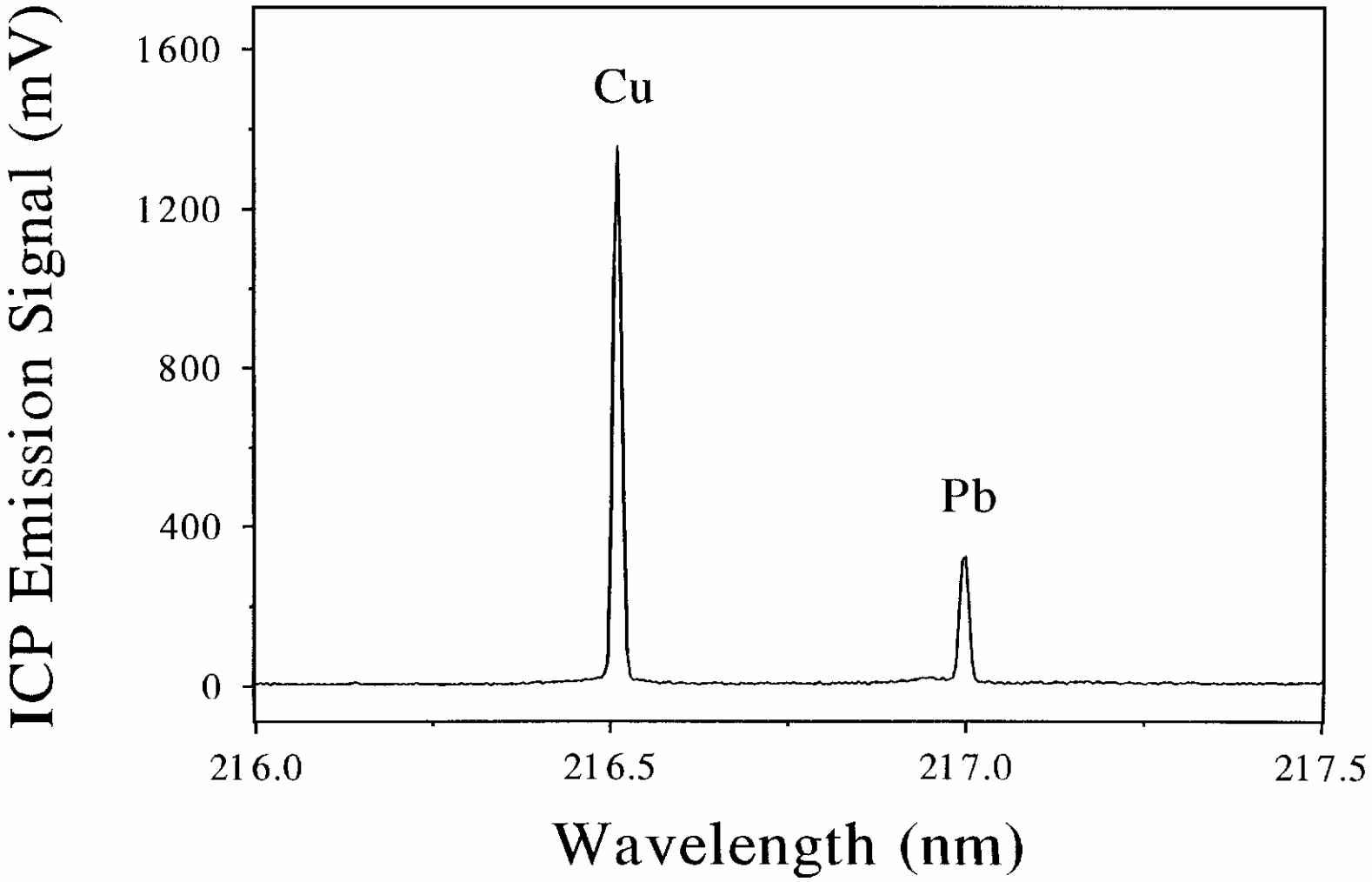
X

y

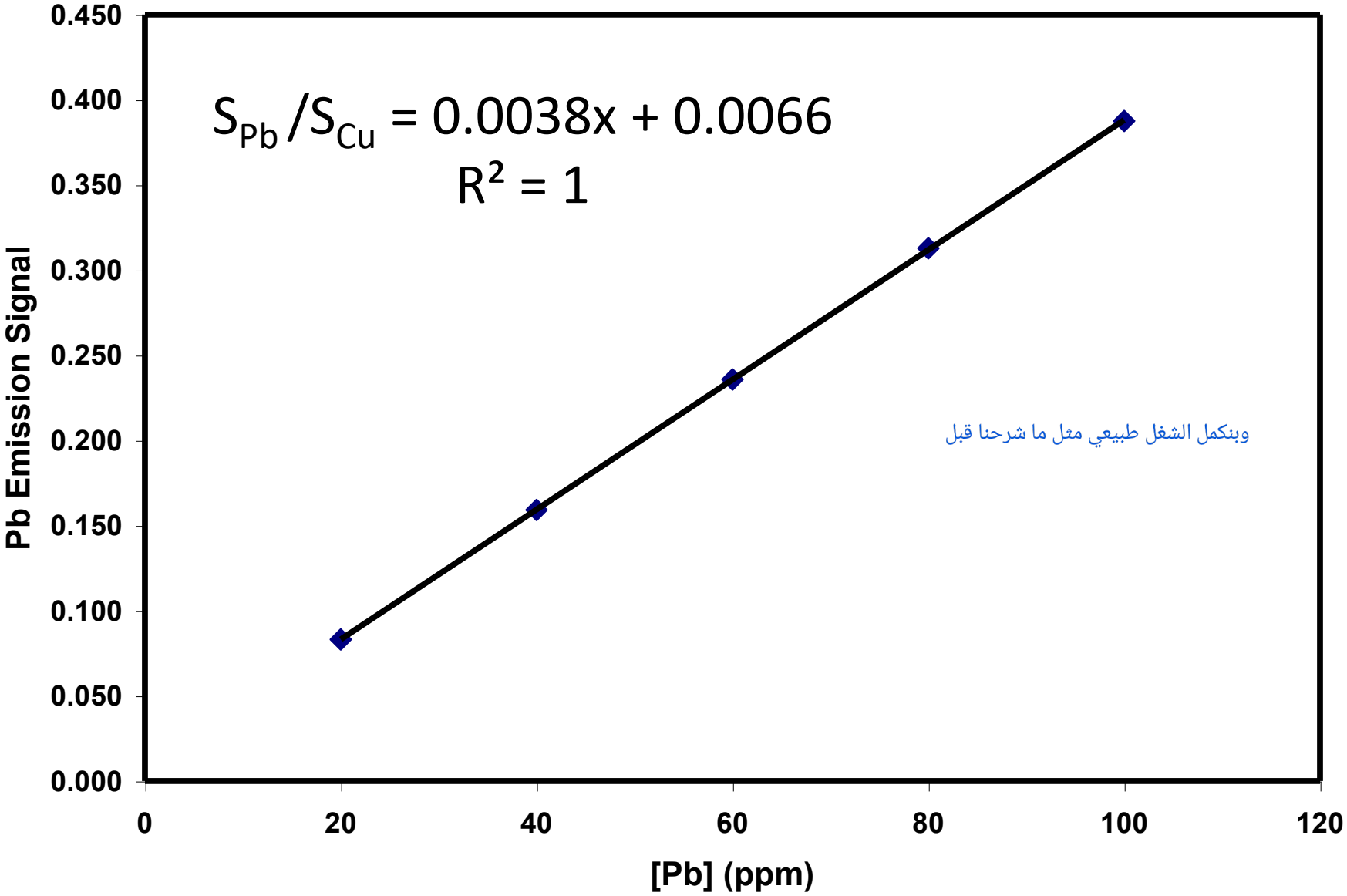


اذا كان المنحنى asymmetrical معناته في اخطاء بالقراءات

الطريقه واحنا بنوخذ ال peak



Internal Standard Correction



وبنكمل الشغل طبيعي مثل ما شرحنا قبل

Results for an unknown sample after adding 100 ppm Cu

كمان فرق هون انه ال unknown sample هي نفسها رح نرجع نعملها اكثر من تكرار على الجهاز وبعدين بنقسم زي ما قلنا وبعدين بدنا نوخذ ال mean لهاي القراءات وبنعوضها محل y وبنطلع منها x

	Signal		
Run	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

$$0.241 = 0.0038\ X + 0.0066$$

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

Another way for Internal Standard method calculation

- In a single-point internal standardization, we prepare a single standard containing the analyte and the internal standard and use it to determine the value of *K*.

في المعايرة الداخلية احادية النقطة، نقوم بإعداد معيار واحد يحتوي على المادة المراد تحليلها والمعيار الداخلي ونستخدمه لتحديد قيمة K.

يعني احنا بنحضر عينة standard وبنحسب قيمهk لها من خلال هذا القانون وبعدين باستعمال نفس القانون للعينه المراد تحليلها الاصليه بنعوض قيمه k اللي طلعناها من العينه الاولى وبنقدر نطلع اي مجهول اخر

$$K = \left(\frac{C_{IS}}{C_A}\right)_{std} \times \left(\frac{S_A}{S_{IS}}\right)_{std}$$

- Where, CA is the standard concentration of the analyte, SA instrument response of analyte, CIS, and SIS the are the concentration and the response of internal added compound , respectively.

تحليلها، وCIS وSIS هما تركيز واستجابة المركب الداخلي المضاف، على التوالي.

Ex: A sixth spectrophotometric method for the quantitative analysis of Pb^{2+} in blood uses Cu^{2+} as an internal standard. A standard containing 1.75 ppb Pb^{2+} and 2.25 ppb Cu^{2+} yields a ratio of $(S_A/S_{IS})_{std}$ of 2.37. A sample of blood is spiked with the same concentration of Cu^{2+}, giving a signal ratio, $(S_A/S_{IS})_{samp}$, of 1.80. Determine the concentration of Pb^{2+} in the sample of blood.

SOLUTION allows us to calculate the value of K using the data for the standard

ثم عوضنا مره ثانيه بالقانون بس للعينه الثانيه عشان نطلع تركيز ال Pb

$$K = \left(\frac{C_{IS}}{C_A}\right)_{std} \times \left(\frac{S_A}{S_{IS}}\right)_{std} = \frac{2.25 \text{ ppb Cu}}{1.75 \text{ ppb } Pb^{2+}} \times 2.37 = 3.05 \frac{\text{ppb } Cu^{2+}}{\text{ppb } Pb^{2+}}$$

The concentration of Pb^{2+}, therefore, is

$$C_A = \frac{C_{IS}}{K} \times \left(\frac{S_A}{S_{IS}}\right)_{samp} = \frac{2.25 \text{ ppb } Cu^{2+}}{3.05 \dfrac{\text{ppb } Cu^{2+}}{\text{ppb } Pb^{2+}}} \times 1.80 = 1.33 \text{ ppb}$$