

## Detectors

The detectors are devices that convert radiant energy into electrical signal .

A Detector should be **sensitive**, and has a **fast response** over a considerable range of wavelengths.

In addition, the electrical signal produced by the detector must be **directly proportional** to the transmitted intensity (linear response).

**Various types** , the most common are :

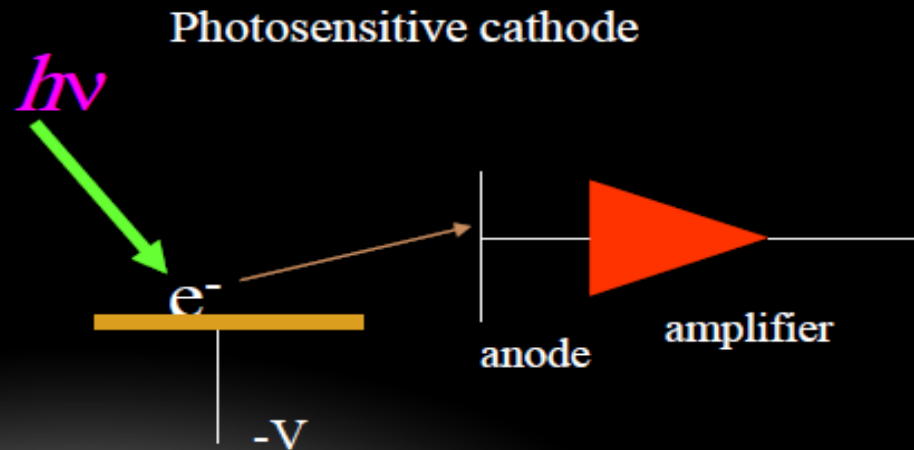
Photographic films (not widely in use any more)

Phototubes (used in simpler instruments)

Photomultiplier tubes (used in more complex instruments)

## Phototube

Phototube emits electrons from a **photosensitive, negatively charged cathode** when struck by visible or UV radiation. The electrons flow through vacuum to **an anode** to produce current which is proportional to radiation intensity.



## Photomultiplier tube

electrons emitted from the photosensitive cathode due to striking radiation strike a second surface called **dynode**.

Electrons are thus accelerated and can knock out more than one electrons from the dynode. If the above process is repeated several times, so more than  $10^6$  electrons are finally collected for each photon striking the first cathode.

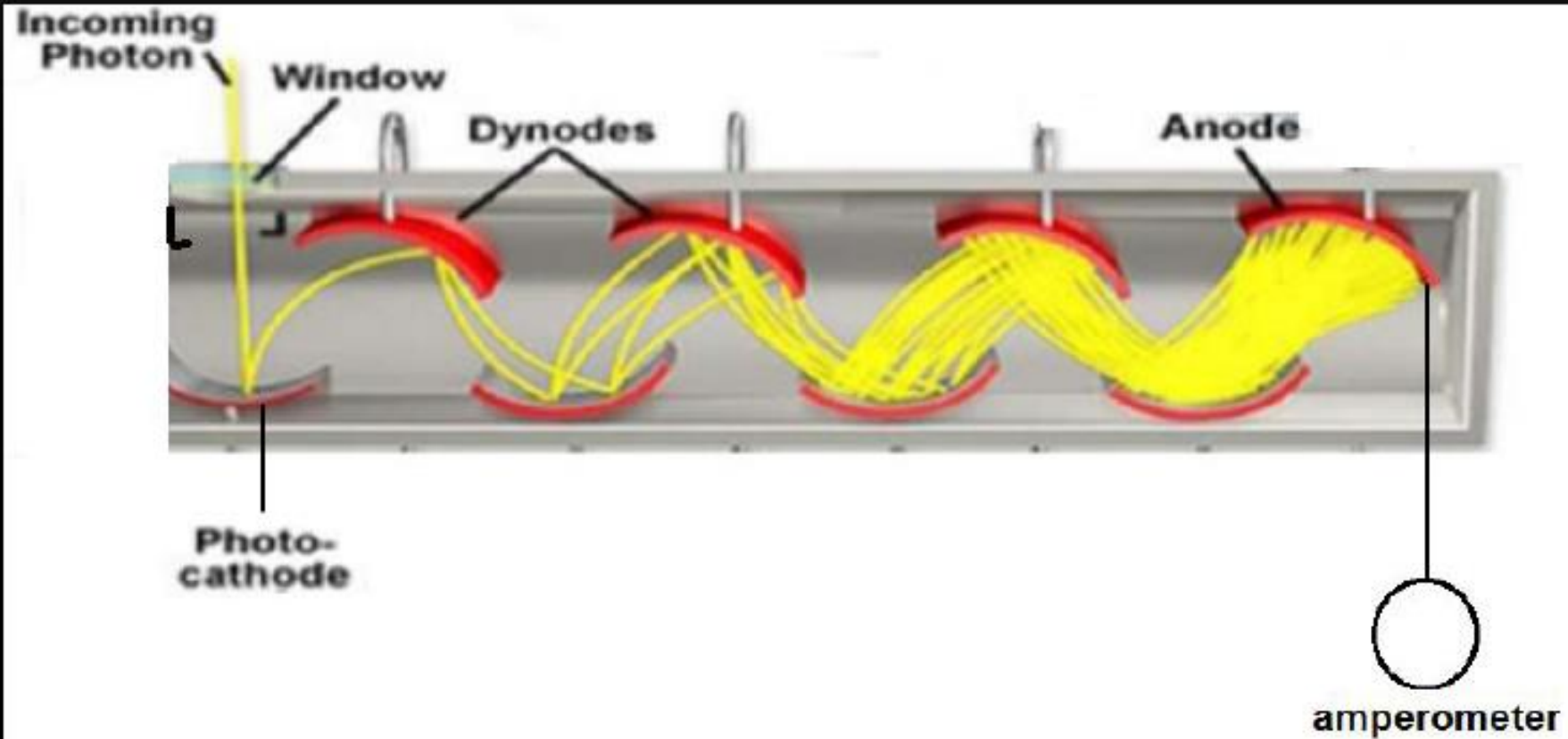
## Photomultiplier tube

### Process:

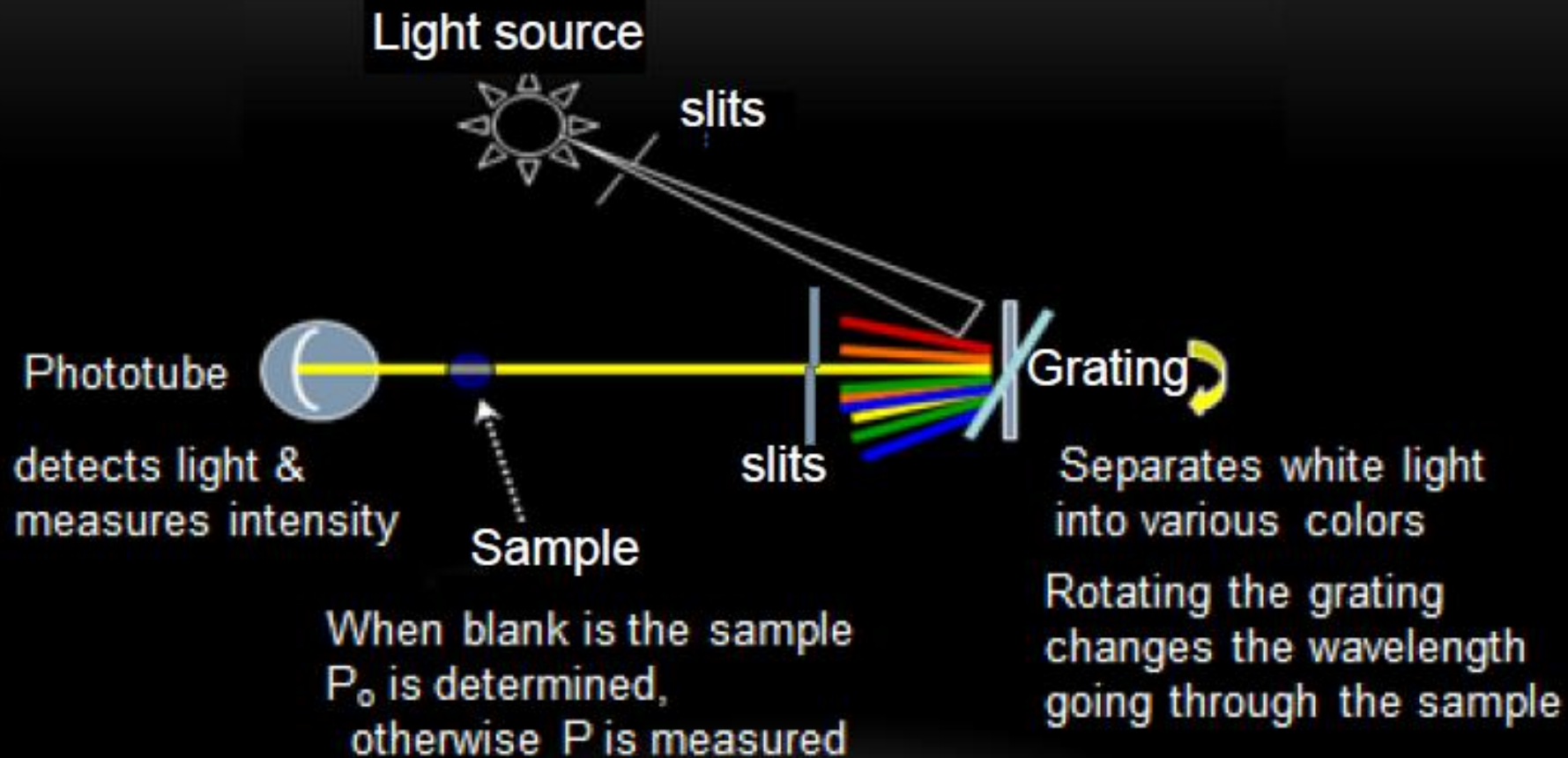
- a) light hits photosensitive cathode and  $e^-$  is emitted.
- b) an emitted  $e^-$  is attracted to electrode (dynode 1). Causes several more  $e^-$  to be emitted.
- c) these  $e^-$  are attracted to dynode 2, emitting more  $e^-$ .
- d) process continues until  $e^-$  are collected at anode after amplification at 9 dynodes.
- e) one photon produces  $10^6 - 10^7$  electrons.
- f) current is amplified and measured.

There are various types of photomultiplier tubes .

# Photomultiplier tube



## The components of a single beam spectrophotometer



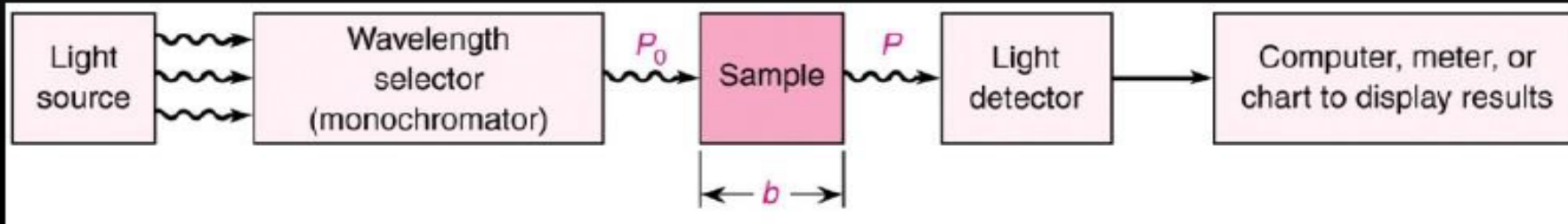
## Types of Spectrophotometers

1- Single-Beam Instrument

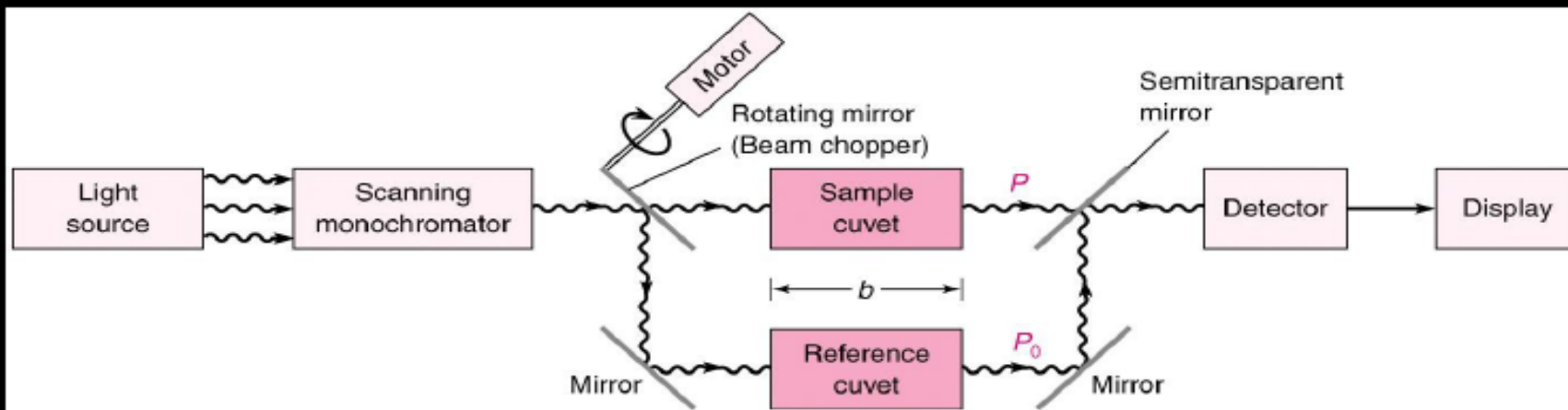
2- Double-Beam Instrument which has many advantages over single – beam where it continuously compares sample and blank Automatically and corrects for changes in electronic signal or light intensity of source. For more details see unit 3 .

# Spectrophotometer :

## a) Single-beam

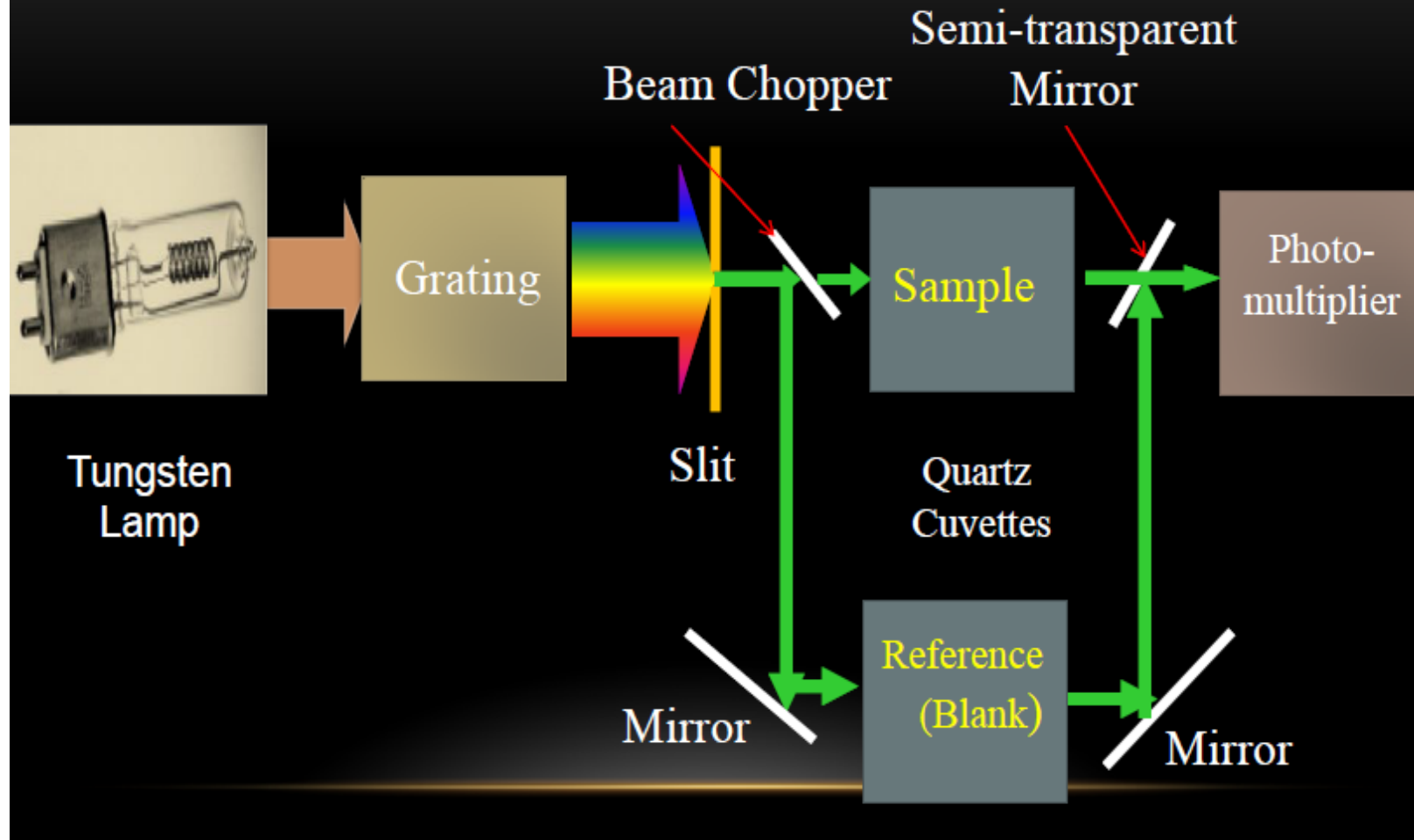


## b) Double-beam





# DOUBLE BEAM SPECTROPHOTOMETER



In double beam arrangement, the light alternately passes through **the sample and reference** (blank), directed by rotating half-sector mirror (chopper) into and out of the light path.

When light passes through the sample, the detector measures the **P**. When the chopper diverts the beam through the blank solution, the detector measures  **$P_0$**  .

The beam is chopped several times per second and the electronic circuit automatically compares **P and  $P_0$**  to calculate absorbance and Transmittance.

## **Advantages of double beam over single beam instrument**

Single beam spectrophotometer is inconvenient because the sample and blank must be placed alternately in the light path. For measurements at multiple wavelengths, the blank must be run at each wavelength.

While in double beam, the absorption in the sample is automatically corrected for the absorption occurring in the blank, since the readout of the instrument is log the difference between the sample beam and the blank beam.

Small changes in  $P$  have no effect in double beam but may have great effect with single beam. Why?

.....Cont'd

In double beam instruments, automatic correction for changes of the source intensity and changes in the detector response with time or wavelength because the two beams are compared and measured at the same time . In double beam we can make automatic scanning and continuous recording of spectrum (absorbance versus wavelength) which we can not with single beam .





• التحليل الكيميائي الآلي

• الطرائق الطيفية

• المحاضرة الثانية

يهتم علم الأطياف **Spectroscopy** بدراسة التداخل interaction بين المادة matter والشعاع الكهرومغناطيسي electromagnetic radiation والذي يمتد من أشعة جاما عالية الطاقة highly energetic إلى موجات الراديو المنخفضة الطاقة جدا very low energetic مروراً بالأشعة السينية وأشعة المايكروويف والأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء.

أما القياسات المطيافية **Spectrometry** فإنها تعني: قياس هذه التداخلات بين المادة والشعاع وصفاً عن طريق التعرف على التراكيب الكيميائية لهذه المواد أو كمياً عن طريق قياس تراكيز هذه المواد.

وأما الأجهزة التي تقوم بهذه القياسات تدعى بالمطيافيات أو أجهزة مقياس الطيف **Spectrometers** أو راسم طيفي Spectrograph . ويشار إلى مخطط التداخل بين المادة والشعاع بمخطط طيفي spectrogram أو طيف spectrum .



## الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnetic spectrum

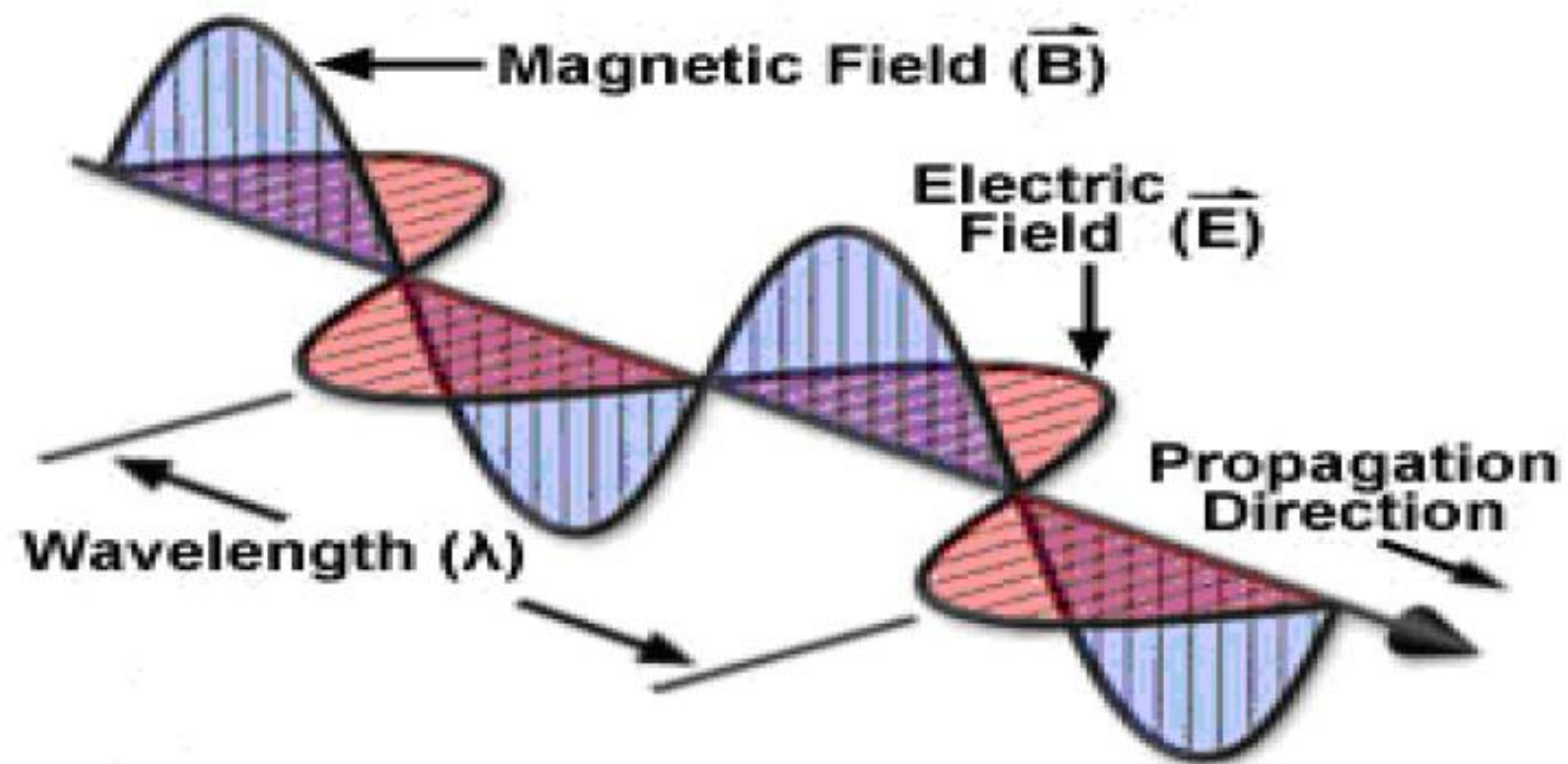
الطيف الكهرومغناطيسي ، أو الأشعة الكهرومغناطيسية ، أو الأمواج الكهرومغناطيسية كلها تحمل نفس المعنى الفيزيائي. وإذا تكلمنا عن الضوء المرئي ، أو المايكروويف ، أو الأشعة السينية ، أو أشعة جاما ، أو موجات التلفزيون والراديو فهي كلها عبارة عن أشعة تعرف باسم الأشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation . وكلها لها نفس الخصائص. ولكنها تختلف في الطول الموجي Wavelength ، و التردد Frequency ، والطاقة Energy .

في حالة الموجات الكهرومغناطيسية فالوضع مختلف تماما حيث أن الذي يتموج أو يتذبذب هو المجال الكهربائي الذي ينشأ من تذبذب الجسيمات المشحونة مثل الإلكترون ذو الشحنة السالبة أو البروتون ذو الشحنة الموجبة ، وهذا سبب تكون الأشعة الكهرومغناطيسية حيث أن تذبذب الشحنات المكونة للذرة يؤدي إلى انبعاث الطيف الكهرومغناطيسي ، والذي يقوم بدور الزنبرك هو درجة الحرارة التي تمد الشحنات بالطاقة أو أي نوع من أنواع الإثارة Excitation مثل التصادمات وغيره .

تنتشر الأشعة أو الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بسرعة ثابتة تساوي سرعة الضوء  $2.9976 \times 10^{10}$  cm / sec ، وتنتقل هذه الأشعة في الفراغ وتنقل الطاقة من المصدر source إلى المستقبل receiver .

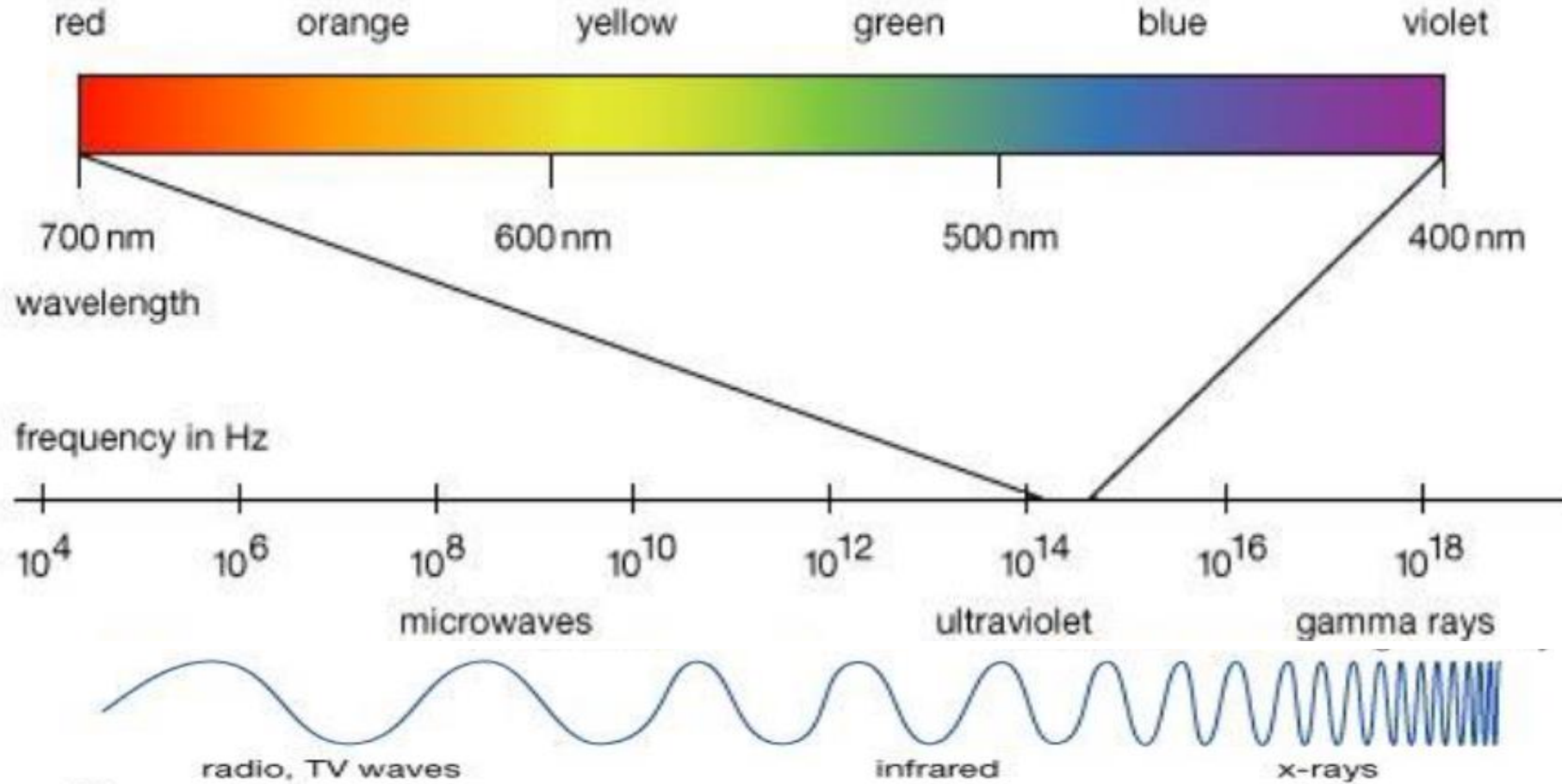
إن الضوء بكل أنواعه سواء كان مرئيا أو غير مرئيا يعتبر إشعاع كهرومغناطيسي ، وسمي الإشعاع الكهرومغناطيسي بهذا الاسم لأنه يتكون من مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ، وهذان المجالان يتذبذبان في مستويين متعامدين على بعضهما البعض وعلى اتجاه تقدم الإشعاع.

لذا يمكن فهم الضوء بشقيه المرئي وغير المرئي على أنه أمواج كهرومغناطيسية (شكل 1-1) تتألف من مركبتين متعامدتين الأولى مركبة المجال الكهربائي electric field والثانية مركبة المجال المغناطيسي magnetic field تنتشر في الفضاء حيث تتغير سعة الموجة amplitude باستمرار مع حركة انتشارها ، ويقصد بسعة الموجة أقصى ارتفاع للمنحنى من الاحداثي الأفقي وتعبّر عن شدة الإشعاع.



ويمثل الإشعاع الكهرومغناطيسي أحد صور الطاقة الضوئية والتي تتصف بخصائص موجية wave property وخصائص حبيبية particle property

والطيف الكهرومغناطيسي - كما هو موضح بشكل (1-2) - يبدأ من أمواج الراديو ذات الطول الموجي الطويل والتردد المنخفض ، ثم منطقة أشعة المايكروويف ، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء ، ثم منطقة الأشعة المرئية ، ثم منطقة الأشعة فوق البنفسجية، ثم منطقة الأشعة السينية . وأخيرا منطقة أشعة جاما.

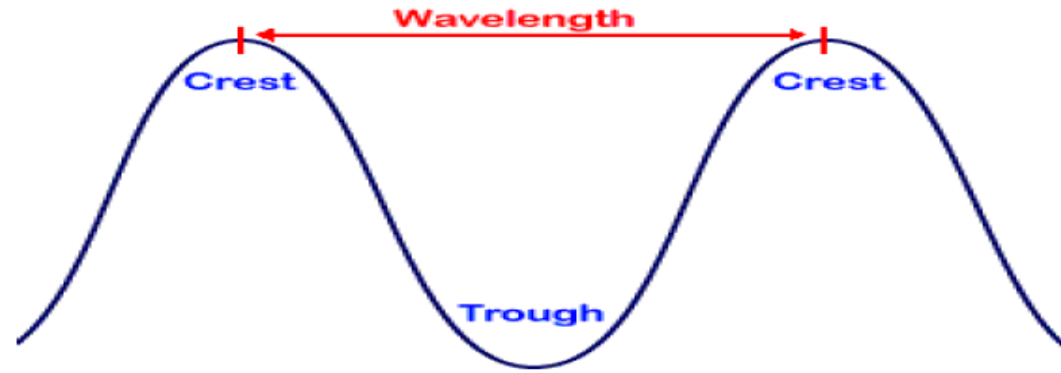


وهذا التسلسل هو تبعاً لزيادة تردد هذه الموجات (الذبذبة) . ولكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي خصائص تميزها عن بعضها البعض وبناء عليه نتجت تطبيقات مختلفة لهذه الأشعة.

## الخصائص الموجية للشعاع الكهرومغناطيسي Wave properties

أن الشعاع الكهرومغناطيسي - كما ذكرنا سابقا - ليس المقصود به شعاع واحد ، ولكنه يتكون من خليط من الأشعة الكهرومغناطيسية المختلفة ، والتي يتميز كل شعاع منها بمدى من الأطوال الموجية ، ومدى من التردد أو التذبذب ومدى طاقي يختلف من شعاع لآخر كما سيأتي شرحه لاحقا.

ويتقدم الشعاع الكهرومغناطيسي في صورة حركة موجية wave motion أي حركة تدفع الشعاع نحو الأعلى upward direction ثم تدفعه نحو الأسفل downward direction مثل الموجة التي لها قمة crest وقاع trough (شكل 1-3).



وتعتمد سرعة الموجة على نوع الموجة ، وعلى طبيعة الوسط الذي تنتقل فيه. بالإضافة إلى التردد ، وطول الموجة . ومن المعلوم أن الضوء شكل من أشكال الطاقة تكون سرعته في الوسط الواحد ثابتة ومقدارها في الفراغ  $2.9976 \times 10^{10}$  cm /



## طول موجة الشعاع الكهرومغناطيسي (Wavelength $\lambda$ )

يعبر عن طول الموجة بالمسافة التي تتحركها الموجة خلال دورة واحدة أي المسافة بين أي نقطتين متناظرتين على مسار الموجة أي بين قمتين متتاليتين two successive crests أو بين قاعين متتاليتين للموجة two successive trough وتتناسب سعة الموجة amplitude مع عدد الفوتونات ذات الطول الموجي  $\lambda$  الواحد وتعرف بمربع السعة.

## تردد أو ذبذبة الشعاع الكهرومغناطيسي (Frequency $\nu$ )

يعبر عن الذبذبة بعدد المنحنيات (الذبذبات) التي تمر على نقطة معينة في الثانية الواحدة عند تحرك الموجة (أو عدد الدورات التي تحدث في كل ثانية) ، ويعبر عن وحدة قياس الذبذبة بالدورة cycle / ثانية second أو CPS.

كذلك تعرف بأنها عدد وحدات طول الموجة في مسافة قدرها واحد سنتيمترا.

**والهرتز** هي الوحدة الدولية لقياس التردد ، واحد هرتز يكافئ ذبذبة واحدة في الثانية (دورة واحدة في الثانية أو 1\ثانية).

## العدد الموجي للشعاع ( $\nu^-$ ) Wave number

يمكن وصف الموجة أيضا بالعدد الموجي وهو عبارة عن معكوس الطول الموجي.

$$\text{Wave number } (\nu^-) = 1 / \lambda \text{ (cm)} = \text{cm}^{-1}$$

ولذلك عندما تكون وحدة قياس طول الموجة سنتيمترا يكون وحدة قياس العدد الموجي سنتيمترا<sup>-1</sup>

يمكن إيضاح العلاقة بين سرعة الضوء ، والذبذبة ، وطول الموجة بالمعادلة التالية:

$$\text{سرعة الضوء (C) = الذبذبة } (\nu) \times \text{طول الموجة } (\lambda)$$

$$\lambda = c / \nu$$

والعلاقة بين الذبذبة وطول الموجة علاقة عكسية تماما . ويوضح القانون التالي العلاقة

بين سرعة الضوء والذبذبة وطول الموجة ومعامل الانكسار (n) :

$$\lambda = c / \nu n$$

معامل الانكسار:- هو النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط المعين.



## الخصائص الحبيبية للشعاع الكهرومغناطيسي Particle properties

يتكون الشعاع الكهرومغناطيسي - كما اقترح العالم Einstein - من حبيبات دقيقة ذات طاقة محددة تسمى فوتونات photons وتنطلق في الفضاء بسرعة الضوء. ويمكن تصور حزمة الشعاع الكهرومغناطيسي light beam كقطار من الفوتونات.

وتتناسب طاقة كل فوتون طردبا مع ذبذبة الشعاع على حسب العلاقة التالية:

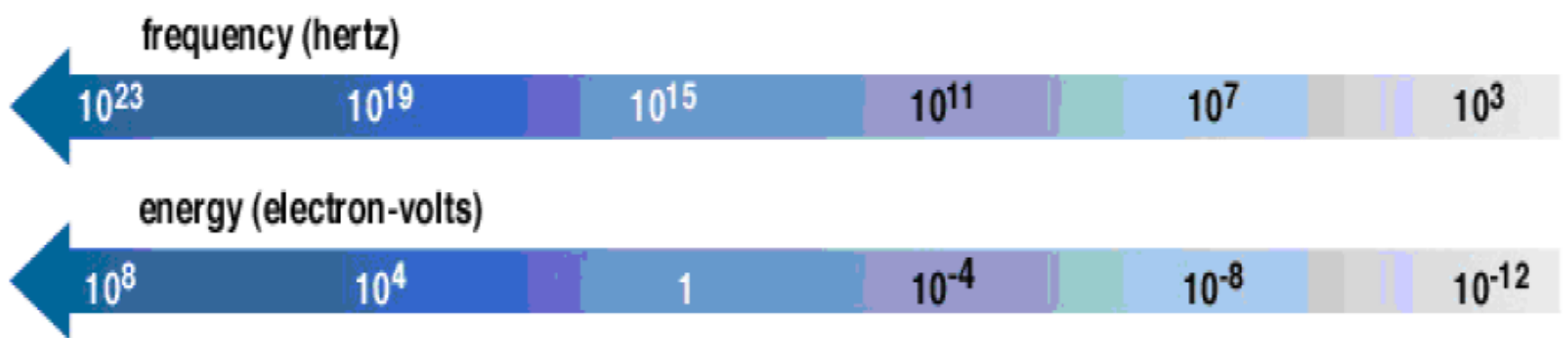
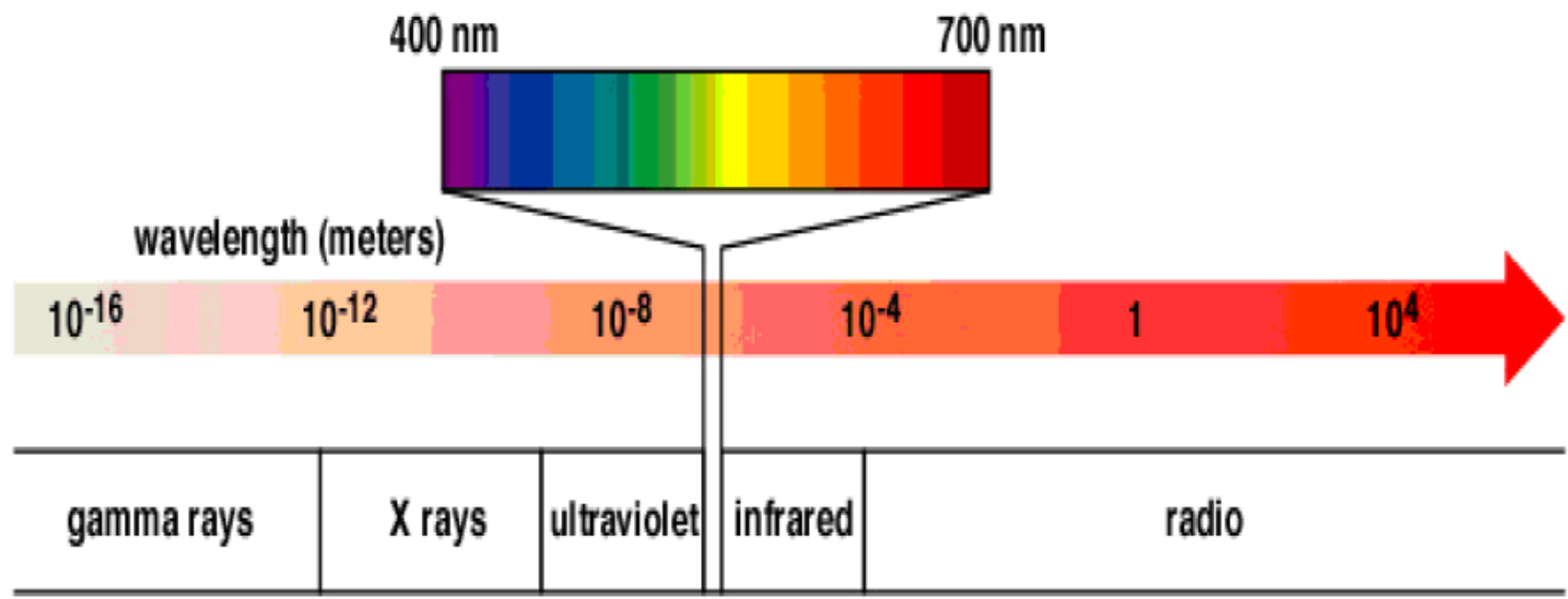
$$E \propto \nu$$

$$E = h \nu$$

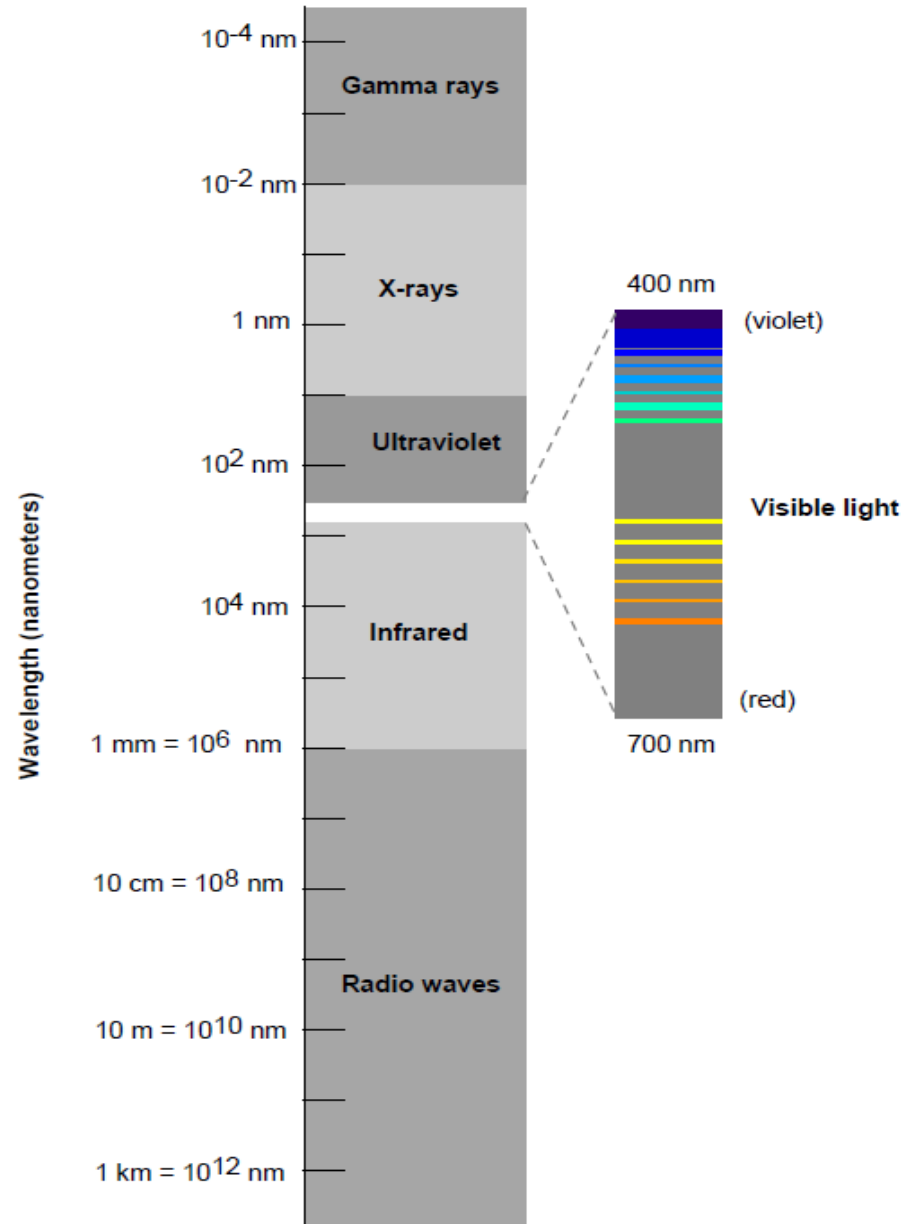
$$E = h c / \lambda$$

E هي الطاقة بالارج

h ثابت بلانك وهو يساوي  $h = 6.624 \times 10^{-27} \text{ erg / sec}$



**Electromagnetic Spectrum:  
Visible light only a fraction of the spectrum**



- اشعة x-ray ذات اطوال موجات في نطاق  $10^{-8}$  cm ولذلك يعبر عن طول الموجة في نطاق الأشعة السينية بوحدات الأنجستروم ( $\text{A}^\circ$ )
  - الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يعبر عن أطوالها الموجية بوحدات المليمكرون  $m\mu$  أو النانوميتر nm
  - الأشعة تحت الحمراء يعبر عن أطوال موجاتها بوحدات الميكرون  $\mu$  أو بالعدد الموجي  $\text{cm}^{-1}$
  - موجات المايكروويف microwave يعبر عن أطوال موجاتها بوحدات سنتيمتر cm
  - موجات الراديو radio wave يعبر عن أطوال موجاتها بوحدات سنتيمتر cm
- بينما يعبر عن ترددات هذه الموجات بوحدات هيرتز Hz

$$1 \text{ nm (nano meter)} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \mu\text{m (micro meter)} = 1 \mu \text{ (micron)} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$1 m\mu = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 m\mu = 1 \text{ nm}$$

$$1 m\mu = 10 \text{ A}^\circ$$

$$1 \text{ A}^\circ = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 m\mu = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$$

وعلى ذلك فإن المطيافيات تستخدم غالباً في الكيمياء الفيزيائية والتحليلية ، للتمييز والتعرف على المواد عن طريق التعرف على التراكيب الكيميائية لها وقياس كمياتها من خلال الطيف المنبعث من هذه المواد بعد إثارتها ، أو من خلال الطيف الممتص بواسطة هذه المواد نتيجة إثارتها أيضاً.

كما تستخدم المطيافيات في علم الفلك والاستشعار عن بعد remote sensing ، وتزود التلسكوبات الكبيرة جداً بمقاييس أطياف لقياس إما التركيب الكيميائي أو الخواص الفيزيائية للأجرام الفلكية.

هذا ويهتم علم الأطياف بدراسة الإشعاع الممتص أو المنبعث ، والذي يعتبر تقنية مهمة لدراسة ترتيب الإلكترونات في الذرات. وقد نال الضوء من حيث طبيعته ، ومكوناته وخواصه ، وعلاقته بالمكونات الأخرى قدراً كبيراً من الدراسة.

وعلى ذلك فان المطيافيات تستخدم غالباً في الكيمياء الفيزيائية والتحليلية ، للتمييز والتعرف على المواد عن طريق التعرف على التراكيب الكيميائية لها وقياس كمياتها من خلال الطيف المنبعث من هذه المواد بعد إثارتها ، أو من خلال الطيف الممتص بواسطة هذه المواد نتيجة إثارتها أيضاً.

كما تستخدم المطيافيات في علم الفلك والاستشعار عن بعد remote sensing ، وتزود التلسكوبات الكبيرة جداً بمقاييس أطيف لقياس إما التركيب الكيميائي أو الخواص الفيزيائية للأجرام الفلكية.

هذا ويهتم علم الأطياف بدراسة الإشعاع الممتص أو المنبعث ، والذي يعتبر تقنية مهمة لدراسة ترتيب الإلكترونات في الذرات. وقد نال الضوء من حيث طبيعته ، ومكوناته وخواصه ، وعلاقته بالمكونات الأخرى قدراً كبيراً من الدراسة.

تطبيقات قياسات الامتصاص

في

مطياقية المنطقة فوق البنفسجية والمرئية

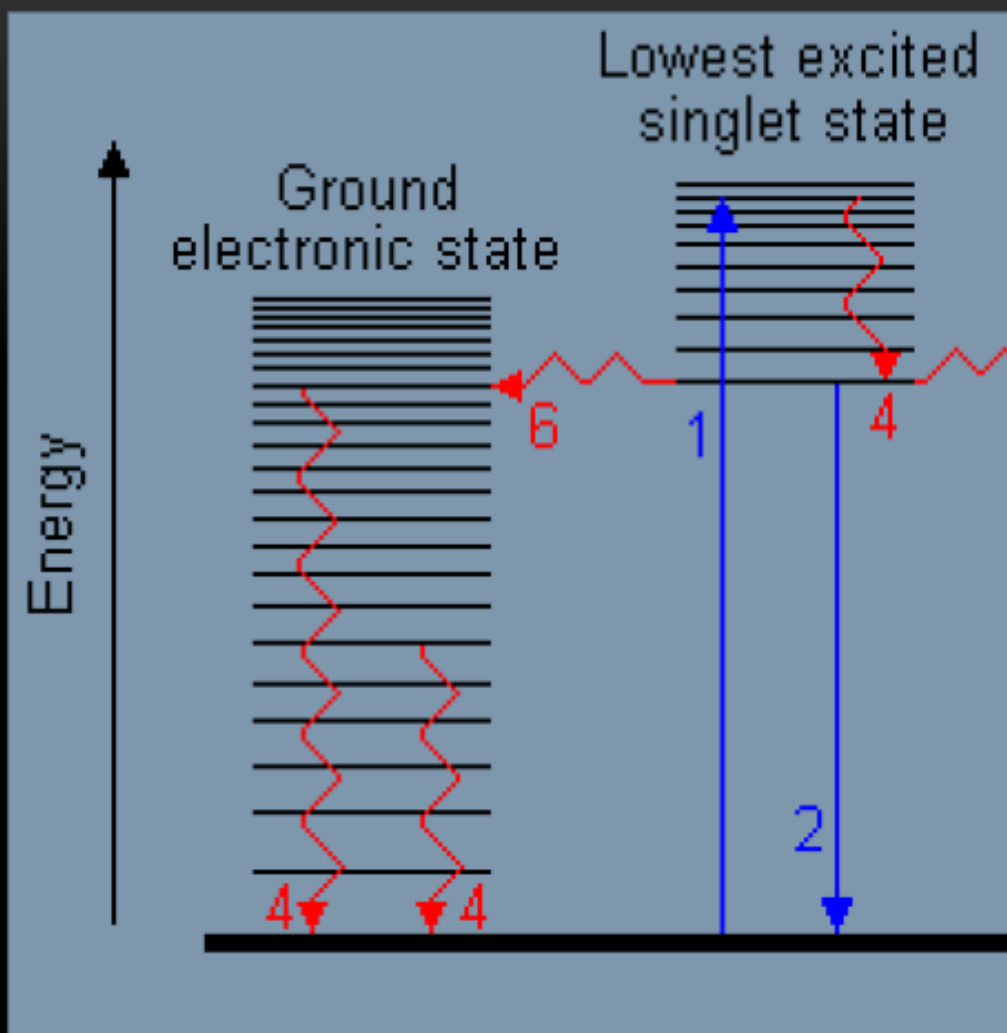
- يتم دراسة منطقتي الفوق بنفسجية والمرئية غالبا بنفس الوقت وذلك لأن لطاقة اشعاعهما القدرة على اثاره الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات ، وتصمم الأجهزة المصنعة للعمل ضمن هاتين المنطقتين.
- تشغل هاتين المنطقتين حيزا ضيقا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي .
- تتألف منطقة الفوق بنفسجية من حيزين، الأول من ١٠٠ - ٢٠٠ نانومتر ويسمى الفوق بنفسجية البعيدة او منطقة فراغ ما فوق البنفسجية (السبب ??? ) ، والثاني من ٢٠٠ --- ٣٨٠ نانو ويسمى منطقة الكوارتز .
- القتنيات التحليلية التي يركز عملها على هتين المنطقتين:
- الامتصاص الذري والانبعاث الذري والقياس الضوئي اللهبى والبلازما إضافة الى الامتصاص الجزيئي والانبعاث الجزيئي (تفلور وتفسفر)
- عند دراسة امتصاص مادة معينة ضمن هاتين المنطقتين من الاشعاع يستخدم مطياف معيت لقياس طيف الامتصاص الذي يبين العلاقة بين الطول الموجي او التردد مقابل كمية النقص بالطاقة الاشعاعية ( الامتصاص ) A او النفاذية %T
- ماذا يحدث عندما تمتص الجزيئة الضوء



## **What Happens When a Molecule Absorbs Light?**

- Combined electronic, vibrational and rotational Transitions .
- Absorption of radiation by a molecule will cause electronic, vibrational and rotational transitions .
- There are multiple vibrational and rotational energy levels associated with each electronic state.

Therefore, transition between electronic states or within one electronic state can occur between different vibrational and rotational states .



*Vibrational and rotational states associated with an electronic state*

*Energy: Electronic >> Vibrational > Rotational*

## Absorption Spectrum

Different chemicals have different energy levels (electronic, vibrational and rotational levels). Therefore they will have different abilities to absorb light at any given wavelength i.e. different absorption spectrum. Plot of absorbance (or  $\epsilon$ ) vs. wavelength for a compound is its spectrum. For more details see unit 2.

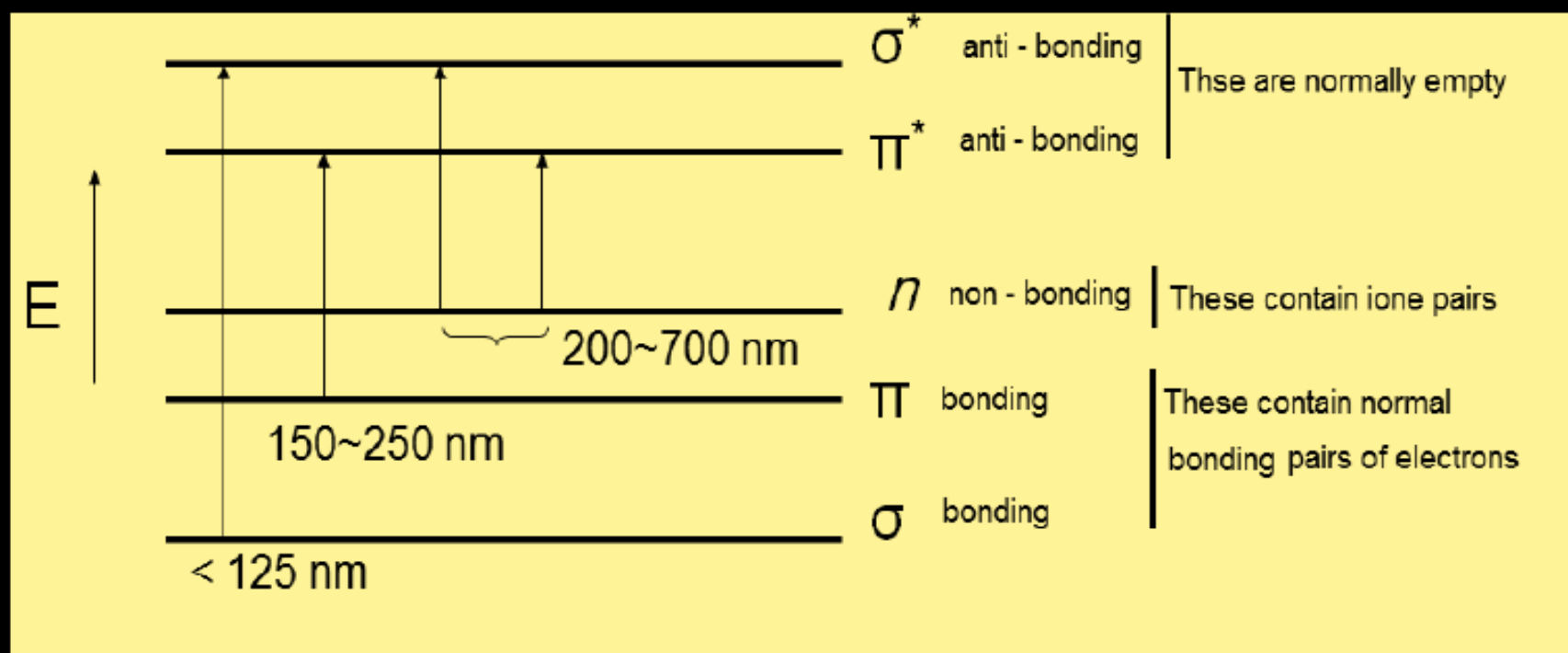
## chromophores

When atoms combined to form a molecule three types of molecular orbitals will be formed,  $\sigma$  ( C-C ),  $\pi$  ( C=C or C $\equiv$ C ) and n ( N,O,S, X ). Normally electrons are in these orbitals but when the molecule absorb 200 – 800 nm radiation, these electrons will move to higher excited molecular orbitals  $\sigma^*$  or  $\pi^*$ . Groups in a molecule which absorb light are known as chromophores e.g C = C, C  $\equiv$  C, C = O, N = O. See the following Table.

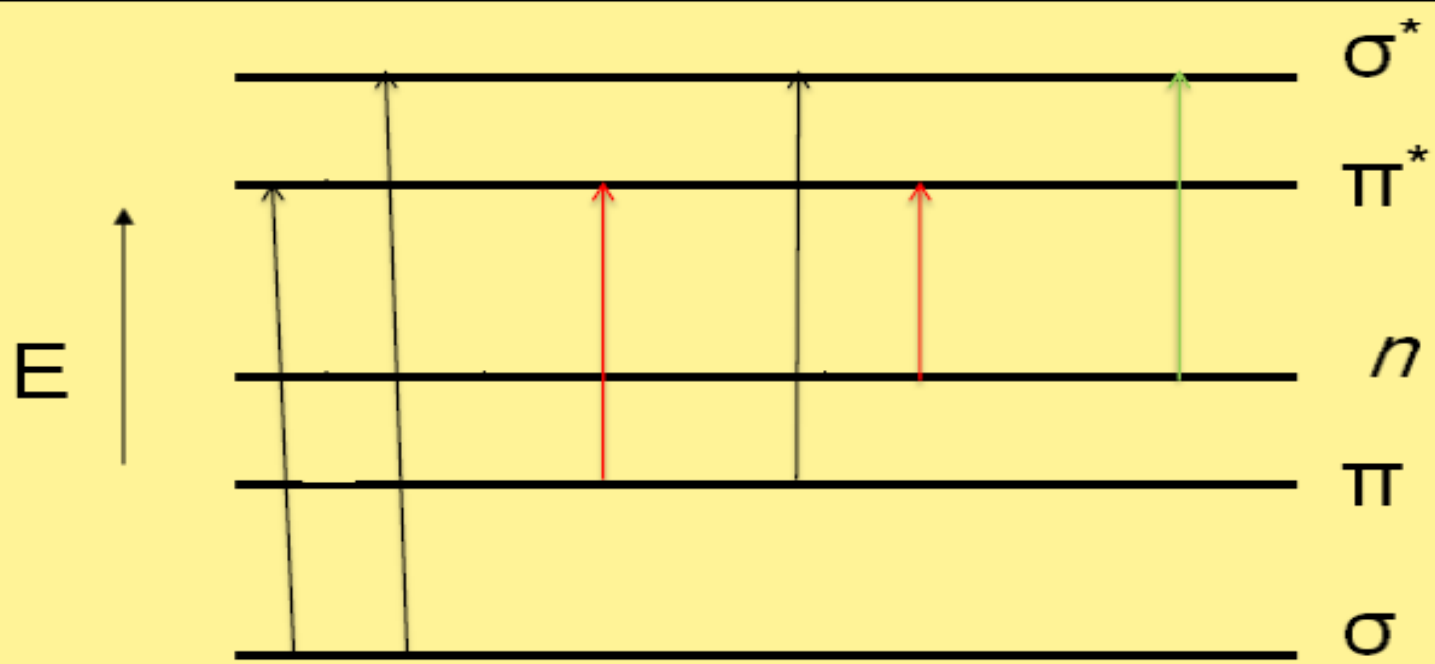
Molecules having unsaturated bonds ( double or triple bonds ) or free nonbonding electrons ( n free electrons ) can absorb radiation. Examples include alkenes, alkynes, ketones, aldehydes, phenyl and other aromatic species.

We will explain what happens when organic compounds absorb UV or visible light, and why the wavelength of light absorbed varies from compound to compound .

When a molecule absorbs EM radiation , four types of electronic transitions may occur :



The important jumps are shown in red, and a less important one in green. The black arrows show jumps which absorb light outside the region of the spectrum that we are working in ( UV – Vis ).



Chromophore	Example	Excitation	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$	Solvent
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15000	hexane
C $\equiv$ C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Formaldehyde	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	ethanol
C-X X = I or Br	Methyl bromide	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane
	Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	hexane
C - C	Saturated compds (Solvents) ?	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Shorter $\lambda$ than uv-vis region < 200 nm		

$\pi \rightarrow \pi^*$  allowed

$n \rightarrow \pi^*$  Not allowed by the selection rules but sometimes it happens



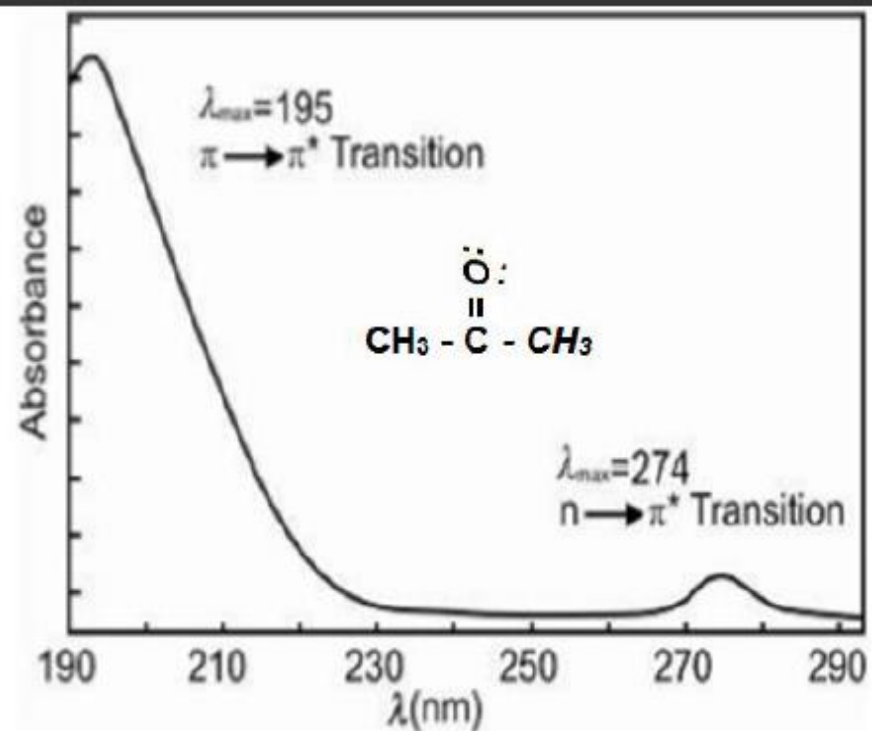
An electron in a bonding  $\sigma$  orbital of a molecule is excited to the corresponding anti-bonding orbital  $\sigma^*$  as a result of its absorption of radiation. To induce  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transitions it required a larger energy ( $< 190 \text{ nm}$ ) than uv or vis.

Example : Methane contain only single C-H bonds that undergo only  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transition, it gives absorption maximum at 125 nm.



## **$n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$**

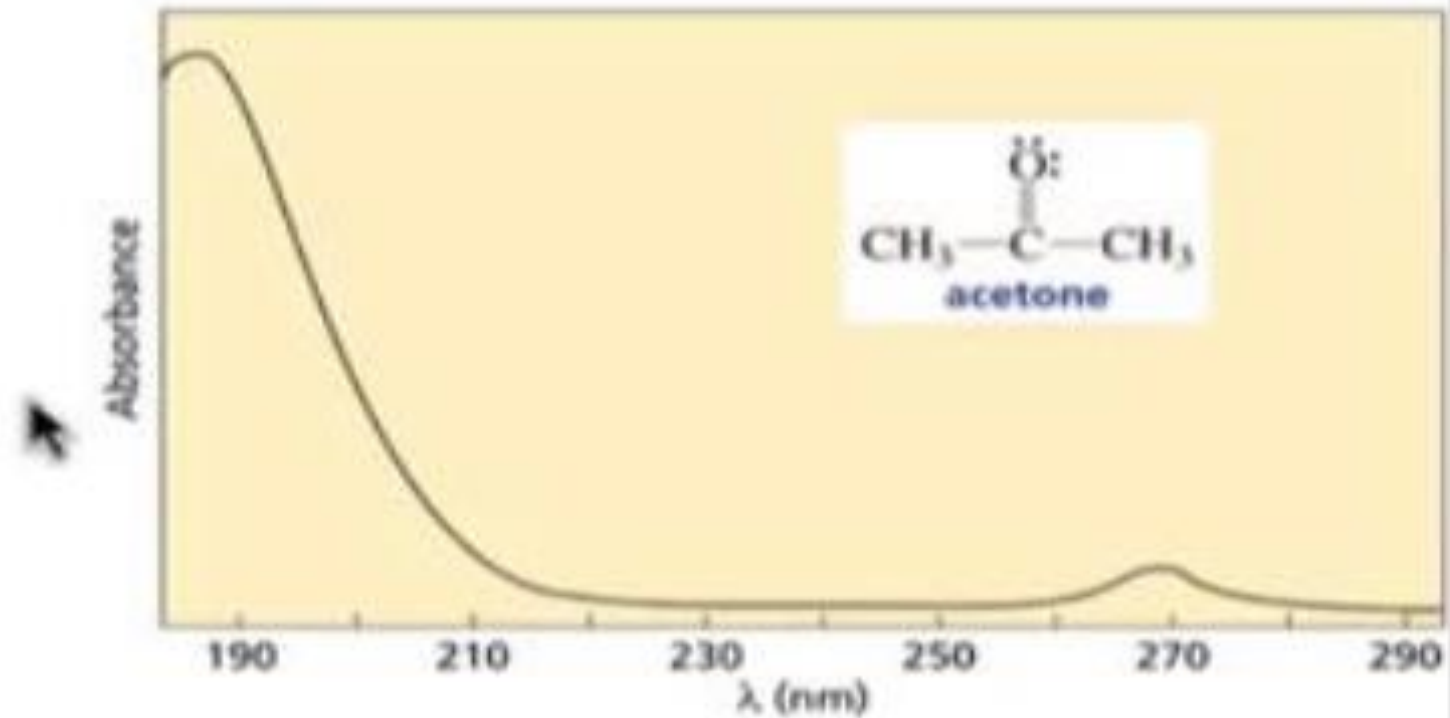
Most organic compounds undergo  $n \rightarrow \pi^*$  and  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions.  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions are generally intense and more important while  $n \rightarrow \pi^*$  transitions are weak. For example acetone exhibits a high  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition peak at 195 nm and a weak  $n \rightarrow \pi^*$  transition peak at 274 nm. See the following spectrum. The energy required for these transitions can be obtained from sources operating in the UV-Vis range.



spectrum of acetone showing the  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \pi^*$  transitions

$n \rightarrow \pi^*$  and  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions require unsaturated functional groups ( double bonds , triple bonds and N or O or halides atoms ) , most commonly used in uv/vis absorption .

# UV Visible Spectral Transitions



## **$n \rightarrow \sigma^*$ transitions**

In this type saturated compounds containing atoms with unshared electrons pairs ( N,O,S and halogens atoms ) undergo  $n \rightarrow \sigma^*$  transitions . Example : Methyl chloride  $\text{CH}_3\text{Cl}$  . It requires less energy than the  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  type . Most of the absorption peaks appear below 200 nm which is out side our range ( 200 – 800 nm ).

The absorption intensity is indication of the probability of the transition i.e. whether the transition is allowed or not by the selection rules .

## The importance of conjugation and delocalization

Consider these three molecules:

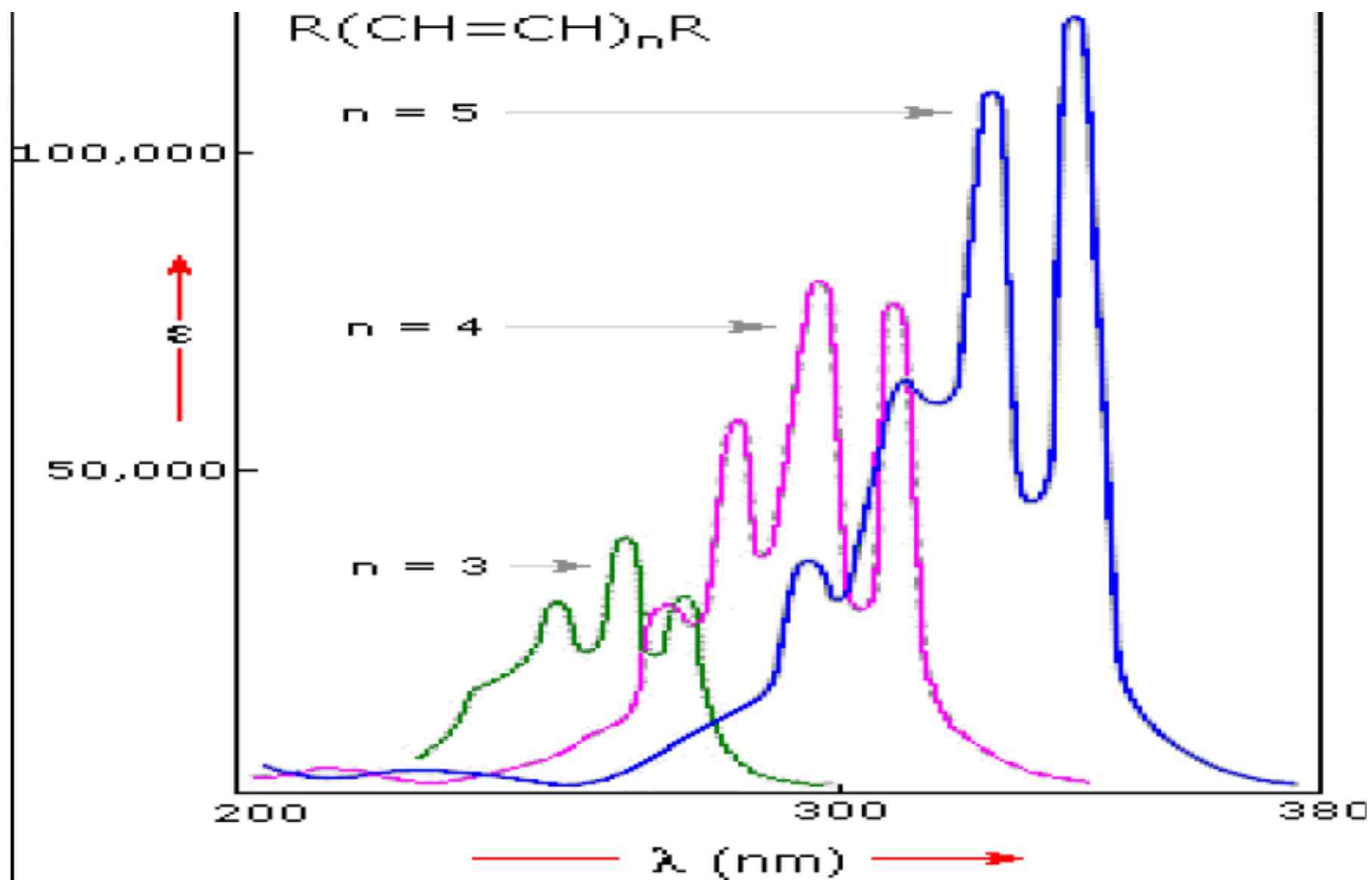
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
ethen	buta - 1,3 - diene	hexa - 1,3,5 - triene
$\lambda_{\text{max}} = 171 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$

Ethene contains a simple one isolated carbon-carbon double bond, but the other two have conjugated double bonds. In these cases, there is delocalization ( stability ) of the  $\pi$  bonding orbitals over the whole molecule. Now look at the wavelengths of the light which each of these molecules absorbs.

All of the molecules give similar UV-visible absorption spectra the only difference being that the absorptions move to longer and longer wavelengths as the amount of delocalization in the molecule increases .

As conjugation is increased in a molecule, more delocalization (stability) of the  $\pi$  electrons results. The effect of this delocalization is to decrease the  $\pi^*$  molecular orbital. The result is a decrease in transition energy from  $\pi - \pi^*$  and thus a bathochromic shift. The molar absorptivity will increase in this case and better quantitative analysis will be achieved . See the following figure .





# المحاضرة الثانية عشر

الاستخدامات التحليلية

لقياسات الامتصاص في المنطقة ما فوق البنفسجية  
والمرئية



# متطلبات تحضير العينة للقياس التحليلي

• يجب الاخذ بنظر الاعتبار النواحي التقنية الخاصة بتحضير المحلول واختيار المذيب المناسب والمقياس الطيفي الملائم لمدى الاطوال الموجية التي تقع عندها امتصاصية العينة والخلايا المناسبة.

مثلا : المذيب : يشترط به قابليته على اذابة العينة ، السماح بنفاذ الاشعاع ، معرفة تاثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للاشعاع بالعينة.

• تستخدم القياسات التحليلية في مجالين مهمين

- ١-تشخيص وصفي ( نوعي ) للمجاميع الفعلة الماصة للاشعاع في المركبات العضوية
- ٢-التحليل الكمي ( الحساسية العالية ، الدقة الجيدة و سرعة التحليل وانتقائية الامتصاص وإمكانية تحزير فصائل غير ماصة الى ماصة للاشعاع

- الخطوة الاولى في التحليل هي اجراء مسح ضمن الاطوال الموجية لمعرفة الطول الموجي الذي يعطي اعلى امتصاصية من خلال رسم العلاقة بين الامتصاصية والاطوال الموجية
- لا تعد هذه التقنية خاصة بالتحليل الوصفي بدرجة أساسية انما هي تقنية تحليل كمي على الاغلب.

## DESIGN OF SPECTROMETRIC METHODS

1- The analyte absorbs at a unique wavelength (not very common) e.g.  $\text{MnO}_4^-$ .

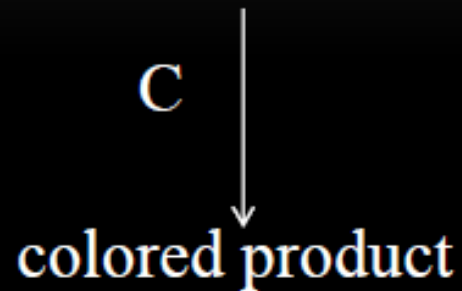
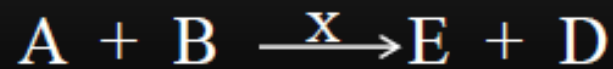
2- The analyte reacts with a reagent to produce an adduct that absorbs at a unique wavelength (a chromophore) e.g. a reaction of a metal with a chelating agent. Example, the determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline (phen) :



orange – red complex

The absorbance of the complex is direct proportional to the concentration of iron(II) .

3- The analyte X ( a catalyst or an inhibitor ) is involved in a reaction that produces a colored compound :



If E or D is colored , its absorbance is direct proportional to the catalyst ( or the decrease in absorbance is direct proportional to the inhibitor ) , otherwise we add a reagent C to produce a colored compound with any of the products E or D .

## Calibration Curves

Usually, a plot of the absorbance of a series of standards is plotted versus the concentration. The absorbance of the unknown is then measured and the prepared calibration plot is used for the determination of the analyte concentration( see the previous curve on slide 10 ). If the absorbance of the analyte was located outside the calibration plot, more standards should be made or the analyte concentration must be adjusted to occur on the calibration plot.

It is not allowed to theoretically extrapolate or interpolate a calibration plot. It should also be appreciated that the composition of standard solutions must approximate that of the sample solution. The slope of the linear calibration plot is the molar absorptivity when the path length is 1.00 cm. Larger slopes mean higher sensitivities

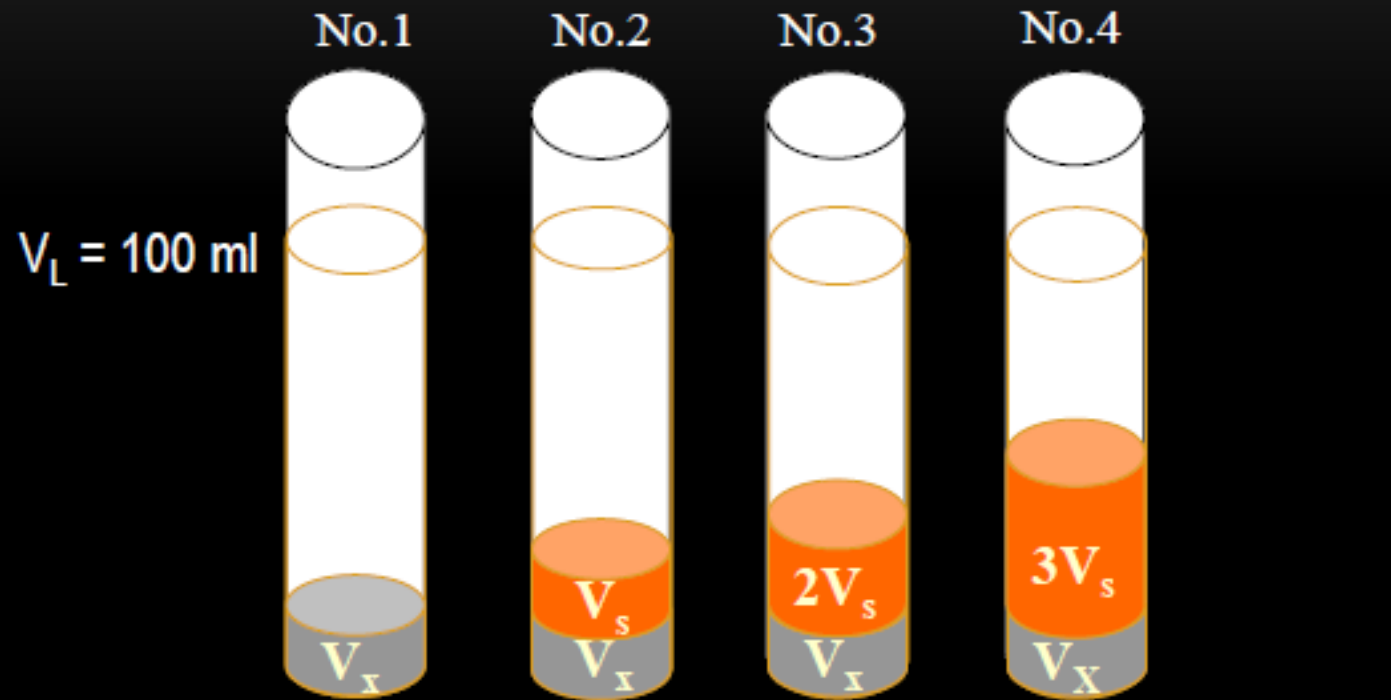
In cases where the sample composition is not known i.e. standards solutions can not approximate the sample solution , the method of standard addition should be used..

## Standard Addition method

The standard addition technique is used for non-repetitive analyses or to correct for matrix effects that cannot be accommodated in the calibration standards. In this method a known amount of the standard solution of known increasing concentrations of the analyte is added to a number of aliquots of the sample solution. A resulting solution is diluted to the similar last volume and their absorbances are measured. A graph is drawn between the absorbance and the added concentrations of the analyte. It is then extrapolated to the concentration axis to acquire the concentration of sample solution. If the plot is nonlinear then extrapolation is not probable. It is necessary to perform blank correction within such a case. The calibration plot acquired through using standard addition method is display in the following Figure.



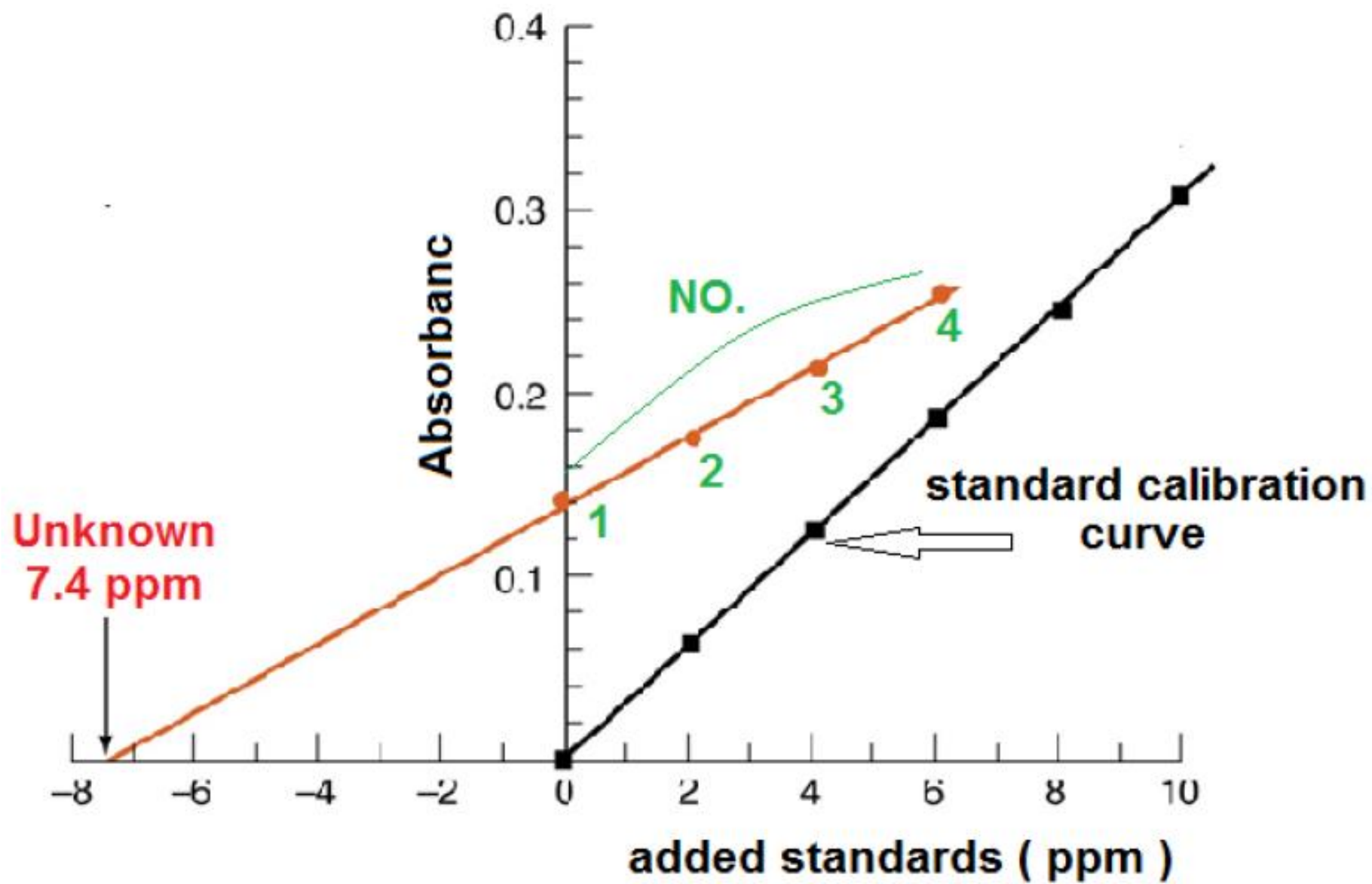
# Standard Addition Method



$V_x \text{ ml}$  Unknown sample

Solvent

$V_s \text{ ml}$  of Cs ppm Standard solution



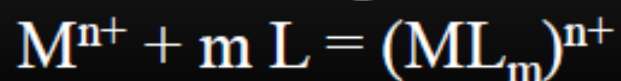


## The Method Of Standard Additions

No.	Sample Added ml	Standard Added ml	Concentr.of standard mg/L	Last Concentration mg/L
1	$V_x$	0	$C_s$	0
2		$V_s$		$V_s \cdot C_s / V_L$
3		$2V_s$		$2V_s \cdot C_s / V_L$
4		$3V_s$		$3V_s \cdot C_s / V_L$

## **Determination of a Ligand to Metal ratio**

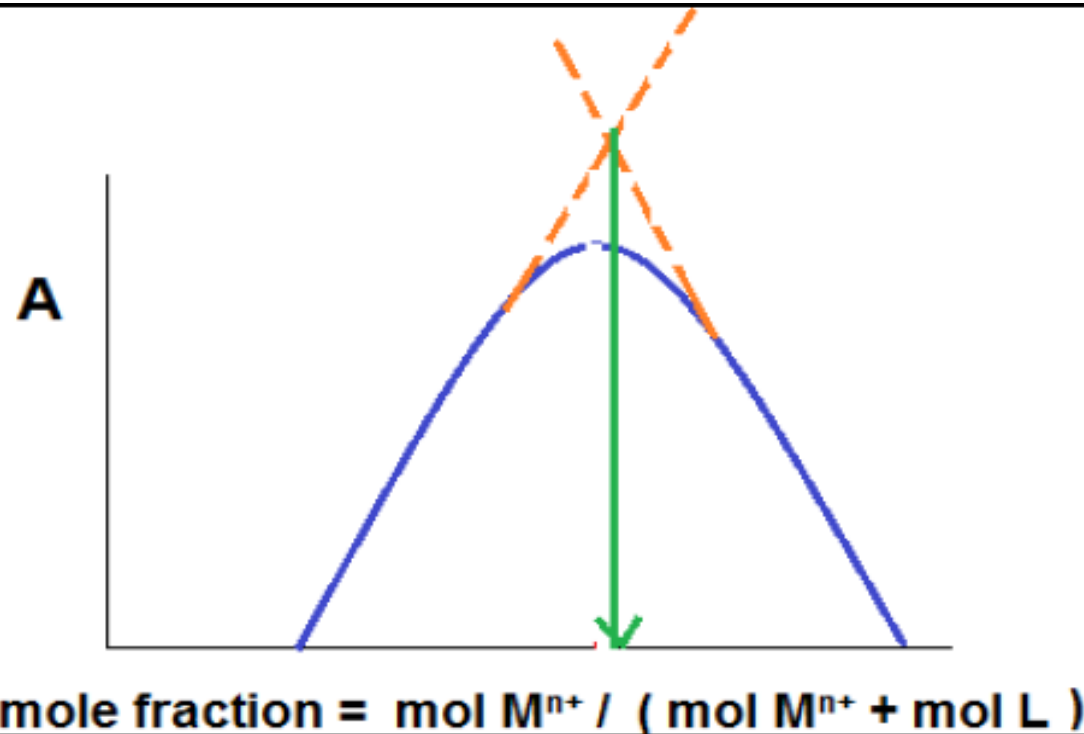
UV-Vis spectroscopy is very useful in determining the ratio between a ligand and a metal in a complex .



Usually, complexation of ligands with metals result in different spectroscopic characteristics for both. The most pronounced situation is the formation of a colored complex. Two widely used methods to find this ratio :

### **a. The Method of Continuous Variation (Job's Method)**

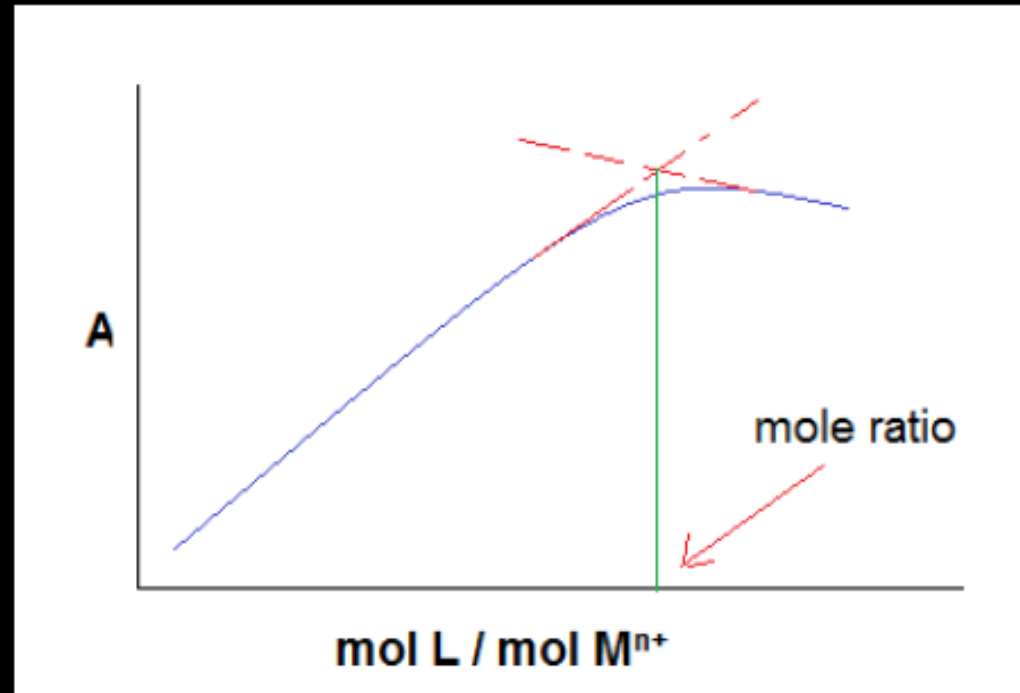
In this method, the mole fraction of either the metal or the ligand is plotted against absorbance. This yields a result similar to that shown in the following Figure.



If the mole fraction of the metal is 0.5 then it is a 1:1 complex and if it is 0.33 then it is a 1:2 complex, etc. The method of continuous variation is excellent for complexes that are 1:1 but if the ratio is more than 1:2 there will be some considerable uncertainty and the mole ratio method is preferred.

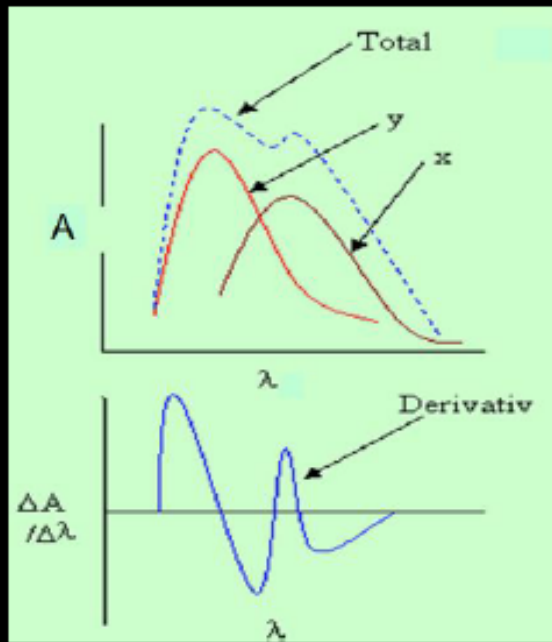
### **b. Mole Ratio method**

The concentration of the metal ion is usually kept constant and a variable amount of the complexing agent is added. The mole ratio of the metal ion to the ligand is plotted versus absorbance and a result as shown in the following Figure is obtained



## Derivative UV-Vis Absorption Spectroscopy

In derivative spectroscopy,  $DA/D\lambda$  is plotted against the wavelength. The derivative spectrum contains sharper peaks where better location of peaks and wavelengths maxima can be achieved. Not only the first derivative of the absorbance spectrum can be obtained but up to the fourth derivative is possible.



Derivative spectroscopy is excellent for determination of multi components in a sample, if they can be resolved.

### Other applications :

- Detection of impurities in organic compounds .
- Can be used to study the kinetics of reactions .
- Molecular weight of compounds can be measured by spectrometry .
- It is used as a detector in HPLC , flow injection analysis and other techniques .
- Determination of composition of complex , mole ratio method ,
- UV/Vis spectrophotometry is probably more widely used in laboratories throughout the world than any other single method .
- *Moderate to high selectivity.*
- Good accuracy the relative error encountered in concentration lie in the range from 1% to 3%

• المحاضرة الحادية عشرة



## The importance of conjugation and delocalization

Consider these three molecules:

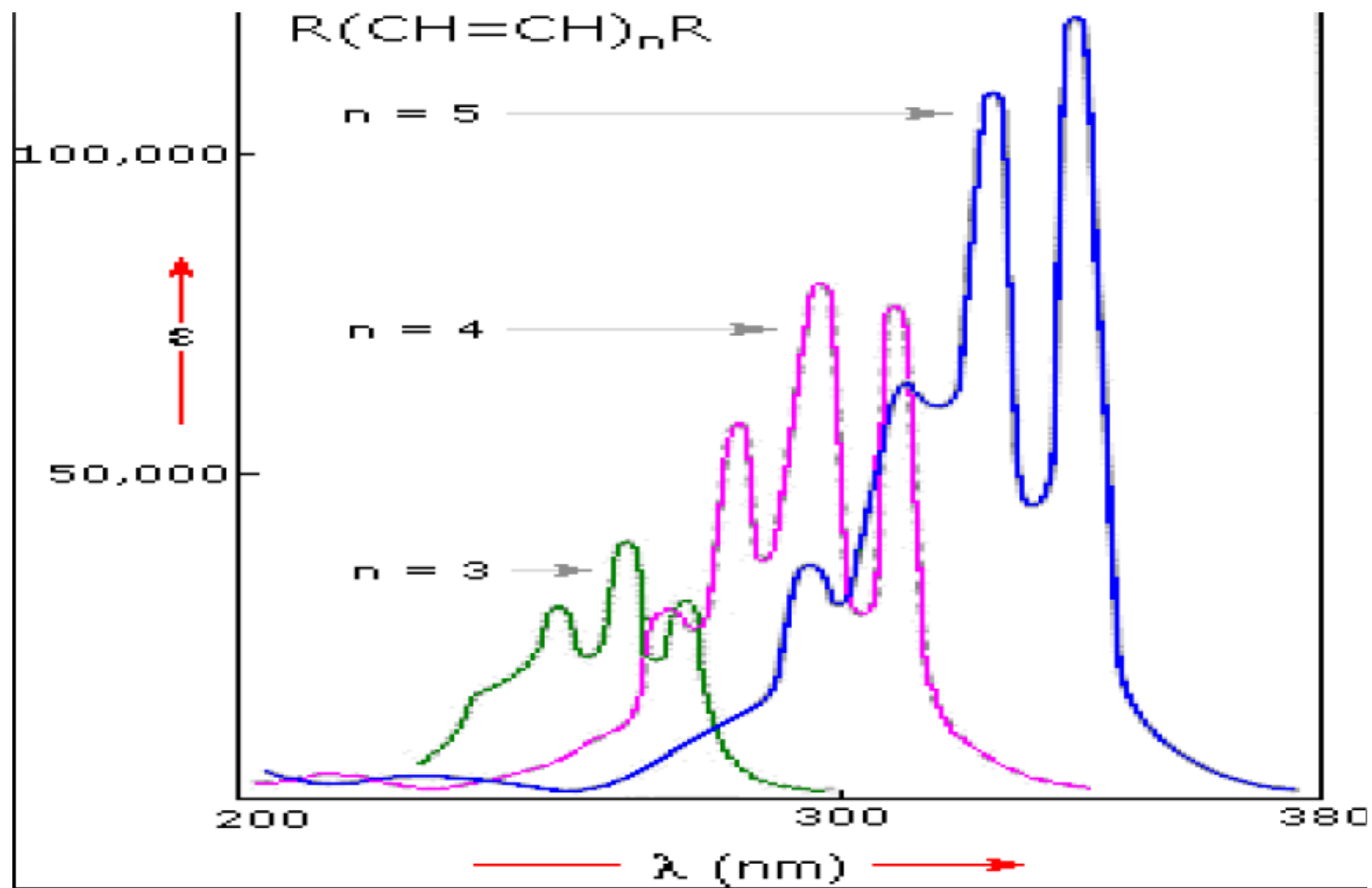
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
ethen	buta - 1,3 - diene	hexa - 1,3,5 - triene
$\lambda_{\text{max}} = 171 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$

Ethene contains a simple one isolated carbon-carbon double bond, but the other two have conjugated double bonds. In these cases, there is delocalization ( stability ) of the  $\pi$  bonding orbitals over the whole molecule. Now look at the wavelengths of the light which each of these molecules absorbs.

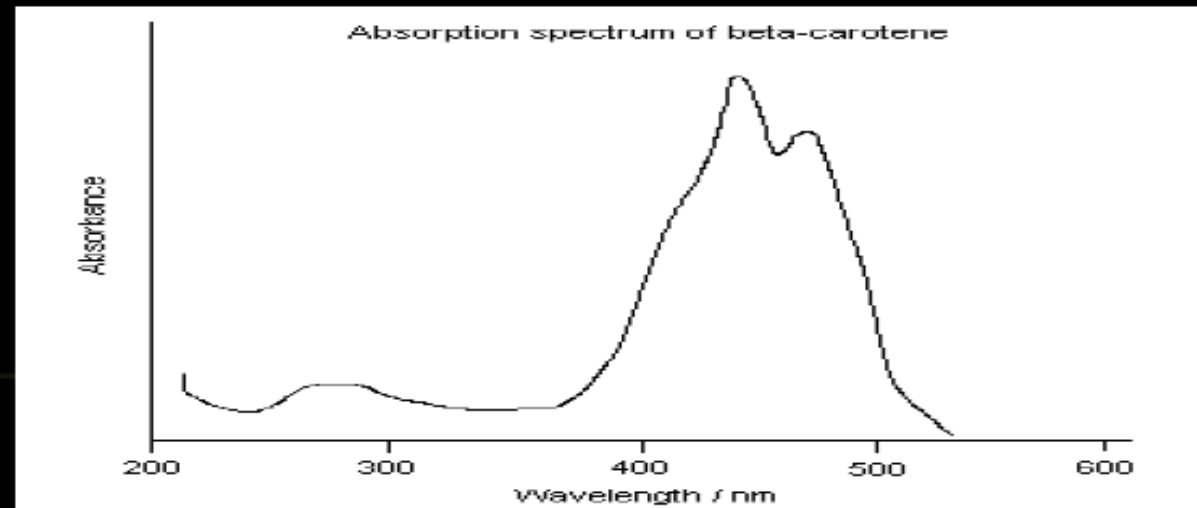
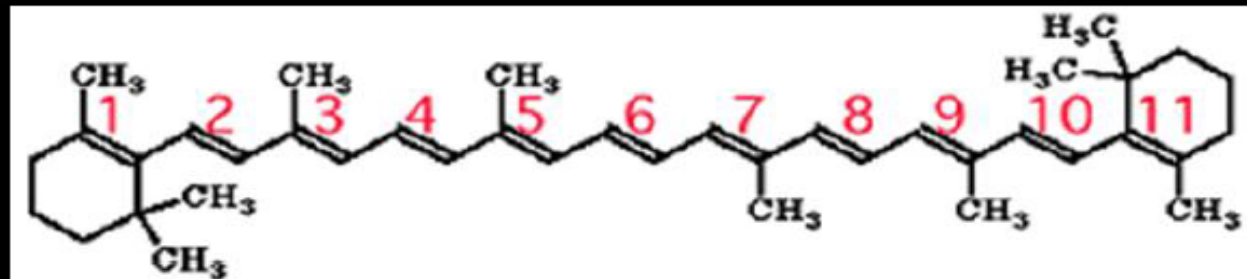


All of the molecules give similar UV-visible absorption spectra the only difference being that the absorptions move to longer and longer wavelengths as the amount of delocalization in the molecule increases .

As conjugation is increased in a molecule, more delocalization (stability) of the  $\pi$  electrons results. The effect of this delocalization is to decrease the  $\pi^*$  molecular orbital. The result is a decrease in transition energy from  $\pi - \pi^*$  and thus a bathochromic shift. The molar absorptivity will increase in this case and better quantitative analysis will be achieved . See the following figure .



If you extend this to compounds with really massive delocalization, the wavelength absorbed will eventually be long enough to be in the visible region of the spectrum, and the compound will then be seen as colored. A good example of this is the beta-carotene present in carrots :



The maximum absorption is moving to longer wavelengths as the amount of delocalization increases.

Therefore maximum absorption is moving to shorter frequencies as the amount of delocalization increases.

Therefore absorption needs less energy as the amount of delocalization increases.

Therefore there must be less energy gap between the bonding and anti-bonding orbitals as the amount of delocalization increases.

# Pi Delocalization and Color



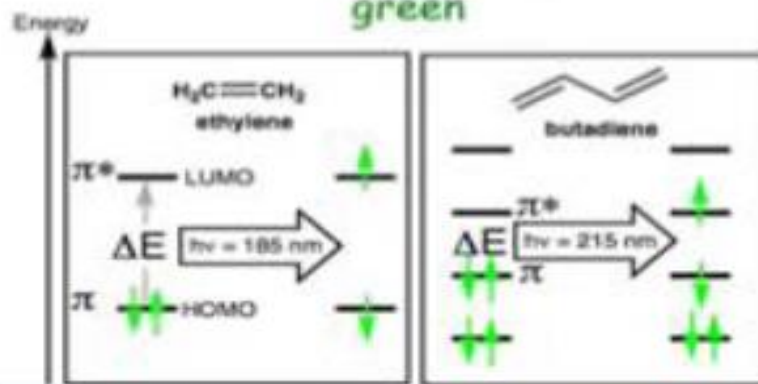
## 1. Color

Colored compounds have electronic absorptions in the visible region of the electromagnetic spectrum. Color is usually associated with extended conjugation. The color we see is the complement of the light wavelength absorbed.

Wavelength of Light (nm)	Color	Complementary Color
400-430	violet	green-yellow
430-480	blue	yellow
480-490	green-blue	orange
490-510	green	purple
510-530	yellow-green	violet
570-580	yellow	blue
580-600	orange	green-blue
600-680	red	blue-green
680-750	purple	green

### Origins of color

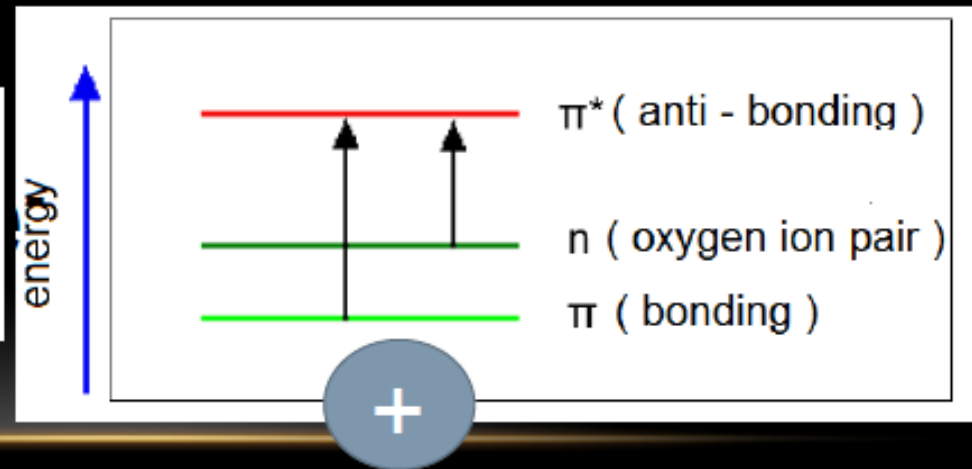
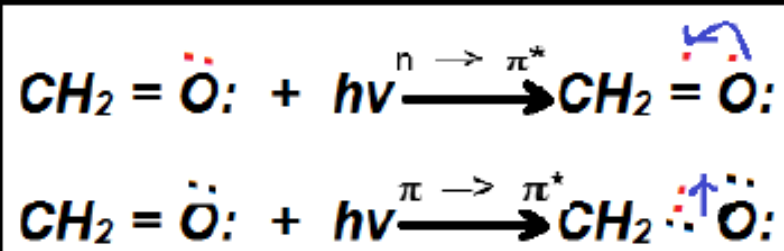
- (a) extended conjugation
- (b) charge
- (c) low lying  $\pi^*$  orbitals



## A chromophore producing two peaks

A chromophore such as the carbon-oxygen double bond in formaldehyde, for example, obviously has  $\pi$  electrons as a part of the double bond, but also has lone pairs on the oxygen atom. That means that both of the important absorptions from the last energy diagram are possible. You can get an electron excited from a  $\pi$  bonding to a  $\pi^*$  anti-bonding orbital, or you can get one excited from an oxygen lone pair (a non-bonding orbital) into a  $\pi^*$  anti-bonding orbital.

formaldehyde





The non-bonding orbital  $n$  has a higher energy than a  $\pi$  bonding orbital. That means, the jump from an oxygen lone pair into a  $\pi^*$  anti-bonding orbital needs less energy. That means also it absorbs light of a lower frequency and therefore a longer wavelength.

formaldehyde can therefore absorb light of two different wavelengths:

the  $\pi$  bonding to  $\pi^*$  anti-bonding absorption peaks at 180 nm;

the non-bonding  $n$  to  $\pi^*$  anti-bonding absorption peaks at 290 nm.

Both of these absorptions are in the ultra-violet, but most spectrometers won't pick up the one at 180 nm because they work in the range from 200 - 800 nm

## Auxochrome

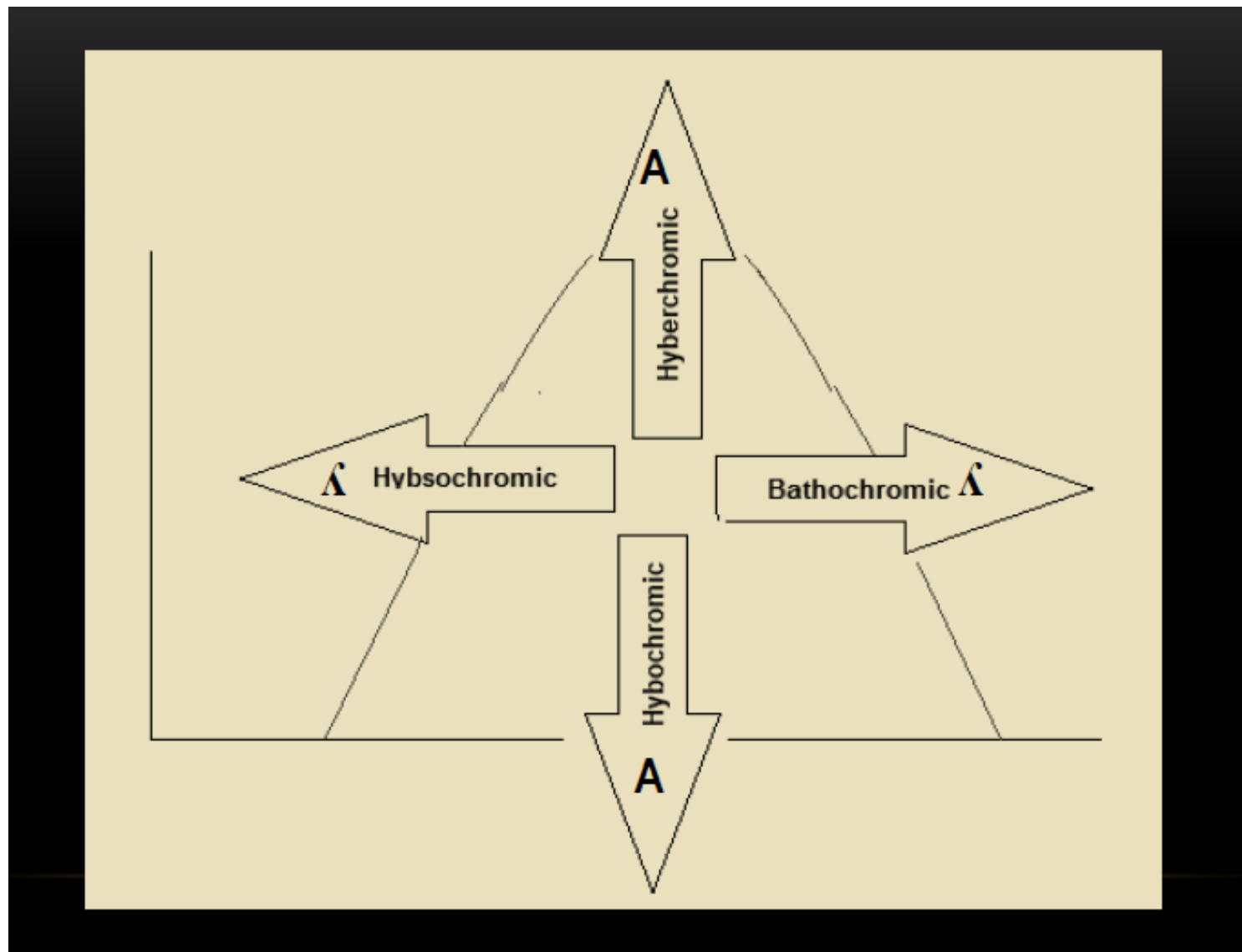
It is the group which itself does not act as a chromophore but when attached to chromophore it shifts the absorption maximum towards longer wavelength with an increase in intensity of absorption .

Example - OH , NH<sub>2</sub> , - OR groups .For example when the auxochrome -NH<sub>2</sub> is attached to the benzene ring , it's absorption changes from  $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$  to 280 nm .

## Terminology for Absorption Shifts :

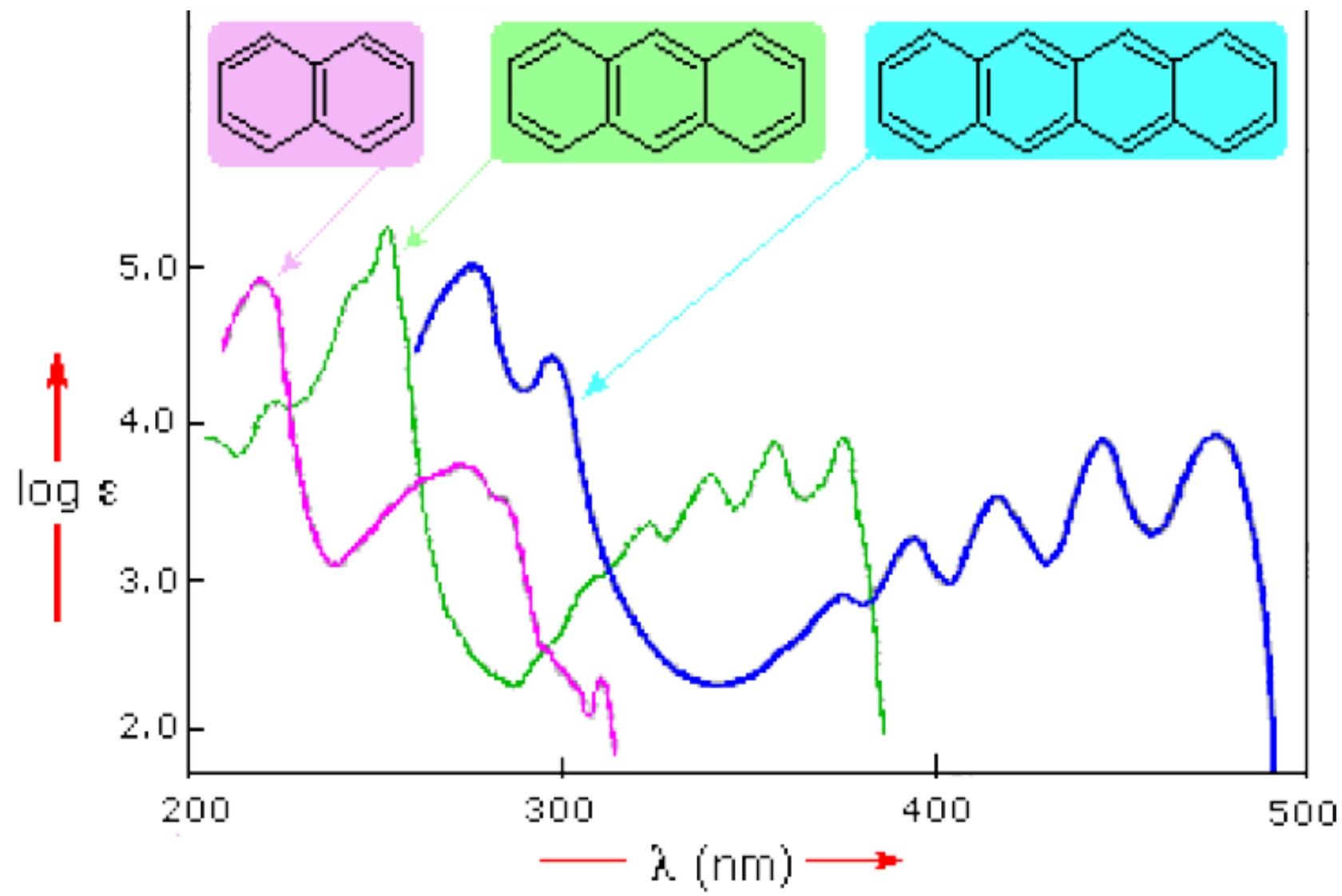
Nature of Shift	Descriptive Term
To Longer Wavelength	Bathochromic
To Shorter Wavelength	Hypsochromic
To Greater Absorbance	Hyperchromic
To Lower Absorbance	Hypochromic

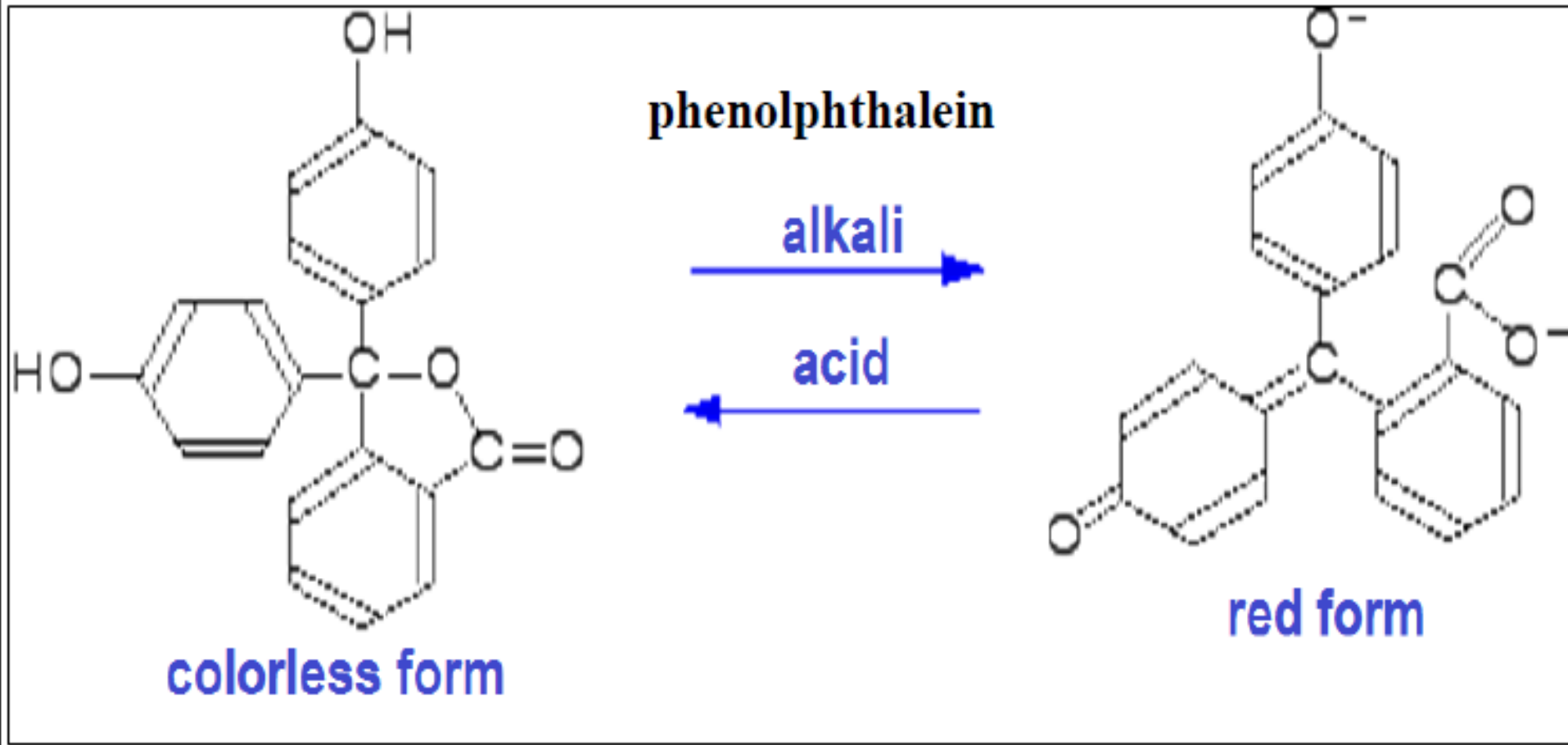




## Effect of aromaticity

Benzene exhibits very strong light absorption near 180 nm ( $\epsilon > 65,000$ ), weaker absorption at 200 nm ( $\epsilon = 8,000$ ) and a group of much weaker bands at 254 nm ( $\epsilon = 240$ ). The added conjugation in naphthalene, anthracene and tetracene causes bathochromic shifts of these absorption bands, as displayed in the figure below. As might be expected from their spectra, naphthalene and anthracene are colorless, tetracene is orange.





The delocalization is broken around the carbon, and so it doesn't cover the whole molecule.

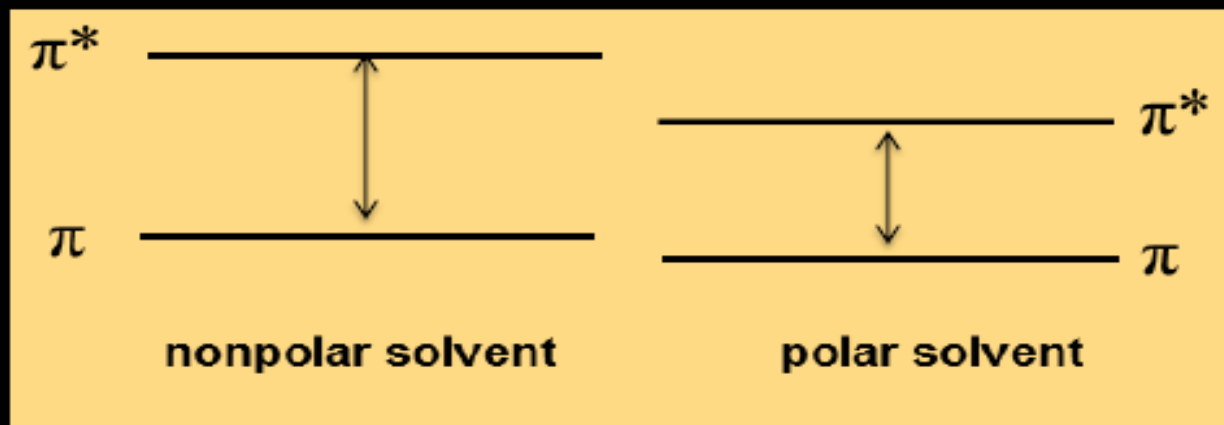
The delocalization covers absolutely *Everything in the ion formed.*

This greater delocalization of red form lowers the energy gap between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied pi anti-bonding orbital. It needs less energy to make the jump and so a longer wavelength of light is absorbed.

Aromaticity results in extraordinarily high degree of delocalization of electrons and thus stabilization of the  $\pi^*$ . If we assume a molar absorptivity of about  $10,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for each double bond, we expect the sum of the three double bonds in benzene to be just above  $30,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (at 185 nm) but actually the value is about  $60,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  due to increased delocalization as a result of aromaticity. It is therefore advantageous to use UV-Vis absorption spectroscopy for determination of compounds having aromatic character .

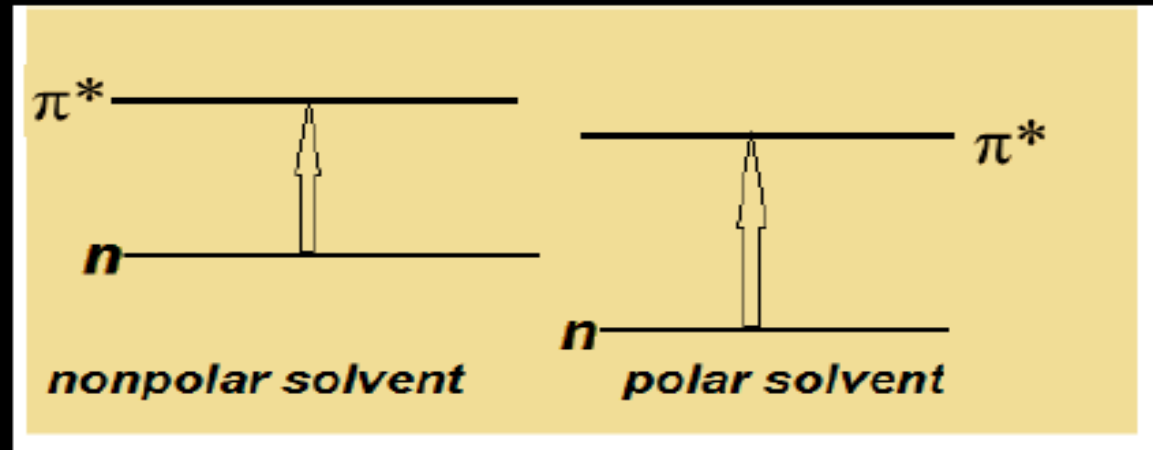
## Effect of solvent polarity on absorption wavelength

Solvent polarity is an important factor in the definition of the energy required to cause a  $\pi - \pi^*$  transition. Figure 3 shows the effect of polar solvents on the energy of this transition



$\pi^*$  is more polar than  $\pi$  and is stabilized more than  $\pi^*$  in polar solvents

The energy required for  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition in polar solvents is thus reduced and the wavelength of incident radiation increases. This is referred to as bathochromic shift or red shift. A  $n - \pi^*$  transition is affected in an opposite way since the  $n$  electrons are stabilized more than the  $\pi^*$  leading to increased energy and shorter wavelength. This is referred to as hypsochromic shift or blue shift.





## Solvents for the Ultraviolet and Visible Regions

<b>Solvent</b>	<b>Lower Wavelength Limit, nm</b>	<b>Solvent</b>	<b>Lower Wavelength Limit, nm</b>
Water	180	Diethyl ether	210
Ethanol	220	Acetone	330
Hexane	200	Dioxane	320
Cyclohexane	200	Cellosolve	320
Carbon tetrachloride	260		



## **Absorption by Inorganic Groups**

Inorganic groups containing double bonds absorb in the UV-Vis region. The most transitions are a result of  $n - \pi^*$  transitions as in nitrate (313 nm), carbonate (217 nm) and nitrite (280 and 360 nm) .

## **Absorption Involving d Orbitals**

Many transition metals have colored solutions. The transition metals have some of their  $d$  orbitals empty where a  $d-d$  transition can occur. The  $d-d$  transitions require excitation energy in the UV-Vis region

## Charge Transfer Absorption

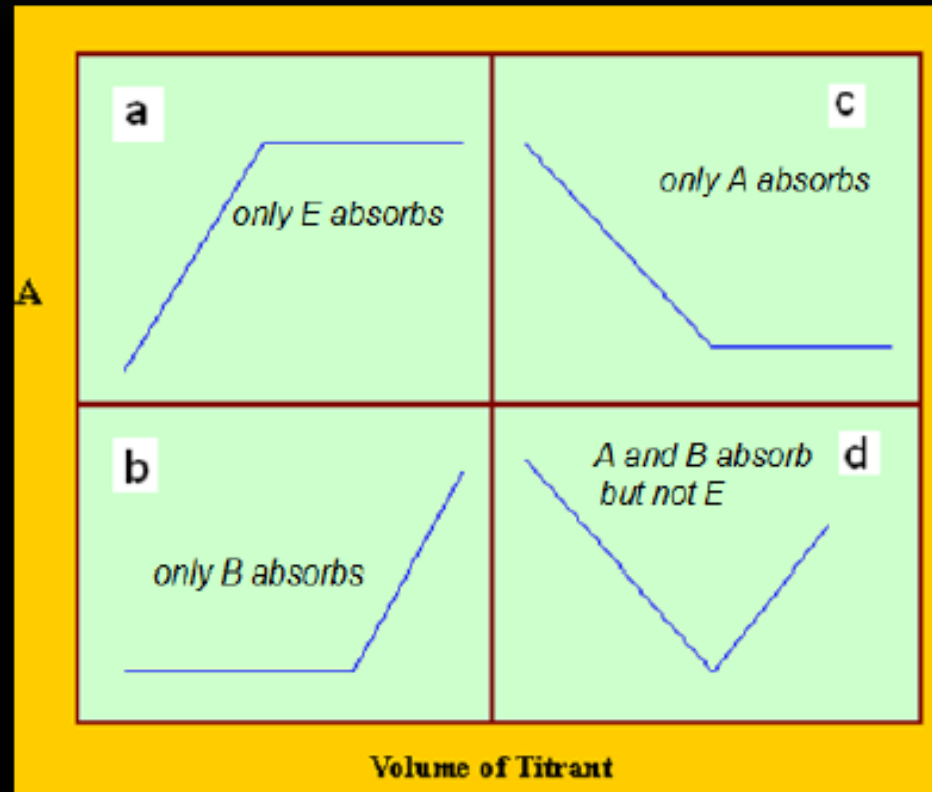
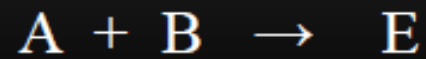
When a ligand permanently donates an electron to a metal ion, a charge transfer is said to take place. The net outcome of the process is an oxidation reduction phenomenon occurring within the complex. An example is the reaction of  $\text{Fe}^{3+}$  with thiocyanate where the product is an excited species with neutral thiocyanate and  $\text{Fe}^{2+}$ .

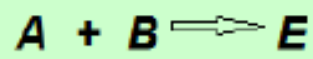
In less common situations, the transfer of electrons can take place from the metal ion to the ligand. An example is the  $\text{Fe}^{2+}$  complex with 1,10-phenanthroline where  $\text{Fe}^{2+}$  metal ions donate electrons to 1,10-phenanthroline. The complex will then have  $\text{Fe}^{3+}$  ion. Charge transfer complexes are of special interest, their molar absorptivities are usually high; allowing very sensitive determinations.

تكملة المحاضرة الثانية عشرة  
التسحيحات الطيفية

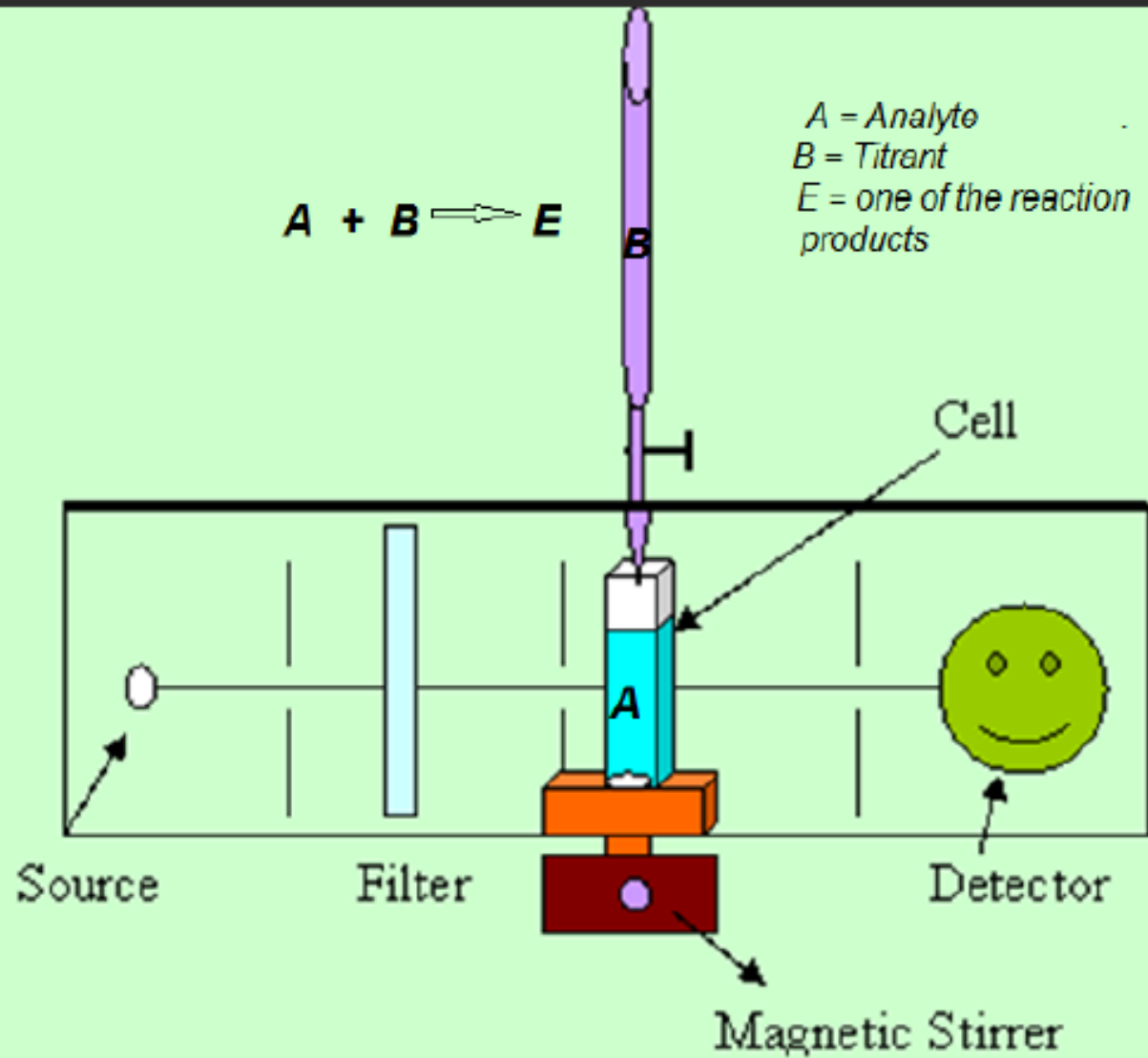
- تشبه من حيث المبدأ التحقيقات الاعتيادية البصرية ، لكنها تختلف في كون ان التحقيقات الاعتيادية تعتمد على نظر العين لتعيين نقطة نهاية التفاعل ، بينما الطيفية تعتمد على مكشافات UV-Vis .
- في حالة مادة مطلوب معرفة تركيزها بالتفاعل مع كاشف معين ، على ان تكون المادة المحللة والكاشف أو المادة الناتجة من التفاعل تمتص اشعاع UV-Vis
- يتم رسم قيم الامتصاصية ضد قيم حجم العامل المسح و ، يسمى المنحني الناتج ( المنحني الطيفي ) وعادة ما يتكون من خطين مستقيمين نقطة تقاطعهما هي نقطة نهاية التفاعل ، وتصحح قراءة الممتصية مع الحجم المضاف ، تتغير قيمة الامتصاصية مع تغير حجم العامل المسح.
- هناك اشكال متعددة امنحنيات التسحيح الطيفي ( الفوتومتري ) اعتمادا على سلوك التفاعل.
- عند إضافة مادة محللة A الى كاشف B ليعطي ناتجا E
- $A + B \rightarrow E$
- من الممكن وضع خلية التفاعل مع محرك مغناطيسي لرج المكونات المتفاعلة في مسار الاشعاع في جهاز قياس طيفي

Several shapes of photometric titration curves can be identified depending on the reaction. Consider addition of analyte A to a reagent B so that a product E is formed according to the reaction:





*A = Analyte*  
*B = Titrant*  
*E = one of the reaction products*



# أهمية التسحيحات الفوتومترية

- ١- أكثر دقة من التسحيحات الاعتيادية
- ٢- اسرع من التسحيحات الاعتيادية
- ٣- تصلح للتفاعلات في المحاليل المخففة والحوامض والقواعد الضعيفة التي تكون بها تفاعلات التسحيح بطيئة ولا تعطي نقطة حادة لنهاية التفاعل ، حيث يمكن مد الخطوط المستقيمة عند نقطة نهاية التفاعل.