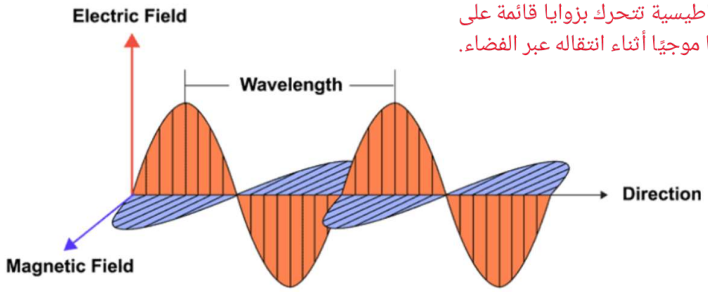
EXPERIMENT 2: Ultraviolet-Visible Spectroscopy – Qualitative Analysis

INTRODUCTION

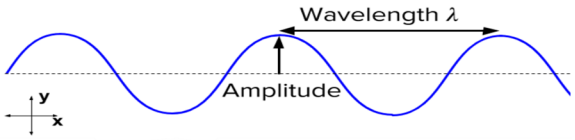
Electromagnetic radiation is a form of energy, made up of electric and magnetic fields that move at right angles to each other. It exhibits wave-like behavior as it travels through space.

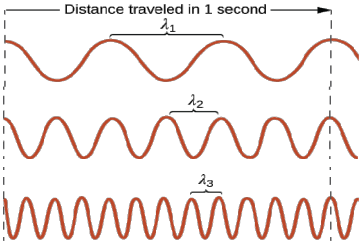
الإشعاع الكهرومغناطيسي هو شكل من أشكال الطاقة، يتكون من مجالات كهربائية ومغناطيسية تتحرك بزوايا قائمة على بعضها البعض. ويُظهر سلوكًا موجيًا أثناء انتقاله عبر الفضاء.



يُصنف الإشعاع الكهرومغناطيسي وفقًا لتردد موجته (f) أو وفقًا لطوله الموجي (l).

The electromagnetic radiation is classified according to the frequency of its wave (f) or according to the wavelength (λ).





The frequencies and wavelengths of electromagnetic waves are related by the equation:

ترتبط ترددات وأطوال موجات الموجات الكهرومغناطيسية بالمعادلة:

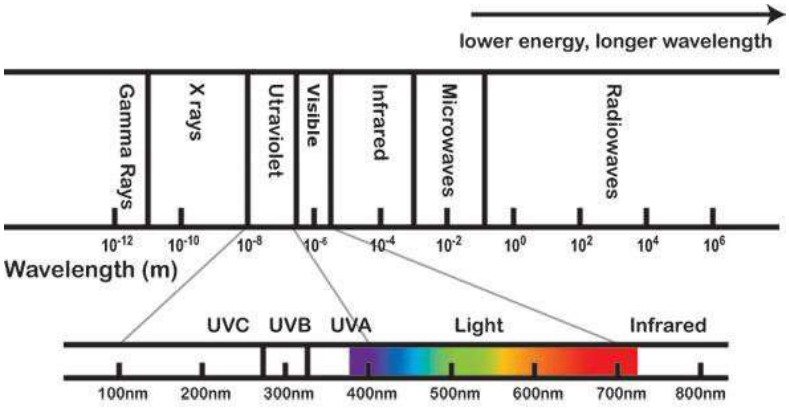
$$\lambda = \frac{v}{f}$$

حيث (λ) هو الطول الموجي بالمتر، وf التردد بالهرتز أو الثانية، وv سرعة الموجة بالمتر/ثانية.

Where $\boldsymbol{\lambda}$ (lambda) is the wavelength in (**m**), $\boldsymbol{f}$ is the frequency in (**Hz**) or ($\mathbf{s^{-1}}$), and $\boldsymbol{v}$ is the velocity of the wave in (**m/s**).

The electromagnetic spectrum, in order of increasing frequency and decreasing wavelength, consists of radio waves, microwaves, infrared radiation, visible light, ultraviolet radiation, X-rays and gamma rays.

يتكون الطيف الكهرومغناطيسي، بترتيب تصاعدي للتردد وتنازلي للطول الموجي، من موجات الراديو، والموجات الميكروية، والأشعة تحت الحمراء، والضوء المرئي، والأشعة فوق البنفسجية، والأشعة السينية، وأشعة جاما.



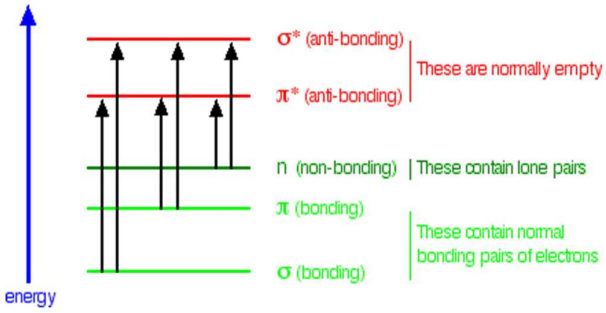
* علم الأطياف هو دراسة التفاعل بين المادة والإشعاع الطاقة.

❖ **Spectroscopy** is the study of the interaction between matter and radiated energy.

عندما يمر الضوء عبر المركب، تُستخدم طاقة الضوء لنقل إلكترون من مدار رابط أو غير رابط إلى أحد المدارات المضادة للترابط الفارغة

❖ When light passes through the compound, energy from the light is used to promote an electron from a bonding or non-bonding orbital into one of the empty anti-bonding orbitals.

❖ An electron is excited from a full orbital into an empty anti-bonding orbital. Each jump takes energy from the light, and a big jump obviously needs more energy than a small one.



يُثار إلكترون من مدار ممتلئ إلى مدار مضاد للترابط فارغ. كل قفزة تأخذ طاقة من الضوء، ومن الواضح أن القفزة الكبيرة تحتاج إلى طاقة أكبر من القفزة الصغيرة.

❖ Each wavelength of light has a particular energy associated with it. Electrons in atoms and molecules can change energy levels by emitting or absorbing a photon (light) whose energy must be exactly equal to the energy difference between the two levels. The larger the energy jump, the lower the wavelength of the light absorbed.

لكل طول موجي للضوء طاقة معينة مرتبطة به. يمكن للإلكترونات في الذرات والجزيئات تغيير مستويات الطاقة عن طريق انبعاث أو امتصاص فوتون (ضوء) يجب أن تكون طاقته مساوية تمامًا لفرق الطاقة بين المستويين. كلما زادت قفزة الطاقة، انخفض الطول الموجي للضوء الممتص.

❖ Some jumps are more important than others for absorption spectrometry including jumps from pi bonding orbitals to pi anti-bonding orbitals, jumps from non-bonding orbitals to pi anti-bonding orbitals, and from non-bonding orbitals to sigma anti-bonding orbitals.

تُعدّ بعض القفزات أكثر أهمية من غيرها في قياس طيف الامتصاص، بما في ذلك القفزات من مدارات الترابط باي إلى مدارات باي المضادة للترابط، والقفزات من المدارات غير الرابطة إلى مدارات باي المضادة للترابط، ومن المدارات غير الرابطة إلى مدارات سيجما المضادة للترابط.

Hence, in order to absorb light in the region of Ultraviolet-visible spectroscopy (**UV= 200-400 nm**, **visible= 400-800 nm**), the molecule must contain either pi bonds or atoms with non-bonding orbitals. Remember that a non-bonding orbital is a lone pair on, say, oxygen, nitrogen, or a halogen and groups in a molecule which absorb light are known as ***chromophores***.

لذلك، من أجل امتصاص الضوء في منطقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (الأشعة فوق البنفسجية = 200-400 نانومتر، المرئي = 400-800 نانومتر)، يجب أن يحتوي الجزيء إما على روابط باي أو ذرات ذات مدارات غير رابطة. تذكر أن المدار غير الرابط هو زوج إلكتروني حر على سبيل المثال على الأكسجين أو النيتروجين أو الهالوجين، وتُعرف المجموعات في الجزيء التي تمتص الضوء باسم الكروموفورات.

Spectrophotometry is the quantitative measurement of the reflection or transmission properties of a material as a function of wavelength.

Spectrophotometer consists of two instruments, namely a **spectrometer** for producing light of any selected wavelength, and a **photometer** for measuring the

قياس الطيف الضوئي هو القياس الكمي لخصائص الانعكاس أو النقل لمادة ما كدالة للطول الموجي.
يتكون جهاز قياس الطيف الضوئي من جهازين، وهما مطياف لإنتاج الضوء بأي طول موجي محدد، ومقياس ضوئي لقياس

شدة الضوء. يتم ترتيب الأجهزة بحيث يمكن وضع سائل (عينة أو عينة فارغة) في خلية قياس بين شعاع جهاز قياس الطيف الضوئي ومقياس الضوء. يقيس مقياس الضوء كمية الضوء المار عبر الأنبوب. يرسل مقياس الضوء إشارة جهد إلى جهاز عرض. تتغير الإشارة بتغير كمية الضوء التي يمتصها السائل.

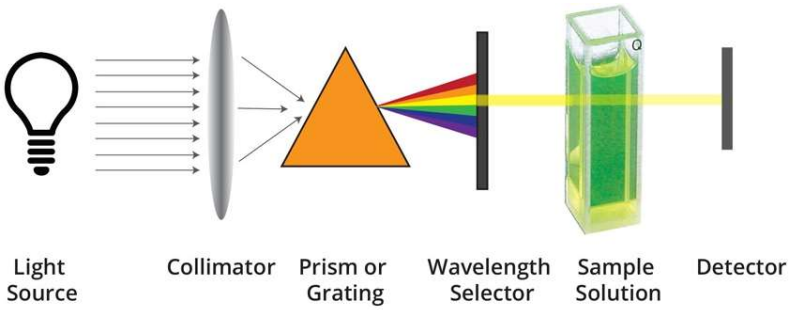
intensity of light. The instruments are arranged so that liquid (sample or blank) in a cuvette can be placed between the **spectrometer** beam and the **photometer**. The amount of light passing through the tube is measured by the photometer. The photometer delivers a voltage signal to a display device. The signal changes as the amount of light absorbed by the liquid changes.

Spectrophotometers are divided into:

❖ **Single Beam Spectrophotometers** * أجهزة قياس الطيف الضوئي أحادية الحزمة

هنا، تمر حزمة ضوئية واحدة عبر حاوية عينة واحدة، ويتم الكشف عن الضوء الناتج بواسطة كاشف. تتميز أجهزة قياس الطيف الضوئي أحادية الحزمة بأبسط تصميم، وبالتالي فإن تكاليف رأس المال والصيانة أقل من أنواع أجهزة قياس الطيف الضوئي الأخرى.

Here a single beam of light is passed through a single sample container and the resulting light is detected by a detector. Single Beam Spectrophotometers are of the simplest in design hence have lower capital and maintenance prices than other spectrophotometer types.

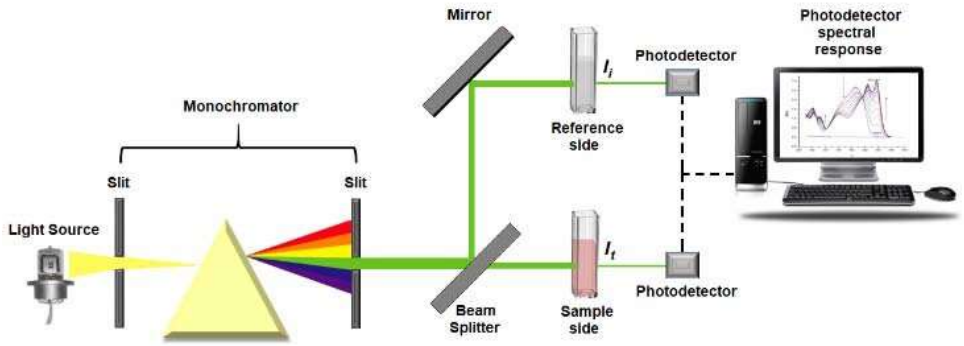


* مطياف ضوئي مزدوج الحزمة (سيتم استخدامه في هذه التجربة)

❖ **Double Beam Spectrophotometers** (*will be used in this experiment*)

هنا، يتم تقسيم الضوء الخارج من أحادي اللون، باستخدام مقسم شعاع، إلى شعاع عينة وشعاع مرجعي. بعد مرور كل شعاع ضوئي عبر حاوية العينة/المرجع (الفارغة) الخاصة به، يتم الكشف عن كل شعاع بواسطة كاشفه الخاص. يتم قياس/مسح العينة والمرجع في وقت واحد، مما يوفر الوقت ويضمن الدقة المثلى. تضمن هذه الأجهزة تطبيق أي تقلبات في الضوء المنبعث من المصباح بالتساوي على كل من شعاع العينة والمرجع.

Here the light leaving the monochromator is split, using a beam splitter, into a sample beam and a reference beam. After each beam of light is passed through its respective sample/reference (blank) container, each beam is then detected by its own detector. The sample and reference are simultaneously measured/scanned, saving time, and providing for optimum accuracy. These devices ensure that any fluctuations in the light emitted from the lamp are applied equally to both the sample and the reference beams.



The **light source** should be continuous, and it can be:

يجب أن يكون مصدر الضوء مستمرًا، ويمكن أن يكون:

مصباح الديوتيريوم للإشعاع فوق البنفسجي،
< مصباح التنجستن/الهالوجين للإشعاع المرئي، أو
< مصباح الزينون للإشعاع فوق البنفسجي والمرئي.
يجب أن تكون خلية العينة (الكويت) شفافة، ويمكن أن تكون:
< الكوارتز للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
< الزجاج والبلاستيك فقط للمنطقة المرئية.

- Deuterium lamp for uv radiation,
- Tungsten/halogen lamp for visible radiation, or
- Xenon lamp for uv and visible radiation.

The **sample cell (cuvette)** should be transparent, and it can be:

- Quartz for UV and visible regions
- Glass and plastic only for the visible region.

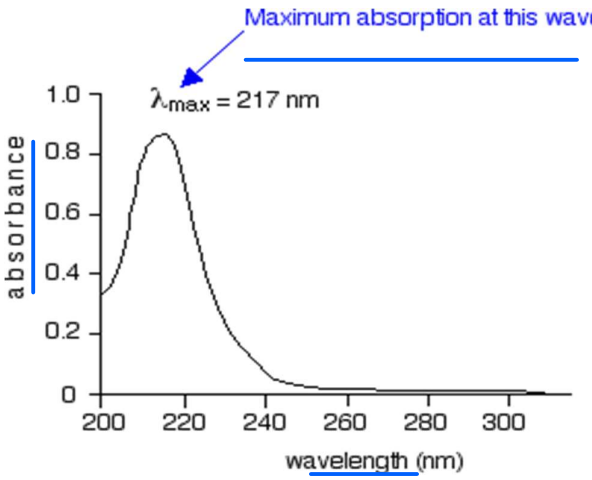
UV-Vis absorption spectrum

هو رسم بياني يربط كمية الضوء الممتص (الامتصاصية) بواسطة جزيء في نطاق أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ولكل مركب طيف مميز للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. يمكن إجراء مسح العينة على نطاق أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (200-400 و400-800) نانومتر على التوالي باستخدام أجهزة قياس الطيف الضوئي،

It is a plot relating the amount of light absorbed (absorbance) by a molecule at UV-Vis range of wavelengths and each compound has a characteristic UV-Vis spectrum. Sample scans over the UV-Visible wavelength range (200-400 and 400-800) nm respectively can be done using spectrophotometers,

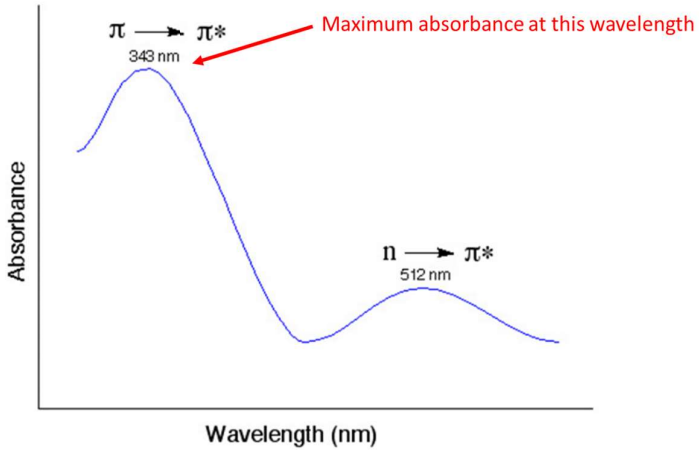
The **wavelength of maximum absorbance** (λ_{max}) is a characteristic value, which is useful for the identification of a particular substance and is usually not affected by the concentration used.

طول موجة الامتصاص الأقصى (Amax) هو قيمة مميزة، وهي مفيدة لتحديد مادة معينة، وعادةً لا تتأثر بالتركيز المستخدم.



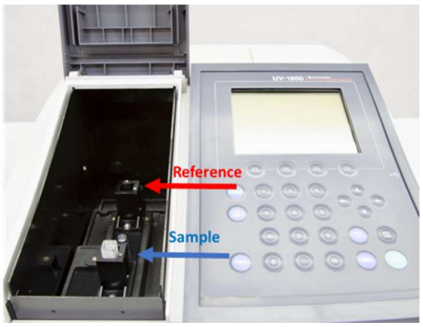
Many organic compounds give more than one maximum peak when their UV-Vis spectra are analyzed. Each peak corresponds to an electron transition from a ground state to an excited state, and more than one different transition (with different energy, and therefore, different wavelength) are allowed.

تعطي العديد من المركبات العضوية أكثر من قمة قصوى واحدة عند تحليل أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية. تتوافق كل قمة مع انتقال إلكتروني من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة، ويُسمح بأكثر من انتقال مختلف (بطاقة مختلفة، وبالتالي، طول موجي مختلف).



PRACTICAL PART

GLASSWARE	CHEMICALS
Volumetric flask 100 ml	Potassium permanganate
Volumetric flask 250 ml	Distilled water
Volumetric flask 25 ml	
Volumetric pipette10 ml	
Beakers	
Plastic cuvette	
INSTRUMENT	

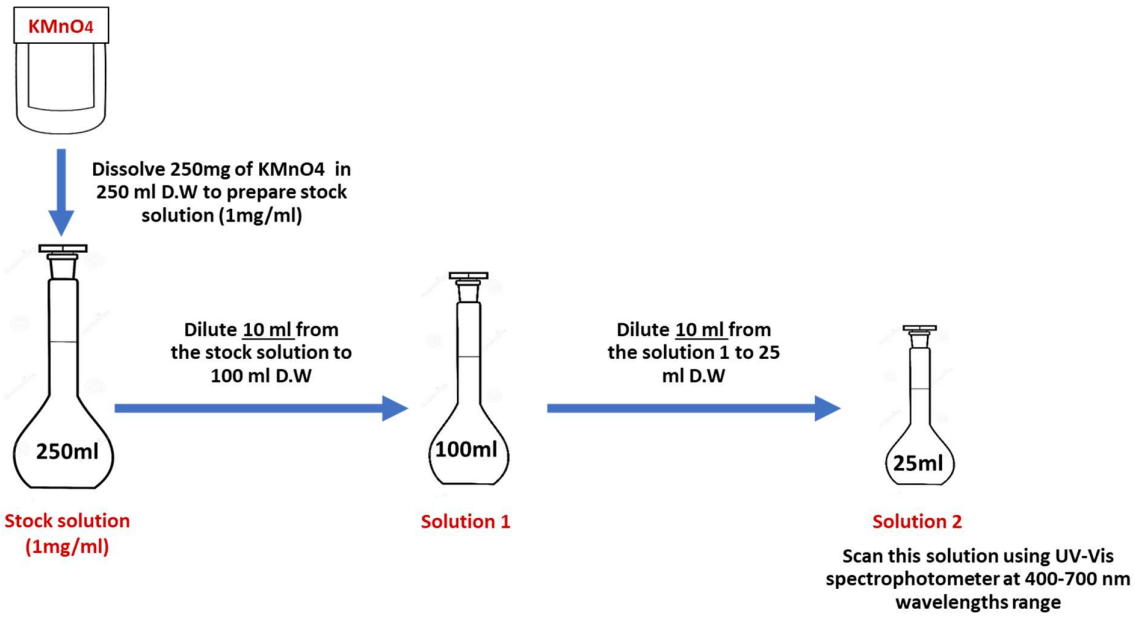


PROCEDURE

1. Prepare a stock solution of Potassium permanganate (1mg/ml).
2. Take 10ml of the above solution and dilute to 100ml with distilled water to prepare solution 1
3. Now take 10ml of the above solution (solution 1) and dilute to 25 ml with distilled water to prepare solution 2.
4. With the help of your instructor:
    a. Switch on the spectrophotometer and allow it to stabilize for 15 minutes.
    b. Set the absorbance at zero by using distilled water as the blank in each cuvette.
    c. Select baseline option by using distilled water as the blank in each cuvette.
    d. Carry out a full scan over the range of (400 – 700) nm using solution 2.
    e. Select peak pick option to display a table of peak and valley.
    f. Fill in the report sheet for the results and graph plotting.

Reminder: you should bring with you at least 1 pair of gloves, permeant marker and clean tissue paper.

PROCEDURE DIAGRAM

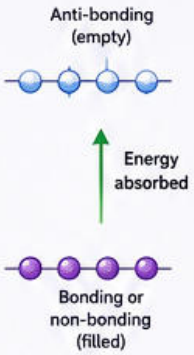


Ultraviolet–Visible Spectroscopy

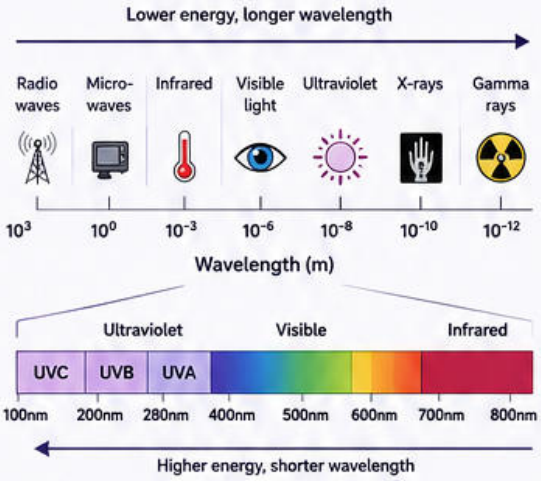
• Qualitative Analysis •

INTRODUCTION

- Spectroscopy is the study of the interaction between matter and radiated energy.
- When light passes through a compound, energy from the light is used to promote an electron from a bonding or non-bonding orbital into an empty anti-bonding orbital.

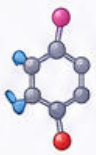


ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



HOW ELECTRONIC TRANSITIONS OCCUR

- Each wavelength of light has a particular energy.
- Electrons can change energy levels by absorbing a photon whose energy must be exactly equal to the energy difference between two levels.
- Larger energy jump → lower wavelength absorbed.
- Important transitions in UV-Vis spectroscopy:



$\pi \rightarrow \pi^*$	pi bonding orbital → pi anti-bonding orbital
$n \rightarrow \pi^*$	non-bonding orbital → pi anti-bonding orbital
$n \rightarrow \sigma^*$	non-bonding orbital → sigma anti-bonding orbital

To absorb in the UV-Vis region (200–800 nm), the molecule must contain:

✓ pi bonds (π) or ✓ atoms with non-bonding orbitals (n)

Such groups are called **chromophores.**

UV–VIS SPECTROSCOPY BASICS

- The amount of light absorbed by a sample is measured as a function of wavelength.
- A spectrophotometer measures the intensity of light transmitted through a sample.
- The instrument compares the sample to a blank (usually distilled water).
- The detector converts light into a signal, which is displayed as absorbance (A).

$$\lambda = \frac{v}{f}$$

λ = wavelength (m)
v = velocity of light (m/s)
f = frequency (Hz or s^{-1})

Light Sources

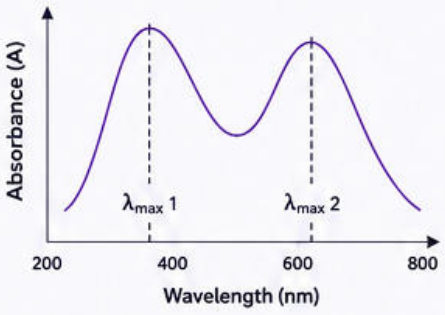
- Deuterium lamp → UV region
- Tungsten / Halogen lamp → Visible region
- Xenon lamp → UV and Visible region

Sample Cells (Cuvettes)

- Quartz → UV and Visible regions
- Glass or Plastic → Visible region only

UV–VIS ABSORPTION SPECTRUM

- A plot of absorbance vs. wavelength (200–800 nm).
- Each compound has a characteristic spectrum.
- The wavelength of maximum absorbance (λ_{max}) is used for identification.
- Multiple peaks indicate multiple electronic transitions.

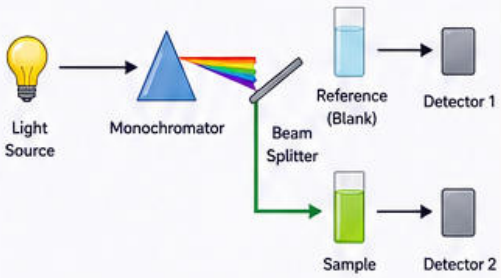


SPECTROPHOTOMETERS

Single Beam Spectrophotometer

- A single beam of light passes through the sample.
- Simpler design.
- Lower cost.

Double Beam Spectrophotometer



- Light is split into sample beam and reference beam.
- Both are measured simultaneously.
- More accurate and compensates for fluctuations in light intensity.

★ Advantages

- ✓ Higher accuracy
- ✓ Saves time
- ✓ Better reproducibility

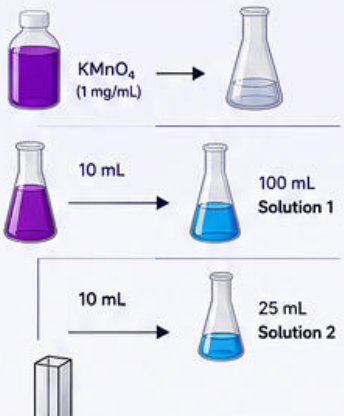
★ Remember!

The larger the energy gap between orbitals, the lower the wavelength of light absorbed.

Energy ↑ → Wavelength ↓

PRACTICAL PART – PROCEDURE

1. Prepare a stock solution of Potassium permanganate (1 mg/mL).
2. Take 10 mL of the above solution and dilute to 100 mL with distilled water to prepare solution 1.
3. Take 10 mL of solution 1 and dilute to 25 mL with distilled water to prepare solution 2.
4. **With the help of your instructor:**
   - a. Switch on the spectrophotometer and allow it to stabilize for 15 minutes.
   - b. Set the absorbance at zero using distilled water as the blank in each cuvette.
   - c. Select baseline option using distilled water as the blank in each cuvette.
   - d. Carry out a full scan.



KEY POINTS TO REMEMBER

- UV region: 200–400 nm
  Visible region: 400–800 nm
- Absorbance depends on concentration, path length, and molar absorptivity.
- Chromophores are responsible for absorption.
- λ_{max} is characteristic and independent of concentration.
- Double beam instruments provide better accuracy.