

إِنَّ اللَّهَ وَمَلَائِكَتَهُ يُصَلِّونَ عَلَى النَّبِيِّ  
يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا صَلُّوا عَلَيْهِ وَسَلِّمُوا  
تَسْلِيمًا

(٥٦) الأحزاب



# Applied analytical chemistry 4

## 441 Ch

Prepared by

Dr. Ehab Saleh

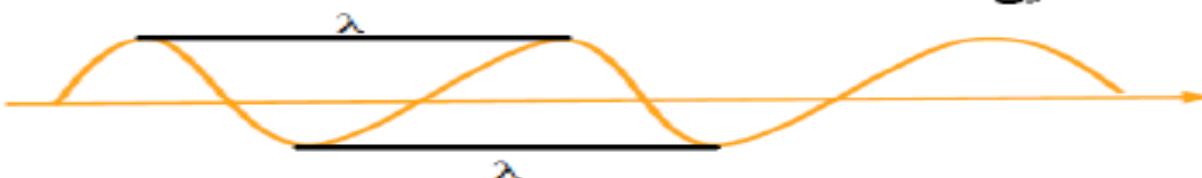


# Types of Radiations

• تتميز الأشعة على حسب نوعها بقيم مميزة من

### (١) الطول الموجي $\lambda$ Wavelength

وهو مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعتين متتاليتين



### (٢) التردد $v$ Frequency

عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد

$$v = C/\lambda$$

where  $C$  is speed of light

### (٣) العدد الموجي $\nu$ Wavenumbers

هو مقلوب الطول الموجي

$$\nu = 1/\lambda$$

### (٤) الطاقة E Energy

$$E = hv = hC/\lambda = hC\nu$$

Where  $h$  is Planck constant

• من العلاقة الأخيرة يتضح أن

(١) العلاقة بين الطاقة والتردد علاقة طردية

(٢) العلاقة بين الطاقة والطول الموجي علاقة عكسية

(٣) لذلك يمكن ترتيب الأشعة الاتية على حسب الطاقة كالتالي

Radiowaves < Microwaves < IR < Visible light < UV < X-ray <  $\gamma$ -ray

(٤) لذلك يمكن ترتيب الأشعة الاتية على حسب الطول الموجي كالتالي

$\gamma$ -ray < X-ray < UV < Visible light < IR < Microwaves < Radiowaves

UV region (200-380 nm) •

Visible region (380-780 nm) •

# Interaction of radiation with substances

## • تفاعل الاشعة مع المواد

تختلف التأثيرات على حسب طاقة الشعاع او الطول الموجي له

- UV or Vis light +Substance (M) leads to • Electronic transitions from ground state to excited state

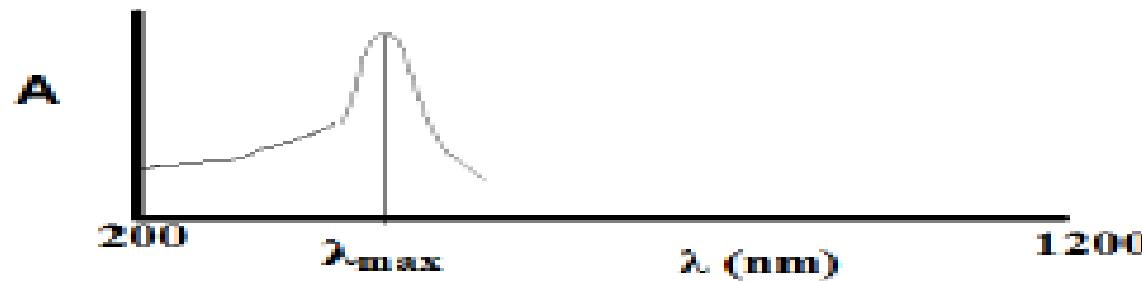
وذلك يشرط عندما تساوي طاقة الفوتون او الشعاع الساقط الممتص من قبل الجزي طاقة الانتقال في الجزي



ويعبر عن هذه الانتقالات الالكترونية بما يسمى طيف الامتصاص

### Absorption spectrum

وهو الامتصاص مقابل الطول الموجي



ويسمي الطول الموجي المقابل لاعلي امتصاص  $\lambda_{max}$  وهو مميز للمادة

- IR +substance leads to Vibrational transitions •

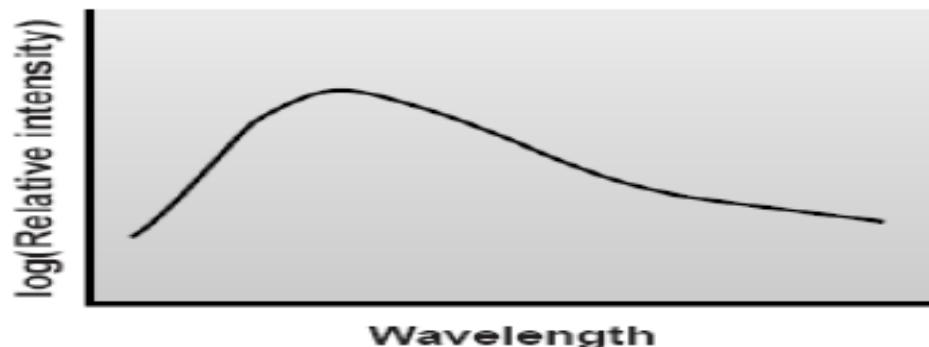
- Microwave + substance leads to Rotational transitions •

# Sources of Electromagnetic Radiation

## Sources of Electromagnetic Radiation

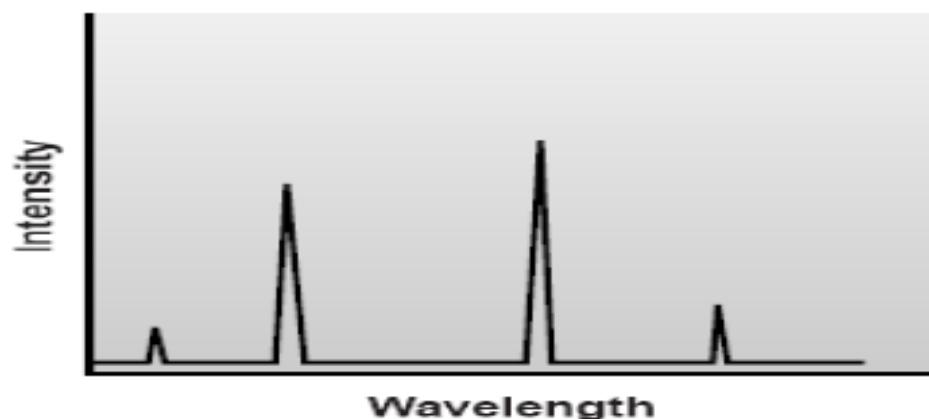
### (I) Continuum source

A source that emits radiation over a wide range of wavelengths



### (II) Line source

A source that emits radiation at only select wavelengths



**Table 10.3** Common Sources of Electromagnetic Radiation for Spectroscopy

| Source                                 | Wavelength Region                 | Useful for   |
|--|-----------------------------------|--|
| H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub> lamp | continuum source from 160–380 nm  | UV molecular absorption                                      |
| tungsten lamp                          | continuum source from 320–2400 nm | Vis molecular absorption                                     |
| Xe arc lamp                            | continuum source from 200–1000 nm | molecular fluorescence                                       |
| Nernst glower                          | continuum source from 0.4–20 μm   | IR molecular absorption                                      |
| globar                                 | continuum source from 1–40 μm     | IR molecular absorption                                      |
| nichrome wire                          | continuum source from 0.75–20 μm  | IR molecular absorption                                      |
| hollow cathode lamp                    | line source in UV/Vis             | atomic absorption  |
| Hg vapor lamp                          | line source in UV/Vis             | molecular fluorescence                                       |
| laser                                  | line source in UV/Vis             | atomic and molecular absorption, fluorescence and scattering |

# Laws of light Absorbance

• قوانين الامتصاص

شعاع ساقط

$$I_o \longrightarrow \boxed{\quad} \longrightarrow I_t$$

Incident light

شعاع ثالث

$I_t$

Transmitted light

Absorbance (A) •

$$A = \log \left( \frac{I_o}{I_t} \right)$$

Transmittance (T) •

$$T = \frac{I_t}{I_o}$$

Transmittance % (T %) •

$$T\% = \frac{I_t}{I_o} \times 100$$

Relation between A and T •

$$A = -\log T$$

$$T = 10^{-A}$$

Relation between A and T% •

$$A = -\log T = -\log \left[ \frac{I_t}{I_o} \right]$$

$$A = -\log \left[ \frac{I_t}{I_o} \times \frac{100}{100} \right]$$

$$A = -\log \left[ \frac{T\%}{100} \right]$$

|                    |
|--------------------|
| $A = 2 - \log T\%$ |
|--------------------|

|                  |
|------------------|
| $T\% = 10^{2-A}$ |
|------------------|

Absorbance  
and  
complementary colors

# الامتصاص والالوان المتكاملة

- عين الانسان ترى اللون المتمم complementary color للون الممتص absorbed color
- إذا بدت المادة بيضاء فهذا يعني أن المادة عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي

| اللون الممتص | الألوان المتكاملة | الطول الموجي (nm) |
|--------------|-------------------|-------------------|
| أحمر         | أخضر مزرق         | ٧٨٠ - ٦٥٠         |
| برتقالي      | أزرق مخضر         | ٦٥٠ - ٥٩٥         |
| أخضر مخضر    | أرجواني           | ٥٩٥ - ٥٦٠         |
| أخضر         | أحمر ارجواني      | ٥٦٠ - ٥٠٠         |
| أخضر مزرق    | أحمر              | ٤٩٠ - ٤٩٠         |
| أزرق مخضر    | برتقالي           | ٤٩٠ - ٤٨٠         |
| أزرق         | أصفر              | ٤٣٥ - ٤٨٠         |
| بنفسجي       | أخضر مصفر         | ٤٢٥ - ٣٨٠         |

# Instrumentation of UV-Vis spectrophotometer

# Instrumentation of UV-Vis spectrophotometer

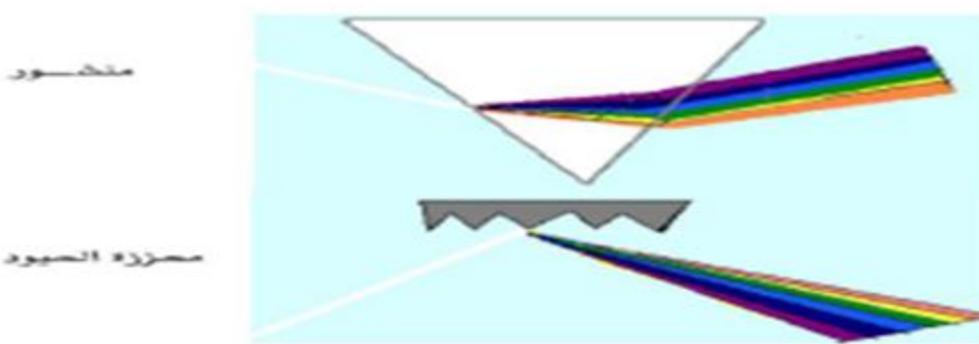
## 4 parts

### (I) Radiation source

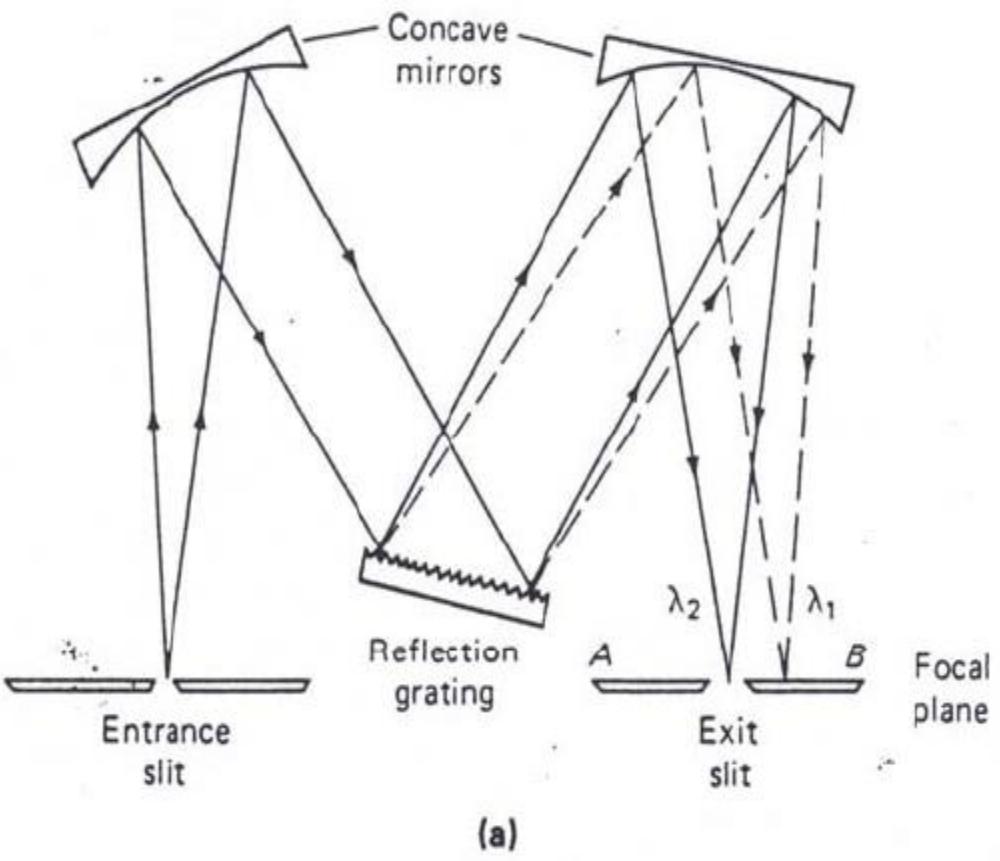
- Provide a uniform beam of polychromatic radiation
- For Visible region( Tungsten lamp)
- For UV region (deuterium lamp)
- For Vis + UV regions ( Tungsten + deuterium lamps)

### (II) Monochromator

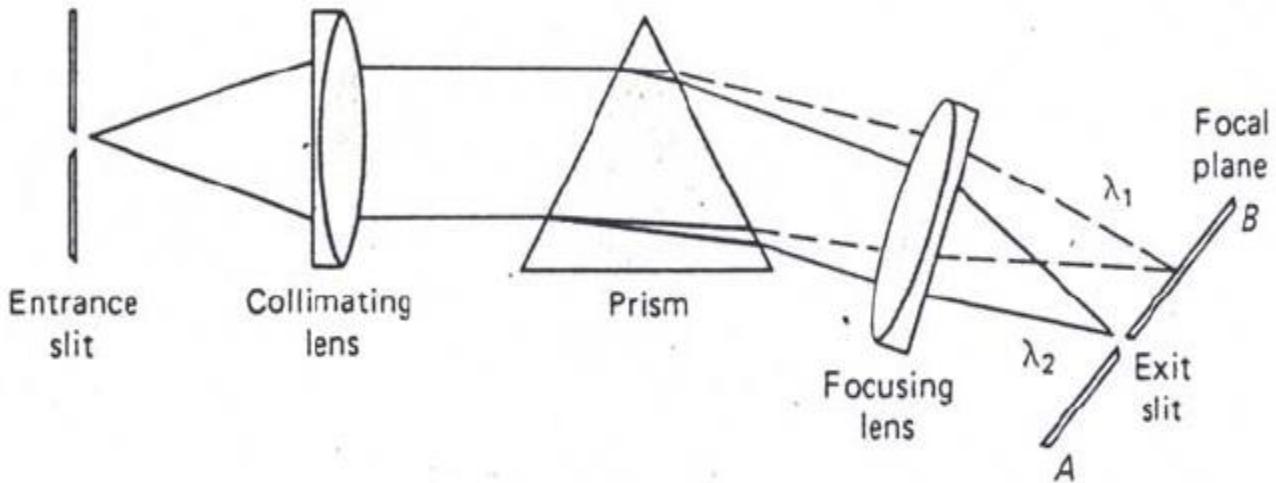
- Convert polychromatic radiation to monochromatic radiation using Filter, prism or diffraction gratings
- 



- يقوم كلا من المنشور ومحزوز الحيد بتفريق الضوء الابيض لجميع مكوناته من  $800 - 380 \text{ nm}$
- بتغير زاوية المنشور واستخدام افخاخ الضوئية يمكن الحصول على طول موجي احادي للتحليل
- الاشعة المفصولة من monochromator توجه لمحلول المادة عن طريق عدسات وفتحات ضوئية ومرآيا خاصة حيث يمتص جزء منها والباقي ينفذ نحو Detector



(a)



**Changing the position of prism or diffraction gratings will change the  $\lambda$  that will pass through the exit slit**

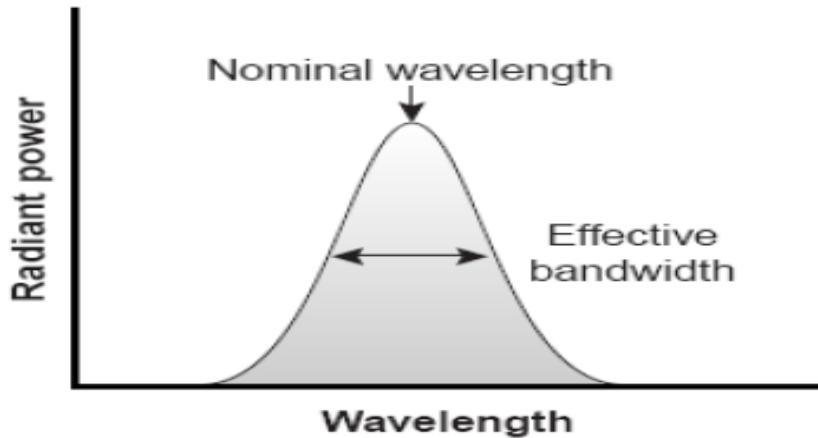
Monochromators are classified as either **fixed-wavelength** or **scanning**.

In a **fixed-wavelength monochromator**, the wavelength is selected by manually rotating the grating. Normally, a fixed-wavelength monochromator is only used for quantitative analyses where measurements are made at one or two wavelengths.

A **scanning monochromator** includes a drive mechanism that continuously rotates the grating, allowing successive wavelengths to exit from the monochromator. Scanning monochromators are used to acquire spectra and, when operated in a fixed wavelength mode, for quantitative analysis.

## Filter

Filter is **wavelength selector** passes a narrow band of radiation characterized by a **nominal wavelength**, an **effective bandwidth**, and a **maximum throughput** of radiation. The ideal wavelength selector has a **high throughput of radiation** and a **narrow effective bandwidth**.



- (I) **Absorption filters** work by selectively absorbing radiation from a narrow region of the electromagnetic spectrum.

A simple example of an absorption filter is a piece of colored glass.

A purple filter, for example, removes the complementary color green from 500–560 nm.

Commercially available absorption filters provide effective bandwidths from 30–250 nm.

- (II) **Interference filters** use constructive and destructive interference to isolate a narrow range of wavelengths

Interference filters are more expensive than absorption filters, but have narrower effective bandwidths, typically 10–20 nm

# Instrumentation of UV-Vis spectrophotometer

## 4 Parts

### (III) Cell

- تستخدم لحمل محلول العينة المراد تحليلها
- سماكتها حوالي واحد سنتيمتر
- For Visible region (Glass cell used)
- For UV region (Quartz cell used)
- For Vis + UV regions ( Quartz cell used)

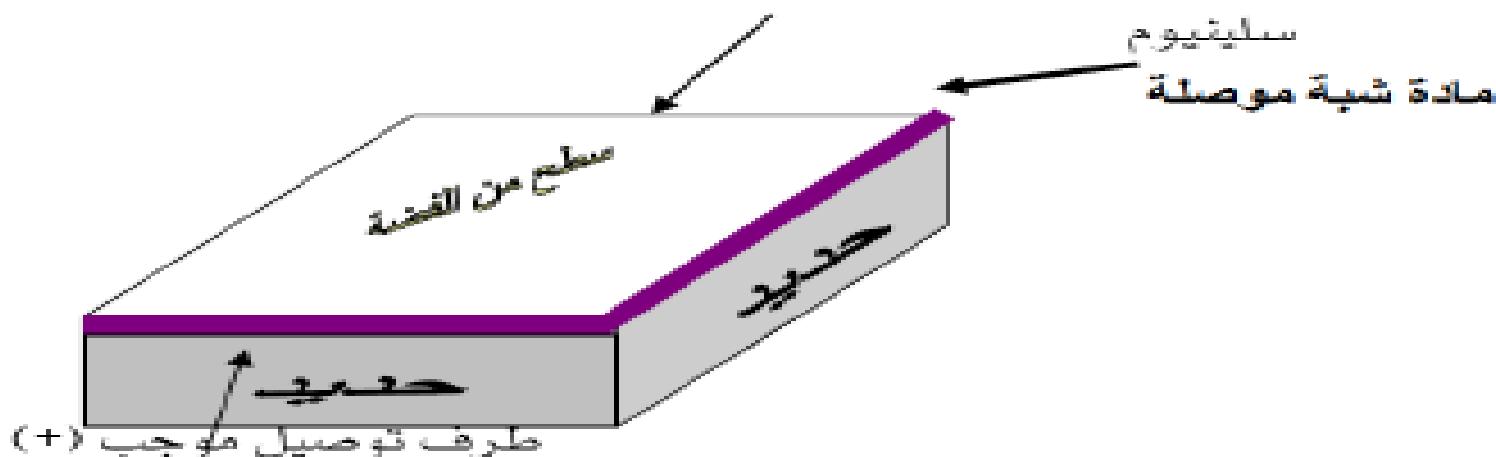
### (IV) Detector

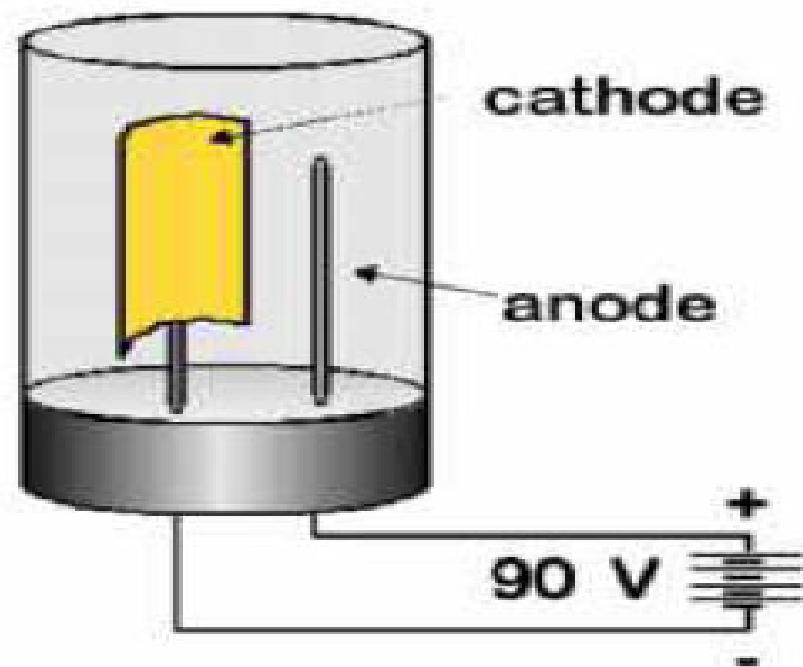
وظيفته هي قياس طاقة الاشعة أي تحويلها من طاقة ضوئية إلى طاقة كهربائية يمكن تكبيرها والحصول على قيم A or T

- Have many types such as

#### (1) Barrier layer cell

طرف توصيل سالب (-)





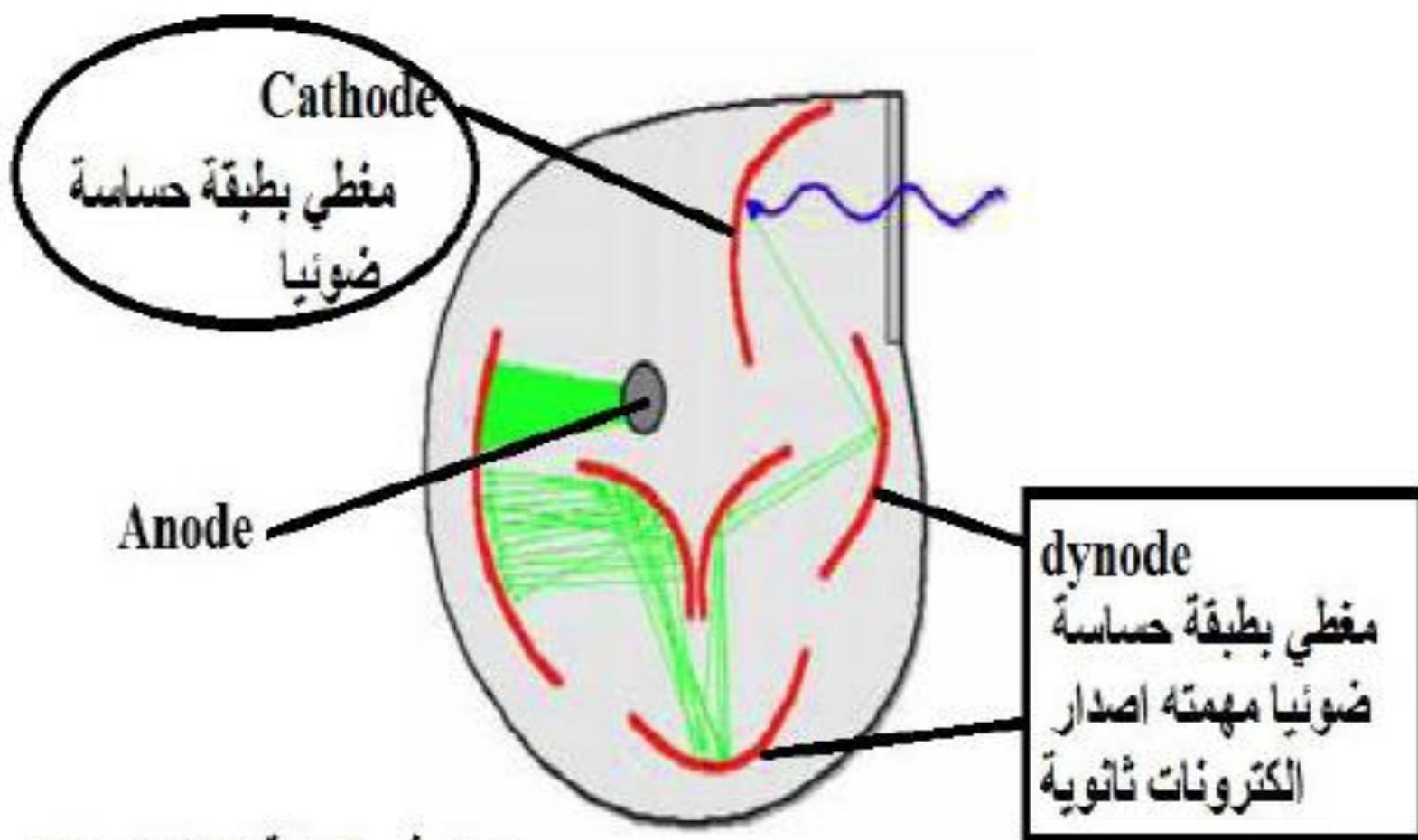
- الكاثود على شكل نصف اسطوانة وسطحة الداخلي والمقابل للانود مغطى بطبقة من مادة حساسة للضوء

### Photo emissive layer

- الانود عبارة عن سلك مثبت في مركز الاسطوانة
- عند سقوط الاشعة على الكاثود يحدث انفصال لبعض الالكترونات من المادة الحساسة ضوئياً وعند وجود فرق جهد بين الالكتروdes الموجب والسلالب ينتج تيار كهربائي يمكن تكبيره بوحدة تكبير Amplifier unit

### (3) Photo multiplier tube

الخلية الضوئية المضاعفة

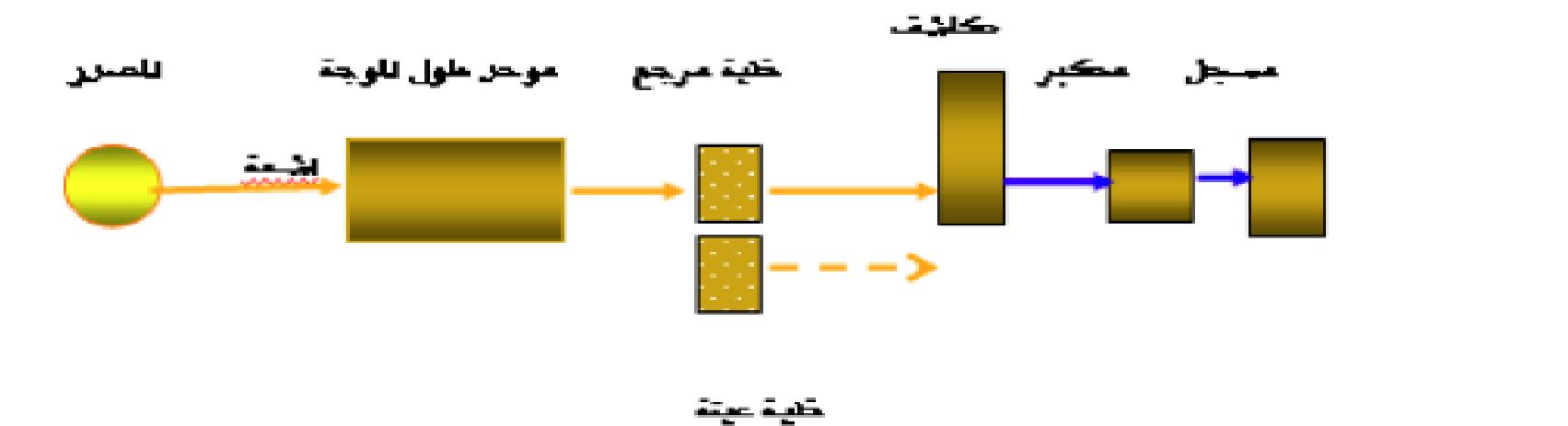


تصل في النهاية كل الالكترونات  
إلى الأنود والتيار الكهربائي الناتج  
يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه

# **Types of UV-Vis Spectrophotometer**

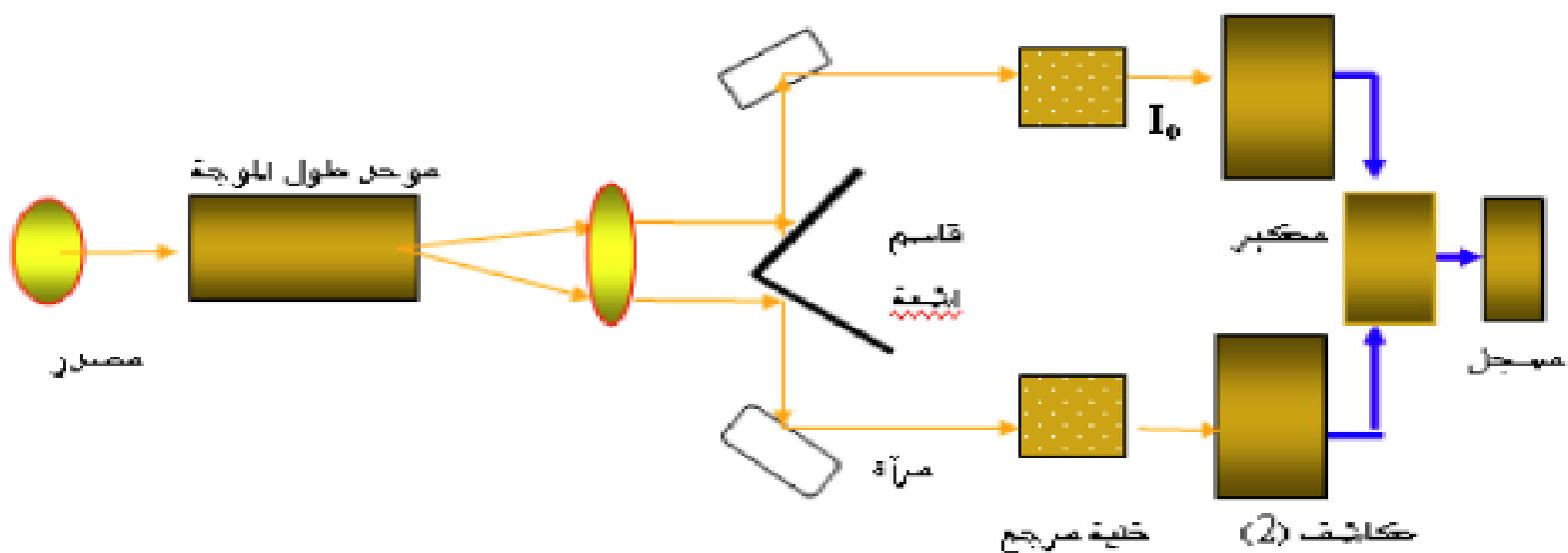
## Types of UV-Vis spectrophotometer

: Single beam



: Double beam

الثنائي الحزمة (Double beam system)



# **Application of UV-Vis**

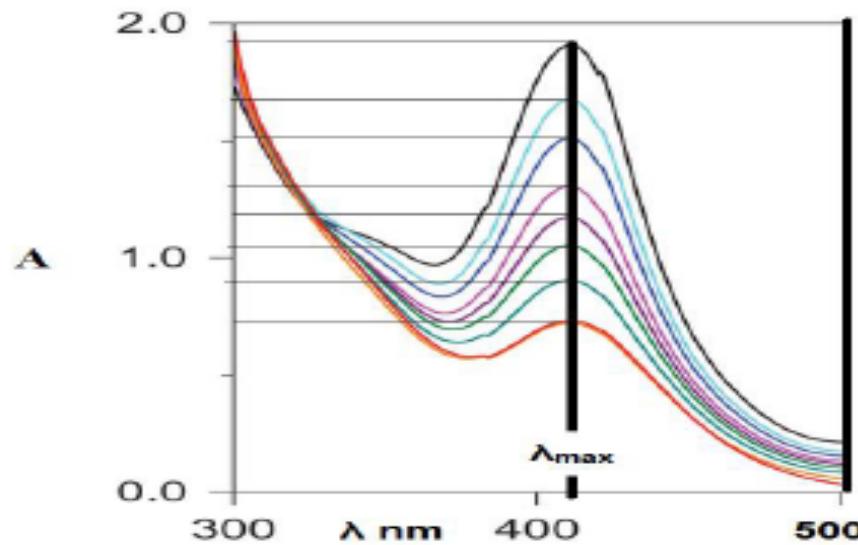
## **1: Determination of unknown conc**

# Determination of unknown concentration of sample

- يتم تحضير تركيزات مختلفة من المادة النقيّة
- يتم وضع كل تركيز في الجهاز والحصول على

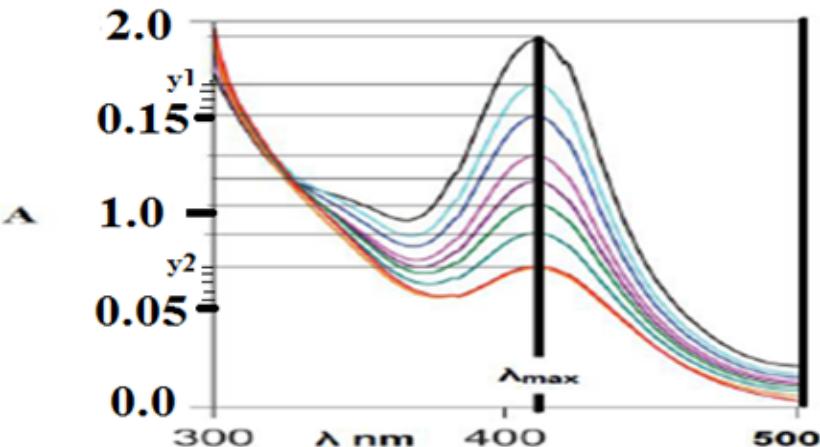
## Absorption Spectrum

ويتم قياس A لكل التركيزات عند  $\lambda_{max}$  والتي تكون واحدة لكل التركيزات



- يتم تكوين الجدول الآتي

| A at $\lambda_{max}$ | Conc |
|----------------------|------|
|                      |      |
|                      |      |
|                      |      |



$$\frac{\text{الفرق بين قيمتين على المحور } y}{\text{المسافة بالسنتيمتر بين القيمتين} \times 10} = \frac{\text{قيمة الشرطة}}{\text{عدد الشرط بين القيمتين}}$$

المسافة بالسنتيمتر بين القيمتين مثلا  $1 \text{ cm}$  ---- عدد الشرط بين القيمتين = 10

المسافة بالسنتيمتر بين القيمتين مثلا  $0.5 \text{ cm}$  ---- عدد الشرط بين القيمتين = 5

المسافة بالسنتيمتر بين القيمتين مثلا  $2 \text{ cm}$  ---- عدد الشرط بين القيمتين = 20

قيمة أربع شرط +  $A$  at  $y1 = 0.15$

$(4) \times$  قيمة الشرطة الواحدة)  $= A$  at  $y1 = 0.15$

قيمة خمس شرط +  $A$  at  $y2 = 0.05$

$(5) \times$  قيمة الشرطة الواحدة)  $= A$  at  $y1 = 0.05$

## Beer-Lambers law يتم الاستعانة بقانون

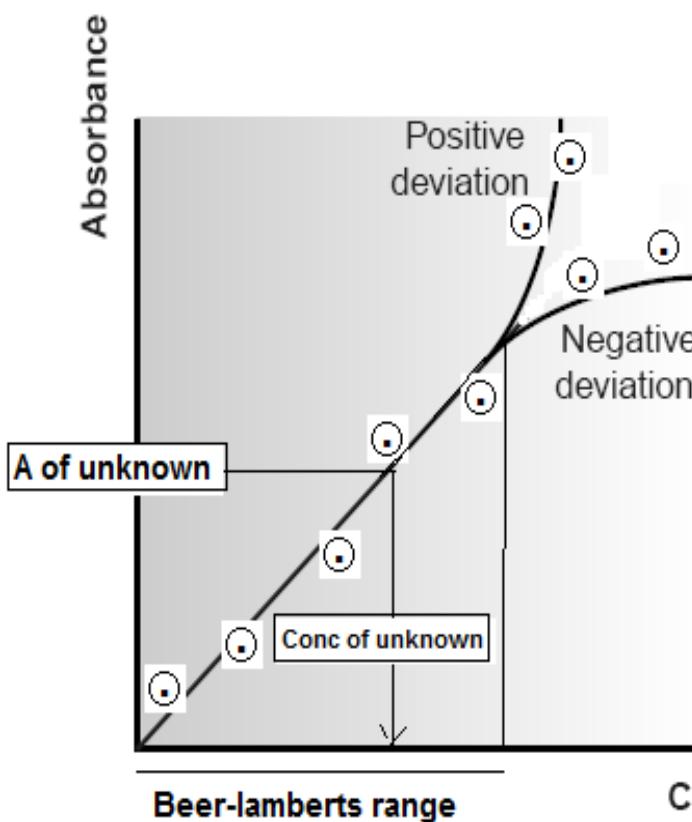
$$A = a b C$$

Absorbance

Concentration of sample

Thickness of cell=1Cm

Absorptivity coefficient  
In case of C is in molar unit  
called molar absorptivity  
coefficient



يتم رسم العلاقة بين A and C والتي تسمى Calibration curve

In case of A of unknown not in Beers lamberts range i.e. in deviation

☆ يتم تخفيف جزء من محلول الاصلي بمقدار معلوم وليكن باخذ ٢ ملی من محلول الاصلي في دورق

قياسی سعته ١٠ ملی وتخفيفهم بالماء المقطر حتى العلامة

☆ قياس A للمحلول المخفف ومن ثم تركيز محلول المخفف من Calibration curve

☆ يتم استخدام قانون التخفيف لحساب تركيز العينة الاصلية قبل التخفيف

$$(C \times V) \text{ Before dilution} = (C \times V) \text{ After dilution}$$

$$C \quad 2$$

From calibration curve  
for diluted solution

$$10$$

# **Limitations of Beers Lamberts Law**

# Limitations of beers lamberts law

## Fundamental

يطبق القانون في حالة  
المحاليل المخففة فقط نظراً  
لأنها تتميز بمعامل انكسار  
ثابت تقريباً  
اما في حالة المحاليل  
المرکزة يزداد معامل  
الانكسار بزيادة التركيز  
ما يؤثر على قيم كلا من

## Chemical

Due to

- (I) association of molecules in solution
- (II) dissociation of molecules in solution
- (III) reaction with solvent molecules

## Instrumental

بسبب

١: مع مرور الوقت تضعف  
كفاءة المنشور او محظوظ الحيوان  
في فصل اطوال موجية ضيقة  
المدي

٢: Stray radiation :  
وهو أي شعاع يصل الى  
Detector  
من غير  
Light source



IF Both HA and A<sup>-</sup>absorb at the selected wavelength, then beers law is written as

$$A = a_{\text{HA}} b C_{\text{HA}} + a_A b C_A$$

Eq 1

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{HA}} + C_A$$

$$C_{\text{HA}} = \alpha_{\text{HA}} C_{\text{tot}}$$
 Where  $\alpha_{\text{HA}}$  is the fraction of weak acid present as HA

Eq 2

$$C_A = \alpha_A C_{\text{tot}}$$
 Where  $\alpha_A$  is the fraction of weak acid present as A<sup>-</sup>

$$\alpha_A + \alpha_{\text{HA}} = 1 \text{ so } \alpha_A = 1 - \alpha_{\text{HA}}$$

$$C_A = (1 - \alpha_{\text{HA}}) C_{\text{tot}}$$

Eq 3

$$\text{From Eq 2 and Eq 3 into Eq 1} \rightarrow A = (a_{\text{HA}} \alpha_{\text{HA}} + a_A - a_A \alpha_{\text{HA}}) b C_{\text{tot}}$$

Eq 4

This equation is nonlinear

It is converted into linear if  $a_{\text{HA}} = a_A$  and hence  $A = a_A b C_{\text{tot}}$

$$A = \log \frac{I_o + I_{\text{Stray}}}{I_t + I_{\text{stray}}}$$

If conc of sample is small

$I_{\text{stay}} \ll I_o \text{ and } I_t$   
Significantly observed

$$A = \log \frac{I_o}{I_t}$$



A is unaffected by the stay radiation

IF conc of sample is high

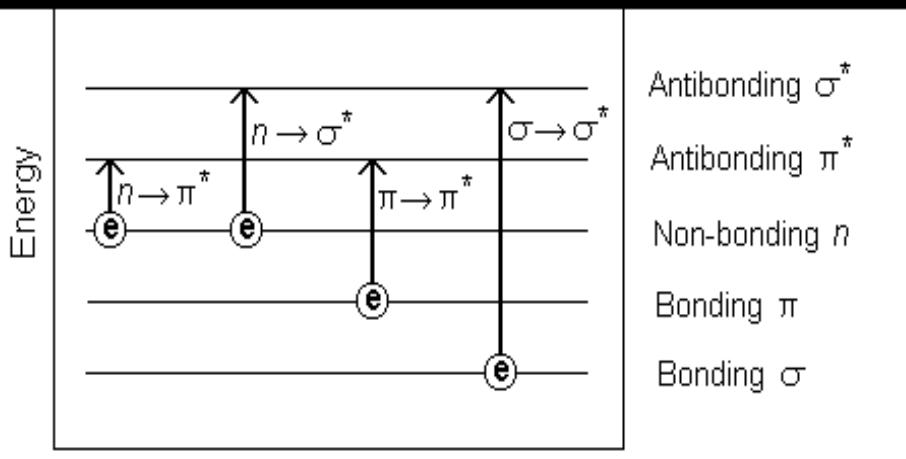
$I_{\text{stay}} < I_o \text{ and } I_t$   
No longer Significantly observed



Negative deviation of beers  
lambert law

Value of A decease





◆  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Present in saturated compounds  
High energy  
Low wave length  
Not appeared in UV or Vis

◆ other transitions appeared or not in UV or Vis region depend on the type of compound

## - مجموعة ممتصة للأشعة Chromophore

وهي مجموعة كيميائية غير مشبعة توجد في الجزيء وتمتص الأشعة فوق البنفسجية القرية أو الأشعة المرئية مثل  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $=$ ,  $\equiv$ ,  $=\text{---}$ ,  $=\text{---}$  conjugation

## - مجموعة غير ممتصة للأشعة Auxochrome

وهي أي مجموعة كيميائية مشبعة لا تمتص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ولكن ينتج عن ارتباطها بالمجموعة الممتصة تغير في الطول الموجي لامتصاص أو تغير في كثافة الامتصاص مثل  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$  و  $\text{NH}_2$

- $n\pi^*$  called R band
- Benzene has three  $\pi\pi^*$  bands

$$\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max} = 204 \text{ nm called K band}$$

$$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm called } \beta \text{ band}$$

| Compound           | $\lambda_{\max}$ | K band | $\lambda_{\max}$ | $\beta$ band |
|--------------------|------------------|--------|------------------|--------------|
| Ar-NH <sub>2</sub> | 230              |        | 280              |              |
| Ar-OH              | 210              |        | 270              |              |
| Ar-SH              | 236              |        | 269              |              |
| Ar-O <sup>-</sup>  | 235              |        | 287              |              |

## Bathochromic shift (Red shift)

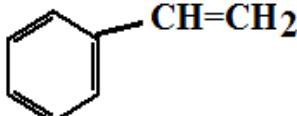
◆ The shift of  $\lambda_{\max}$  to higher values

◆ Reasons

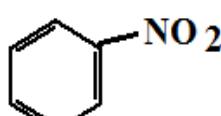
### (I) Conjugation to chromophore



benzene



styrene



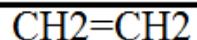
Nitro benzene

$\pi\pi^*$  203 nm

$\pi\pi^*$  244 nm

$\pi\pi^*$  252 nm

### (II) Attachment to auxochrome



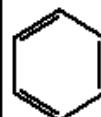
Ethylene

$\pi\pi^*$  175 nm



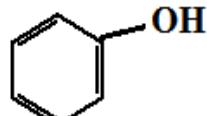
vinyl amine

$\pi\pi^*$  230 nm



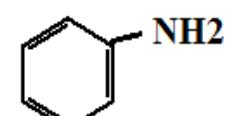
benzene

$\pi\pi^*$  203 nm



phenol

$\pi\pi^*$  210 nm

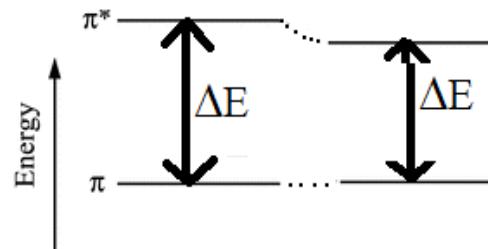


aniline

$\pi\pi^*$  230 nm

### (III) solvent effect

polar solvent cause red shift in  $\pi\pi^*$



non- polar solvent

polar solvent

$\Delta E$  decrease  $\lambda_{\max}$  increase

Polar solvent

- does not interact with ground state ( $\pi$ )

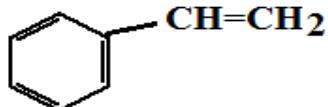
- Stabilize excited state ( $\pi^*$ ) by solvation (dipole dipole in H- bonding) because excited state is more polar

## Hypsochromic Shift (Blue shift)

◆ The shift of  $\lambda_{\max}$  to shorter values

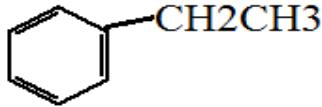
◆ Reasons

### (I) Saturation of chromophore



styrene

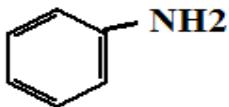
$\pi\pi^*$  244 nm



ethyl benzene

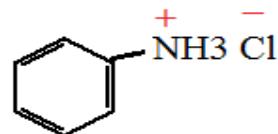
$\pi\pi^*$  206 nm

### (II) Protonation of nitrogen or oxy-anion auxochrome



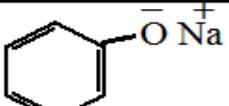
aniline

$\pi\pi^*$  230 nm



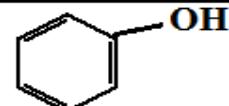
aniline hydrochloride

$\pi\pi^*$  203 nm



sodium phenoxide

$\pi\pi^*$  235 nm

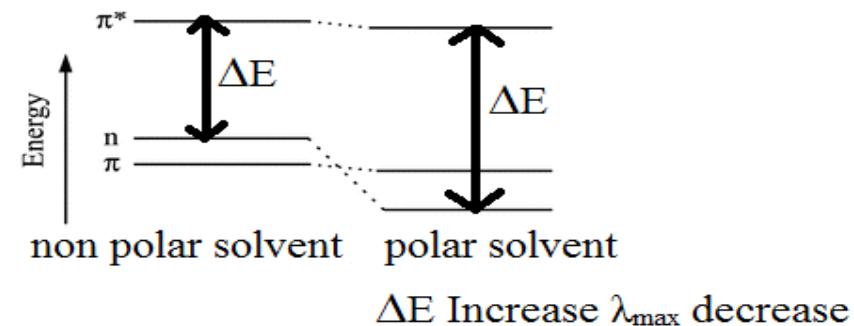


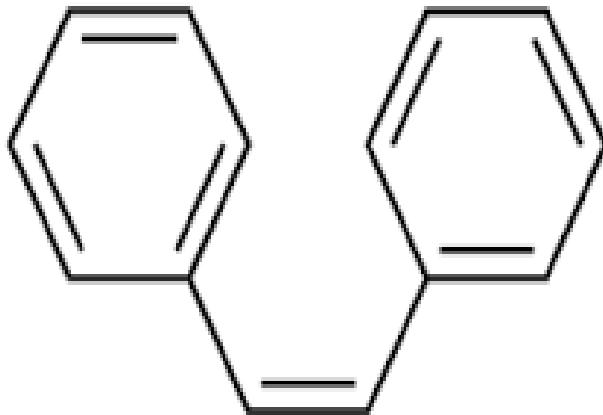
phenol

$\pi\pi^*$  210 nm

### (III) solvent effect

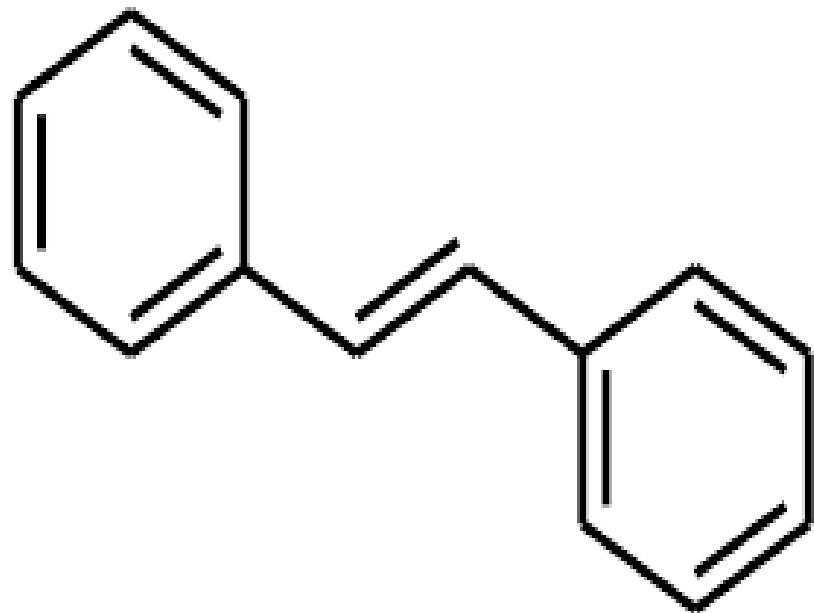
polar solvent cause blue shift in  $n\pi^*$





Cis stilbene

$\pi\pi^*$  276 nm



Trans-stilbene

$\pi\pi^*$  307 nm

steric hindrance of phenyl group in Cis form  
increase E decrease  $\lambda_{\max}$

- فرط (زيادة) الامتصاص Hyper chromic Effect

وهو التأثير الذي ينتج عنه زيادة في كثافة الامتصاص.

- خفض الامتصاص Hypo chromic effect

وهو التأثير الذي ينتج عنه انخفاض في كثافة الامتصاص.





$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = [\text{H}^+] \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$-\log K_a = -(\log [\text{H}^+] + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]})$$

$$-\log K_a = -\log [\text{H}^+] - \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$pK_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}$$

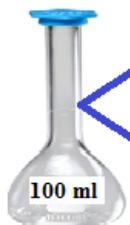
At  $[\text{HB}] = [\text{B}^-] \Rightarrow pK_a = \text{pH}$

# Determination of pKa of weak acid

٣ طرق

## Half height method

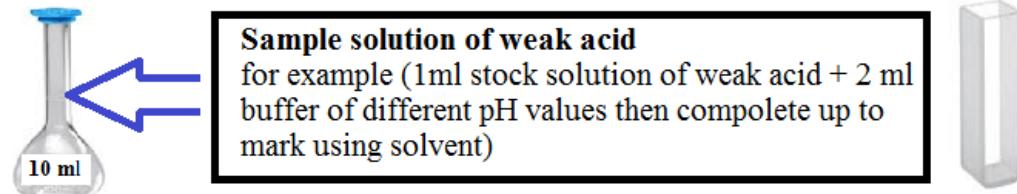
الطريقة الأولى



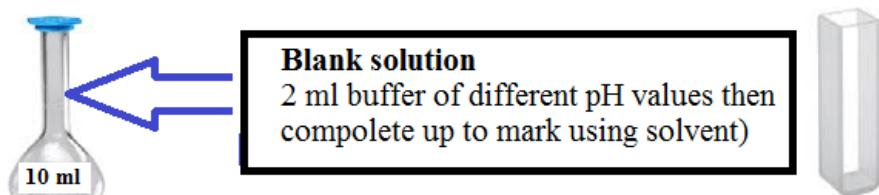
Stock solution of weak acid  
for example  $10^{-3}$  M



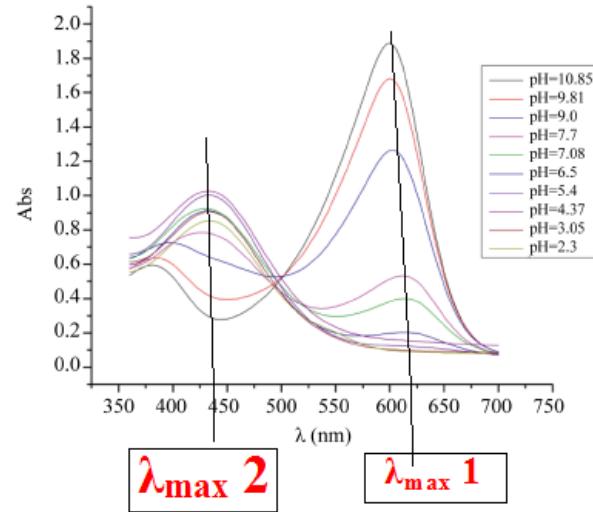
Buffer solution  
of different pH values



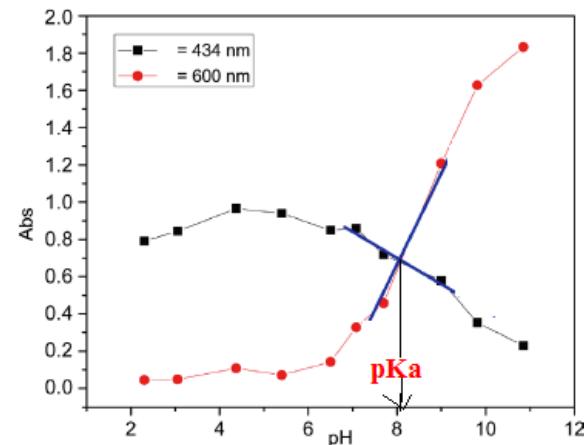
Sample solution of weak acid  
for example (1ml stock solution of weak acid + 2 ml  
buffer of different pH values then complete up to  
mark using solvent)



Blank solution  
2 ml buffer of different pH values then  
complete up to mark using solvent)



| pH | A                 |                   |
|----|-------------------|-------------------|
|    | $\lambda_{max}$ 1 | $\lambda_{max}$ 2 |
|    |                   |                   |
|    |                   |                   |
|    |                   |                   |
|    |                   |                   |



# Determination of pKa of weak acid

٣ طرق

## Limiting absorbance method

الطريقة الثانية



Stock solution of weak acid  
for example  $10^{-3}$  M



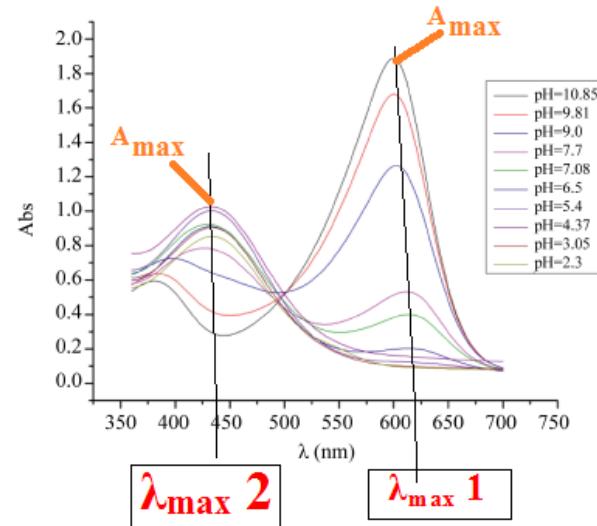
Buffer solution  
of different pH values



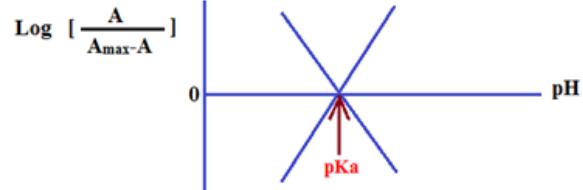
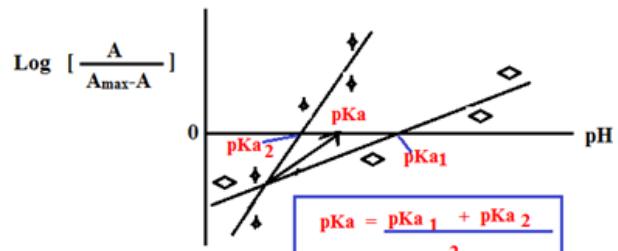
Sample solution of weak acid  
for example (1ml stock solution of weak acid + 2 ml  
buffer of different pH values then complete up to  
mark using solvent)



Blank solution  
2 ml buffer of different pH values then  
complete up to mark using solvent)



| pH | $\lambda_{max}\ 1$ |                      | $\lambda_{max}\ 2$ |                      |
|----|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
|    | A                  | $\log [A/A_{max}-A]$ | A                  | $\log [A/A_{max}-A]$ |
|    |                    |                      |                    |                      |
|    |                    |                      |                    |                      |
|    |                    |                      |                    |                      |
|    |                    |                      |                    |                      |



# Determination of pKa of weak acid

٢ طرق

## Modified Limiting absorbance method

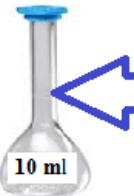
الطريقة الثالثة



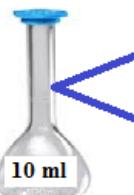
Stock solution of weak acid  
for example  $10^{-3}$  M



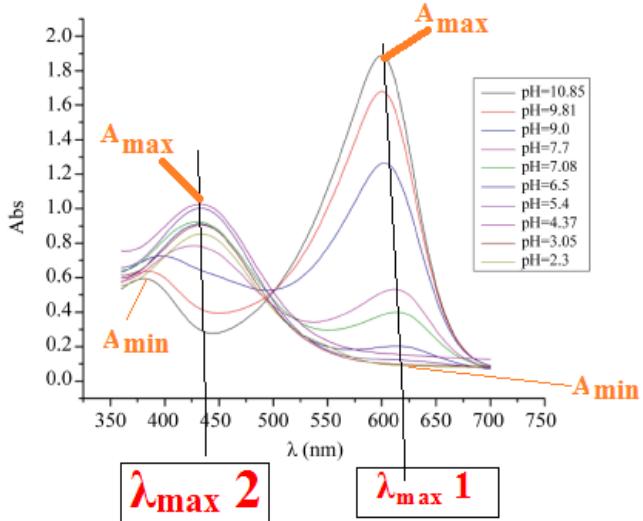
Buffer solution  
of different pH values



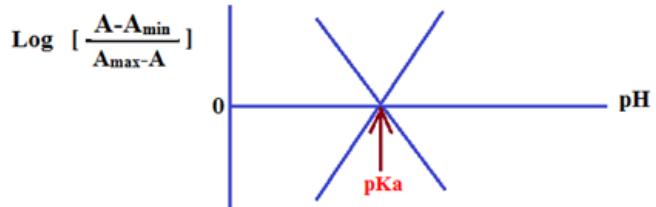
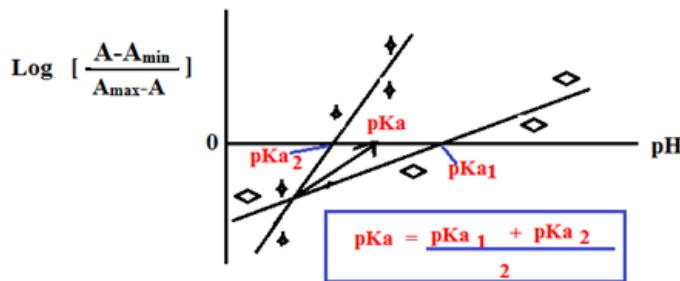
Sample solution of weak acid  
for example (1ml stock solution of weak acid + 2 ml  
buffer of different pH values then complete up to  
mark using solvent)



Blank solution  
2 ml buffer of different pH values then  
complete up to mark using solvent)



| pH | $\lambda_{\text{max}} 1$ |  | $\lambda_{\text{max}} 2$ |  |
|----|--------------------------|--|--------------------------|--|
|    | A                        | $\log \frac{[A - A_{\min}]}{A_{\max} - A}$ | A                        | $\log \frac{[A - A_{\min}]}{A_{\max} - A}$ |
|    |                          |  |                          |  |
|    |                          |  |                          |  |
|    |                          |  |                          |  |
|    |                          |  |                          |  |
|    |                          |  |                          |  |





Metal ion  
(vacant orbital)  
(acceptor)

Ligand  
(contain hetero atoms O, S, N, X)  
(contain free lone pair of electrons)  
(donor)

Coordination bond نسمى الرابطة بينهما



Coordination compound  
or Complex

Example:



$$K_s = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m [L]^n}$$

Stability constant

Stoichiometry of complex

M: L

1: 6

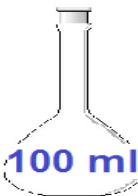
or

L:M

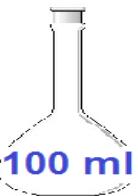
6: 1

# Stoichiometry of complex

الطريقة الاولى  
Molar ratio method



Stock solution of metal  
for example  $10^{-3}$  M

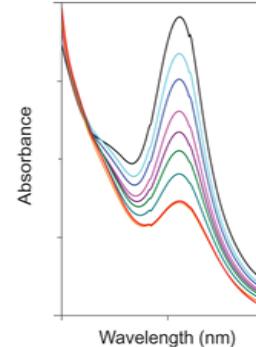


Stock solution of ligand  
for example  $10^{-3}$  M



حجم ثابت من Stock solution of metal  
ولتكن على سبيل المثال 0.5 ml  
حجم متغيرة من Stock solution of ligand  
ولتكن على سبيل المثال 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2 , ....., 1.8 ml

يتم اضافة buffer soln على سبيل المثال 2 ml  
يتم التكميله حتى العلامه بالذيب



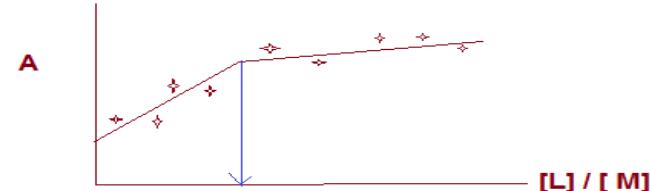
| V ligand (ml) | V metal (ml) | [Ligand] After dilution | [Metal] After dilution | [L] / [M] | A |
|---------------|--------------|-------------------------|------------------------|-----------|---|
| 0.2           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 0.4           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 0.5           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 0.6           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 0.8           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 1             | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 1.2           | 0.5          |                         |                        |           |   |
| 1.6           | 0.5          |                         |                        |           |   |

❖ [ligand] and [metal] were calculated using dilution law  
 $(c \times v)$  before dilution =  $(c \times v)$  after dilution

$$c \text{ after dilution} = c \text{ before dilution} \times \frac{v \text{ before dilution}}{v \text{ after dilution}}$$

❖ If [ stock solution of metal] = [ stock solution of ligand] and dilution of both occurred in the same measuring flask

$$[L] / [M] = V \text{ ligand} / V \text{ metal}$$

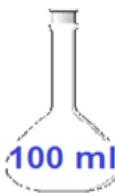


❖ If break point occurred at  $[L] / [M]$  value equal 0.5 i.e. 1/2 stoichiometry = 1L & 2M i.e  $n = 0.5$

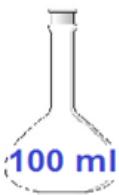
❖ If break point occurred at  $[L] / [M]$  value equal 0.33 i.e. 33/100 stoichiometry = 33L & 100M i.e. 1L & 3M  $n = 0.33$

الطريقة الثانية

Continuous variation method



Stock solution of metal for example  $10^{-3}$  M



Stock solution of ligand for example  $10^{-3}$  M



حجم متغير من Stock solution of metal

ولتكن على سبيل المثال  
0.9, 0.8, 0.6, ..., 0.1 ml

حجم متغير من Stock solution of ligand

ولتكن على سبيل المثال  
0.1, 0.2, 0.4, ..., 0.9 ml

$V_m + V_L$  is constant بحيث

يتم إضافة buffer soln على سبيل المثال 2 ml

يتم التكميلة حتى العلامة بالذيب



يتم إضافة buffer soln على سبيل المثال 2 ml

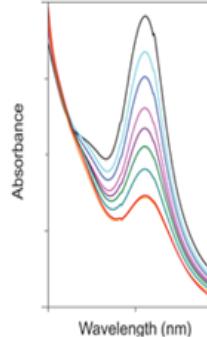
يتم التكميلة حتى العلامة بالذيب



Sample cell



Blank cell



| $V_{\text{ligand}}$ | $V_{\text{Metal}}$ | [Ligand] | [metal] | $\chi_M$ mole fraction of metal | $\chi_L$ mole fraction of Ligand | A |
|---------------------|--------------------|----------|---------|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 0.1                 | 0.9                |          |         |                                 |                                  |   |
| 0.2                 | 0.8                |          |         |                                 |                                  |   |
| 0.4                 | 0.6                |          |         |                                 |                                  |   |
| 0.9                 | 0.1                |          |         |                                 |                                  |   |

☞ [ligand] and [metal] were calculated using dilution law  
 $(c \times v)$  before dilution =  $(c \times v)$  after dilution

$$c \text{ after dilution} = c \text{ before dilution} \times \frac{v \text{ before dilution}}{v \text{ after dilution}}$$

$$\chi_M = \frac{n_m}{n_m + n_L}$$

$$\chi_M = \frac{([ \text{metal}] \times V \text{ ml})/1000}{[ ( [ \text{metal}] \times V \text{ ml})/1000] + [ ( [ \text{Ligand}] \times V \text{ ml})/1000]}$$

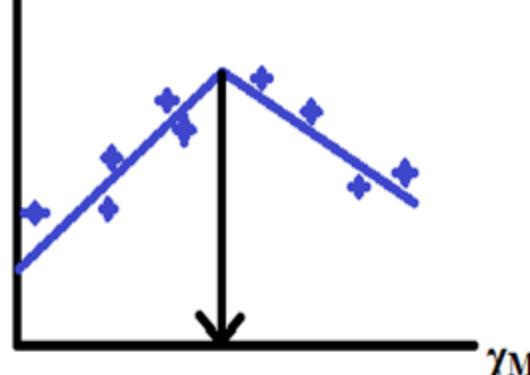
$$\chi_L = \frac{n_L}{n_m + n_L}$$

$$\chi_L = \frac{([ \text{Ligand}] \times V \text{ ml})/1000}{[ ( [ \text{metal}] \times V \text{ ml})/1000] + [ ( [ \text{Ligand}] \times V \text{ ml})/1000]}$$

If [stock solution of metal] = [ stock solution of ligand] and dilution occurred in the same measuring flask

$$\chi_M = \frac{V_m}{V_m + V_L}$$

$$\chi_L = \frac{V_L}{V_m + V_L}$$



$\chi_M$   
mole fraction of metal

or

$\chi_L$   
mole fraction of Ligand

If break point of  $\chi_M$  at 0.5

$$\frac{V_m}{V_m + V_L} = \frac{1}{2}$$

stochiometry  $n_{L/M} = 1$

If break point of  $\chi_L$  at 0.33

$$\frac{V_L}{V_m + V_L} = \frac{33}{100}$$

$V_m : VL = 1 : 2$

stochiometry  $n_{L/M} = 2$

$$K_n = \frac{A/A_m}{(1 - A/A_m)^{n+1} C_R^n n^2}$$

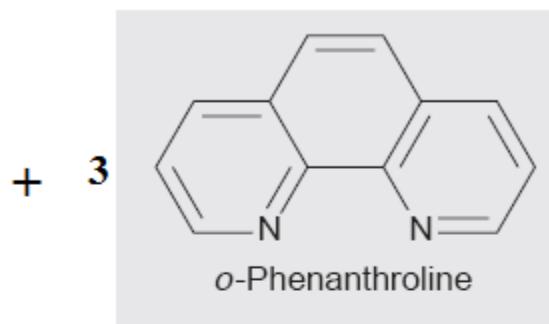
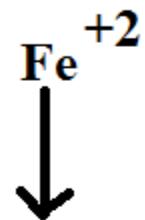
A is the absorbence at reagent concentration  $C_R$

$A_m$  is the maximum absorbance of the complex

n is the stoichiometric ratio of the complex

$K_n$  is the stability constant

# **5: Application of UV-Vis Spectrophotometer Determination of Iron in Water**

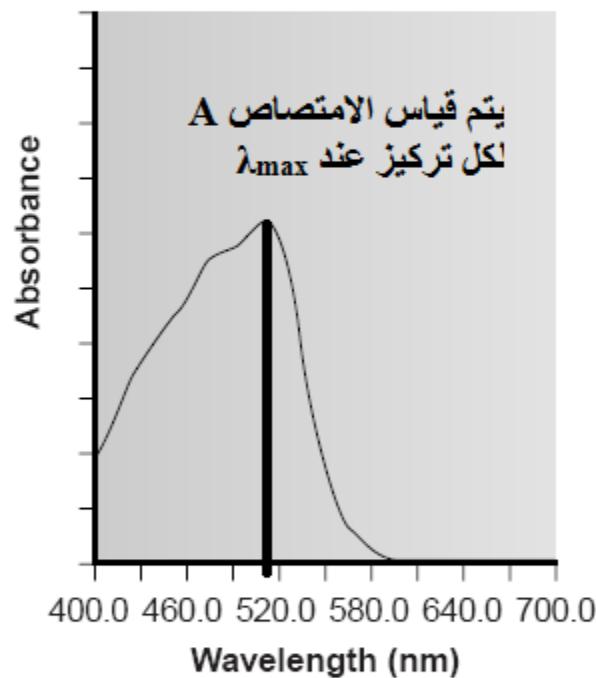


within the pH range of 3.0–3.5.



orange-red  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$  complex

تركيزات مختلفة



## Note

