B. Sc. Chemistry Semester : IV

PROGRAM CODE : SCIUG102

COURSE CODE : SC23MJDSCCHE401A

Type of course : Major Discipline Specific course

Name of course : Basic Chemistry IV, Total Marks: 100

Unit-4

"Calorimetry & Spectrophotometry"

Dr. Suresh G. Patel
M. Sc., Ph. D.
Department of Chemistry
The HNSB. Ltd. Science College, Himatnagar

Syllabus of UNIT-4

Calorimetry & Spectrophotometry.

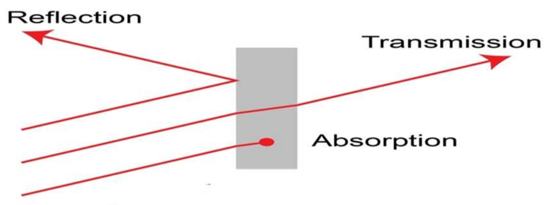
- ✓ **Principle of colorimetry,**
- ✓ **Laws of Light: Groths - Drappers's Law, Lambert - Beer's Law.**
- ✓ **Various terms: Absorptivity, Optical density, Molar absorptivity, %transmission, - Relation between absorptivity and % transmission,**
- ✓ **deviation of Lambert - Beer's law.**
- ✓ **Applications of Lambert - Beer's law,**
- ✓ **Problem solving in colorimetry: Standard series method and Dilute method**
- ✓ **Basic differences in colorimer and spectrophotometer.**
- ✓ **Description of single beam and double beam spectrophotometry (Source for irradiation, Monochrometer, Wave selector, cuvette or sample holding vessel, detectors)**
- ✓ **Working with spectrophotometer, probable error in working with spectrophotometer, study and evaluation of two components in the mixture.**
- ✓ **Numericals.**

Dr. S.G.Patel

Que ;- ગ્રોથસ અને ડ્રોપર નિયમ :-

જયારે ચોક્કસ વિકિરણ પારદર્શક પાત્રમાં રહેલા દ્રાવણમાંથી પસાર કરતાં તેમાંથી અંશત: પરાવર્તન, અમુકનું શોષણ અને બાકીનાનું પારગમન થાય છે.

$$I_o = I_t + I_a + I_r$$



Io = આપાત વિકિરણની તીવ્રતા (Intensity of incident light)

It = પારગમન વિકિરણની તીવ્રતા (Intensity of transmitted light)

Ia = અવશોષિત વિકિરણની તીવ્રતા (Intensity of absorbance light)

Ir = પરાવર્તિત વિકિરણની તીવ્રતા (Intensity of reflected light)

QUE :- લેમ્બર્ટ - બીયર નિયમ સમ જાવો અને તેમાં થતા વિચલનો દર્શાવો

લેમ્બર્ટ નિયમ:-

જયારે દ્રાવણની સાંદ્રતા નિયત હોય ત્યારે દ્રાવણ વડે થતું પ્રકાશનું શોષણ, દ્રાવ્ય પદાર્થ ધરાવતા દ્રાવણની પથલંબાઈ(જાડાઈ)ના સમપ્રમાણમાં હોય છે એટલે કે જેમ-જેમ પથલંબાઈ ગાણીતીય રીતે વધે છે તેમ પારગમ્ય પ્રકાશની તીવ્રતા ઘાતાંકીય રીતે ઘટતી જાય છે.

$$-\frac{dI}{db} = KI$$

I = ચોક્કસ તરંગલંબાઈ વાળા વિકિરણની તીવ્રતા

b = માધ્યમની જાડાઈ (પથલંબાઈ)

K = સપ્રમાણતા અચળાંક

$$-\frac{dI}{db} = KI$$

$$-\frac{dI}{I} = Kdb$$

ઉપરના સમીકરણનું સંકલન કરતાં અહી b = 0 હોય ત્યારે $I = I_0$ અને b = b હોય ત્યારે $I = I_t$

Dr. S.G.Patel

$$\int_{I_o}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{o}^{b} -K\, db$$

$$= [\ln I]_{I_o}^{I} = -K[b]_0^b$$

$$= [\ln I - \ln I_0] = -K[b-0]$$

$$= [\ln I - \ln I_0] = -Kb$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = -Kb = \ln T$$

$$T = \frac{I}{I_o} = e^{-Kb}$$

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\frac{Kb}{2.303} = \log T$$

$$I = I_o\, 10^{-Kb/2.303}$$

$$-\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{Kb}{2.303} = -\log T$$

$$I = I_0\, x\, 10^{-K`b}$$

$$-\log T = K`b$$

$$A = K`b$$

$$A\ \alpha\ b$$

બીયર નિયમ:-

જયારે પથલંબાઈ નિયત હોય ત્યારે દ્રાવણ વડે થતું પ્રકાશનું શોષણ, દ્રાવ્ય પદાર્થ ધરાવતા દ્રાવણની સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં હોય છે એટલે કે જેમ-જેમ દ્રાવણની સાંદ્રતા ગાણીતીય રીતે વધે છે તેમ પારગમ્ય પ્રકાશની તીવ્રતા ઘાતાંકીય રીતે ઘટતી જાય છે.

$$-\frac{dI}{dc} = KI$$

$$I = I_o\, e^{-Kc}$$

$$I = I_0\, x\, 10^{-K`c}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = K``c$$

$$\log 1/T = K``c$$

$$A = K``c$$

$$A\ \alpha\ c$$

Dr.S.G.Patel

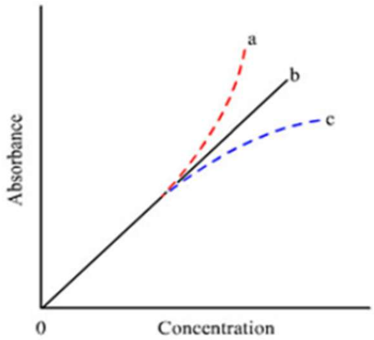
$A \ \alpha \ b$ *lambert law*

$A \ \alpha \ c$ *beer law*

$A \ \alpha \ b\,c$ *Lambert - beer law*

$$A = K''bc$$

$$K'' = A/bc$$



નીચેના કારણોસર બીયર નિયમમાં વિચલનો થતાં હોય છે.

(1) સાચી વિચલન મર્યાદા Real Limitation

બીયરનો નિયમ ફક્ત મંદ દ્રાવણને જ લાગુ પડે છે. ઉંચી સાંદ્રતાએ સામાન્ય રીતે રંગીન પદાર્થનું દ્રાવણ જરૂરિયાત કરતાં વધારે અવશોષણ કરે છે જેથી બીયરના નિયમમાં વિચલન જોવા મળે છે

(2) રાસાયણિક વિચલન મર્યાદા Chemical Limitation

- જો દ્રાવણમાં રહેલા રંગીન આયનનું બંધારણ કે દ્રાવણમાં રહેલા રંગીન વિધુત અવિભાજ્ય પદાર્થની સ્થિતિ દ્રાવણની સાંદ્રતા સાથે બદલાતી હોય
- એટલે કે દ્રાવણમાં સુયોજન, વિયોજન કે આયનીકરણ થતું હોય ત્યારે બીયરના નિયમમાં વિચલન થાય છે. એટલે કે બીયર નિયમ સાંદ્રતાની ચોક્કસ મર્યાદામાં લાગુ પાડી શકાય છે.
- $Cr_2O_7^{-2}$ ના દ્રાવણને મંદ કરતાં તે CrO_4^{-2} માં રૂપાંતરીત થાય છે (બફર દ્રાવણ ન વાપર્યું હોય ત્યારે) દ્રાવણનો રંગ નારંગીમાંથી પીળો બને છે

  $$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \quad \Leftrightarrow \quad HCrO_4^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad 2CrO_4^{-2} + 2H^+$$

  (550 nm એ વધારે શોષણ) નારંગી (450 nm એ વધારે શોષણ) પીળો

  તેથી 450 nm એ ધન વિચલન અને 550 nm એ ઋણ વિચલન થતું જોવા મળે છે.

- દ્રાવણનો <u>રંગ સમય સાથે બદલાતો હોય તો</u> પણ લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમમાં વિચલન દર્શાવે છે.
- <u>અશુધ્ધિઓ કે વિજાતીય આયનોની હાજરીને કારણે</u> પણ બીયર નિયમમાં વિચલન જોવા મળે છે.
- દ્રાવણમાં <u>અવલંબિત કણો હોય તો</u> વિકિરણોનું વિખેરણ થાય છે આ સ્થિતિમાં દ્રાવણ લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમથી વિચલન દર્શાવે છે. જો દ્રાવણ પારદર્શક સાચા રંગનું હોય તો જ લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમને અનુસરે છે.
- <u>નમુનો અને દ્રાવક વચ્ચે આંતર પ્રક્રિયા</u> થવાથી તેમજ <u>ડાઈમરાઈઝેશન થવાથી</u> નિયમમાં વિચલન આવે છે.
- જયારે <u>રંગીન દ્રાવણ સંકીર્ણ બનાવે ત્યારે</u> તેનું બંધારણ સાંદ્રતા ઉપર આધારિત હોવાથી લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમમાં વિચલન દર્શાવે છે.

Dr. S.G.Patel

➢ ઘણી વખત સાદા આયનો રંગવિહીન હોય છે જયારે તેઓના સંકીર્ણ સંયોજનો રંગીન હોય છે.

$2CoCl_2$ ⇔ Co [CoCl4]

Pink blue સાંદ્ર

આમ, કોબાલ્ટ ક્લોરાઈડનું દ્રાવણ સાંદ્ર હોય ત્યારે ભૂરું અને મંદ હોય ત્યારે ગુલાબી હોય છે.

(3) યાંત્રીય વિચલન મર્યાદા mechenical Limitation

➢ જયારે એક રંગીય પ્રકાશ વાપરવામાં ન આ વ્યો હોય ત્યારે લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમમાં વિચલન જોવા મળે છે.

➢ જો સ્લીટની જાડાઈ યોગ્ય ન હોય તેવા સંજોગોમાં બિનજરૂરી વિકિરણો દર્શક પર પડે છે તેના લીધે લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમમાં વિચલન જોવા મળે છે.

➢ પ્રયોગમાં વાપરવામાં આવતો સેલ શક્ય તેટલો સ્વચ્છ હોવો જોઈએ કારણ કે જો આ સેલ પર ફિંગરપ્રિન્ટ પણ હોય તો પરિણામમાં ભુલ આવે છે. તેથી લેમ્બર્ટ બીયરના નિયમમાં વિચલન આવે છે.

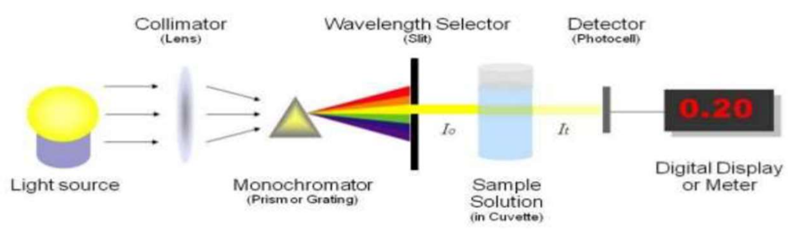
➢ ઊપકરણીય ખામી જેવી કે પ્રીઝમની ગોઠવણી, વીજપ્રવાહ વધઘટ..... હોય ત્યારે

Que:- સ્પેક્ટોમીટરમાં મુખ્ય ઘટકો ક્યાં ક્યાં છે તેમનું કાર્ય સમજાવો.

સામાન્ય કલરીમીટરમાં એકરંગી પ્રકાશ મળતો નથી. પરંતુ 40 થી 50 nmનો પટ્ટો ધરાવતો પ્રકાશ મળે છે.

જયારે સ્પેક્ટોમીટરમાં માત્ર 5 nm ધરાવતો પ્રકાશ મળે છે. જે તરંગલંબાઈએ પદાર્થ અવશોષણ કરે છે તે તરંગલંબાઈએ કલરીમીટર વડે ચોક્સ અવશોષણ માપી શકાય નહિ તે કારણે અવશોષણની તીવ્રતામાં ઘટાડો થાય છે. એટલે કે પદાર્થનું પ્રમાણ માપવાની પદ્ધતિની સંવેદનશીલતા, સામાન્ય કલરીમીટર કરતાં **સ્પેક્ટોફોટોમીટરના ઉપયોગથી અનેક ગણી વધી જાય છે.**

Flow representation of spectrophotometer



1. પ્રકાશનું ઉદભવસ્થાન (Source)

- સ્પેક્ટોફોટોમેટ્રિક વિકિરણ સ્ત્રોત સ્થિર અને ઊંચીક્ષમતાવાળું પરિણામ આપે તેવું હોવું જોઈએ.
- કોઈ એક Source બધા વિભાગ માટે વાપરી શકાય નહિ. પ્રયોગ માટે જરૂરી વિકિરણ (360 થી 760 nm) મેળવવા જુદા જુદા પ્રકારના સ્ત્રોત વપરાય છે.
- સ્પેક્ટોફોટોમીટરમાં ટંગસ્ટન અને હાઇડ્રોજન લેમ્પનો ઉપયોગ વિકિરણના ઉદભવસ્થાન માટે થાય છે. ટંગસ્ટન લેમ્પનો ઉપયોગ ફક્ત દૃશ્યવિભાગ માટે થાય છે. તેને નિયંત્રિત વાતાવરણમાં ઊંચા ઉષ્ણતામાને ગરમ કરવામાં આવે છે. આ લેમ્પ લાંબા સમય સુધી અચળ વિકિરણ શક્તિનું ઉત્સર્જન કરે છે. આ લેમ્પની ખામી એ છે કે ઉત્સર્જીત કરેલી વિકિરણ શક્તિનો મોટોભાગ વર્ણપટની નજીકના I.R. વિભાગમાં આવેલો હોય છે.
- **હાઇડ્રોજન ડ્યુટેરીયમ લેમ્પનો ઉપયોગ 160 -380 nm ક્ષેત્ર UV વિભાગ માટે થાય છે.**
- **IR સ્પેકટોમીટરમાં મુખ્યત્વે નર્ન્સ્ટ ગ્લોવર વિકિરણ સ્ત્રોત તરીકે વપરાય હોય છે.**
    - તે કુદરતમાં મળતા રેર-અર્થ ધાતુના ઓક્સાઇડ(ઝિર્કોનિયમ, થોરિયમ, યિટ્રીયમ, સિરિયમ)ના મિશ્રણને પીગાળીને બનાવેલ સળિયો છે.
    - તેની લંબાઈ 20 mm અને 1-2 mm વ્યાસ હોય છે. તેને વિધુતથી 1500 K સુધી ગરમ કરતાં IR વિકિરણનું ઉત્સર્જન થાય છે.

ક્ષેત્ર	સ્ત્રોત	તરંગલંબાઈ nm	દર્શકો
UV & દૃશ્ય	H_2 & D_2 લેમ્પ	160 - 360	ફોટો વોલ્ટેઝ સેલ
	ટંગસ્ટન **લેમ્પ** / ટંગસ્ટન હેલોજન **લેમ્પ**	350 -2200	ફટો ટ્યુબ
	Hg આર્ક લેમ્પ	240 -2500	ફોટો મલ્ટીપ્લાયર ટ્યુબ
I.R.	ટંગસ્ટન ફિલામેન્ટ **લેમ્પ**	350 - 2200	લેડ સલ્ફાઇડ, ફોટો ઇન્ડક્ટીવ સેલ
	નાઈક્રોમ ગ્લોવર	750 - 200000	થર્મોપાઈલ
	નર્ન્સ્ટ ગ્લોવર	400 - 200000	થર્મોસ્ટર
	નર્ન્સ્ટ ગ્લોવર	1200 - 200000	ગોલેય સેલ

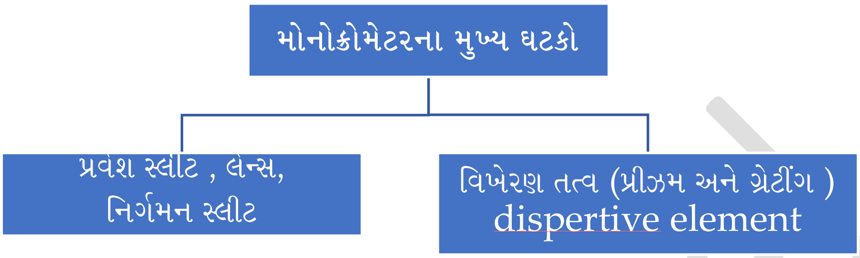
2. તરંગલંબાઈ સીલેકટર્સ

- વિકિરણ ઉદભવસ્થાન સતત હોવાને કારણે ચોક્કસ પસંદગીપુર્વકની તરંગલંબાઈનું વિકિરણ મેળવવા માટે મોનોક્રોમેટર વપરાય છે.

Dr. S.G.Patel

- વ્યાખ્યા:- સળંગ તરંગલંબાઈ વિસ્તારમાંથી અમુક ચોક્કસ તરંગલંબાઈ વિસ્તાર અલગ મેળવવાની ઓપ્ટીકલ રચનાને મોનોક્રોમેટર કહે છે. જેના વડે બહુરંગી પ્રકાશનું વિભાજન કરી એકરંગી પ્રકાશ મેળવી શકાય છે. મોનોક્રોમેટરને વિકિરણ સ્ત્રોત અને સેલ(ક્વેટ)ની વચ્ચે રાખવામાં આવે છે.

3. પ્રવેશ સ્લીટ



- તેના વડે વિકિરણસ્ત્રોત માંથી તિક્ષ્ણ વિકિરણ બીમ મેળવાય છે. તેને લેન્સ વડે સમાંતર બનાવીને આ વિકિરણ ને પ્રીઝમ અથવા ગ્રેટીંગ પર આપત કરવામાં આવે છે. જ્યાં તેનું વિભાજન થાય છે. વિભાજીત વિકીરણને કોલીમેટિંગ લેન્સ પર આપાત કરી સમાંતર બનાવવામાં આવે છે પછી તેને નિર્ગમન સ્લીટ માંથી પસાર કરવામાં આવે છે.

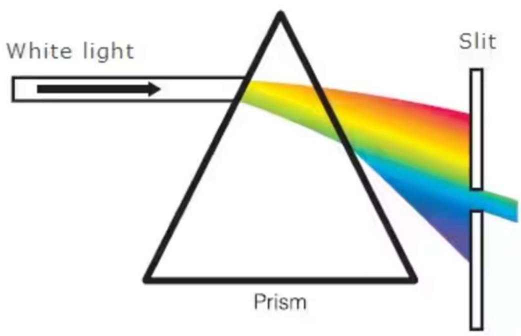
4. મોનોક્રોમેટર

એકરંગી પ્રકાશ એટલે શું? સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં વાપરતા બે પ્રકારના મોનો ક્રોમેટર વર્ણવો. દરેક ના ફાયદા અને મર્યાદાઓ જણાવો.

- દરેક પદાર્થ ચોક્કસ તરંગલંબાઈએ મહત્તમ અવશોષણ કરતો હોય છે તથા આ તરંગલંબાઈ એ જ પદાર્થ બીયર નિયમનું પાલન કરે છે. તેથી સ્પેક્ટ્રોફોટોમેટ્રિક અભ્યાસ માટે આ જ તરંગલંબાઈવાળો પ્રકાશ વાપરવો જોઈએ.
- ચોક્કસ તરંગલંબાઈવાળા પ્રકાશને એકરંગી પ્રકાશ કહે છે. આવો એકરંગી પ્રકાશ મેળવવા માટે જુદા જુદા મોનોક્રોમેટર વપરાય છે. જેમાં પ્રીઝમ અને ગ્રેટીંગ ઉપયોગી છે.
- મોનોક્રોમેટર સ્ત્રોત માંથી આવતા જુદી જુદી તરંગલંબાઈના વિકીરણના જથ્થાને તેની ઘટક તરંગ લંબાઈ ઓમાં વિભાજીત કરે છે. તેથી તરંગલંબાઈનો સાંકડો પટ્ટો મેળવી શકાય છે.

પ્રિઝમ :-

પ્રકાશના વિકિરણો જ્યારે હવામાંથી પારદર્શક માધ્યમ કાચ માંથી પસાર થતા તેનું વિચલન થાય છે જેને વક્રીભવન કહે છે જેની માત્રા કાચના વક્રીભવનાંક પર આધાર રાખે છે



પ્રિઝમ દ્વારા વિવિધ તરંગ લંબાઈ વાળા વિકિરણોનું ભિન્ન ભિન્ન પ્રમાણમાં વક્રીભવન થાય છે કારણ કે આ માધ્યમમાં જુદા જુદા વિકિરણોનો વેગ જુદો જુદો હોય છે પ્રિઝમમાંથી પસાર થતાં જાંબલી વિકિરણનું

Dr.S.G.Patel

વિચલન વધારે થાય છે જ્યારે લાલ રંગના વિકિરણનું વિચલન ઓછું થાય છે

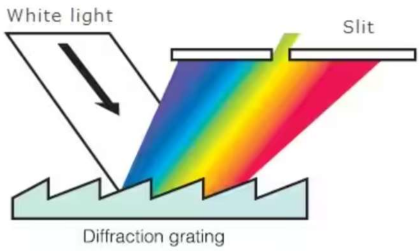
દ્રશ્ય પ્રકાશના વર્ણપટ માટે કાચનો પ્રિઝમ,

UV પ્રકાશના વર્ણપટ માટે ક્વાટ્ર્ઝ અને

IR પ્રકાશના વર્ણપટ માટે આલ્કલી હેલાઈડ જેવા કે NaCl, KBr ના ક્ષારમાંથી બનાવેલા પ્રિઝમ વપરાય છે.

ગ્રેટીંગ

- પારદર્શક સમતલ કાચની સપાટી અથવા એલ્યુમિનિયમની સપાટી પર અત્યંત બારીક ખાંચો પાડવામાં આવે છે. દરેકમાં ખાંચ એકબીજાને સમાંતર, એકબીજાથી સરખા અંતરે તેમજ સરખી જાડાઈ વાળી રાખવામાં આવે છે.



- ગ્રેટિંગમાં UV અને દશ્યમાન વિભાગ માટે એક ઇંચમાં 15,000 થી 30,000 રેખાઓ અંકિત કરેલી હોય છે IR વિભાગ માટે એક ઇંચમાં 1500 થી 2000 રેખાઓ અંકિત કરેલી હોય છે.
- પ્રકાશનું વિકિરણ બે ખાંચા વાળા ભાગમાંથી પસાર થાય છે ત્યારે તેનું વિભેદન/વિઘટન થાય છે અને પ્રિઝમની માફક વર્ણપટ મળે છે. ગેટિંગથી વિવર્તન પામતો પ્રકાશ ગેટિંગની બીજી બાજુ પારગમ્ય હોય તેને **પારગમન ગ્રેટીંગ** કહે છે.
- પ્રકાશનું બે રેખાઓ વચ્ચેના ભાગમાંથી પરાવર્તન થઈ તેનું વિવર્તન થાય ત્યારે આવા ગેટિંગને **પરાવર્તન ગ્રેટિંગ** કહે છે. આવી સપાટી બનાવવી અતિ કઠિન છે તેથી તેની પ્રતિકૃતિ(Replica) ગ્રેટીંગ બનાવવામાં આવે છે. સેલ્યુલોઝ એસિટેટના દ્રાવણની મૂળ ગ્રેટીંગ પર રેડી તેને સુકવવાથી સખત પડ બને છે જેથી મૂળ ગ્રિટીંગની છાપ તેના પર આવે છે.

$n\lambda = 2\, d\, \text{Sin}\theta$

n = ક્રમ (0,1,2,3)

λ = તરંગલંબાઈ

d = બે ક્રમિક રેખાઓ વચ્ચેનું અંતર

θ = કિરણનો પરાવર્તિત કોણ

જો $n = 0$ હોય તો $\theta = 0$ થશે અને મધ્યસ્થાને મહત્તમ તીવ્રતાવાળી રેખાઓ મળશે. જેને શૂન્યક્રમનું અધિકતમ મળે છે.

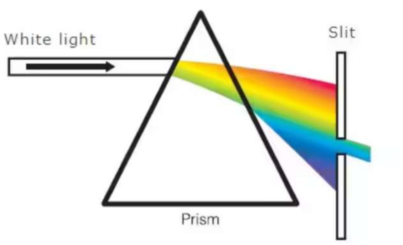
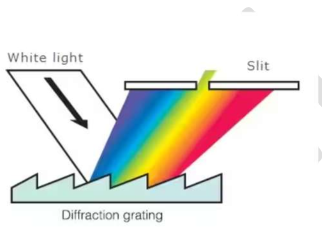
d અને n અચળ હોય ત્યારે

$\lambda\ \alpha\ \sin\theta$

$\lambda\ \alpha\ \theta$

ટૂંકી તરંગલંબાઈના પ્રકાશનું ઓછું વિચલન થાય છે અને લાંબી તરંગલંબાઈનું વધુ વિચલન થાય છે તેથી ગ્રીટીંગ માંથી પસાર થતાં જાંબલી કિરણનું ઓછું અને લાલ રંગનું વધુ વિચલન થાય છે

પ્રીઝમ અને ગ્રેટીંગ ની સરખામણી કરો.

પ્રીઝમ	ગ્રેટીંગ
	
• કાચ, ક્વાટ્ર્ઝ, કેલ્સાઈટના પ્રિઝમ, ઉપયોગમાં લેવાય છે.	• એલ્યુમીનીયમ અથવા કાચની ચળકતી સપાટી લઈ 1 ઈંચમાં 2500 થી 60000 બારીક રેખાઓ (ખાંચો) પડેલી હોય છે.
• 400 થી 1000 nm તરંગલંબાઈ વાળો પ્રકાશ આપે છે.	• 200 થી 800 nm તરંગલંબાઈ વાળો પ્રકાશ આપે છે.
• 25 થી 10 nm તરંગલંબાઈનું વિકિરણ મેળવી શકાય છે.	• 5 nm તરંગલંબાઈનું વિકિરણ મેળવી શકાય છે.
• વિભેદન બહુ સ્પષ્ટ હોતું નથી.	• વિભેદન વધારે ચોક્કસ હોય છે. આથી પરિણામો સચોટ મળે છે.
• વિભેદન તેમજ વિભાજન શક્તિ પ્રીઝમના દ્રવ્ય પર આધાર રાખે છે. તેથી પ્રીઝમથી મળતા વર્ણપટ જુદા જુદા હોય છે.	• વિભેદન તેમજ વિભાજન શક્તિ ગ્રેટીંગના દ્રવ્ય પર આધારીત નથી આથી ગ્રેટીંગથી મળતા વર્ણપટ સમાન હોય છે.
• વિભેદન તેમજ વિભાજન શક્તિ વધારી શકાતી નથી.	• એક ઈંચમાં વધારે રેખાઓ અંકિત કરી વિભેદન તેમજ વિભાજન શક્તિ વધારી શકાય છે.
• પ્રીઝમથી એક જ વર્ણપટ મળે છે.	• ગ્રેટીંગથી શૂન્યક્રમની બંને બાજુ એ ઘણાં વર્ણપટ મળે છે.
• પ્રીઝમ દ્વારા મળતા વર્ણપટ ગ્રેટીંગ જેટલા શુધ્ધ હોતા નથી	• ગ્રેટીંગથી મળતા વર્ણપટ શુધ્ધ હોય છે
• પ્રીઝમ દ્વારા પ્રેત વર્ણપટ મળતા નથી.	• પ્રેત વર્ણપટ મળે છે ગેટીંગ પર રેખાઓનું અંકન બરાબર ન થયું હોય તો નકામા(પ્રેત) વર્ણપટ મળે છે.
• જાંબલી રંગના વિકિરણનું વિચલન વધુ થાય છે	• લાલ રંગના વિકિરણનું વિચલન વધુ થાય છે

Dr. S. G. Patel

સ્પેક્ટ્રોસ્કોપીમાં દ્રાવણ ભરવા માટે ક્વેટ કે ટ્યુબ વપરાય છે.

દૃશ્ય પ્રકાશ હોય ત્યારે કાચના,

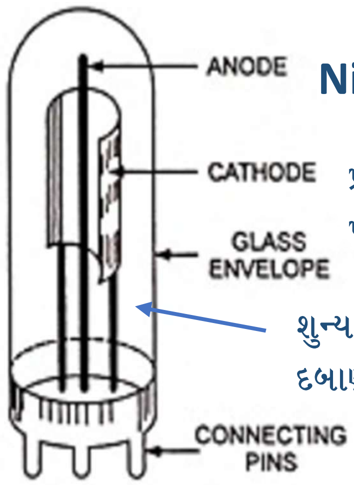
UV પ્રકાશ માટે ક્વાર્ટ્ઝના અને

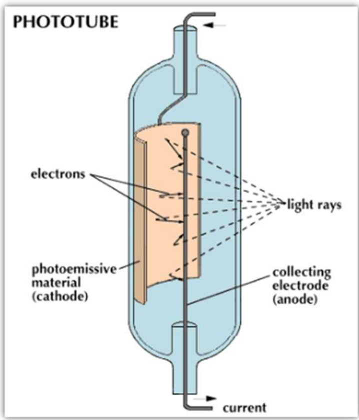
IR પ્રકાશ માટે આલ્કલી હેલાઈડ જેવા કે NaCl, KBr ના ક્ષારમાંથી બનાવેલા સેલ વપરાય છે.

સામાન્ય રીતે 1.0 સેમી. ની લંબાઈ ધરાવતો સેલ વપરાય છે.

6. દર્શકો

ફોટોસેલ અથવા ફોટોટ્યુબ





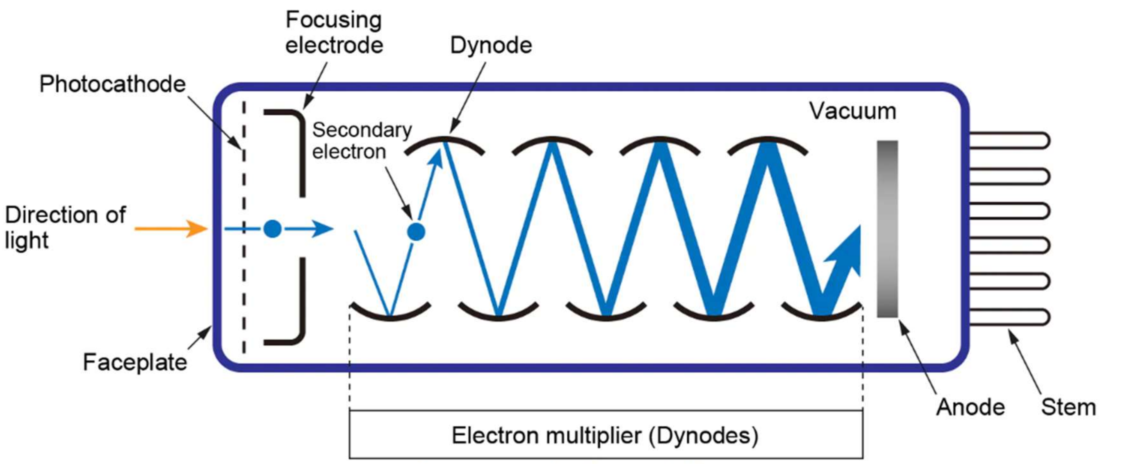
Dr. S.G. Patel

- ફોટોસેલમાં પ્રકાશ સક્રિય કેથોડ અને એનોડ આવેલા હોય છે. તેમાં એક કાચની ટ્યુબ હોય છે જેમાં શૂન્યાવકાશ હોય છે અથવા નીચા દબાણે તેમાં નિષ્ક્રિય વાયુ આર્ગોન ભરેલો હોય છે.
- આ ટ્યુબમાં ધાતુનો અર્ધનળાકાર હોય છે તેની અંદરની બાજુએ સિઝિયમ ઓક્સાઈડ અથવા પોટેશિયમ અને સિલ્વર ઓક્સાઇડનું પાતળું સંવેદિત પડ લગાવેલું હોય છે આ પડ સક્રિય કેથોડ તરીકે વર્તે છે.
- ટ્યુબની વચ્ચે અર્ધ-નળાકારના કેન્દ્રમાંથી નિકલ અથવા પ્લેટિનમમાંથી બનેલો એનોડ લગાવેલો હોય છે.
- કેથોડને બેટરીના ઋણ છેડે જોડવામાં આવે છે.
- કાચની ટ્યુબમાં ક્વાર્ટસની બારીમાંથી પ્રકાશના કિરણોને કેથોડની સંવેદીત સપાટી પર આપાત કરતા ઈલેક્ટ્રોનનું ઉત્સર્જન થાય છે.
- પરિણામે વીજપ્રવાહ ઉત્પન્ન થાય છે. જેનું એમ્પ્લીફિકેશન કરી ગેલ્વેનોમીટર વડે માપવામાં આવે છે.

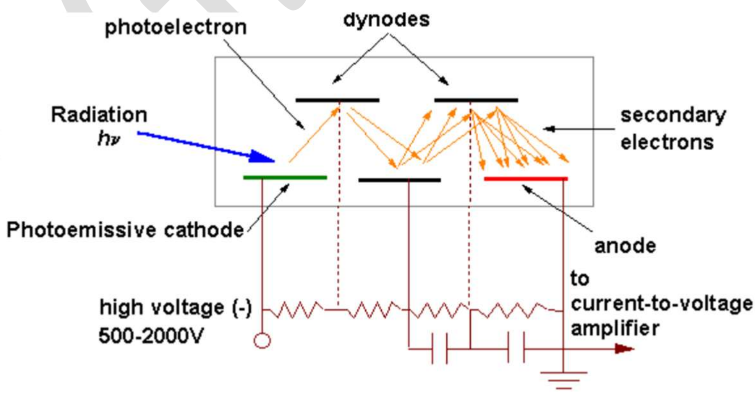
➢ વિદ્યુતપ્રવાહ આપાત થતા પ્રકાશના જથ્થાના એટલે કે દ્રાવણની સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં હોય છે ફોટોસેલ UV અને દૃશ્ય પ્રકાશ માટે વપરાય છે

ફોટો મલ્ટિપ્લાયર ટ્યુબ

➢ ફોટોસેલની સંવેદનશીલતા, ફોટો-મલ્ટિપ્લાયર ટ્યુબ વાપરીને વધારી શકાય છે અને તેના વડે નિર્બળ વીજ પ્રવાહનું સહેલાઈથી માપન થઈ શકે છે



Construction of a photomultiplier tube



➢ ફોટો-મલ્ટિપ્લાયર ટ્યુબમાં ઊંચા પ્રકારનું એમ્પ્લીફિકેશન થવાથી તેની સંવેદનશીલતા વધુ હોય છે.

➢ તેમાં ફોટો કેથોડ હોય છે જેની સપાટી પ્રકાશ સક્રિય પદાર્થો વડે ઢંકાયેલી હોય છે.

➢ આ ટ્યુબમાં શ્રેણીબદ્ધ ધ્રુવો આવેલા હોય છે જેને ડાયનોડ કહે છે. દરેક ડાયનોડ, પ્રકાશ ઉત્સેચક પદાર્થનું સ્તર ધરાવે છે. આમ કેથોડમાંથી મુક્ત થતાં ફોટો ઈલેક્ટ્રોન દરેક ક્રમિક ડાયનોડથી multiply થાય છે.

➢ જ્યારે પ્રકાશના વિકિરણો, કેથોડની સપાટી પર આપાત થાય છે ત્યારે પ્રાથમિક ઈલેક્ટ્રોન પેદા થાય છે જે તેની નજીક આવેલા ડાયનોડ કે જેનો પોટેન્શિયલ કેથોડના પોટેન્શિયલ કરતા 50 થી 90 વોલ્ટ વધુ

હોય છે તેના તરફ ગતિ કરે છે અને ડાયનોડની સપાટી સાથે અથડાતા પ્રત્યેક ઇલેક્ટ્રોન ચારથી પાંચ દ્વિતીયક ઇલેક્ટ્રોન પેદા કરે છે.

- ત્યાર પછી ઇલેક્ટ્રોનો બીજા ડાયનોડ(કે જેનો પોટેન્શિયલ પ્રથમ ડાયનોડ કરતા 50 થી 90 વોલ્ટ વધુ હોય તેની) તરફ ગતિ કરે છે અને તેની સાથે અથડાય છે અને પ્રત્યેક ઇલેક્ટ્રોન ચાર થી પાંચ દ્વિતીયક ઇલેક્ટ્રોન ઉત્પન્ન કરે છે. આમ, આશરે નવ ડાયનોડ સુધી આ ઘટના થાય છે.
- પરિણામે ટ્યુબમાં એમ્પ્લીફિકેશન થઈ દ્વિતીય ઇલેક્ટ્રોનની સંખ્યા $4^9 = 2.6 \times 10^{+5}$ જેટલી થાય છે. (દરેક ઇલેક્ટ્રોન ચાર દ્વિતીયક ઇલેક્ટ્રોન ઉત્પન્ન કરે છે તેમ ધારીને)
- આ રીતે ઇલેક્ટ્રોનનો ફુવારો(Shower) દર્શક પર પડતા વિકિરણની તીવ્રતા માપી શકાય છે.
- ટ્યુબને ચાલુ કરવા માટે 500 થી 900 વોલ્ટ જેટલો પાવર આપવો પડે છે. જે સંખ્યાબંધ બેટરીઓ જોડી મેળવી શકાય છે.
- **જે સ્પેકટ્રોમીટરમાં ફોટોટ્યુબ અથવા ફોટો- મલ્ટીપ્લાયર ટ્યુબ વપરાતી હોય તેને સ્પેકટ્રોફોટોમીટર કહે છે.**
- **સંબંધિત માપનને સ્પેકટ્રોફોટોમેટ્રિ કહે છે.**

થર્મોકપલ

IR માટે થર્મોકપલ દર્શક તરીકે વપરાય છે. જે ઉષ્મીય-વિધુતશક્તિના સિધ્ધાંત પર કાર્ય કરે છે. જેમાં બે ભિન્ન ધાતુના તાર બે બિંદુએ જોડાયેલ હોય છે.

સ્પેકટ્રોમીટર :-નમૂના દ્વારા ઉત્સર્જીત થયેલ વિકિરણની તીવ્રતા માપવા માટે વપરાતા સાધન ને સ્પેકટ્રોમીટર કહે છે.

સ્પેકટ્રોગ્રાફ:- તેમાં દર્શક તરીકે ફોટોગ્રાફિક પ્લેટ હોય છે.

ફોટોમીટર:- પસંદગી પૂર્વકની તરંગ લંબાઈ વાળો રંગીન પ્રકાશ મેળવવા માટે ના સાધનને ફોટોમીટર કહેવાય છે તે મનોક્રોમીટર તરીકે વપરાય છે તેમાં ફિલ્ટર વપરાય છે તેના વડે યોગ્ય સીમા સુધીની તરંગ લંબાઈ પ્રાપ્ત થાય છે

કલરીમીટર:- દ્રશ્યમાન વર્ણપટ વિભાગ અને નરી આંખે પારખી શકાય તે પૂરતું વિકિરણ પ્રત્યે સંવેદિતા દર્શાવતા સાધનની કલરીમીટર કહેવાય છે

સ્પેકટ્રોફોટોમીટર :-

તેમાં સ્પેક્ટ્રોમીટર અને ફોટોમીટરનો સમન્વય હોય છે અહીં એકરંગી પ્રકાશ મેળવવા પ્રિઝમ અથવા ગ્રેટીંગ વપરાય છે તેથી તેને ફોટોમીટર કહે છે. તેમાં દર્શક તરીકે ફોટોસેલ અથવા ફોટો- મલ્ટિપ્લાયર ટ્યુબ વાપરવામાં આવે છે.

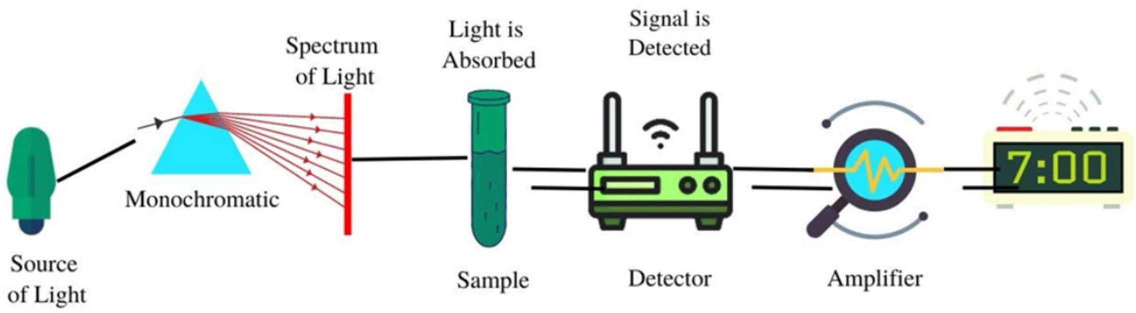
Dr. S.G. Patel

તેના બે પ્રકાર છે

(1) એક બીમ સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટર

(2) દ્વિ-બીમ સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટર

(1) એક બીમ સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટર(Single beam spectrophotometer)

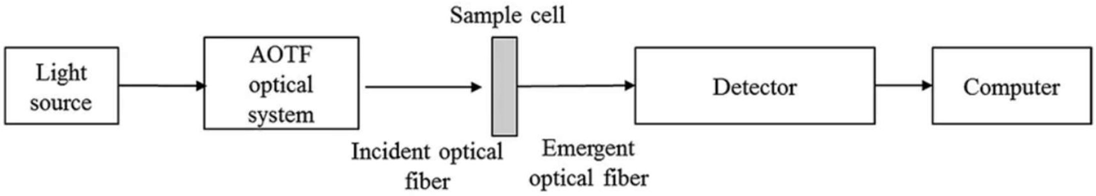


એક બીમ સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટર થી સેમ્પલનું ભારાત્મક વિશ્લેષણ કરી શકાય છે.

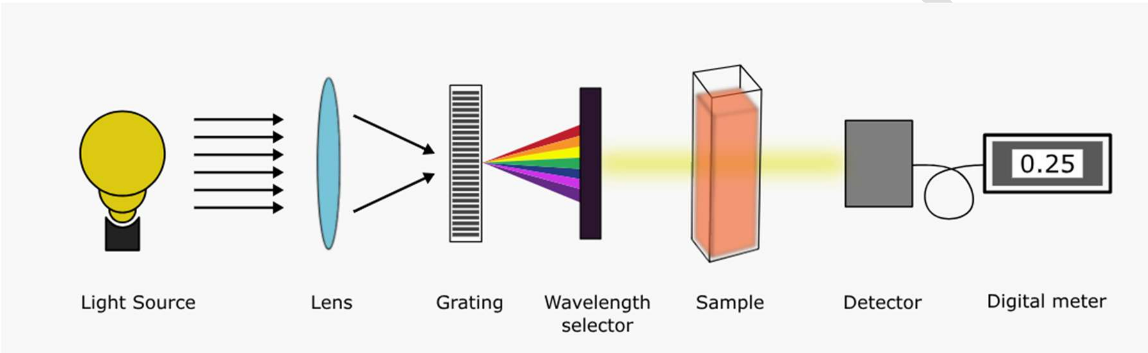
- એક બીમ સ્પેક્ટ્રોમીટર દ્વારા નિયત તરંગલંબાઈએ પ્રકાશ વિકિરણનું કેટલા પ્રમાણમાં શોષણ થાય છે તે જાણી શકાય છે.
- શરૂઆતમાં ફોટોસેલને અંધકારમાં રાખી અંધકાર પ્રવાહ કંટ્રોલ સ્વીચ વડે ગેલવેનોમીટરને શૂન્ય આંક પર ગોઠવવામાં આવે છે. આ અંધકાર પ્રવાહ ફોટોસેલના છૂટાછવાયા ઇલેક્ટ્રોન અથવા પ્રવાહના લીધે ઉત્પન્ન થાય છે.
- આ પછી સ્લીટને બરાબર ગોઠવીને મહત્તમ શોષણ માટેની તરંગલંબાઈ નીચે પ્રમાણે નક્કી કરવામાં આવે છે.
- દ્રાવકને પ્રકાશના માર્ગમાં લાવીને ફરીથી ગેલ્વેનોમીટરને શૂન્ય પર લાવવામાં આવે છે.
- જો દ્રાવણ માટે શોષણની મહત્તમ તરંગલંબાઈ(λ_{max}) આપેલી ન હોય તો સ્ક્રુ વડે પ્રિઝમ અથવા ગ્રેટીંગને ફેરવી જુદી જુદી તરંગલંબાઈનો પ્રકાશ પસાર કરવામાં આવે છે અને દરેક વખતે પારગમ્યતા (T) અથવા અવશોષણ(A) માપવામાં આવે છે. $\lambda \rightarrow A$ નો આલેખ દોરી λ_{max} નક્કી કરી શકાય છે.
- આ λ_{max} તરંગલંબાઈએ દ્રાવણને સેલમાં ભરીને અવશોષણ માપવામાં આવે છે તથા તે જ પ્રમાણે પ્રમાણિત દ્રાવણને સેલમાં ભરીને અવશોષણ માપવામાં આવે છે શોષણ ઉપરથી તથા શોષણના પટના સ્થાન ઉપરથી પદાર્થની પરખ અને શુદ્ધતાનું પ્રમાણ નક્કી કરી શકાય છે જુદી-જુદી સાંદ્રતા → પારગમ્યતાનો આલેખ દોરી અજ્ઞાત દ્રાવણની સાંદ્રતા શોધી શકાય છે.

Dr. S.G.

Dr. S. G. Patel, Department of Chemistry, The HNSB. Ltd. Science College, Himatnagar

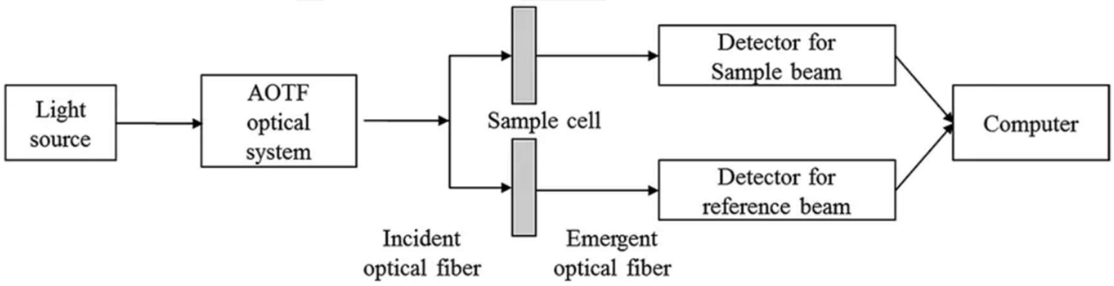


(a) Single beam.

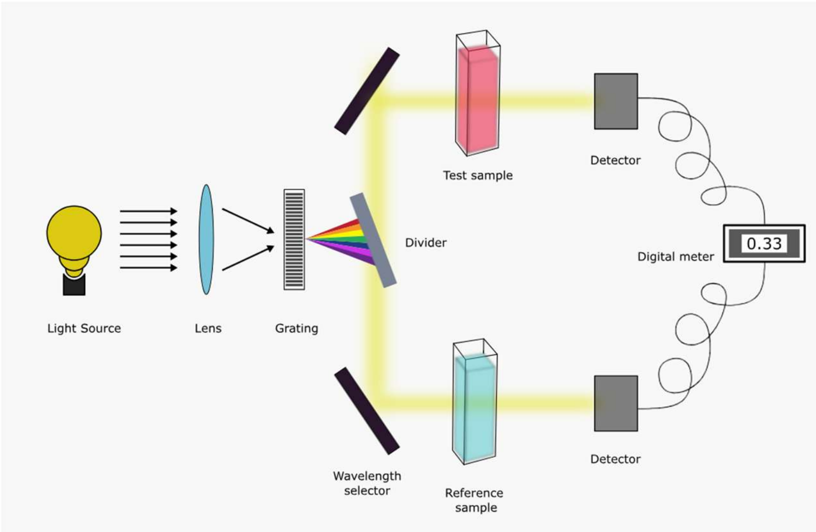


Single beam spectrophotometer

(2) દ્વિબીમ સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટર (Double beam spectrophotometer)



- પ્રકાશ ઉદ્દભવસ્થાનમાંથી મળતા પ્રકાશના વિકિરણને મોનોક્રોમીટર માંથી પસાર કરી યોગ્ય તરંગલંબાઈ વાળું વિકિરણ મેળવવામાં આવે છે. આ વિકિરણને પ્રકાશ વિચ્છેદક પર આપાત કરતા એક જ તરંગલંબાઈ વાળા બે સમશક્તિક વિકિરણ મળે છે પછી તેને ક્રમિક સેમ્પલ અને દ્રાવકમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે.
- આ બંને સેલ ક્વાટ્ર્ઝના બનેલા હોય છે ત્યાર પછી પારગમિત વિકિરણને દર્શક પર આપાત કરતા, દર્શક બંને વિકિરણોની તીવ્રતાનો તફાવત નોંધે છે.
- આમ વિવિધ સ્પેક્ટ્રોમીટર દ્વારા નમૂનામાં રહેલ શોષક સ્પીસીઝનું ફક્ત અવશોષણ મપાતું હોવાથી તેના દ્વારા મળતા પરિણામો વધુ સચોટ હોય છે



Double beam spectrophotometer

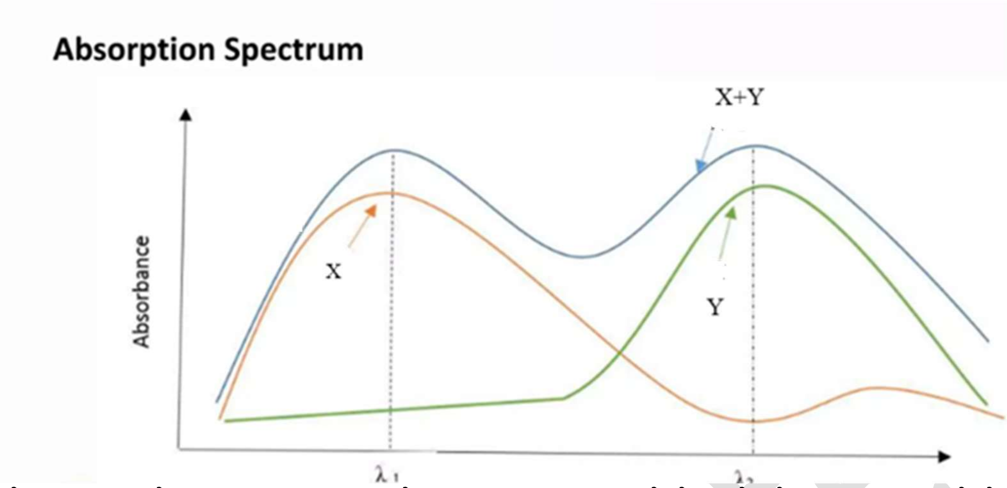
Que એક બીમ અને દ્વીબીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરની સરખામણી

1. એક બીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરની રચના સાદી છે. તેમાં ઘટકોની સંખ્યા પ્રમાણમાં ઓછી હોય છે.	1. દ્વીબીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરની રચના અટપટ્ટી હોય છે. તેમાં ઘટકોની સંખ્યા વધુ હોય છે.
2. તેમાં વપરાતા સાધનો ખૂબ ઊંચી ગુણવત્તા ધરાવતા હોવા જોઈએ. જો ઊંચી ગુણવત્તા ધરાવતા સાધનો હોય તો પરિણામો ચોકસાઈ પૂર્વકના મળે છે.	2. તે સોફેસ્ટિકેટેડ હોવાથી તે સારા પરિણામો આપે છે.
3. એક બીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં દ્રાવણ અને દ્રાવકનું અલગ અલગ માપન થતું હોવાથી વિદ્યુતપ્રવાહમાં વધઘટને કારણે પ્રમાણિત દ્રાવણની સરખામણીમાં ક્ષતિ આવે છે.	3. દ્વીબીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં દ્રાવણ અને દ્રાવકનું એકસાથે માપન થતું હોવાથી વિદ્યુતપ્રવાહમાં વધઘટને કારણે પ્રાપ્ત થતી ક્ષતિઓ નિવારી શકાય છે.
4. વિકિરણ સ્ત્રોતના વિચલનોની અસર એક બીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં નિવારી શકાતી નથી.	4. વિકિરણ સ્ત્રોતના વિચલનોની અસર દ્વિબીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં નિવારી શકાય છે.
5. એક બીમ સ્પેક્ટરોમીટર દ્વિબીમ સ્પેક્ટરોમીટરના પ્રમાણમાં ઓછું સગવડભર્યું અને ઓછી કિંમત ધરાવતું સાધન છે.	5. દ્વિબીમ સ્પેક્ટરોમીટર પ્રમાણમાં સગવડભર્યું પરંતુ કિંમતી સાધન છે.
6. ભારમાપક પૃથ્થકરણમાં એક જ તરંગલંબાઈએ વિકિરણોનું અવશોષણ માપવાનું હોય ત્યારે એક બીમ સ્પેક્ટ્રોમીટર વધુ વપરાય છે.	6. દ્વિબીમ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં ચોકસાઈપૂર્વક તેમજ સરળતાથી મળતા હોવાથી ગુણકદર્શક પૃથ્થકરણમાં તેનો વિશેષ ઉપયોગ થાય છે.

Dr. S.G. Patel

Dr. S. G. Patel, Department of Chemistry, The HNSB. Ltd. Science College, Himatnagar

Que:- દ્રાવણમાં રહેલા બે અવશોષક સ્પીસીઝનું પ્રમાણ સમક્ષણીક રીતે સ્પેક્ટોફોટોમીતીય પદ્ધતિથી કેવી રીતે નક્કી કરી શકાય છે - સમજાવો



જ્યારે એક કરતાં વધારે ઘટક વાળી પ્રણાલી નો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે ત્યારે એવું ધારવામાં આવે છે કે

- એક ઘટકનું વર્તન બીજા ઘટકના વર્તનને અસર કરતું નથી તથા તે બંને ઘટકોના અવશોષણ (A) યોગશીલ છે.
- બે ઘટકવાળી પ્રણાલીનું સ્પેક્ટોફોટોમીતીય વડે પૃથ્થકરણ કરતા હોઈએ ત્યારે બંને મહત્તમ અધિશોષણ તરંગ લંબાઈઓ વચ્ચે ઓછામાં ઓછો 50 nm તરંગલંબાઈ નો તફાવત હોવો જોઈએ
- દ્રાવણમાં રહેલા બે ઘટકો વચ્ચે રાસાયણિક પ્રક્રિયા થતી ન હોવી જોઈએ.

એકસાથે બે ઘટકો પ્રકાશનું અવશોષણ કરતા હોય અને તેમને અલગ કરવા શક્ય ન હોય ત્યારે તેમનું પૃથ્થકરણ નીચેની પદ્ધતિથી કરી શકાય છે

- આદર્શ રીતે જો બે ઘટકો X તથા Y ના અવશોષણ વર્ણપટો એકબીજાથી અલગ અલગ હોય તો એવી તરંગ લંબાઈ λ_1 પસંદ કરવામાં આવે છે કે તે λ_1 તરંગ લંબાઈ એ ઘટક X અવશેષણ કરતો હોય અને ઘટક Y અવશોષણ કરતો ન હોય.
- આથી વિરુદ્ધ ઘટક X ની હાજરીમાં ઘટક Y નું માપન કરવાનું હોય ત્યારે એવી તરંગલંબાઈ λ_2 શોધવી જોઈએ કે જે λ_2 તરંગ લંબાઈ Y વડે અવશોષણ થતું હોય અને ઘટક X નહિવત અવશોષણ દર્શાવતો હોય.
- જો આ પ્રમાણે શક્ય ન હોય તો ઘટક X અને Y નું માપન નીચે પ્રમાણે કરી શકાય છે.
- જો દ્રાવણમાં રહેલા બે ઘટકો વચ્ચે રાસાયણિક પ્રક્રિયા ન થતી હોય તો દ્રાવણમાંના બંને ઘટકોનું અવશોષણ યોગશીલ હોય છે એટલે કે બે ઘટકોના અલગ અલગ અવશોષણ નો સરવાળો મિશ્રણના અવશોષણ બરાબર હોય છે.

  નીચેની માહિતીની જરૂર પડે છે.

- X નું λ_1 અને λ_2 તરંગલંબાઈએ મોલર અવશોષકતા ϵ_{X1} અને ϵ_{X2} છે. તથા
- Y નું λ_1 અને λ_2 તરંગલંબાઈએ અવશોષકતા ϵ_{Y1} અને ϵ_{Y2} છે.

Dr. S.G. Patel

- મંદ દ્રાવણ (સેમ્પલ)નું λ_1 અને λ_2 તરંગલંબાઈએ અવશોષકતા A_1 અને A_2 છે.
- મંદ દ્રાવણમાં (સેમ્પલ) X અને Y ની સાંદ્રતા C_X અને C_Y છે.

હવે $A = \in bC$, $\in$ =મોલર અવશોષકતા, C = સાંદ્રતા (મોલ/લીટર માં) અને b = કોષની લંબાઈ

જો b = 1 હોય તો $A = \in C$,

મિશ્રણનું નું λ_1 અને λ_2 તરંગલંબાઈએ અવશોષણ ના બે સમીકરણો નીચે પ્રમાણે બને છે.

λ_1 એ $A_1 = A_{X1} + A_{Y1} = \in_{X1} C_X + \in_{Y1} C_Y$ ---------------(1)

λ_2 એ $A_2 = A_{X2} + A_{Y2} = \in_{X2} C_X + \in_{Y2} C_Y$ ---------- (2)

આ સમીકરણોનો ઉકેલ કરતાં

$$C_X = \frac{(A_1 \in_{Y2} - A_2 \in_{Y1})}{\in_{X1} \in_{Y2} - \in_{X2} \in_{Y1}}$$

$$C_Y = \frac{(A_2 \in_{X1} - A_1 \in_{X2})}{\in_{X1} \in_{Y2} - \in_{X2} \in_{Y1}}$$

શુદ્ધ ઘટક X અને Y ના પ્રમાણિત દ્રાવણ બનાવી તેમના અવશોષણ મુલ્યો માપી ને તરંગલંબાઈ λ_1 અને λ_2 માટે ચારેય મોલર અવશોષાંક શોધવામાં આવે છે.

વળી બંને ઘટકો X અને Y ના મિશ્રણના અવશોષણ નું મુલ્ય λ_1 અને λ_2 તરંગલંબાઈએ નક્કી કરવામાં આવે છે અને પછી મિશ્રણમાં રહેલા બંને ઘટકો ની સાંદ્રતા C_X અને C_Y સમક્ષણીક રીતે નક્કી કરવામાં આવે છે.

Dr. S.G.Patel