АЛИФАТТЫҚ КӨМІРСУТЕКТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫ ТАЛДАУ. ФОТОМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІСТЕР. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Дәріс оқытушысы:

PhD, қауымд. профессор

Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы

damira.onalbek@gmail.com

Дәрістің мақсаты

Студенттерге алифаттық көмірсутектер мен олардың туындыларының дәрілік заттар ретіндегі ерекшеліктерін, олардың физика-химиялық қасиеттерін, идентификациясын, тазалығын және сандық мөлшерін анықтау принциптерін түсіндіру. Сонымен қатар фармацевтикалық талдауда қолданылатын фотометриялық және спектрофотометриялық әдістердің теориялық негіздерін, аспаптық қамтамасыз етілуін және дәрілік заттарды талдаудағы қолданылуын қарастыру.

Дәрістің Жоспары

- алифаттық көмірсутектер мен олардың туындыларының химиялық қасиеттерін фармацевтикалық талдаумен байланыстыра алады;
- дәрілік заттарды идентификациялау реакцияларын түсіндіреді;
- сапалық және сандық анықтау әдістерін ажыратады;
- фотометриялық талдаудың негізгі принциптерін түсіндіреді;
- Бугер–Ламберт–Бер заңын қолданады;
- спектрофотометриялық талдаудың жұмыс принципін сипаттайды;
- дәрілік заттың концентрациясын оптикалық тығыздығы бойынша анықтай алады.



Алифаттық қосылыстардың жіктелуі

Көмірсутектер

Функционалдық туындылар

Қышқылдар және эфирлер

Фармацевтикалық химияда молекуланың функционалдық тобы оның реакциялық қабілетін, идентификация реакцияларын және талдау әдісін анықтайды.

Фармацевтикалық талдаудың жалпы сызбасы



Негізгі өкілдер және идентификация

Этанол • C_2H_5OH

Йодоформ реакциясы; тотығу арқылы ацетальдегид және сірке қышқылы түзіледі.

Глицерин • $C_3H_8O_3$

Көпатомды спирт. $Cu(OH)_2$-пен көк түсті еритін кешен түзеді.

Формальдегид • HCHO

Альдегид тобына тән тотықсыздандырғыш қасиет; «күміс айна» реакциясы.

Хлороформ • $CHCl_3$

Галоген туындысы. Ыдыраудан кейін Cl^- ионы $AgNO_3$-пен $AgCl\downarrow$ береді.

Карбон қышқылдары

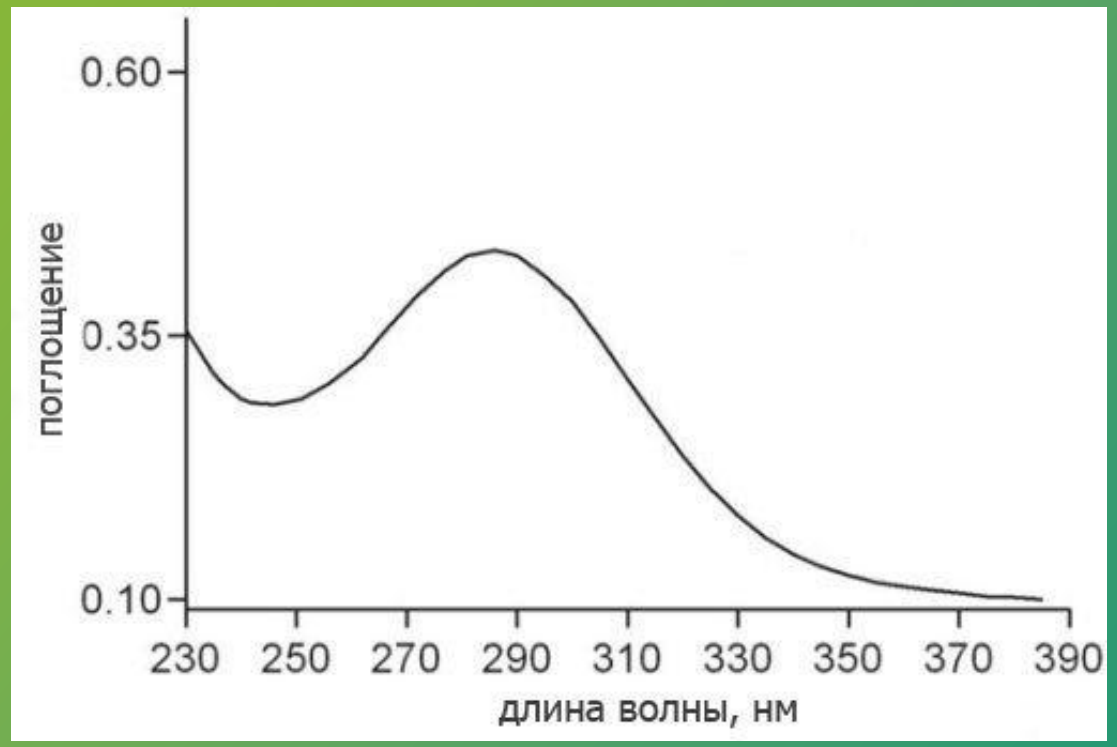
$R–COOH + NaOH \rightarrow R–COONa + H_2O$. Сандық анықтауда алкалиметрия қолданылады.

Фотометриялық талдаудың принципі



Өткізгіштік: $T = I / I_0$ **Оптикалық тығыздық:** $A = \lg(I_0 / I)$

ЖАРЫҚ СІҢІРУДІҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДАРЫ



Бугер – Ламберт - Бердің біріккен заңы: Егер қабат қалындығы бірдей болса, әр түрлі заттар түскен жарықтың бірдей бөлігін сіңіреді. Яғни қабат қалыңдығы артқан сайын сіңіру де артады.

$$\mathbf{lgI_0 / I = \varepsilon cl}$$

Егер жарық сіңіру Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынса, оптикалық тығыздық ерітінді концентрациясына тура пропорционал болады.

Заңның орындалу шарттары:

Жарық монохроматты болуы керек.

Ортаның сыну көрсеткіші тұрақты болуы керек.

Концентрация өзгергенде, заттың құрамы өзгермеуі керек.

Жарық сіңірудің негізгі заңдары

*Оптикалық тығыздықтың аддитивтілік заңы: Е*гер ерітіндіде бірнеше жарық сіңіретін зат болса, онда ерітіндінің оптикалық тығыздығы барлық компоненттер үлестерінің қосындысына тең болады:

$$D = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \ldots + \varepsilon_i c_i l$$

Заңның орындалу шарты - ерітіндегі заттар өзара әрекеттеспеуі керек.

Жарық сіңіру сипаттамалары

1. Ерітіндінің оптикалық тығыздығы:

$$D = \varepsilon cl$$

ε –молярлық сіңіру коэффициенті

c – жарық сіңіретін зат концентрациясы, моль/л

l – сіңіретін қабат қалыңдығы, см

2. $T=I/I_0$ шамасы **өткізу** деп аталады

Оптикалық тығыздық пен өткізу өзара тәуелді:

$$D = -\lg T$$

Молекулалы абсорбциялық талдауды қолданылатын оптикалық диапазон аумағына, өлшенуіне және жарықтың монохроматтануына байланысты мынадай топтарға біріктіреміз:

1. Фотометриялық әдіс – электронды спектрлер нәтижесінде қосылыстың ультракүлгін және көзге көрінетін аумақта жарықтың жұтылу құбылысына негізделеді. Фотометриялық әдіс үш бөлімнен тұрады:

- визуальды колориметрия – зерттелетін ерітінді мен стандартты ерітінді түстері *көзбен* бақылану арқылы салыстырылады;
- фотоколориметрия – *түсті ерітінді* арқылы өткен жарықтың қарқындылығын фотоэлектрлік әдіспен өлшеу.
- спектрофотометрия – ерітінді (*түссіз және түсті*) арқылы өткен *қатаң моно-хроматталған* жарықтың қарқындылығын фотоэлектрлік әдіспен бақылау.

2. ИҚ спектроскопия – тербелмелі спектрлер арқылы инфра-қызыл аумақта жарықтың жұтылуына негізделген.



- ИҚ-спектрометр Vector 22

Диапазон — орташа ИҚ-аумағы

- 4000-400 см-1
- Рұқсат ету — 2 см-1
- Заттың спектрінің жазбасы кез келген агрегаттық күйде.
- Жазбаның режимдері - жіберу, шағылу
- бұзылу толық ішкі шағылыс, диффузиялық шағылыс.
- Жазбаның режимдері - жіберу, шағылу

IFS-66 *шығарылған жылы : 1988*



ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

• *Фотоколориметрия* көрінетін жарықтың монохроматты сәулесін сіңіруді өлшеуге негізделген әдіс. Бұл әдіспен түсті ерітінділерді анализдеуге болады. Монохроматтау үшін жарық фильтрлері (түсті шынылар) пайдаланылады.

https://app.jove.com/ru/embed/player?id=5688&access=a1c0a1765d&t=1&chap=1&s=1&fpv=1

Жарық фильтрлері

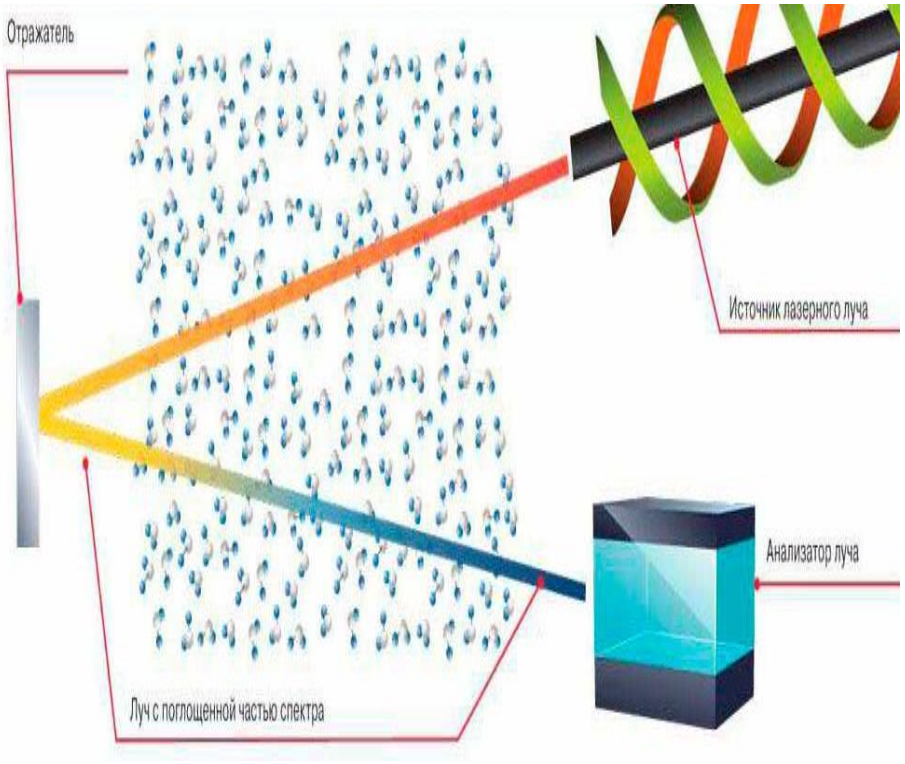
- Түсті шыны, олар белгілі толқын ұзындығының интервалын ғана өткізеді.
- Жарық фильтрінің өткізу максимумы ерітіндінің сіңіру максимумымен сәйкес келуі тиіс.
- Өткізу интервалы әдетте 10-30 нм.

Молекулалы жұтылу спектрлерінің түрлері

<table>
<tr><td>УК</td><td>Көзге көрінетін аумақ</td><td>Жақын ИҚ</td><td>Орташа ИҚ</td><td>Алыс ИҚ</td><td>Микро толқындар</td></tr>
<tr><td colspan="3">Электронды спектрлер</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="2">Тербелмелі спектрлер</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td></td><td colspan="2">Айналмалы спектрлер</td></tr>
</table>

Ерітінді түсі	Сіңіру максимумы, λ, нм	Жарық фильтрінің түсі
Сары	450-480	Көк
Оранж	480-490	Жасылтым көк
Қызыл	490-500	Көкшіл жасыл
Күлгін	560-575	Сарғыш жасыл
Көк	575-590	Сары
Жасылтым көк	590-625	Оранж
Көкшіл жасыл	625-640	Қызыл

Спектрофотометрия



https://app.jove.com/ru/embed/player?id=12287&access=3399bd6b17&language=ru&t=1&s=1&fpv=1

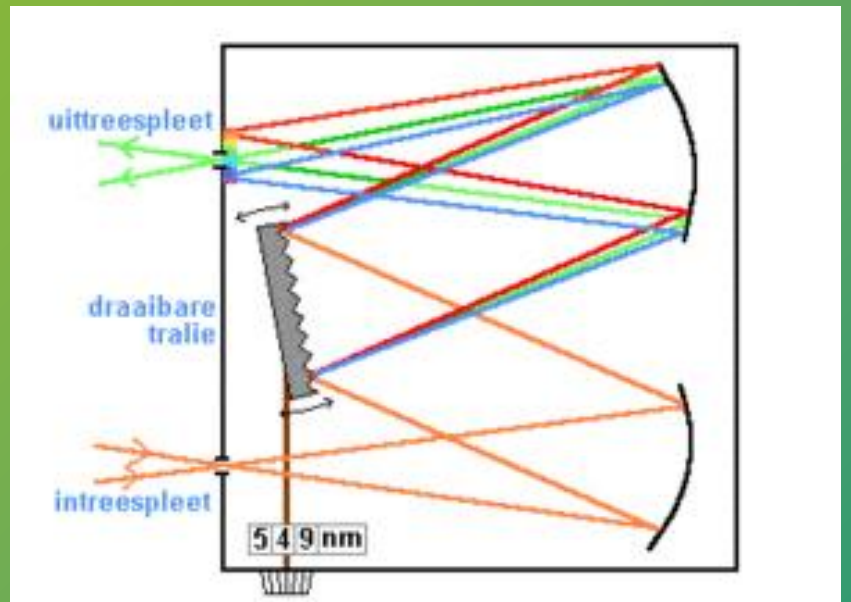
Спектрофотометрия - көрінетін, УК- және ИҚ- аймақтағы жарықтың монохроматты сәулесін сіңіруге негізделген.

Жарықты монохроматтау үшін монохроматорлар пайдаланады, олар 0,1 нм жолақ алуға мүмкіндік береді

Спектрофотометрдің құрылысы



УК аймақта кварц кюветалары қолданылады. Құрал таңдалған λ кезінде үлгінің А мәнін өлшейді және толық жұтылу спектрін тіркей алады.



Монохроматорлар

• Спектрофотометрлерде *призмалық монохроматорлар* және *дифракциялық торлар* пайдаланады. Дифракциялық торы бар монохроматордың тиімділігі жоғары.

Артықшылықтары мен шектеулері

Артықшылықтары

- жоғары сезімталдық
- аз мөлшердегі үлгі жеткілікті
- жылдам өлшеу
- сандық өңдеуге қолайлы
- идентификация және сандық талдау
- автоматтандыру мүмкіндігі

Шектеулері

- бөгде жұтатын компоненттердің әсері
- еріткіш пен pH-ты дұрыс таңдау қажет
- құралды калибрлеу керек
- кейбір заттар үшін түсті реакция қажет
- концентрациялық диапазон сақталуы тиіс

Спектрофотометрия артықшылықтары

-λ=210-1100 нм аралығында жарық сіңіруді өлшеуге болады, яғни түссіз ерітіндінің де оптикалық тығыздығын өлшеуге болады;

-жарықтың монохроматтану дәрежесі жоғары;

-ерітіндінің ғана емес, мөлдір қатты заттардың да оптикалық тығыздығын өлшеуге болады;

-сіңіру спектрі бойынша сапалық анализ жүргізуге болады.

ФОТОМЕТРЛЕУ ӘДІСТЕМЕСІ

- Бірінші жарық ағынын «нөлдік ерітінді» арқылы өткізеді де, аспап стрелкасын 0 шамасына келтіреді, сосын жарық ағынын анализденетін ерітінді арқылы өткізіп, фототокты (оптикалық тығыздық) өлшейді. Жарық сіңірудің негізгі заңы орындалса, оптикалық тығыздық жарық сіңіретін зат концентрациясына тура пропорционал.

Талдауға әсер ететін факторлар

Еріткіш

Таңдалған λ-де жұтпауы тиіс

pH

Иондану мен λmax-қа әсер етеді

Концентрация

Жоғары мәндерде заңнан ауытқу мүмкін

Температура

Тепе-теңдік пен тұрақтылықты өзгертеді

Уақыт

Түсті өнімнің тұрақтылығын ескеру керек

Бөгде заттар

Қосымша жұтылу туғызуы мүмкін

Фотометриялық әдістің метрологиялық сипаттамалары

Сезгіштігі жоғары. Зерттелетін ерітіндінің анықталу шегі 10^{-4} % немесе C_{min} = 10^{-6}-10^{-7} моль/л. Әдістің сезгіштігі молярлы жұтылу коэффициентінің, жарықтың монохроматталған дәрежесінің өсуімен және максимальды толқын ұзындығының дұрыс таңдалуына қарай артады.

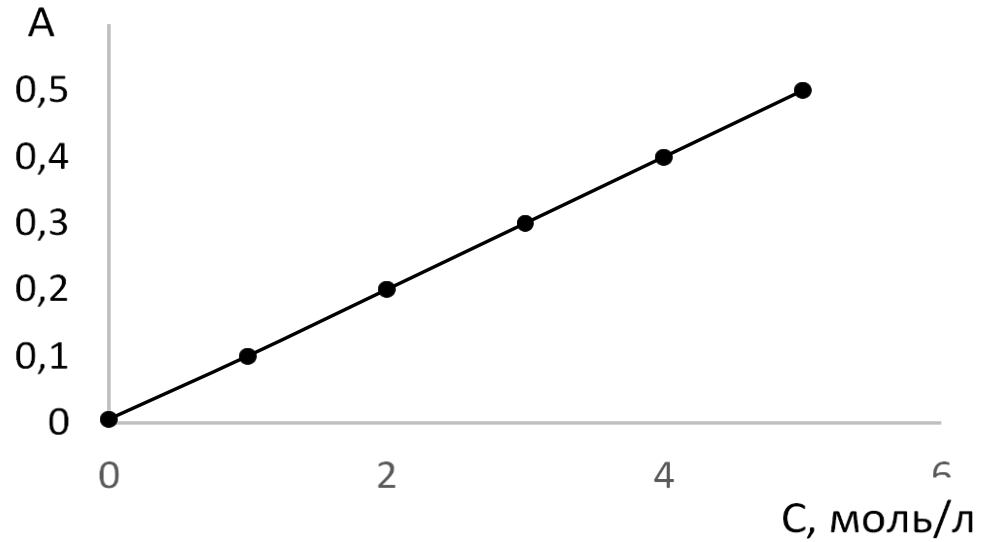
Дәлдігі жоғары. Ерітіндінің концентрациясын анықтауда орташа дұрыстық 3-5 % құрайды.

Белгісіз концентрацияны анықтау тәсілдері

Талдау әдістерінде белгісіз ерітіндінің концентрациясын анықтау үшін мынадай тәсілдер қолданылады: *градуирлеу график әдісі, салыстыру әдісі* (стандартты ерітінділер немесе молярлы әдісі), *қосу-алу әдісі және дифференциальды әдіс*. Алғашқы үш тәсілде салыстыру ерітіндісін ретінде нөлдік ерітінді қолданылады.

Градуирлеу график әдісі

Бұл әдісті орындау үшін алдымен зерттелетін ерітіндінің стандартты ерітіндісі дайындалады, содан соң белгілі көлемдегі өлшем колбасына әртүрлі аликвоттар алу арқылы алынған стандартты ерітінділер сериясы үстіне зерттелетін компоненттің табиғатына сай таңдалған реактивтерді қосып, дистилденген сумен немесе қажетті еріткішпен өлшем колбасын белгісіне дейін толтырып, алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы өлшенеді. Алынған нәтижелерді пайдалана отырып A-C (мг, мг/мл, мкг/мл, моль/л) координаттарында график тұрғызылады, тәуелділік Бугер-Ламберт-Бер заңдылығына сәйкес түзу сызықты болуы тиіс. Градуирлеу графигі үшін кем дегенде 5-7 стандартты ерітінділердің параметрі өлшеніп, өлшеу 3-5 параллельде орындалуы қажет, бұл минимальды қателікпен градуирлеу графигін тұрғызуға мүмкіндік береді.



Қосу-алу әдісі

Бұл әдісті құрамы күрделі объектілерді талдауда, зерттелетін ерітіндідегі анықталатын компонентке бөгде компоненттің әсері болған кезде және үлгінің матрицалық құрамын құра алмаған жағдайда қолданылады. Әдістің бірнеше тәсілі бар: бір реттік қосу әдісінде алдымен құрамында анықталатын компоненттің белгісіз концентрациясы c_x болатын зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздық мәнін A_x анықтайды, одан кейін зерттелетін ерітіндіге анықталатын компоненттің белгілі мөлшерін ($c_{ст}$) қосады және қайтадын оптикалық тығыздық мәнін өлшейді $A_{x+ст}$.

Зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы $A_x=\varepsilon l c_x$, ал стандартты ерітінді қосылған зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы $A_{x+ст} = \varepsilon l(c_x+c_{ст})$. Екі теңдіктердің оң және сол жақ бөлшектерін теңестіре отырып ерітіндідегі белгісіз концентрацияны есептейміз:

$$c_x = c_{ст}\frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Егер де ерітіндінің сұйылтуын ескеру керек болса, теңдеу мынадай түрде болады:

$$c_x = \frac{C_{ст(косылғ)} V_{ст(косылғ)}\, A_x}{(V_{ст(косылғ)} + V_x)\, A_{x+ст} - V_x\, A_x}$$

Дифференциальды әдіс

Бұл әдістің ерекшелігі нөлдік ерітіндінің орнына концентрациясы белгілі ерітінді қолданылады. Басқа әдістерде оптикалық тығыздықты өлшеу үшін алдымен құралда нөл келтіріліп алынады, ал дифференциальды әдісте нөл ерітіндінің жұтылуына қарай орнықтырылады. Оның үш тәсілі бар: жоғары жұтылу, төменгі жұтылу және шекті дәлдікпен жұтылу әдістері. Жоғары жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні ерітінділердің ең кіші мәнімен орнықтырылады, салыстырмалы ерітіндінің концентрациясы c_0, зерттелетін ерітіндінің концентрациясы c_x және салыстырмалы ерітіндіге сәйкес алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы A_x болатын болса, белгісіз қосылыстың концентрациясы былай анықталады:

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} + c_0 = A_x \cdot F + c_0$$

Бұл жердегі F – қайта есептеу факторы.

Қайта есептеу факторын анықтау үшін стандартты ерітінділердің сериясы дайындалып, олардың оптикалық тығыздықтары салыстырмалы ерітіндіге сәйкес біріншісі, екіншісі және т.б ерітінділерге сай алынады.

$$F = \frac{c_i - c_0}{\mathrm{A}_i}$$

Есептеулерге мән беретін болсақ, қайта есептеу факторы ерітінді қалыңдығы 1 см тең болғандағы молярлы жұтылу коэффициентіне кері шама.

Төменгі жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні ерітінділердің ең жоғары мәнімен орнықтырылады да, анықталу шкаласы созылады, бұл әдісте оптикалық тығызды 0,1 кем ерітінділер қарастырылады.

Шекті дәлдікпен жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні екі ерітінді (зерттелетін ерітіндіден көп және аз) арқылы орнықтырылады.

Дифференциальды әдісте ерітінділердің өлшену нәтижелері Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынбайды, дегенмен де концентрациясы жоғары ерітінділер үшін өте дәл әдістердің бірі.

Фотометриялық әдістердің салыстырмалы сипаттамасы

Әдіс	Визуаль-ды колори-метрия	Фотоколо-риметрия	Спектрофотометрия	ИҚ спектроскопия
Құрал-жабдық түрі	-	Фотоколориметр	Спектрфотометр	
Жұмыс аумағы	Көзге көрінетін аумақ	Көзге көрінетін аумақ 400-800 нм	жақын УК, көзге көрінетін аумақ, жақын ИҚ 200-1000 нм	Жақын, орта ИҚ аумағы 50-0,8 мкм
Жарық көзі	-	Қыздыру лампасы	Кварцты газды разрядталған лампалар және т.б.	Нернст штифті, Глобар (SiC) т.б
Монохроматор	-	Жарық сүзгілер, дифракциялық торлар, шыны призмалар	Кварцты және т.б. призмалар, дифракциялық торлар	KBr-ды призмалар, дифракциялы торлар
Кювета	-	Шыны	Кварц	NaCl, NaBr
Қабылдағыш (детектор)	көз	Фотоэлемент, фотокөбейткіш		Термоэлемент, термопар

10 Темірдің сульфосалицилатты комплексі ерітіндісін салыстыру тәсілін қолданып фотометрлегенде оның өлшенген салыстырмалы оптикалық тығыздығы 0,200 болған. Салыстыру ерітіндісінің 50 $см^3$ көлемінде 0,0500 мг Fe^{3+} бар, кювета қалыңдығы l=5 см. Егер осы жағдайда комплекстің молярлы жарық жұту коэффициенті 2500 тең болса, темірдің ерітіндідегі концентрациясын есептеңдер.

№10. Бер: $A_{сал} = 0,2$ $C(Fe) = 0,05мг$ $V = 50,0$ мл $l = 5см$ $\varepsilon = 2500$	Шешуі: $C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}}$ $C_{ст} = \frac{m}{M \cdot V} = 0,05 \cdot 10^{-3} / 56 \cdot 0,05 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л $A_{ст} = \varepsilon \cdot C \cdot l = 2500 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 0,225$
т/к: $C_x = ?$	$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 / 0,225 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л

19 Темірді фотоколориметрлік әдіспен салыстыру тәсілін қолданып анықтағанда құрамында 0,175 мг Fe^{3+} бар стандартты ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,248 болған. Анықталатын темір кенінің 0,200 г өлшендісі 100,0 $см^3$ еріткіште ерітіліп, оның 0,5 $см^3$ ерітіндісіне сәйкес реагенттер қосылғаннан кейін өлшенген оптикалық тығыздық мәні 0,200 тең болған. Темірдің кендегі массалық үлесін анықтаңдар.

№19. $C_{ст}$= 0,175мг $A_{ст}$ = 0,248 $m_{үлгі}$ = 0,2 $V_{ө.к}$ = 100,0 мл V_{al} = 0,5 мл A_x=0,2	$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}} \cdot \frac{V_{ө.к}}{V_{al}}$ $\omega = \frac{m_{е.з} \cdot 100\%}{m_{үлгі}}$ $C_x = 0,175 \cdot 0,2 \cdot 100,0 / 0,248 \cdot 0,5 = 28,23$ мг
т/к: ω(Fe) -?	$\omega = 28,23 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% / 0,2 = 14,1\%$

Назарларыңызға рахмет!