

# Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы



## Фармацевтикалық және токсикологиялық химия кафедрасы

### Кредит №7 -3

Ағзалар мен биосұйықтар минерализатындағы «металдық улар». ХТТ атомды- абсорбция және атомды- эмиссионды спектроскопия әдісін қолдану. Рентген –флуоресцентті талдау. Микроэлементтер талдауында қолдану.

Орындаған:

Тобы:

Қабылдаған:

# Жоспар

I

Кіріспе

a

Биоматериалдардағы металлдық уларды анықтау әдістері

b

Негізгі бөлім

c

Атомды-абсорбциялық спектрофотометрия

III

Атомды-эмиссионды спектрофотометрия

Литий қосылыстарымен улануда биоматериалдар анализі

Қорытынды



# Кіріспе

**Биоматериалдардан металлдық уларды анықтауда келесідей физика-химиялық әдістер қолданылады:**

- эмиссионды спектральды анализ;
- атомды-абсорбциялық спектроскопия;
- инфрақызыл спектрофотометрия;
- жалынды фотометрия;
- спектральды анализдың басқа да заманауи түрлері.



# Атомды-абсорбциялық спектрофотометрия (ААС).

Атомдардың жарықты жұту қабілеті – **атомдық адсорбция** деп аталады.

**ААС** - зат элементі құрамын атомдық жұтылу спектрі арқылы анықтауға негізделген, заманауи, кеңінен қолданылатын әдіс.

400

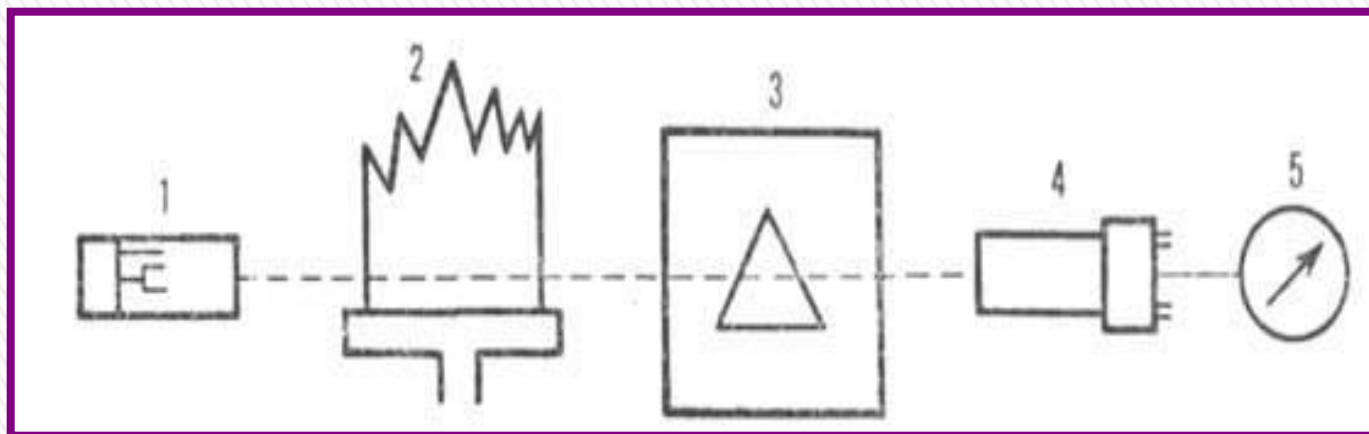
500

600

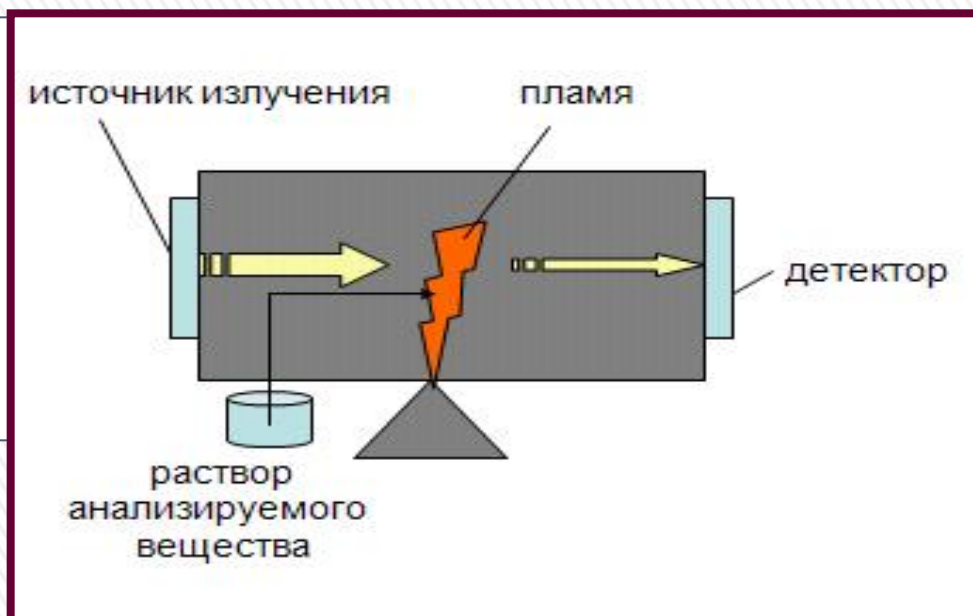
700



# Атомды-абсорбциялық спектрофотометр

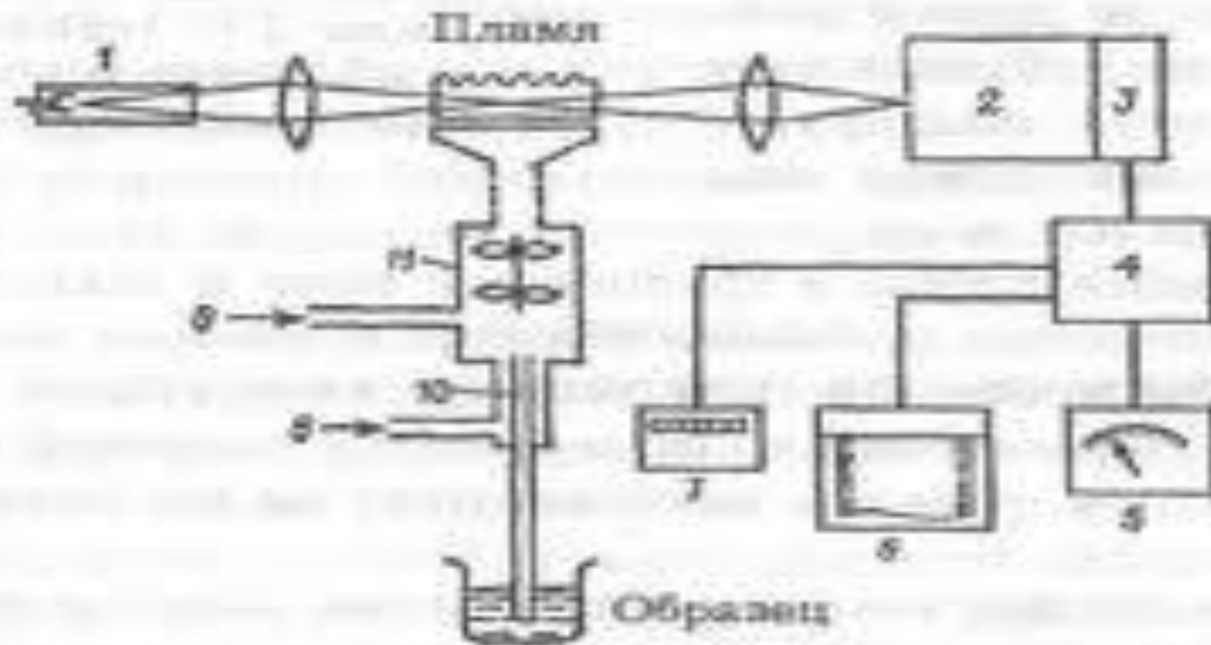


**Атомно-абсорбциялық спектрометриясының жұмыс істеу принципі схемасы:**  
1-жарық көзі; 2- атомизатор-жалын; 3-монохроматор; 4- фотокөбейткіш; 5-тіркейтін не көрсеткіш құрал.





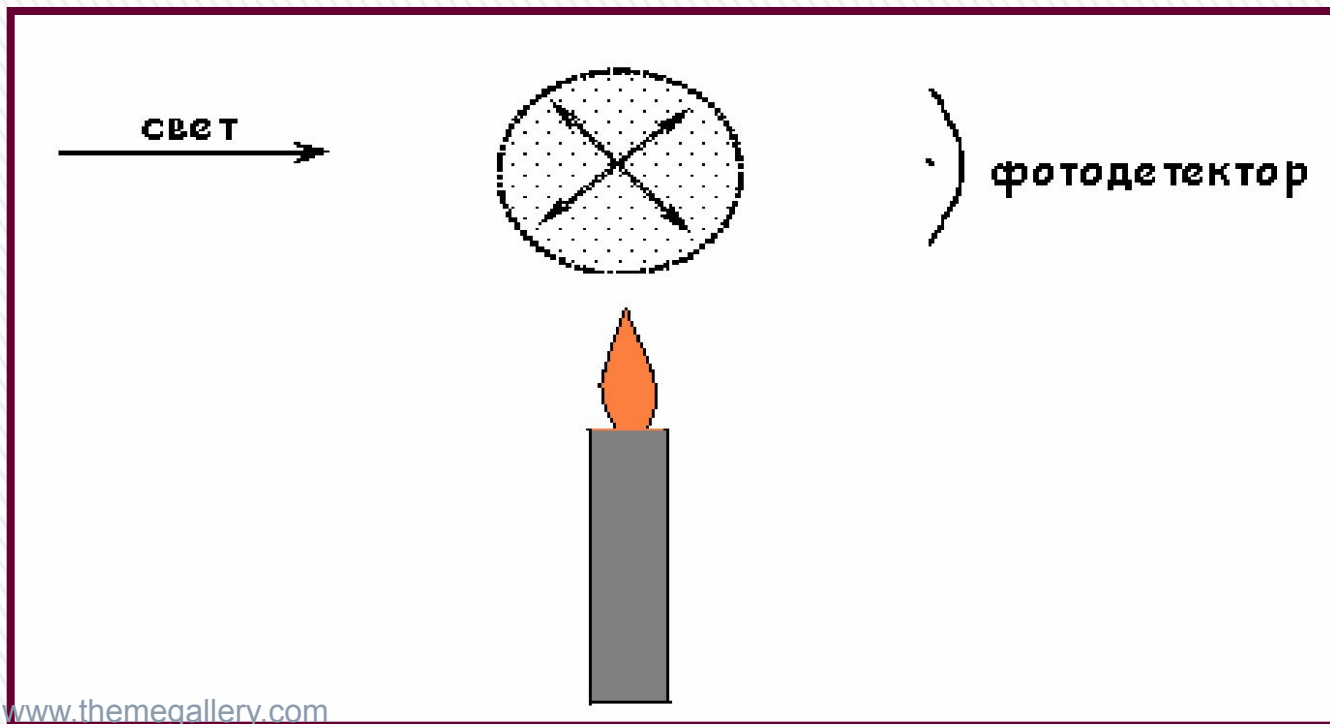
**ААС (атомды-абсорбциялық спектрофотометр)-  
атомды жұтылу спектр арқылы элементтердің (70  
элемент) сандық мөлшерін анықтауға арналған  
құрылғы.**



**Рис. 2.8. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:**  
1 — линейчатый источник резонансного излучения;  
2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — усилитель;  
5 — стрелочный прибор; 6 — самописец; 7 — цифровое печатное устройство; 8, 9 — ввод окислителя и топлива соответственно;  
10 — распылитель; 11 — распылительная камера

# Атомдардың қозуы

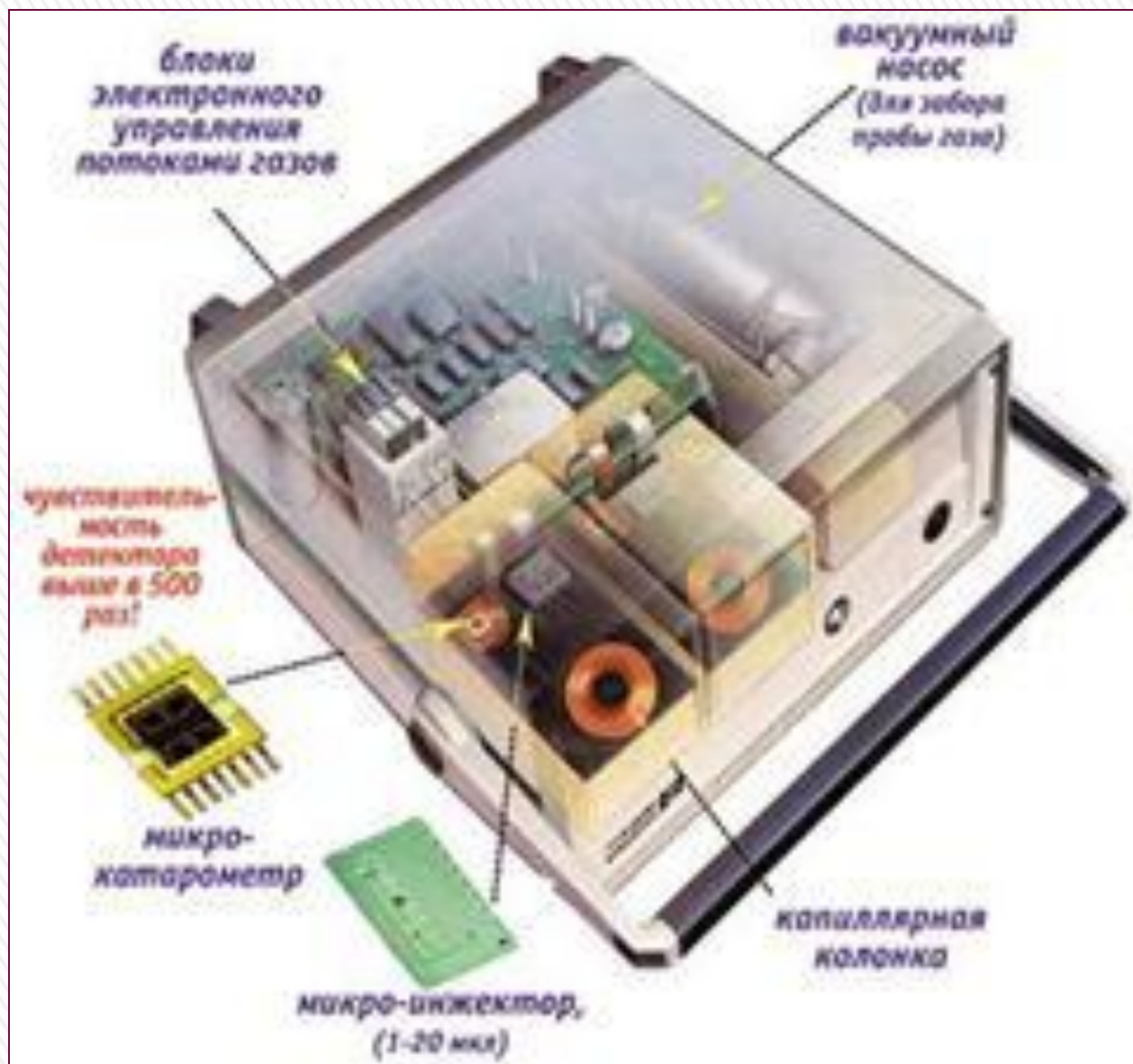
*Барлық молекулярлы байланыстардан бос атомға жылу берген кезде, атомдардың кейбірі қозып, жоғары энергияға ие болады. Бірнеше уақыттан соң олар бастапқы күйге оралып, жарық энергиясының жұтылу есебінен артық энергия жарыққа айналады.*





- ❖ Атомды-абсорбциялық әдісте кванттардың жұтылуы мен атомдардың қозған күйге өтуіне байланысты **жарықтың әлсізденуі** өлшенеді.
- ❖ Әдісте **температураны жоғарылату жарық шығаратын атомдардың санын өзгерткенімен, жарықты жұтатын атомдардың санына тіпті әсер етпейді.**
- ❖ Сондықтан, атомды-эмиссионды әдіске карағанда, **атомды-абсорбциялық әдіс температураның әсеріне тұрақты.**





# ААС сандық анықтауы – анализдеуші заттар атомдарының жарық жұтуын өлшеуге негізделген.

Градиурленген график бойынша;

Стандартты әдіс;

ААС әдісі -- арқылы зерттелетін заттың құрамындағы металлдық улардың концентрациясын анықтай аламыз.



## Атомды - эмиссионды спектроскопия (АЭС)

□ АЭС – жоғары сезімталды бір мезгілде кең диапазонды концентрацияда бірнеше элементтерді анықтауға негізделген әдіс.

□ АЭС – паро- не газ тәрізді күйдегі атомдар мен иондарды термиялық қоздыру арқылы жүреді.

Әдісті атомды-эмиссионды спектроскопия аппаратымен жүргізеді.



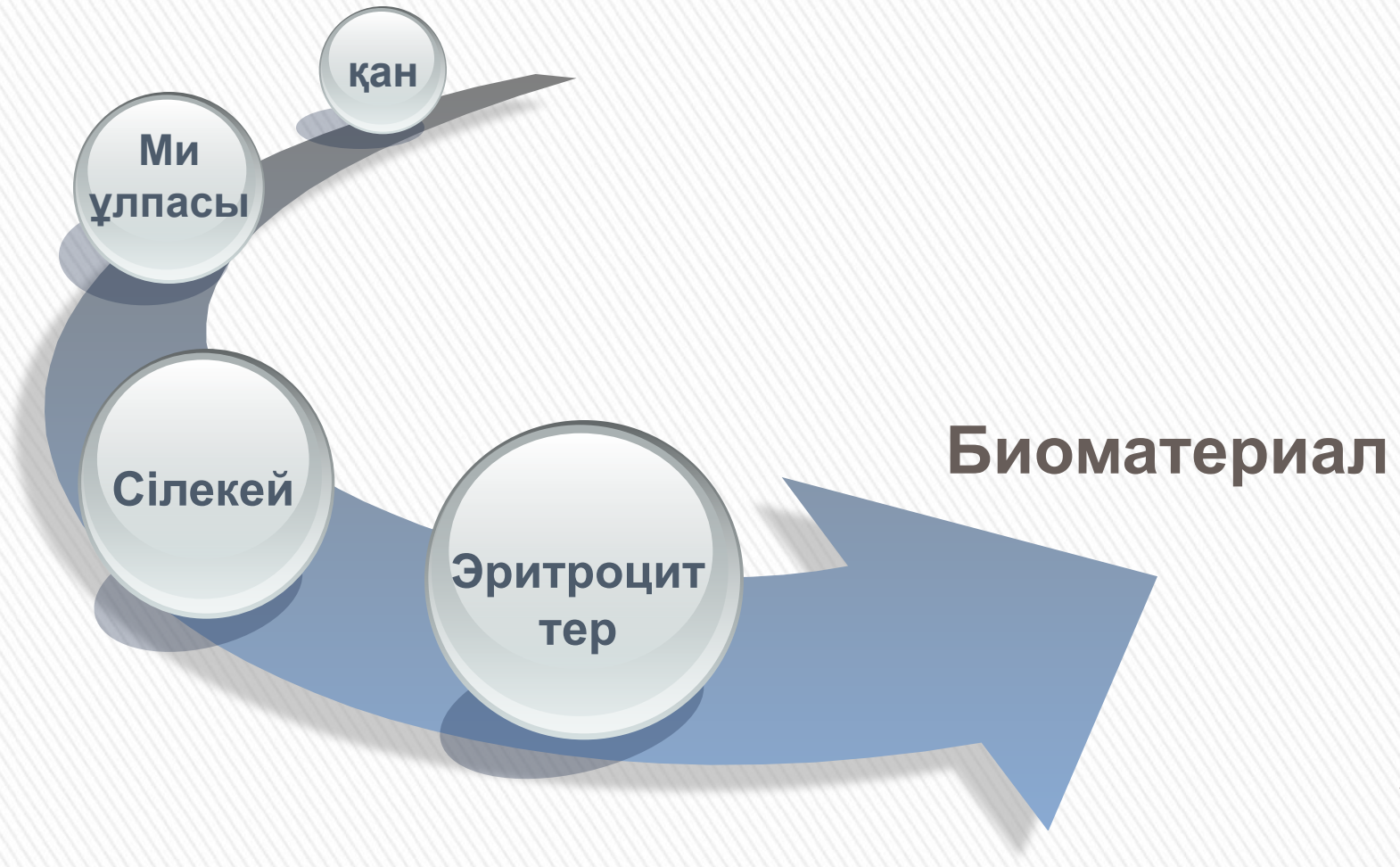
# Сандық анықтау. ААС.



# ААС жұмыс істеу құрылғысы



# Металлдық уларды биоматериалдардан анықтау



# Металлдарды анықтау (ААС)

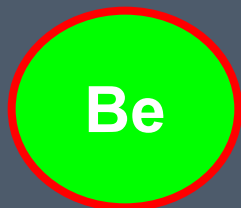
Металлдарды анықтау ААС атомизаторға байланысты.

**Жалынды атомизатор** : Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Ce, Fr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U.

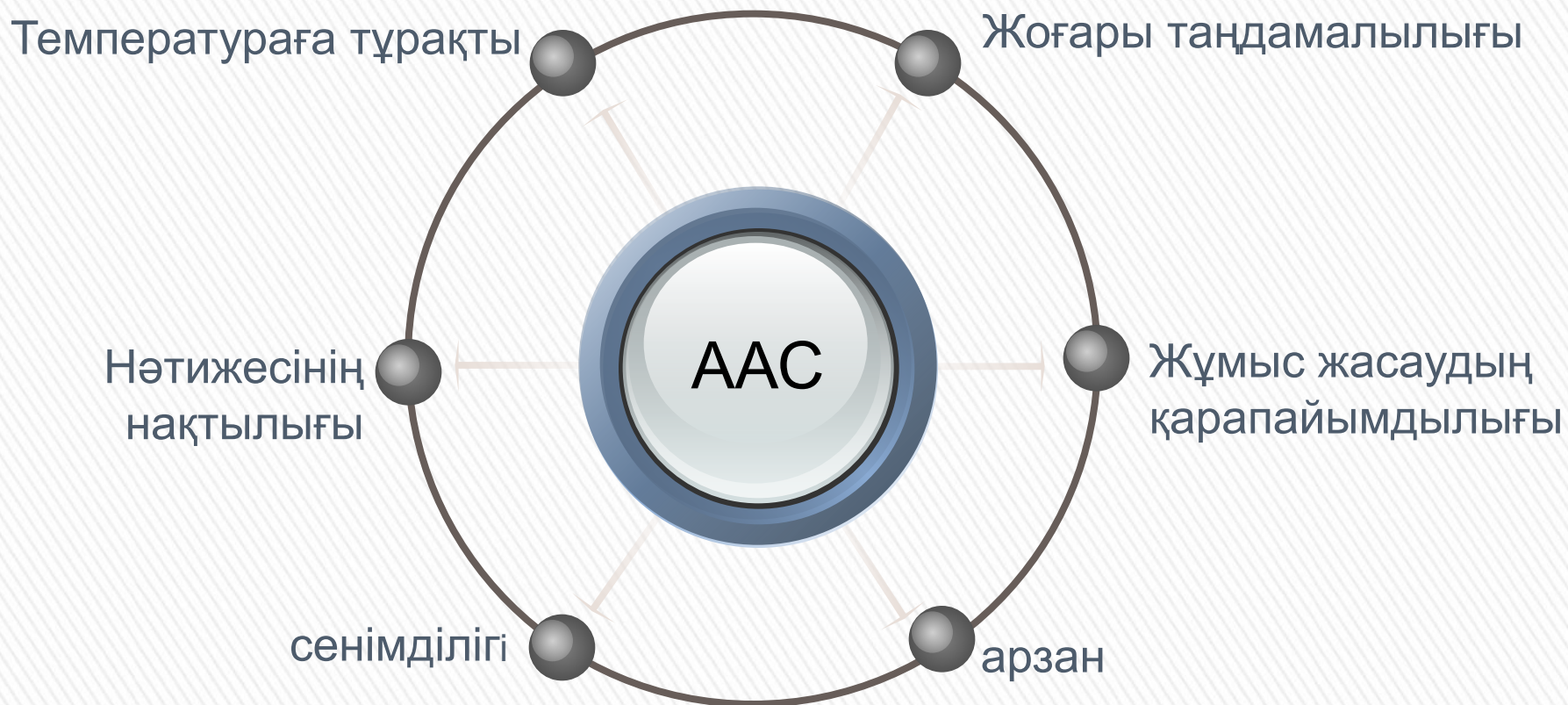




# Атомизатор-электротермиялық



# ААС артықшылықтары...



Кемшілігі – резонанс сызықтары УК аймақтан алыс элементтерді анықтай алмайды.



## Литиймен уланғандағы биоматериал анализі

- **Қан** - литиймен уланған, есуастық-депрессивті, психозды жағдайдағы науқастың ағзасынан литий мөлшерін анықтау үшін едеуір қолайлы болып саналатын биоматериал.
- **Несеп.** Удың ағзаға ену жолы, этиологиясы анықталмаған, жіті және созылмалы улану жағдайларында тәуліктік мөлшері алынады.

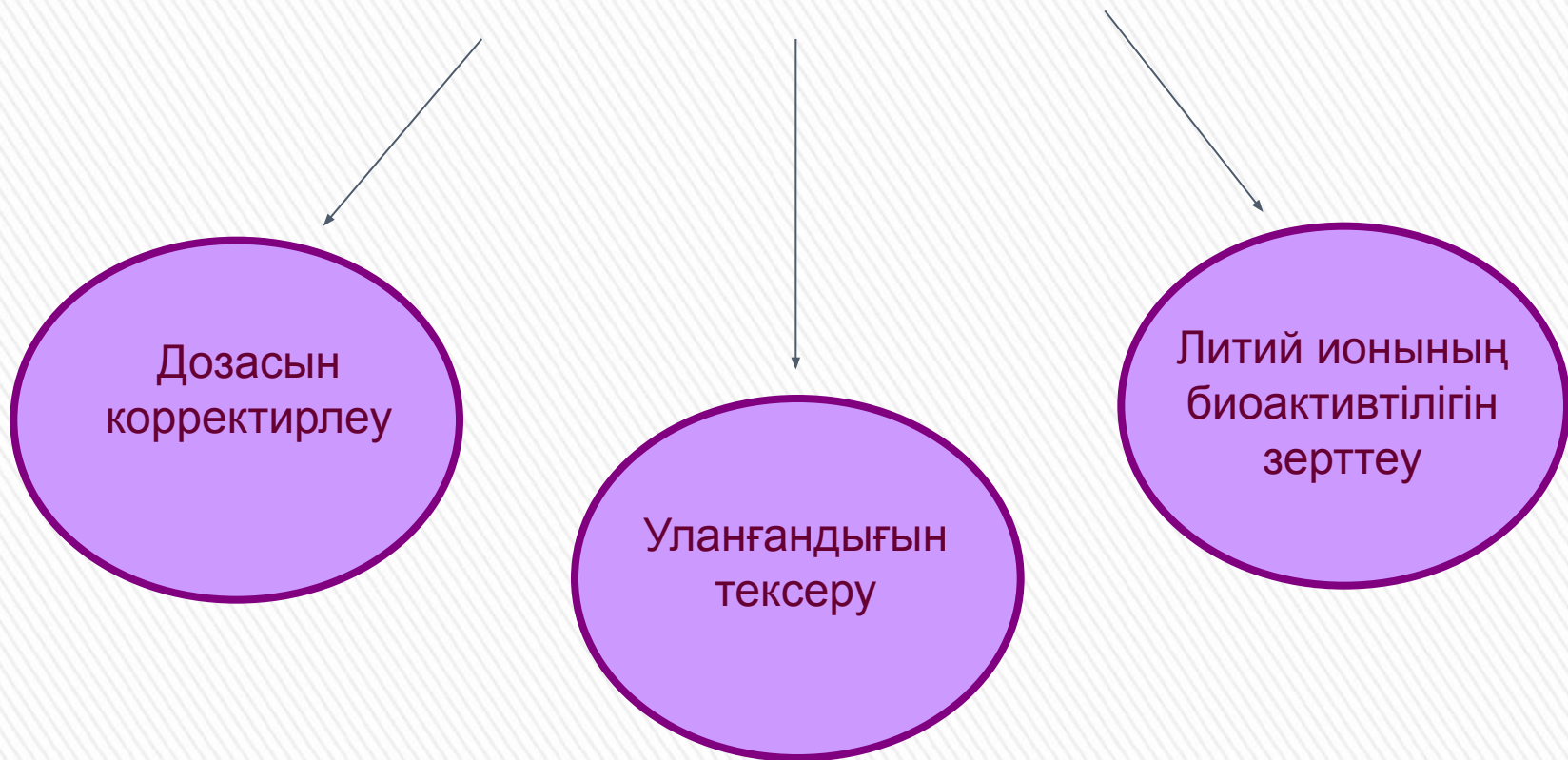


## Биоматериалдардан металдарды анықтау (литий)

Анализ әдісі	биоматериал	Анықталатын концентрация интервалы
Эмиссионды жалынды фотометрия	Қан (норма)	0,61мкмоль/л
<b>ААС гравитті кюветалармен</b>	Адамның биоматериалы(қан, несеп, қан эритроциттері)	0,16-0,27 мкмоль/л
Ион селективті электроды бар патенциометр	Литий препаратын қолданатын науқастың вена, капилляр қаны	300-1000 мкмоль/л
Колориметриялық әдіс	қан	80 мкмоль/л
<b>АЭС-ИБП</b>	Қан және ағза ұлпалары	1 мкмоль/л <a href="http://www.themegallery.com">www.themegallery.com</a>

**ААС әдісі** (жалынды немесе графитті кюветада электротермиялық атомизатор арқылы) **қолданылады:**

## Литийді анықтау үшін...



# ААС әдісімен литийді анықтау

**ААС – бірнеше онжылдықтар бойы қан плазмасынан литийді анықтауда қолданылып келеді.**

1

Жаңа ми ұлпасынан тіпті өте аз мөлшерде анықтауға болады.

2

Графитті кюветалы атомизаторы бар ААС анықтау шегін бірнеше пикограммға дейін төмендетіп, литийді субжасушалы фракцияларда анықтауға мүмкіндік береді.



## Сілекей...

Адам ағзасындағы литий құрамын модификациялау үшін биообъектінің альтернативті плазмасы ретінде **сілекей** қолданылады.

**Модификациялау** - биосұйықтықтардан ААС әдісі арқылы литийді анықтау барысында фондық кедергілерді жою үшін қолданылады.

Сілекеймен қатар литийді анықтау үшін биообъект ретінде **эритроциттерді** алуға болады.



- » *Рентген-флуоресцентті талдау* – Са-ден U-ға дейін элементтері бар талданатын объектілердің құрамын элементтік талдауының физикалық әдістеріне жатады. РФТ әдісінің ерекшелігі бірнеше грамм үлгінің жеткіліктілігі және күрделі көпкомпонентті қоспалардың элементтерін сандық және сапалық құрамын бір мезгілде талдау жүргізу мүмкіндігі. Тіпті бұл талдауды өз қолынмен жасағанда талдаудың уақыты 100 с. аспайтын экспрессті әдіс болып табылады.





» Рентген спектрлік талдаудың бір түрі - берілген қатты зат бетіндегі арнайы нүктені таңдап алып талдау әдісі. Бұл қоспаның беткі ауданға қалай таралып, орналасқанын нақтылы анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс сонымен қатар негізгі заттың бетіне қапталған екінші бір зат қалыңдығын да анықтау үшін кең пайдаланылады.



»

РСТ әдістері ай бетінің жыныстарын талдауға қолданылады. Оның көмегімен көптеген технологиялық процестер автоматты түрде реттелініп, басқарылуда. 1928 жылы тұңғыш рет РФТ әдісінің сандық талдау әдістемесін *Глокер мен Шайбер* ұсынды, ал рентгенофлуоресцентті құрылғының өзін 1948 жылы *Фридман мен Беркс* жасап шығарды. Рентгенді спектрлер әртүрлі заттардағы жеке элементтер құрамын анықтау үшін кеңінен қолданылады.



**Рентген-флуоресцентті анализ (РФА)** — Заттың элементтік құрамын зерттеуге, яғни элементтік анализін алуға қолданылатын заманауи спектроскопиялық зерттеу әдісі болып табылады. Әдістің көмегімен берилийден (Be) бастап уранға (U) дейінгі элементтер талданады. РФА әдісі зерттелетін материалға рентген сәулесімен әсер еткен кездегі алынған спектрді талдауға негізделген.



# Рентген-флуоресцентті талдаудың артықшылығы:

- Әдістің универсалдылығы
- Барлық материалдар: сұйықтықтар, металдар, ұнтақтар, газдар;
- Барлық элементтер : бериллийден (Be) бастап уранға (U); дейін
- Концентрацияның кең диапазоны: миллиондық үлестен (ppm) 100% дейін;
- Жоғары дәлділік: 0,1% дейін;
- Экспрестілігі: талдау уақыты 1 минутқа дейін;
- Минималды сынама дайындау;
- Минималды жұмыс күші;
- Стандартты үлгі қажетінсіз анализ жүргізу;



# Сәйкелділік талдау

- » Зерттелінетін объектілерінің сапалық талдауы спектр флуоресценцияның алынған үлгісінің ең характеристикалық шыңдарымен салыстыру арқылы жүзеге асады, ол әдетте  $K\alpha$  или  $K\beta$  сәулелері осы шамаларға сәйкес белгілі элементтер қатарымен спектралды сызықтар атласымен арқылы табуириленген мәндері.
- » Іс жүзінде бұл прибордың максималды толқын ұзындығының диапазонында екіншілік сәулелену спектрін сканерлеуіне сәйкес үлгідегі характеристикалық элементтер сызықтарының бөлінуі немесе үлгідегі нақты заттың болуын тексеру мақсатында, ізделінетін элементтің екіншілік сәулеленуіне сәйкес толқын ұзындығының шектеулі аймағында дискретті сканерлеу жүргізу.
- » Суретте екіншілік сәулелену спектріне мысал ретінде мыс үлгісінің жалпы көрінісі.

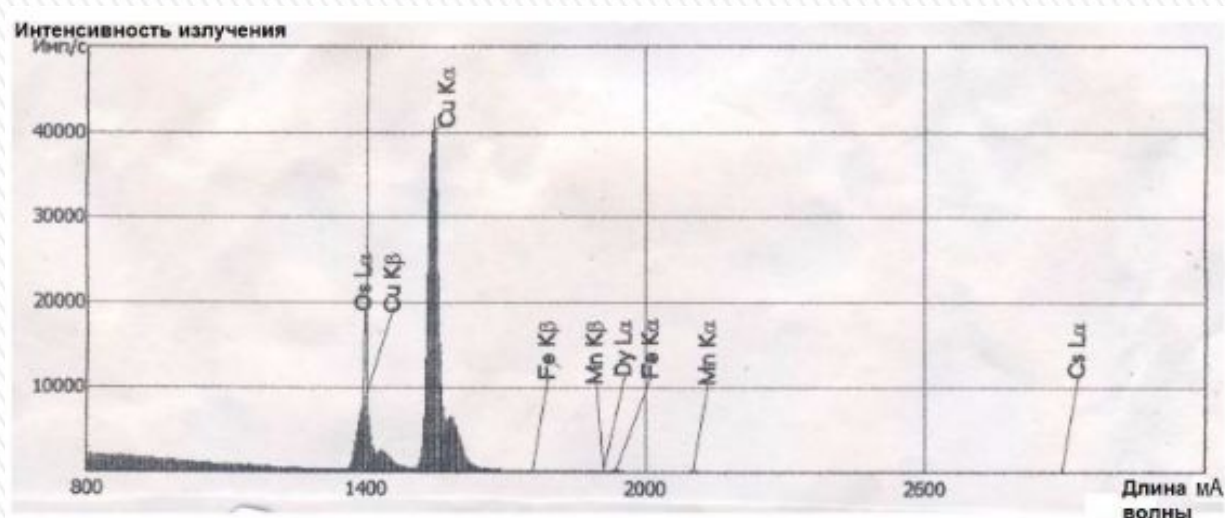


Рис. 2. Спектр образца меди с примесями.

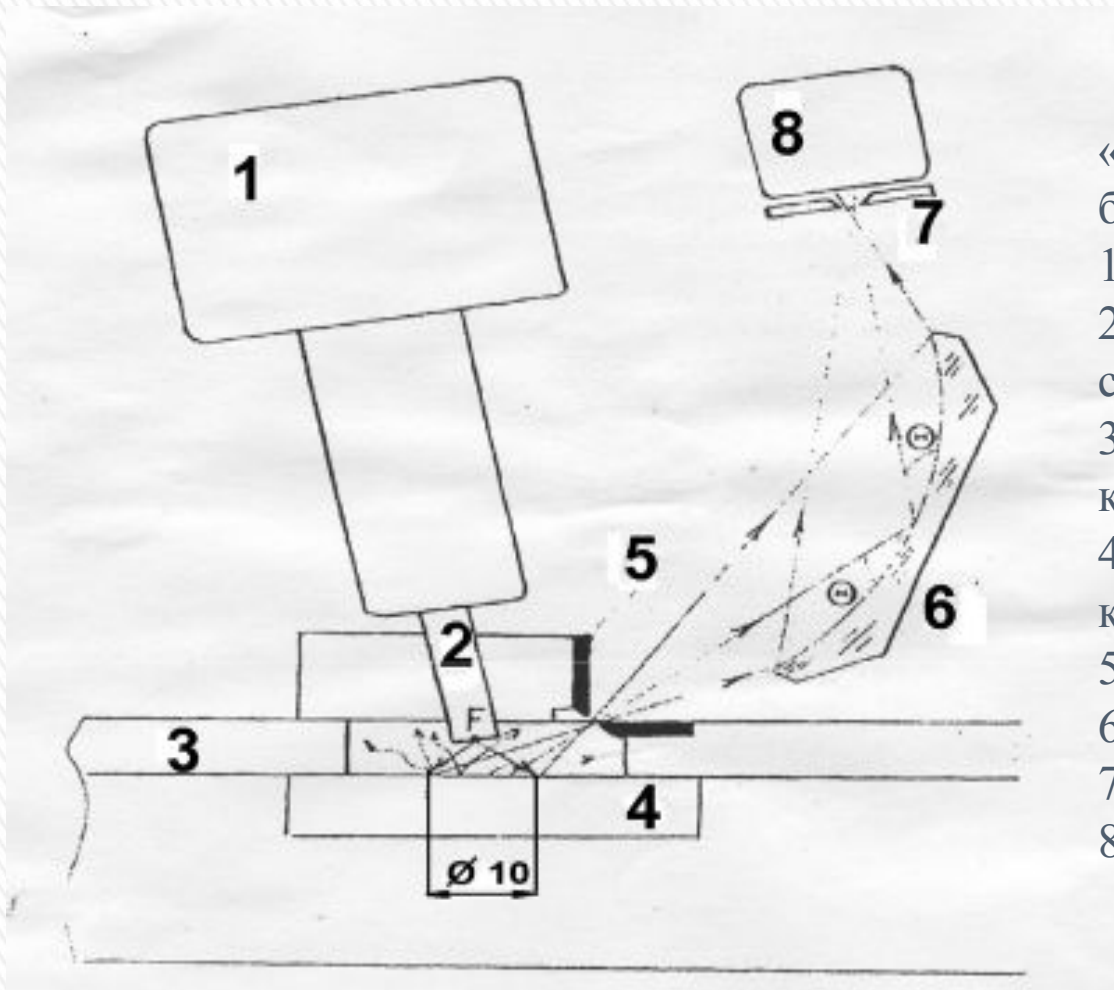
# Сандық талдау

» Сандық талдау үлгінің құрамын дәл бағалау үшін пайдаланылады. Аналитикалық сызықтың өлшенген қарқындылығы мен үлгідегі тиісті элементтің концентрациясы арасындағы функционалдық тәуелділік бар екендігіне іс жүзінде сандық талдаудың барлық түрлеріне негізделген. Үлгідегі элементтің жоғарғы концентрациясы осы элементке сәйкес келетін энергияның екіншілік квант сәулеленуінің үлкен санының қалыптастыруын туғызады. Бірнеше үлгілердің қарқындылығын өлшеу, элементтерінің (эталондық үлгілері) белгілі, бірақ әр түрлі концентрациясы әрбір зерттелінетін элементке функционалдық тәуелділігін анықтайды. Бұл талдау аналитикалық (калибрлеу теңдеуі) және графикалық (калибрлеу графигі) түрде бейнеленуі мүмкін.

»

»





- «Спектроскан» құралының блокты схемасы
- 1 - рентгендік түтік;
  - 2 - спектрометрдің төменгі саңылауы;
  - 3 - жоғары кернеулі жабдықтау көзі VIP -40;
  - 4 – үлгілерді толтыру кюветасы;
  - 5 - ұялы құрылғы;
  - 6 - кристалды-талдағыш;
  - 7 - қабылдау ұясы;
  - 8 - флуоресцентті детектор.

Талдау портативті рентген флуоресцентті кристалл дифракционды сканерлеуші «Спектроскан» спектрометрінде жүргізіледі. Рентгенфлуоресцент қондырғысында ең бірінші талданатын үлгіге рентген сәулесі жіберіледі де, нәтижесінде үлгі рентген диапазонында сәулеленеді. Екінші қайта сәулелену кезінде спектрлі құрамы талданатын үлгі құрамындағы элементтерін көрсетеді.

# Қорытынды

ААС әдісі фармацевтика саласында дәрілік препараттардың құрамындағы металдық уларды кеңінен анықтауға қолданылады.

ААС – атомдардың бос күйден қозған күйге өтуіне, шағарылған жарықтарды атомдардың жұтуына негізделген. Бұл екі әдістің металлдарды биоматериалдардан анықтауда маңызы өте үлкен. Атомизаторды дұрыс таңдай білсе, аппараттарды қолданудың нұсқаулығы өте қарапайым және қолжетімді.

Рентгенді спектрлер әртүрлі заттардағы жеке элементтер құрамын анықтау үшін кеңінен қолданылады. Рентгенді спектрлік талдау химиялық әдістерге қарағанда үлгі құрамын анықтауды тездетуге және қажетті дәлдікті қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.



## Қолданылған әдебиеттер тізімі:

- » 1. Аналитическая химия. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто. Т. 2. Атомно-абсорбционная спектроскопия. / Пер. с англ. / Под ред. Л.Г. Борзенко – М. : Мир, 2004.- 726 с.
- » 2. Химическая энциклопедия. / Под ред. И.Х. Клунянца. Т. 1 АБЛ-ДАР.- М.: Советская энциклопедия, 1988 – 625 с.
- » 3. Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications. / Haswell.- Amsterdam: Elsevier, 1991.- 472p.
- » 4. Atomic Absorbtion Spectrometry: Theory. / J.W. Robinson. – New York: Marcel Dekker, 1975 – 318p.
- » 5. Нагулин, К.Ю. Сравнительные исследования влияния матрицы пробы на атомную абсорбцию легколетучих элементов в двухстадийном и стандартном атомизаторах / К. Ю. Нагулин, А.Х. Гильмутдинов // Журн. аналит. хим. – т. 59, № 11- 2004.- с. 1155-1162.

