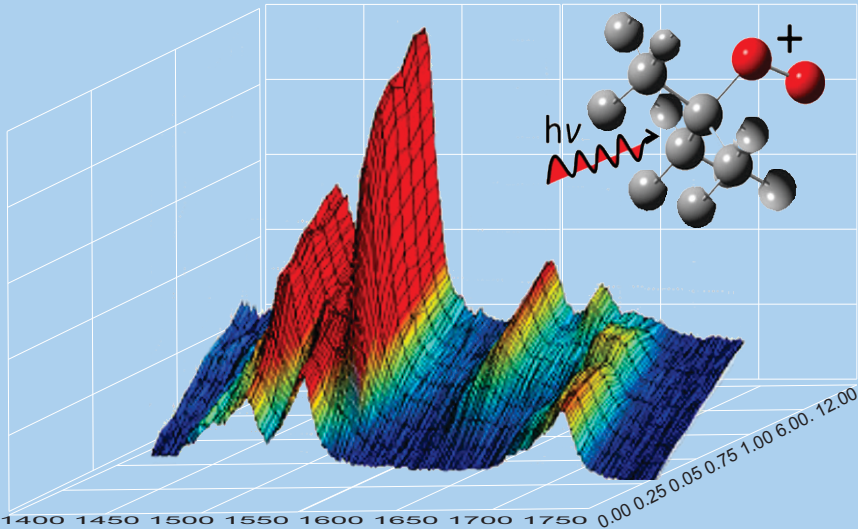


Ժամհարյան Ա.Գ.
Աֆրիկյան Շ.Գ.
Մանջիկյան Ա.Պ.
Պստիկյան Լ.Ա.

ԴԵՂԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԵԹՈՂԱԿԱՆ ՁԵՌՆԱՐԿ



ՖԱՐՄԱՑԻԱՅԻ ԱՄԲԻՈՆ

**ԴԵՂԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅԱՆ
ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ**

ուսումնամեթոդական ձեռնարկ

Երևան

Երևանի Մ. Հերացու անվան պետական բժշկական
համալսարանի հրատարակչություն

2013

ՀՏԴ 615 (075.8)

ԳՄԴ 52. 81 y 73

Դ 341

Հաստատված է ԵՊԲՀ-ի դեղագիտական ֆակուլտետի ցիկլային մեթոդական հանձնաժողովի 02.10.12թ. թիվ 10 նիստում, ԵՊԲՀ գիտական խորհրդի 26.12.12թ. թիվ 6 նիստում

Հեղինակներ՝ Ժամհարյան Արուսյակ, Աֆրիկյան Շուշանիկ, Մանջիկյան Աննա, Պստիկյան Լիաննա

Գրախոսներ՝ ՀՀ ԱՆ «Դեղերի և բժշկական տեխնոլոգիաների փորձագիտական կենտրոնի» տնօրեն՝
բ.գ.դ., պրոֆ. Հ. Թովիցյան
ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և Դեղագործական
Քիմիայի ԳՏԿ-ի ՄԿՈՒԿ-ի օպտիկական
սպեկտրաչափության փորձարանի վարիչ՝
բ.գ.դ., Տ. Կուրտիկյան
ՀՀ ԳԱԱ «Փորձաքննությունների ազգային բյուրո»
ՊՈԱԿ-ի Որակի ապահովման և վերահսկողության
բաժնի պետ՝ դ.գ.թ., Զ. Խուրշուրյան

Մասնագիտական խմբագիր՝

դ.գ.դ., պրոֆ. Մ.Գ. Բալասանյան

Լեզվաբան խմբագիր՝

բան.գ.թ., դոցենտ Հ.Վ. Սուքիասյան

Համակարգչային մակետավորումը և կազմը՝

Մ.Հ. Ավետիսյանի

Դ 341 Դեղերի վերլուծության սպեկտրաչափական եղանակներ:
Ուսումնամեթոդական ձեռնարկ/Դ 341 Ա. Ժամհարյան,
Շ. Աֆրիկյան, Ա. Մանջիկյան, Լ. Պստիկյան.-եր.:ԵՊԲՀ,
2013.-198էջ:

Ուսումնամեթոդական ձեռնարկը նախատեսված է բժշկական համալսարանի դեղագիտական ֆակուլտետի մագիստրատուրայի ուսանողների համար: Այն ընդգրկում է լաբորատոր և տեսական նյութեր դեղերի վերլուծության սպեկտրաչափական եղանակների վերաբերյալ:

ՀՏԴ 615 (075.8)

ISBN 978-9939-65-055-5

ԳՄԴ 52. 81y 73

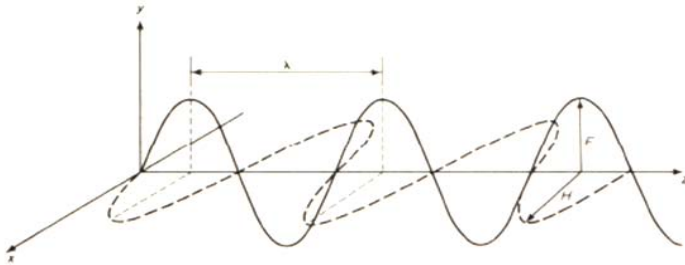
© ԵՊԲՀ, 2013

1. ՎԵՐԼՈՒԾՄԱՆ ՄՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

1.1. Էլեկտրամագնիսական սպեկտրի բնութագիրը

Օրգանական մոլեկուլի կառույցն ուսումնասիրող ֆիզիկական բազմազան եղանակներից հետաքրքիր է լայն հաճախականության միջակայքով էլեկտրամագնիսական ճառագայթման փոխազդեցությունը նյութի հետ՝ սկսած ռադիոալիքներից մինչև γ -ճառագայթներ (ամբողջ էլեկտրամագնիսական սպեկտրով):

Լուսային ճառագայթը կազմված է էլեկտրական և մագնիսական փոխուղղահայաց դաշտերից, որոնց ամպլիտուդը ճառագայթը տարածվելու ընթացքում փոխվում է ըստ սինուսիդի (նկար 1):



Նկար 1. Էլեկտրամագնիսական լույսի ալիքը էլեկտրական դաշտի yz հարթության մեջ՝ վեկտոր E և մագնիսական դաշտի xz հարթության մեջ՝ վեկտոր H:

Ալիքի էներգիան՝ E-ն, հավասար է՝

$$E=hc/\lambda=hv,$$

որտեղ h-ը Պլանկի հաստատունն է, որը հավասար է $6,63 \cdot 10^{-34}$ Ջ·վրկ,

c-ն լույսի արագությունն է վակուումում, որը հավասար է $3 \cdot 10^8$ մ/վ,

λ-ն ալիքի երկարությունն է,
ν-ն՝ հաճախությունը:

Էլեկտրամագնիսական ճառագայթումը կարող է բնութագրվել կա՛մ ալիքային, կա՛մ էներգետիկ պարամետրերով: Ալիքային պարամետրը կարող է արտահայտվել ալիքի երկարությամբ λ (Å, նմ, մմկ, մկ, սմ, մ), տատանման հաճախությամբ՝ ν (վ⁻¹), որոնք իրար հետ կապված են հետևյալ հավասարմամբ՝

$$\nu=c/\lambda:$$

Հաճախ կիրառվում է ալիքային թիվը (անվանվում է նույնպես հաճախություն), որը չափվում է սմ⁻¹-ով՝

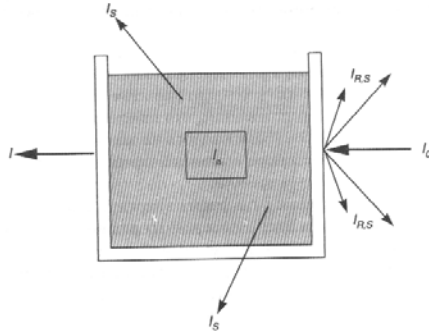
$$\acute{\nu}=1/\lambda:$$

Էներգիայի փոփոխությունը երկու էներգետիկ մակարդակների միջև չափվում է էլեկտրոն-վոլտերով (էվ) կամ կալորիաներով (կալ):

Ալիքի երկարության և ալիքային թվի միջև կապն արտահայտվում է հետևյալ կերպ՝

$$\lambda\nu=10^7/\acute{\nu}\text{սմ}^{-1}:$$

Երբ Jo ինտենսիվությամբ լույսն ընկնում է հետազոտվող նյութի վրա, դրա մի մասն անդրադառնում է (Jr) այդ նյութի մակերեսից, մյուս մասը ցրվում է (Js) նյութում պարունակվող մասնիկների կողմից, իսկ երրորդ մասը (Ja)՝ կլանվում մուլեկուլների կողմից: Մնացորդային ինտենսիվությամբ (J) ճառագայթումը դուրս է գալիս նյութից (նկար 2):



Սկար 2. Լուսային ճառագայթի ինտենսիվության (I_0) թուլացումը կլանման (I_a), անդրադարձման (I_r) և ցրման (I_s) հետևանքով:

Այսպիսով՝

$$J_0 = J + J_r + J_s + J_a$$

Անհրաժեշտ է տարբերել արտաքին (ոչ քվանտային) և ներքին (քվանտային) էֆեկտներ:

J_r -ն իր մեծությամբ և ուղղությամբ պայմանավորված է միայն նմուշի մակրոսկոպիկ հատկություններով և ոչ մի տեղեկություն չի պարունակում դրա ներմուլեկուլային կառուցվածքի մասին:

J_s -ն պայմանավորված է նյութի մասնիկների տրամագծի և լույսի ալիքի երկարության հարաբերությամբ և հասնում է առավելագույն արժեքին, երբ նշված երկու պարամետրերը համեմատելի չափսերի մեծություններ են: Ցրված ճառագայթումը կարող է արձակվել ինչպես նյութի շատ փոքր մասնիկներից (Տինդալի ցրում), այնպես էլ նրա մուլեկուլներից (Ռեյլեյան ցրում): Ռեյլեյի ֆենոմենի դեպքում գրգռող լույսը հանգեցնում է մուլեկուլի էլեկտրոնների հարկադրական տատանման առաջացմանը: Այդ տատանվող էլեկտրոնային դիպոլները ճառագայթման երկրորդային աղբյուր են, ընդ որում դրանցից արձակվող լույսն ունի նույն հաճախությունը, ինչ կլանված

լույսը: Այս տիպի ցրումը, ինչպես նաև անդրադարձումը լույսի և նյութի փոխազդեցության *արտաքին էֆեկտներ* են:

Ja-ն լույսի այն մասնաբաժինն է, որը կլանվում է մոլեկուլների կողմից (*ներքին էֆեկտներ*): Եթե կատարվում է կլանում, նշանակում է՝ մոլեկուլը գրգռվել է կամ անցել է գրգռված վիճակի:

Այս կամ այն պրոցեսի իրականացման հավանականությունը պայմանավորված է մոլեկուլի բնույթով: Մոլեկուլի էներգետիկ վիճակի փոփոխությունն արտահայտվում է Բորի հավասարումով.

$$\Delta E = E_l - E_u = h\nu,$$

որտեղ ΔE -ն համակարգի էներգիայի փոփոխությունն է,

E_l -ն և E_u -ն համակարգի էներգիան է վերջնական և սկզբնական վիճակներում:

Եթե վերջնական վիճակի էներգիան մեծ է սկզբնական վիճակի էներգիայից՝ $E_l > E_u$, ապա ΔE -ն դրական է. դա համապատասխանում է ճառագայթի կլանմանը: ΔE -ի բացասական արժեքի դեպքում՝ $E_l < E_u$, էներգիա է արձակվում: Առաջին դեպքում դրսևորվում է կլանման սպեկտրը, իսկ երկրորդ դեպքում՝ էմիսիոն (արձակման) սպեկտրերը: Այսպիսով, ինչպես նշվեց, էլեկտրամագնիսական ճառագայթման ազդեցության ներքո ճառագայթման մի մասը կլանվում է նյութի կողմից: Այս դեպքում լուսային էներգիան վերափոխվում է էներգիայի մի այլ տեսակի (պայմանավորված դրողող ճառագայթի ալիքի երկարությամբ):

Առյուսակ 1-ում ներկայացված է էլեկտրամագնիսական ճառագայթների ամբողջական սպեկտրը, որն արտահայտված է ինչպես էներգետիկ միավորներով (էվ), այնպես էլ ալիքային պարամետրերով:

Էլեկտրամագնիսական սպեկտրը տարածվում է 10^{-10} սմ երկարությամբ γ -ճառագայթներից մինչև 10^5 սմ երկարությամբ ռադիոալիքներ: Այսպիսով, էլեկտրամագնիսական սպեկտրում ալիքի երկարությունը տատանվում է 15 կարգով: Էներգիան, ըստ սպեկտրի, նույնպես տարբերվում է 15 կարգով և փոփոխվում է 10^7 էվ-ից (ավելի կոշտ ճառագայթների դեպքում) մինչև 10^{-8} էվ (ռադիոալիքների դեպքում):

Սպեկտրի բարձրաէներգետիկ մարզը սկսվում է 10^{-11} սմ ալիքի երկարությամբ γ -ճառագայթներից, որոնք ունեն 10^7 էվ և ավելի էներգիա: Այս ճառագայթումը առաջացնում է միջուկի էներգետիկ վիճակի փոփոխություն, և դրա ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տալիս միջուկային ուժերի փոխազդեցությունների մասին տեղեկություն ստանալու (γ -ռեզոնանսի սպեկտրոսկոպիայի մարզ):

Էլեկտրամագնիսական սպեկտրի բնութագիրը

Ճառագայթում	Ալիքի երկարություն (սմ)	Ճառագայթման էներգիան (ԷՎ)	Կլանման կամ արձակման ընթացքում ընթացող պրոցեսներ
γ-ճառագայթներ	$10^{-11}-10^{-8}$	$\sim 10^7$	միջուկի էներգետիկ վիճակի փոփոխություն (γ-ռեզոնանսի սպեկտրոսկոպիա)
ռենտգենյան ճառագայթներ	$10^{-8}-10^{-6}$	$\sim 10^5$	ատոմի ներքին էլեկտրոնների էներգետիկ վիճակի փոփոխություն (ռենտգեն- սպեկտրոսկոպիա)
ՈւՄ և տեսանելի	$10^{-6}-10^{-4}$ (ՈւՄ 10-400 նմ տեսանելի 400-800 նմ)	~ 10	արտաքին (վալենտային) էլեկտրոնների էներգետիկ վիճակի փոփոխություն (էլեկտրոնային սպեկտրեր)
ինֆրակարմիր	$10^{-4}-10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	մոլեկուլում ատոմների տատանում (տատանողական սպեկտրեր)
միկրոպլիքային	$10^{-1}-10$	$\sim 10^{-3}$	բյուրեղացանցում ատոմների տատանում, պտտական էներգետիկ վիճակի փոփոխություն (միկրոպլիքային սպեկտրոսկոպիայի մարզ)
ռադիոալիքներ	>100	$<10^{-6}$	միջուկի և էլեկտրոնների սպինների էներգետիկ վիճակի փոփոխություն (ՄՄՌ, ԷՊՌ սպեկտրոսկոպիա)

100000 էվ կարգի էներգիան (ալիքի երկարությունը 10^{-8} սմ) համապատասխանում է ռենտգենյան ճառագայթներին, որոնց ազդեցությամբ կատարվում է ատոմի միջուկին մոտ գտնվող ներքին էլեկտրոնների էներգետիկ վիճակի փոփոխություն: Այս փոխազդեցության ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տալիս որոշելու ներքին էլեկտրոնների կապերի էներգիան (ռենտգենուպեկտրային հետազոտության մարզ):

Տասնյակ էվ կարգի էներգիայով է (ալիքի երկարությունը 10^{-6} սմ-ից ավելի) պայմանավորված ՈւՄ և տեսանելի մարզը և համապատասխանում է վալենտային էլեկտրոնների էներգիայի փոփոխությանը (էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի մարզ): Ամբողջ ՈւՄ մարզը բաժանվում է 3 հիմնական հատվածների՝ 1)մոտակա ՈւՄ մարզ՝ 300-400նմ, այն հարում է տեսանելի մարզին, 2) հեռավոր՝ 200-300նմ և 3) վակուումային՝ 10-200նմ: Հիմնական չափումները սպեկտրաֆոտոմետրի օգնությամբ հնարավոր է իրականացնել մոտակա և հատուկ սարքավորման առկայության դեպքում նաև հեռավոր ՈւՄ մարզում, իսկ վակուումային ՈւՄ մարզը անալիտիկ կիրառում չունի:

Հաջորդը ինֆրակարմիր մարզն է, որը տարածվում է 10^{-4} -սմ երկարությամբ ալիքներից մինչև 10^{-2} սմ երկարությամբ ալիքներ: Այդ մարզի էներգիան համապատասխանում է մոլեկուլներում ատոմների տատանողական մակարդակների միջև էներգետիկ անցումներին և կազմում է էվ-ի տասնորդական մաս (տատանողական սպեկտրոսկոպիայի մարզ):

Ինֆրակարմիր մարզին հարում է միկրոալիքային մարզը: Միկրոալիքային կլանումը կապված է մոլեկուլում ատոմների պտտական էներգետիկ վիճակի փոփոխության և բյուրեղացանցում ատոմների տատանումների հետ (միկրոալիքային սպեկտրոսկոպիայի մարզ):

Եվ վերջինը ռադիոսպեկտրասկոպիայի մարզն է (միջուկային մագնիսական ռեզոնանսի՝ ՄՄՌ-ի, պրոտոնամագնիսական ռեզոնանսի՝ ՊՄՌ-ի և էլեկտրոնային հարմագնիսական ռեզոնանսի՝ ԷՊՌ-ի սպեկտրասկոպիաների մարզ): Այս ճառագայթներն առաջացնում են միջուկի և էլեկտրոնների սպինների էներգետիկ վիճակի փոփոխություն:

Էլեկտրամագնիսական սպեկտրի ողջ մարզը հնարավոր չէ ուսումնասիրել մեկ սարքի օգնությամբ: Սպեկտրասկոպիայում գործածվող մեթոդները զգալիորեն փոխվում են մի մարզից մյուսին անցնելիս, բայց հիմնական սկզբունքները մնում են նույնը:

Աբսորբցիոն սպեկտրաչափության մեջ կիրառում են սարքեր, որոնք բաղկացած են հետևյալ կառուցվածքային տարրերից՝

- լույսի (ճառագայթման) աղբյուրից,
- մեներանգիչից, որը հնարավորություն է տալիս առանձնացնելու մեներանգ ճառագայթումը,
- ելքային ճեղքից,
- նմուշի կրիչից կամ բռնիչից (ՌԻՄ-ն տեսանելի սպեկտրաչափության մեջ՝ կյուվետ, ատոմաբսորբցիոն սպեկտրաչափության մեջ՝ բոց և այլն),
- ընդունող-գրանցող համակարգից, դետեկտորից:

Ճառագայթման աղբյուրը պետք է պոլիքրոմատիկ լույս արձակի պահանջվող ինտենսիվությամբ: Սակայն գործնականում գոյություն չունի համընդհանուր այնպիսի լույսի աղբյուր, որը կարող է արձակել ճառագայթներ հետազոտող ամբողջ մարզից (վակուումային ՌԻՄ-ից մինչև հեռավոր ԻԿ մարզ): Օրինակ՝ շիկացման լամպը պիտանի է միայն տեսանելի և մոտակա

ինֆրակարմիր մարզերի համար և բացարձակ անօգուտ է ՌԻՄ-ն հեռավոր ԻԿ- մարզերի համար:

Մեներանգիչը անհրաժեշտ է սպեկտրաչափական եղանակներում, քանի որ հետազոտման համար կա՛մ վերցնում են ճառագայթների որոշակի նեղ մարզ (ոչ մեներանգ լույս)՝ գունաչափության, լուսագունաչափության դեպքում, կա՛մ մեկ ալիքի երկարությամբ ճառագայթներ (մեներանգ լույս)՝ բոլոր սպեկտրաչափական եղանակների դեպքում: Նախկինում մեներանգիչի դեր կատարում էին հատվածակողմերը (պրիզմա), ներկայումս դրանց փոխարինում են օպտիկական ցանցերը, որոնք բնականաբար պատրաստվում են այնպիսի նյութերից, որոնք չեն կլանում հետազոտվող մարզում (ապակի, կվարց, կալիումի բրոմիդ և այլն): Մեներանգիչը լույսը տարանջատում է առանձին ալիքների կամ ալիքների փնջի, որոնք, անցնելով նեղ **էլքային ձեղքով**, անցնում են հետազոտվող նյութի միջով:

Նմուշի կրիչը ինչպես և ամբողջ օպտիկական համակարգը պետք է թափանցելի լինի հետազոտվող մարզի ճառագայթների համար: Ապակին, օրինակ, պիտանի չէ ո՛չ ԻԿ- և ո՛չ էլ ՌԻՄ-ճառագայթների համար, քանի որ կլանում է այդ մարզերում:

Ընդունիչը, որն անվանում են նաև **դետեկտոր**, ստացված լուսային ազդանշանը վերափոխում է չափվող էլեկտրական լարվածության:

Նշվածից ակնհայտ է դառնում, որ հետազոտվող ամբողջ մարզը հնարավոր չէ ուսումնասիրել մեկ սարքի օգնությամբ: Բացի դրանից, տարբեր մարզերում սպեկտրաչափություն իրականացնելու համար նախատեսված են նմուշների նախապատրաստման միանգամայն տարբեր եղանակներ:

Սպեկտրաչափերում լույսի աղբյուրների վերաբերյալ անհրաժեշտ է հաշվի առնել.

- Ցանկացած ճառագայթման աղբյուր ունի որոշակի տաքացման ժամանակ. սա նշանակում է, որ անընդհատ ճառագայթում ստանում ենք մի քանի բոպեից, որից հետո նկատվում է ճառագայթման երկարատև կայունացում:

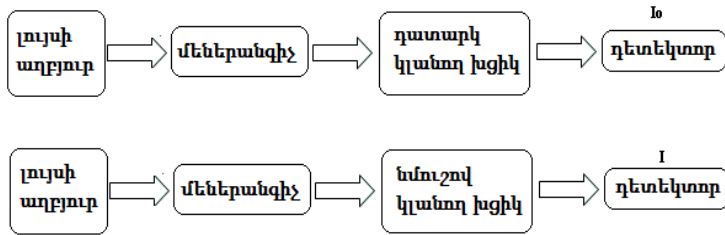
- Ինչպես և ցանկացած շիկացման լամպ, ճառագայթման աղբյուրները սպեկտրաչափերում կարող են մաշվել և ծերանալ, որը ժամանակի ընթացքում հանգեցնում է Jo ինտենսիվության նվազման:

- Էներգիայի անընդհատ բաշխմամբ լույսի աղբյուրները արձակվում են ալիքների լայն տիրույթում, սակայն ճառագայթման ինտենսիվությունները այս դեպքում հավասար չեն, այսինքն՝ Jo-ն պայմանավորված է ալիքի երկարությամբ:

Բացի դրանից դետեկտորի զգայունությունը պայմանավորված է ալիքի հաճախությամբ, սա էլ իր հերթին հիմք է դառնում երկու տիպի սպեկտրաչափերի՝ ***միաճառագայթ*** և ***երկճառագայթ*** ստեղծման համար:

Միաճառագայթ սպեկտրաչափեր

Ինչպես երևում է անվանումից, այս սարքերում կա միայն մեկ լույսի ճառագայթ, որն աղբյուրից ընկնում է ընդունիչի վրա: Այս տիպի սարքերը նախատեսված են ***միայն քանակական որոշման համար***, որի դեպքում արձակված լույսի ինտենսիվությունը՝ Jo-ն, մեկ անգամ փորձի սկզբում չափվում է միայն մեկ ալիքի երկարության համար (կամ եթե անհրաժեշտ է որոշակի ժամանակահատվածներում):

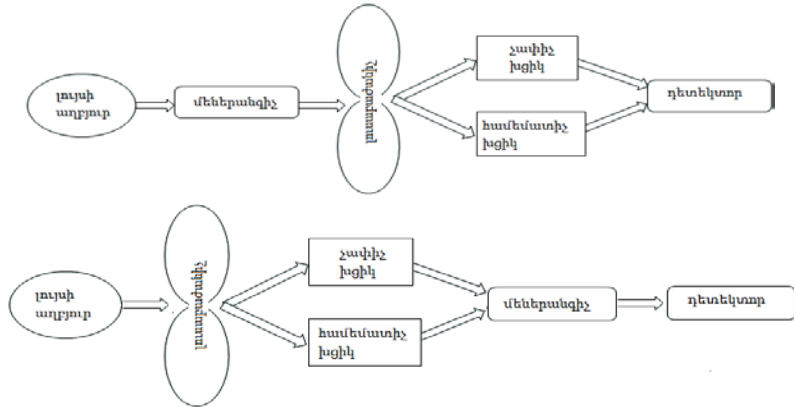


Նկար 3. Քանակական վերլուծության սկզբունքը (I₀-ի և I-ի որոշումը):

Ինչպես երևում է սարքի սխեմատիկ պատկերից, նախ չափում են լուսի ինտենսիվությունը առանց նմուշի առկայության կլանող խցիկում (գործնականում կլանող խցիկը լինում է ոչ թե դատարկ, այլ պարունակում է «գրոյական» լուծույթ, օրինակ՝ ՈՒՄ- և տեսանելի սպեկտրաչափության մեջ դա այն լուծիչն է, որում լուծվել է հետագոտվող նմուշը):

Երկճառագայթ սպեկտրաչափեր

Այս սարքերը պարունակում են ավելի բարդ օպտիկա և ավելի թանկարժեք են, քան միաճառագայթ սպեկտրաչափերը: Դրանք հատուկ նախատեսված են *սպեկտրները գրանցելու* համար: Այս տիպի սարքերի անհրաժեշտությունը պայմանավորված է լուսի աղբյուրի I_0 ինտենսիվության կախվածությամբ ճառագայթվող ալիքի երկարությամբ: Քանի որ սպեկտրը ստանալու համար անհրաժեշտ է նմուշի միջով անցկացնել տարբեր ալիքի երկարությամբ ճառագայթներ, որոնցից յուրաքանչյուրի համար պետք է առանձին գրանցել իր I_0 արժեքը, ուստի ավելի նպատակահարմար է, որ լույսը հաջորդաբար անցնի նմուշի և համեմատության խցիկի միջով: Սա հնարավոր է իրականացնել պտտվող հայելու օգնությամբ. այդ դեպքում դետեկտորը արձագանքում է միևնույն հաճախության վրա՝ հաջորդաբար ընդունելով J և I_0 :



Նկար 4. Երկճառագայթ սպեկտրաչափի սխեմատիկ կառուցվածքը:

Այսպիսով, սպեկտրները գրանցելու համար կիրառում են միայն երկճառագայթ սպեկտրաչափերը, որոնք, իհարկե, հնարավորություն են տալիս նաև իրականացնելու *քանակական որոշումը*: Այս տիպի սարքերում կլանող խցիկները կարող են գտնվել ինչպես մեներանգիչից առաջ, այնպես էլ նրա հետևում, ինչպես պատկերված է նկարում:

1.2. Կլանման օրենքներ

Վերլուծման սպեկտրաչափական եղանակները հիմնված են վերլուծվող նյութի կողմից էլեկտրամագնիսական ճառագայթումն ընտրողաբար կլանելու վրա և նպաստում են լուսակլանիչ նյութերի կառուցվածքի հետազոտությանը, նույնականացմանը և քանակական վերլուծությանը: Լուսաչափական վերլուծման եղանակներից է սպեկտրալուսաչափական եղանակը, որը հիմնված է նյութի կողմից մեներանգ ճառագայթման կլանման վրա: Չափումները, որոնք կիրառվում են կլանված էլեկտրամագնիսական ճառագայթումը որոշելու համար,

հիմնվում են 2 օրենքների վրա: Առաջինը ձևակերպվել է Լամբերտի, այնուհետև մշակվել է Բուգերի կողմից 1729-ին: Այդ օրենքն արտահայտում է նյութի կլանող ունակության և շերտի հաստության միջև կապը: Լույսի մեներանգ ճառագայթների զուգահեռ հոսքի ինտենսիվությունը, որն անցնում է հոմոգեն կլանող միջավայրով, թուլանում է էքսպոնենցիալ օրենքով՝

$$I=I_0e^{-kd},$$

որտեղ I_0 -ն ընկնող մեներանգ ճառագայթման ինտենսիվությունն է,

I -ն՝ դուրս եկած մեներանգ ճառագայթման ինտենսիվությունը,

d -ն՝ կլանող շերտի հաստությունը,

k -ն կլանման գործակիցն է, որը տվյալ նյութի անհատական բնութագիրն է ավիքի յուրաքանչյուր երկարության դեպքում:

Այս օրենքը կարելի է արտահայտել նաև լոգարիթմական ձևով՝

$$I=I_010^{-k_1d},$$

որտեղ k_1 -ը նյութի այն հատկության հակառակ մեծությունն է, որի միջով անցնելիս ճառագայթման փունջի ինտենսիվությունը թուլանում է 10 անգամ: Սովորաբար Բուգեր-Լամբերտի օրենքը կիրառվում է հետևյալ ձևով.

$$D=lgI_0/I=k_1d,$$

որտեղ $k_1=0,4343k$, D -ն օպտիկական խտությունն է, որը բնութագրում է նյութի կլանող հատկությունը, d -ն կլանող շերտի հաստությունն է:

Բուգերի օրենքին ենթարկվում են բոլոր նյութերը:

Երկրորդ օրենքը մշակվել է Բերի կողմից 1862-ին, որն արտահայտում է նյութի կլանող ունակության և լուծույթում դրա կոնցենտրացիայի միջև կապը:

$$k=\chi c,$$

որտեղ c -ն լուծույթի կոնցենտրացիան է,
իսկ χ -ն այն լուծույթի կլանման ցուցիչը, որի կոնցենտրացիան հավասար է 1-ի:

χ մեծությունը յուրաքանչյուր նյութին բնորոշ ֆիզիկական հաստատուն է և կարող է կիրառվել նույնականացման նպատակով: χ -ի արժեքի իմացությունը օպտիկական խտության (D) չափման հիման վրա հնարավորություն է ընձեռնում անհայտ խտությամբ լուծույթում որոշելու տվյալ նյութի պարունակությունը:

Այսպիսով, Բուգեր-Լամբերտ-Բերի միացյալ օրենքը ունի հետևյալ տեսքը.

$$I=I_0e^{-\chi cd}:$$

Կիրառվում է նաև վերջինիս լոգարիթմական ձևը՝

$$D=\lg I_0/I=\chi_1 cd, \quad \chi_1=0,4343\chi,$$

որտեղ χ_1 -ը և χ -ը կլանման ցուցիչներն են:

Բուգեր-Լամբերտ-Բերի միացյալ օրենքը ճշմարիտ է միայն մեներանգ ճառագայթման դեպքում և չի կարող կիրառվել լուսազունաչափական եղանակում:

Ի տարբերություն Բուգեր-Լամբերտի օրենքի՝ Բերի օրենքը համընդհանուր չէ: Բերի օրենքից շեղումները կապված են լուծույթում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների հետ: Տվյալ նյութի համար Բերի օրենքի փորձնական կիրառումը հիմնված է օպտիկական խտության և կոնցենտրացիայի միջև կախվածության ուսումնասիրության վրա: Երբ լուծույթը ենթարկվում է Բերի օրենքին, այդ կախվածությունը տարբեր երկարությամբ ալիքների դեպքում արտահայտվում է ուղիղ գծով: Սպեկտրի ինֆրակարմիր մարզում Բերի օրենքից շեղումներ հաճախ են լինում: Դա պայմանավորված է նրանով, որ ինֆրակարմիր

մարզում նյութերի կլանման սպեկտրները չափելու համար օգտագործվում են խիտ լուծույթներ, որոնցում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները բավական ուժեղ են:

1.3. Կլանման սպեկտրների արտահայտման ձևերը

Սպեկտրային տվյալները գրանցվում են որպես կլանման ցուցիչի կախվածությունն ալիքի երկարությունից՝ այսպիսով արտահայտվելով երկու փոփոխական տվյալների՝ ինտենսիվության և ալիքի երկարության գործոնի օգնությամբ: Այս երկու գործոնների արտահայտման եղանակը պայմանավորված է աշխատանքի պայմաններով, ուսումնասիրվող մարզով, ինչպես նաև ստացված տվյալների հետագա կիրառմամբ: Ալիքի երկարության պարամետրը կարող է արտահայտվել օպտիկական սպեկտրի ամբողջ մարզում հակադարձ սանտիմետրով (սմ^{-1}) կամ պայմանավորված ուսումնասիրվող մարզով՝ անգստրեմով (\AA), նանոմետրով (նմ), միլիմիկրոմետրով (մմկ)՝ տեսանելի և ուլտրամանուշակագույն մարզի դեպքում, միկրոմետրով (մկ)՝ ինֆրակարմիր մարզի դեպքում: Հազվադեպ օգտագործվում է նաև հաճախությունը, որն արտահայտվում է հակադարձ վայրկյաններով (վրկ^{-1}):

Ինտենսիվության գործակիցը կարող է արտահայտվել հետևյալ կերպ.

I/I_0 ---անցանելիություն (միավորի մասերով),

$I/I_0 \cdot 100\%$ ---անցանելիություն (տոկոսներով),

$I_0 - I / I_0$ ---կլանում (միավորի մասերով),

$I_0 - I / I_0 \cdot 100$ ---կլանում (տոկոսներով),

$D = \lg I_0 / I$ ---օպտիկական խտություն:

Ինֆրակարմիր մարզում որոշ դեպքերում օգտագործում են InI₀/I մեծությունը:

Շերտի հաստությունը և կոնցենտրացիան նշված եղանակներում կարող են արտահայտվել ցանկացած միավորներով՝ հաստությունը - մմ, սմ, կոնցենտրացիան՝ գ/լ, մգ/լ, մգ/մլ, մոլ/լ և այլն:

Կոնցենտրացիան (c) կարող է արտահայտված լինել մոլ/լ կամ գ/100մլ միավորներով: Դրանով պայմանավորված՝ որոշում են կա՛մ մոլային կլանման ցուցիչը, կա՛մ տեսակարար կլանման ցուցիչը: Մոլային կլանման ցուցիչը (ε) կամ էքստինցիան՝ նյութի մեկ մոլային լուծույթի 10մմ հաստությամբ շերտի օպտիկական խտությունն է, իսկ տեսակարար կլանման ցուցիչը (E_{1սմ}^{1%}) 100մլ-ում 1գ նյութ պարունակող լուծույթի օպտիկական խտությունն է նույն հաստությամբ շերտի պայմաններում:

Այդ դեպքում Բուգեր-Լամբերտ-Բերի օրենքը գրվում է այսպես.

$$D = \epsilon c d, \text{ կամ } \epsilon = D/c d, \text{ կամ } D = \epsilon c d:$$

Տեսակարար կլանման ցուցչից կարելի է մոլայինին անցնել՝ օգտվելով հետևյալ բանաձևից՝

$$\epsilon = E_{1սմ}^{1\%} \cdot M/10,$$

որտեղ M-ը նյութի մոլային զանգվածն է :

Ինտենսիվության գործակիցը կարող է արտահայտվել օրդինատի առանցքում որպես ε կամ lge: Վերջին արտահայտումն առավելապես օգտագործվում է ՈւՄ մարզում, որտեղ նյութի կլանման ինտենսիվությունը տատանվում է մի քանի կարգով:

Եթե կլանման շերտի լայնությունը համեմատական է սարքի սպեկտրային ճեղքի լայնությանը, ապա կլանման կորի ձևը

աղավաղվում է, կլանման մոլայր գործակցի մեծությունը չի համապատասխանում իրական արժեքին և կոչվում է կլանման թվացյալ գործակից ϵ^0 :

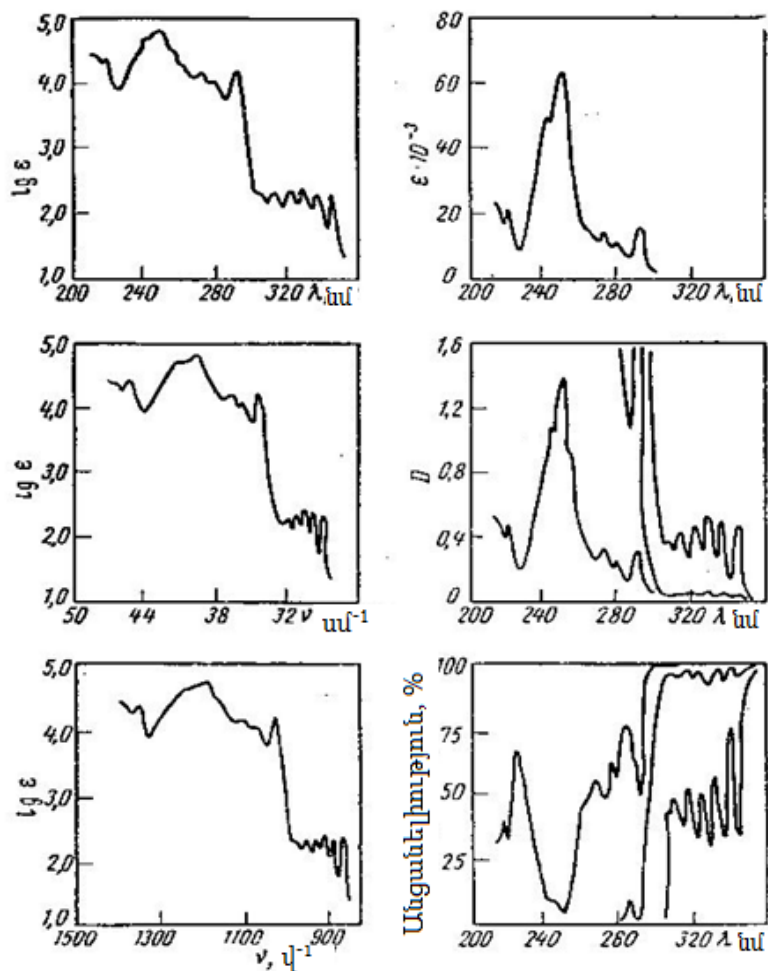
Ինչպես երևում է նկար 5-ում ներկայացված գրաֆիկներից, կլանման շերտի ձևը պայմանավորված է կոորդինատային համակարգի ընտրությունից, որում կատարվում է գրանցումը: Կլանման շերտերը համեմատելու համար ցանկալի է դիտարկել միևնույն կոորդինատային համակարգում կառուցված գրաֆիկներ: Ընդ որում, միայն ϵ և $l\epsilon$ և ինտենսիվության գործոններն օգտագործելիս կլանման շերտի ձևը պայմանավորված չէ կոնցենտրիացիայով:

Կլանման սպեկտրը կարող է բնութագրվել հետևյալ մեծություններով.

1. կլանման առավելագույն ալիքի երկարությամբ և այդ առավելագույն ինտենսիվությամբ,

2. կլանման նվազագույն ալիքի երկարությամբ և այդ հատվածում ինտենսիվությամբ,

3. կլանման շերտի կորացմանը՝ ինֆլեքսիային (ուսին), համապատասխան ալիքի երկարությամբ և այդ հատվածում ինտենսիվությամբ:



Նկար 5. Տարբեր կոորդինատային համակարգերում ֆենանտրենի կլանման էլեկտրոնային սպեկտրները:

2. ՈՒՄ- ԵՎ ՏԵՍԱՆԵԼԻ ՄԱՐԶԻ ՄՊԵԿՏՐԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

2.1. Կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների բնութագիրը՝ ըստ օրգանական մոլեկուլների կառուցվածքի

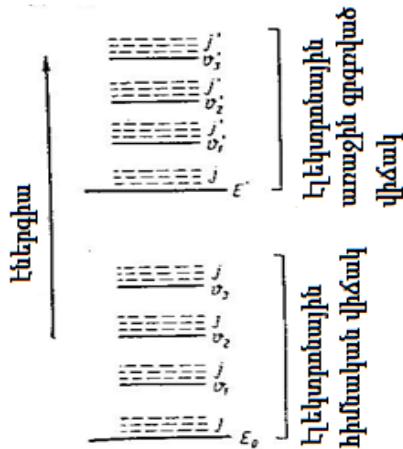
1000-10000 Å մարզում կլանումը պայմանավորված է մոլեկուլում էլեկտրոնային վիճակի փոփոխությամբ: Համաձայն դրա՝ ՈւՄ- և տեսանելի մարզերում կլանման սպեկտրները ստացել են *էլեկտրոնային* անվանումը:

Մոլեկուլն ունի քվանտային էներգետիկ մակարդակներ և դրա էներգիան կազմված է էլեկտրոնային, տատանողական և պտտական վիճակների էներգիաների գումարից՝

$$E = E_{\text{էլեկտր.}} + E_{\text{տատանող.}} + E_{\text{պտտական.}}$$

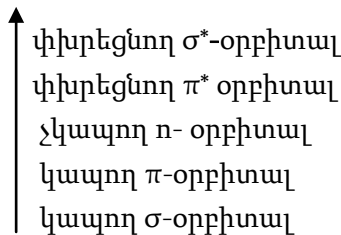
Ճառագայթման կլանումը հանգեցնում է այդ վիճակների էներգիաների փոփոխության, որի հետևանքով առաջանում են էլեկտրոնային, տատանողական և պտտական սպեկտրները (նկար 6): Ընդ որում, յուրաքանչյուր էլեկտրոնային մակարդակ ունի իր տատանողական և պտտական մակարդակների հավաքածուն:

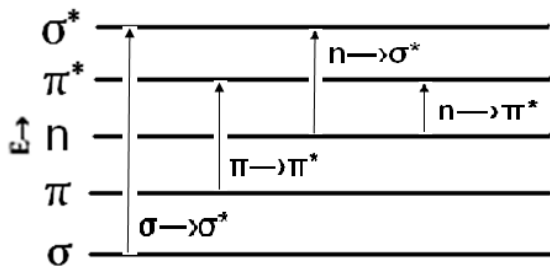
Պտտական սպեկտրներին համապատասխանում է 10^{-1} - 10^{-3} կկալ/մոլ կարգի էներգիա, այդ պատճառով դրանք հեռավոր ինֆրակարմիր և միկրոալիքային մարզերում են: Տատանողական սպեկտրներն արտահայտվում են միջին և մոտ ինֆրակարմիր մարզերում, իսկ էլեկտրոնային սպեկտրներն առաջանում են էլեկտրոնային վիճակների միջև անցման շնորհիվ և նկատվում են ուլտրամանուշակագույն և տեսանելի մարզերում: Այդպիսի էներգիայի կլանման հետևանքով, բացի էլեկտրոնային անցումներից, միաժամանակ փոփոխություններ են կատարվում նաև տատանողական և պտտական վիճակներում:



Նկար 6. Երկատոմ մոլեկուլների էներգիական մակարդակների սխեման՝ E-էլեկտրոնային մակարդակներ, v-տատանողական մակարդակներ և j-պտտական մակարդակներ:

Օրգանական միացություններում ΩU և տեսանելի ճառագայթների կլանումը պայմանավորված է միակի և բազմակի կապերի վալենտային էլեկտրոնների (σ և π էլեկտրոններ) և հետերոատոմի չբաժանված էլեկտրոնային գույգի էլեկտրոնների (n -էլեկտրոններ) անցումներով: Այդ էլեկտրոններն ունեն տարբեր էներգիաներ, այդ պատճառով գրգռվում են տարբեր երկարությամբ ալիքների ազդեցությունից: Օրգանական մոլեկուլներում էլեկտրոնների էներգետիկ մակարդակների հաջորդական շարքը ներկայացված է նկար 7-ում:





Նկար 7. Էլեկտրոնային անցումները մոլեկուլներում:

Ինչպես երևում է սխեմայից, կապող π -օրբիտալի էներգիան ավելի բարձր է, քան կապող σ -օրբիտալինը: Փխրեցնող օրբիտալների դեպքում հակառակն է՝ σ^* -օրբիտալի էներգիան ավելի բարձր է, քան π^* օրբիտալի էներգիան:

Էլեկտրոնների անցումը կապող օրբիտալից համապատասխան փխրեցնող օրբիտալ նշվում է $N \rightarrow V$ անցումով, դրանց են վերաբերում $\sigma \rightarrow \sigma^*$ և $\pi \rightarrow \pi^*$ անցումները:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ անցումները պահանջում են առավել մեծ էներգիա (նկար 7), այդ պատճառով էլ դրանց կլանման շերտն ընկնում է վակուումային ՈւՄ մարզում (<170 նմ): π էլեկտրոնների գրգռումը ավելի քիչ էներգիա է պահանջում, և $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման համար պատասխանատու կլանումը սպեկտրի ավելի երկարալիքային մարզում է: n -մակարդակի էլեկտրոնները կարող են անցնել փխրեցնող π^* և σ^* օրբիտալներ: $n \rightarrow \sigma^*$ և $n \rightarrow \pi^*$ անցումները պատկանում են $N \rightarrow Q$ անցումներին: $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտի ինտենսիվությունը սովորաբար բավականին թույլ է այլ անցումների կլանման շերտերի ինտենսիվությունների համեմատ:

Օրգանական միացություններում, որոնք չեն պարունակում π և n էլեկտրոններ, միակ անցումը $\sigma \rightarrow \sigma^*$ է: Հազեցած միացություններում չբաժանված էլեկտրոնային զույգով ատոմի

առկայության դեպքում $n \rightarrow \sigma^*$ անցումն ընկած է ավելի երկարալիքային մարզում, քան $\sigma \rightarrow \sigma^*$ անցումը: $n \rightarrow \pi^*$ անցումները նկատվում են այն միացություններում, որոնցում հետերոատոմը կրկնակի կամ եռակի կապով կապված է այլ ատոմի հետ: Չզուգորդված պարզ համակարգերում այդ անցումները ամենաերկարալիքայինն են: Զուգորդման դեպքում բարձր էներգիայով կապող π օրբիտալը կարող է ունենալ ավելի մեծ էներգիա, քան n -օրբիտալը և այդ դեպքում ավելի երկարալիքային կլինի $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը:

Բազմատոմ մոլեկուլներում, որոնք պարունակում են տարբեր վիճակներում գտնվող էլեկտրոններ, ճառագայթման ազդեցությամբ կարող են կատարվել տարբեր անցումներ՝ հիմնական վիճակից դեպի գրգռված վիճակներ:

Կլանման շերտերի տեղաշարժ դիտվում են միջմոլեկուլային և ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների պատճառով՝ հիմնական և գրգռված վիճակի էներգիաների տարբերության փոփոխման հետևանքով, ընդ որում դա կարող է կատարվել կա՛մ ի հաշիվ հիմնական վիճակի էներգիայի փոփոխության, կա՛մ երկու վիճակների էներգիաների փոփոխման շնորհիվ: Եթե հիմնական և գրգռված վիճակների էներգիաների փոփոխման հետևանքով դրանց միջև տարբերությունը չի փոխվում, ապա համապատասխան կլանման շերտը սպեկտրում չի տեղաշարժվում, չնայած այդ դեպքում մոլեկուլում էլեկտրոնային խտության բաշխումը կարող է փոփոխվել:

Էլեկտրոնային սպեկտրում կլանման շերտերը բնութագրվում են ալիքի երկարությամբ և կլանման ինտենսիվությամբ: Կլանման շերտի ալիքի երկարությունը, որով պայմանավորված է տվյալ էլեկտրոնային անցումը, համապատասխանում է այդ անցման էներգիային:

Էլեկտրոնային սպեկտրասկոպիայում կլանման շերտի ինտենսիվությունը չափվում է շերտի առավելագույն կլանման մոլյար գործակցի արժեքով (ε_{max} կամ $I g \varepsilon_{\text{max}}$): Կլանման շերտը կարող է բնութագրվել նաև ինտենսիվության ինտեգրալով՝ A:

$$v_1$$

$$A = \int \varepsilon v dv,$$

v_2

որտեղ ε -ն մոլյար կլանման գործակիցն է v հաճախության դեպքում, v_1 -ը և v_2 -ը ալիքային թվերն են, որոնք սահմանափակում են դիտարկվող կլանման շերտը: Ինտենսիվության ինտեգրալը չափվում է ε - v կոորդինատում գտնվող կլանման շերտով սահմանափակված մակերեսով:

Կլանման շերտի ինտենսիվությունը որոշվում է անցման հավանականությամբ:

m և n երկու վիճակների միջև անցման հավանականությունը որոշվում է անցման մոմենտով՝

$$M_{mn} = \int \psi^* m M \psi n d\tau,$$

որտեղ ψ -ն ալիքային ֆունկցիան է, τ -ն՝ ժամանակից կախումը:

Գոյություն ունեն սպեկտրում կլանումն արգելակող պայմանները որոշելու կանոններ: Դրանք կոչվում են ընտրության կանոններ:

1. Ընտրության կանոն՝ ըստ սպինի

Արգելվում են անցումները, որոնց ժամանակ էլեկտրոնի սպինը փոփոխվում է: Սակայն երբեմն այդ անցումներով պայմանավորված կլանման շերտերը, թեկուզ փոքր ինտենսիվությամբ ($\leq 10^{-6}$), սպին-սպինային և սպին-օրբիտալային փոխազդեցության հետևանքով հայտնվում են սպեկտրներում: Ծանր ատոմներ պարունակող մոլեկուլներում սպին-օրբի-

տալային փոխազդեցությունները ձեռք են բերում մեծ նշանակություն և դրանց համապատասխան կլանման շերտերը հայտնվում են արտահայտված ինտենսիվությամբ:

Անցումները, որոնք ընթանում են առանց էլեկտրոնների սպինների փոփոխության, կոչվում են սինգլետ-սինգլետային:

Մինգլետ-տրիպլետային կոչվում են այն անցումները, որոնք ընթանում են էլեկտրոնների սպինների փոփոխությամբ:

2. Ընտրության կանոն՝ ըստ սիմետրիայի

Անցման մոմենտը որպես վեկտորական մեծություն, կարող է բաժանվել X , Y և Z բաղադրիչների:

$$M_{mn}(X) = \int \psi^* m M_x \psi_n d\tau,$$

$$M_{mn}(Y) = \int \psi^* m M_y \psi_n d\tau,$$

$$M_{mn}(Z) = \int \psi^* m M_z \psi_n d\tau:$$

Եթե մոլեկուլի հիմնական և գրգռված վիճակի սիմետրիան այնպիսին է, որ բոլոր այդ ինտեգրալները հավասար են 0-ի, ապա անցումը արգելված է ըստ սիմետրիայի: Այն դեպքում, երբ թեկուզ մեկ ինտեգրալի արժեքը 0-ից տարբեր է, անցումը թույլատրվում է:

Արգելքի կանոնը ըստ սիմետրիայի դուրս է բերվում առանց հաշվի առնելու տատանողական փոխազդեցությունները: Քանի որ տատանման հետևանքով սիմետրիան կարող է փոփոխվել, ուստի համապատասխան արգելված անցումն ըստ սիմետրիայի կարող է արտահայտվել սպեկտրում կլանման շերտի ձևով, որն ունի, սակայն, ոչ բարձր ինտենսիվություն:

3. Ընտրության կանոն՝ ըստ տեղային սիմետրիայի

Միացությունները, որոնք պարունակում են այնպիսի չհագեցած խմբեր, ինչպիսիք են $C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$, $N=O$ և այլն, կլանման շերտեր են առաջացնում սինգլետ-սինգլետային $n \rightarrow \pi^*$ անցումներով: Այդ կլանման շերտերի ինտենսիվությունը մեծ չէ:

Եթե n էլեկտրոնները գտնվում են չհիֆրիդացված p -օրբիտալի վրա, ապա անցման մոմենտը հավասար է 0 -ի, և $n \rightarrow \pi^*$ անցումն արգելված է: Այդ դեպքում նշում են, որ անցումն արգելված է՝ ըստ տեղային սիմետրիայի: Եթե n էլեկտրոնները տեղակայված են հիֆրիդացված օրբիտալներում, ապա անցման մոմենտը հավասար չէ 0 -ի և այդ անցումները փոքր ինտենսիվությամբ ի հայտ են գալիս սպեկտրում: Հիֆրիդային n_{sp} օրբիտալները ընկած են ըստ էներգիայի n_p օրբիտալներից ներքև, հետևաբար $n_p \rightarrow \pi^*$ անցմամբ պայմանավորված կլանման շերտերը սպեկտրի ավելի երկարալիքային մարզում են, քան $n_{sp} \rightarrow \pi^*$ անցմամբ պայմանավորված կլանման շերտերը:

4. Արգելված են անցումները, որոնցում կատարվում է մեկ էլեկտրոնից ավելի գրգռում: Այս արգելքը նույնպես կարող է մասնավորապես հանվել:

Քվանտա-մեխանիկական եղանակները թույլ են տալիս մոտավոր հաշվել բարդ մոլեկուլի սպեկտրները և որոշ դեպքերում կլանման շերտերը վերագրել առանձին անցումներին: Այս հաշվարկը բավականին պարզ է միայն π էլեկտրոնների դեպքում: Ներկայումս բազմաատոմային համակարգի էներգետիկ մակարդակների ողջ համալիրի հստակ հաշվարկ անհնար է կատարել:

Որոշակի էլեկտրոնային անցումների կլանման շերտերի արտահայտումը լավ պարզաբանվում է ֆորմալդեհիդի պարզ մոլեկուլի օրինակով, որը պարունակում է σ , π և n էլեկտրոններ:

Ֆորմալդեհիդի մոլեկուլը հիմնական վիճակում ունի հարթ կառուցվածք և 12 վալենտային էլեկտրոնները բաշխված են հետևյալ 6 օրբիտալներում.

1.C-H խմբի սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ կապող σ -օրբիտալներ,

2. C=O խմբի կապող σ -օրբիտալ,

3. C=O խմբի կապող π -օրբիտալ,

4. Թթվածնի ատոմի չբաշխված էլեկտրոնային զույգի կապող օրբիտալներ:

Թթվածնի ատոմի չբաշխված էլեկտրոնային զույգերից մեկը p -օրբիտալում է (n_p), երկրորդը՝ հիֆիդային՝ sp -օրբիտալում (n_{sp}):

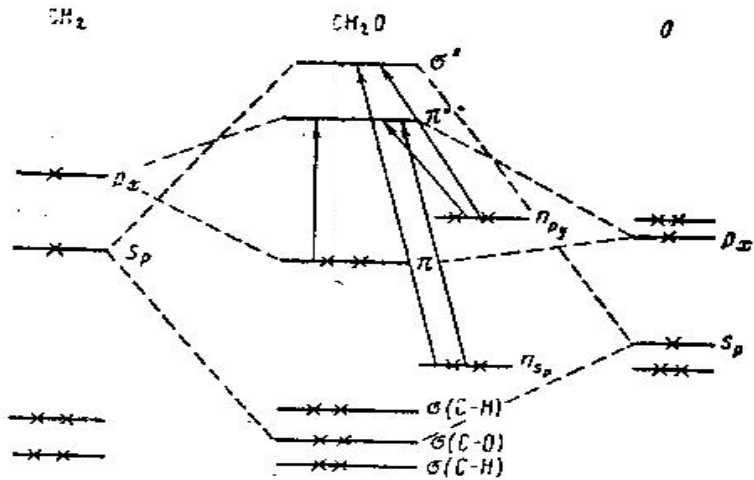
Ամենաբարձր էներգիայով զբաղված օրբիտալը չկապող p -օրբիտալն է, այնուհետև ըստ էներգիայի նվազման կապող π -օրբիտալը, չկապող sp և կապող σ -օրբիտալները:

Ֆորմալդեհիդի մոլեկուլի ամենացածր էներգիայով չզբաղված օրբիտալը փխրեցնող π -օրբիտալն է (π^*), հաջորդը փխրեցնող σ -օրբիտալը C=O է (σ^*), որն ունի ավելի բարձր էներգիա:

Ֆորմալդեհիդի մոլեկուլում կատարվող հնարավոր անցումները ներկայացված են նկար 8-ում:

Կլանման համեմատաբար ավելի երկարալիքային շերտը, որը դիտվում է ֆորմալդեհիդի սպեկտրում $\lambda_{max}=295$ նմ ($\epsilon_{max}=10$) ալիքի երկարության տակ, պատկանում է չկապող p -օրբիտալից փխրեցնող π^* օրբիտալ անցմանը, այսինքն $n \rightarrow \pi^*$ անցումն է: Համապատասխան կլանման շերտի ինտենսիվությունը փոքր է, քանի որ անցումն արգելված է՝ ըստ տեղային սիմետրիայի:

Ֆորմալդեհիդն ունի վակուումային ΩU մարզում գտնվող ավելի կարճ ալիքային ևս 2 ինտենսիվ կլանման շերտեր՝ առաջինը 185 նմ ալիքի երկարության տակ, երկրորդը՝ 155 նմ, որոնք համապատասխանաբար պատկանում են հետևյալ թույլատրելի անցումներին՝ $n_p \rightarrow \sigma^*$ և $\pi \rightarrow \pi^*$:



Նկար 8. Ֆորմալդեհիդի էլեկտրոնային անցումների էներգիական մակարդակների սխեման:

2.2.Քրոմոֆոր խմբերը և դրանց կլանման վրա ազդող գործոնները

Քրոմոֆորներն այն ֆունկցիոնալ խմբերն են, որոնք տեսանելի և ՈւՄ մարզում տալիս են կլանում:

Աուքսոքրոմ խմբերն այն ֆունկցիոնալ խմբերն են (-OH, -OR, -NH₂), որոնք քրոմոֆորների հետ առաջացնում են կոմպլեքսներ, որոնց արդյունքում նկատվում են կլանման շերտերի տեղաշարժեր: Դրանցից են բատոքրոմ, հիպոքրոմ շեղումները և հիպերքրոմ, հիպոքրոմ էֆեկտները:

Բատոքրոմ կամ կարմիր շեղումը կլանման շերտի շեղումն է դեպի երկար ալիքներ: Այսպիսի շեղում առաջացնում են, օրինակ, ալկիլ խմբերը, որոնք տեղակայված են քրոմոֆորի մոտ:

Հիպոքրոմ կամ կապույտ շեղման դեպքում կլանման շերտը տեղաշարժվում է դեպի կարճ ալիքներ:

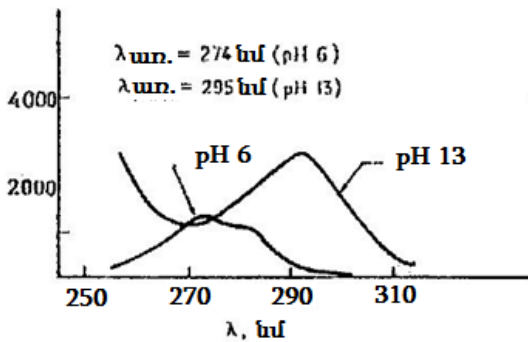
Հիպերքրոմ էֆեկտի դեպքում կլանման շերտի ինտենսիվությունը մեծանում է:

Հիպոքրոմ էֆեկտի դեպքում կլանման շերտի ինտենսիվությունը փոքրանում է:

Քրոմոֆորի կլանման ունակության վրա ազդող գործոնները

Քրոմոֆորի կլանման ունակության վրա ազդում են pH-ը, լուծիչի կամ հարևան մոլեկուլների բևեռայնությունը և հարևան քրոմոֆորների հարաբերական կողմնորոշումը: Հենց այս գործոններն են ընկած մակրոմոլեկուլների բնութագրման համար կիրառվող ադոպրեցիոն սպեկտրոսկոպիայի հիմքում:

pH-ի ազդեցությունը: Լուծույթի pH-ը որոշում է քրոմոֆորների իոնացման աստիճանը, ձևը: Նկար 9-ում ներկայացված է pH-ի ազդեցությունը թիրոզինի սպեկտրի վրա:

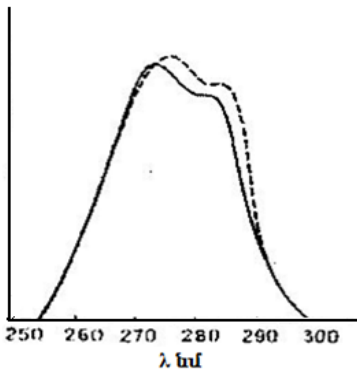


Նկար 9. Թիրոզինի կլանման սպեկտրը pH 6 և pH 13 պայմաններում:

Ի դեպ, ֆենոլային մնացորդի OH-խմբի դիսոցման աստիճանը բարձրանալուն զուգընթաց աճում են ինչպես λ_{max} -ը, այնպես էլ ϵ -ը:

Բնեռայնության ազդեցությունը: Բնեռային քրոմոֆորների դեպքում (հատկապես եթե մոլեկուլը պարունակում է O-ի, N-ի կամ S-ի ատոմներ) հաճախ արդարացի է, որ հիդրօքսիլ (H_2O , սպիրտներ) պարունակող բնեռային լուծիչներում λ_{max} -ը դիտվում է ավելի կարճ ալիքների դեպքում, քան ոչ բնեռային լուծիչներում: Նկար 10-ում ներկայացված է լուծիչի բնեռայնության ազդեցությունը թիրոզինի սպեկտրի վրա: Սպեկտրում ակնհայտորեն երևում է λ_{max} -ի տեղաշարժը քիչ բնեռային լուծիչում:

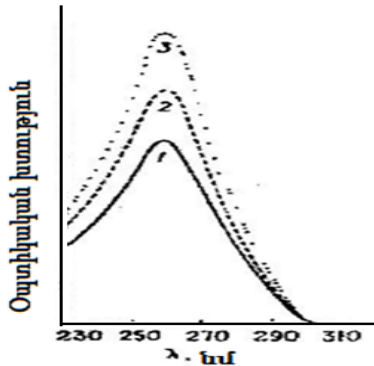
Կողմնորոշման (օրիենտացիայի) ազդեցությունը: λ_{max} -ի և ϵ -ի արժեքները էականորեն պայմանավորված են մոլեկուլի երկրաչափական առանձնահատկություններով:



Նկար 10. Թիրոզինի կլանման սպեկտրի վրա լուծիչի բնեռայնության ազդեցությունը. լուծիչները՝ ջուր (չընդհատվող կոր) և 20%-անոց էթիլենգլիկոլ (կետագծերով կոր):

Առավել հայտնի է նուկլեինաթթուների հիպոքրոմիան, այսինքն՝ նուկլեոտիդի կլանման գործակցի արժեքի նվազումը, երբ ազատ նուկլեոտիդները մտնում են միաշղթա պոլինուկլեոտիդի բաղադրության մեջ, որոնցում նուկլեոտիդային հիմքերը, հաջորդաբար իրար միանալով, մոտ են տեղակայվում: ϵ -ի արժեքի հետագա նվազում դիտվում է երկպարույր պոլինուկլեոտիդների դեպքում, որտեղ նուկլեոտիդային մնացորդներն

ավելի կարգավորված դասավորվածություն ունեն: Դա ներկայացված է նկար 11-ում:



Նկար 11. Օպտիկական խտության նվազումը բնութագրող (հիպոքրոմիան), ԴՆԹ-ի կլանման սպեկտրները երկշղթա (1), միաշղթա (2) ձևերի և ազատ նուկլեոտիդների (3) դեպքում:

Կենսաբանական բազմաթիվ կարևոր միացությունների և մակրոմոլեկուլների հետազոտության արդյունքում, որոնց կառուցվածքը ուսումնասիրվել է տարբեր պայմաններում, հավաքվել են մի շարք փորձնական փաստեր, որոնք կոչվում են կենսաքիմիայում կիրառվող աբսորբցիոն սպեկտրասկոպիայի աշխատանքային օրենքներ: Դրանք են.

1. Եթե ամիաթթուները՝ տրիպտոֆանը, թիրոզինը, ֆենիլալանինը և հիստիդինը, տեղափոխում են ավելի քիչ բևեռային միջավայր, ապա λ_{max} -ը և ϵ -ը աճում են: Հետևաբար, եթե սպիտակուցի բաղադրության մեջ գտնվող ամինաթթվի բևեռային լուծույթում հանված սպեկտրում դիտարկվում են ավելի մեծ λ_{max} և ϵ , քան նույն լուծիչում ազատ ամինաթթվի սպեկտրում, ապա այդ ամինաթթուն սպիտակուցի ներքին հատվածում է (<<թաքնված է>>) և պարուրված է ոչ բևեռային ամինաթթուներով: Եթե սպիտակուցի սպեկտրը զգայուն է լուծիչի բևեռայնության փոփոխության հանդեպ, ապա ամինաթթուն,

որի դեպքում նկատվում է λ_{max} -ի և ε -ի փոփոխություն, պետք է տեղակայված լինի սպիտակուցի մակերեսին:

2. Ամինաթթուների դեպքում λ_{max} -ը և ε -ը միշտ աճում են, երբ տիտրվող խումբը (օրինակ՝ թիրոզինի OH-ը և ցիստեինի SH-ը) լիցքավորված են: Հետևաբար, եթե այդ ամինաթթուներից որևէ մեկի սպեկտրում չի նկատվում փոփոխություն, իսկ pH-ը այնպիսին է, որ պիտի ազատ ամինաթթուները իոնացվեն, ապա այն թաքնված է սպիտակուցի ոչ բևեռային հատվածում: Եթե ամինաթթվային խմբերի իոնացման pK-ի արժեքը, որը որոշվում է pH-ի փոփոխման ժամանակ սպեկտրի փոփոխմամբ, այնպիսին է, ինչպիսին լուծույթում ազատ ամինաթթուներինը, ապա այդ ամինաթթուն սպիտակուցի մակերեսին է: Եթե pH-ը փոփոխվելիս սպեկտրի փոփոխմամբ որոշված pK-ի արժեքը էականորեն տարբեր է, ապա այդ ամինաթթուն հավանաբար շատ բևեռային միջավայրում է (օրինակ՝ թիրոզինը՝ շրջապատված կարբօքսիլ խմբերով):

2.3. Օրգանական միացությունների առանձին դասերի կլանման էլեկտրոնային սպեկտրները

2.3.1. Ալիֆատիկ միացություններ

Հագեցած ալիֆատիկ միացություններ: Հագեցած միացություններում (ալկաններ և ցիկլոալկաններ), որոնք պարունակում են միակի կապեր, հնարավոր են միայն $\sigma \rightarrow \sigma^*$ անցումներ:

Այդ անցումների համապատասխան կլանման շերտերը վակուումային ՈւՄ մարզում են, օրինակ՝ մեթանը կլանման շերտ ունի 125 նմ-ում, էթանը՝ 135 նմ-ում:

Զբաժանված էլեկտրոնային զույգով հետերոատոմներ պարունակող հագեցած մոլեկուլների սպեկտրերում կլանման երկարալիքային շերտերը պատկանում են $n \rightarrow \sigma^*$ անցումներին: Այդ կլանման ժամանակ կարող են ի հայտ գալ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ անցման արդյունքում առաջացած կլանման շերտեր: Այդուսակ 2-ում ներկայացված են հետերոատոմ պարունակող պարզ հագեցած միացությունների կլանման շերտերը:

Աղյուսակ 2.

Հետերոատոմ պարունակող պարզ հագեցած միացությունների կլանումները.

Միացություն	Կլանման շերտեր	
	λ , նմ [lg ϵ]	λ , նմ [lg ϵ]
CH ₃ OH	150	183(2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184(3,0)
C ₂ H ₅ SH	192(3,9)	225(2,2)
(CH ₃) ₂ S	210(2,0)	229(2,2)
R-S-S-R	200	250(2,5)
CH ₃ NH ₂	173	213(2,8)

(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227(2,90)
CH ₃ Cl	150	173(2,30)
CH ₃ Br		204(2,30)
CH ₃ I	150-210	258(3,50)

Չհազեցած միացություններ: Մեկուսացված կրկնակի կապերով ոչ սահմանային ածխաջրածինները 165-200 նմ մարզում ունեն $\pi \rightarrow \pi^*$ անցումով պայմանավորված ինտենսիվ կլանման շերտ: Էթիլենը կլանում է 165 նմ-ում: Էթիլենի մոլեկուլում ալկիլ տեղակալիչների ներմուծումը հանգեցնում է $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտի շեղմանը դեպի երկարալիքային կողմ, և համապատասխան կլանումը դիտվում է 175-200 նմ մարզում: Ցիկլիկ ոչ սահմանային ածխաջրածիններն ունեն ալկենների սպեկտրերին նմանատիպ սպեկտրներ: Ցիկլիկ միացությունների $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտն ի հայտ է գալիս 183 նմ մարզում:


Ալկենների և ցիկլոալկենների կլանման ինտենսիվությունը տատանվում է $\epsilon=6500$ –ից մինչև $\epsilon=12000$:

$C \equiv C$ մեկուսացված կապով ացետիլենային ածխաջրածինների դեպքում դիտվում է $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտ: Ացետիլենի գոլորշիներն ունեն համապատասխան կլանման շերտ 173 նմ մարզում, ալկիլացետիլենները կլանման շերտում բնութագրվում են $\lambda_{\text{տ.}}=187$ նմ մարզով, իսկ դիալկիլացետիլենները՝ $\lambda_{\text{տ.}}=190$ նմ մարզով: Այսպիսով, ինչպես և ալկենների դեպքում, ալկինների մոլեկուլ ալկիլ խումբ ներմուծելիս նկատվում է կլանման շերտի բատոքքում շեղում:

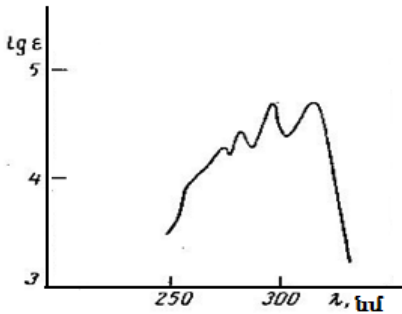
Կրկնակի կապերի գուգորդումը հանգեցնում է կլանման շերտի՝ դեպի երկարալիքային կողմ շեղմանը՝ ինտենսիվության մեծացմամբ (աղյուսակ 3):

Աղյուսակ 3.

Չհագեցած միացությունների կլանումները.

Համակարգ	Միացություն	λ_{max}	ϵ_{max}
$C=C-C=C$	1,3-բութադիեն	217	21000
$C-C=C-C=C-C$	2,4-հեքսադիեն	227	23000
$C=C-C=C-C=C$	հեքսատրիեն-1,3,5	256	22400
$C-(-C=C-)_4-C$	դեկատետրաեն-2,4,6,8	310	76500
$C-(-C=C-)_{11}-C$	լիկոպին	504	170000
$C=C-C\equiv C$	վինիլացետիլեն	219	6500
$C-C(OH)-C=C-C\equiv C-C=C$	օկտա-3,7-դիեն-5-ին-2-ոլ n=1	257	17000
	ցիկլոպենտադիեն n=2	238	3400
	ցիկլոհեքսադիեն-1,3	256	8000

Պոլիենների մեծամասնության սպեկտրները բնութագրվում են կլանման հիմնական շերտի տատանողական կառուցվածքով (նկար 12):

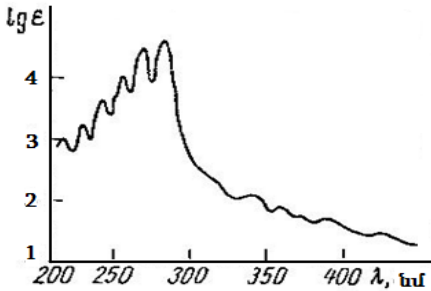


Նկար 12. 1,8 դիմեթիլօկտատետրաենի՝ $CH_3(CH=CH)_4CH_3$, էլեկտրոնային սպեկտրը հեքսանում:

Տատանողական կառուցվածքների գազաթնակետերի միջև հեռավորությունը հավասար է $1500-1600 \text{ սմ}^{-1}$, որը համապատասխանում է գրգռված էլեկտրոնային վիճակում $C=C$ կապի փոփոխական վիճակին: Պոլիենային շղթայում $C=C$ -ի փոխա-

րինումը $C\equiv C$ -ով գործնականում չի փոխում կլանման շերտի տեսքը, բայց հանգեցնում է ինտենսիվության նվազման:

Ցիկլիկ դիենները կլանում առաջացնում են ավելի երկարալիքային մարզում, քան գծայինները, սակայն կլանման ինտենսիվությունը դրանց դեպքում ցածր է:



Նկար 13. Դիմերֆիլիեքսացետիլենի՝ $CH_3(C\equiv C)_6CH_3$ էլեկտրոնային սպեկտրը հեքսան

Միացությունները, որոնք պարունակում են եռակի կապեր $C\equiv C$ (պոլիններ), ունեն տատանողական կառուցվածքով մի շարք կլանման շերտեր: Դիացետիլենի սպեկտրում կլանման շերտը 210-250 նմ մարզում նկատվում է միջին ինտենսիվությամբ, պոլինների սպեկտրում, բացի միջին ինտենսիվության կլանման շերտերից՝ 340-390 նմ, 200-280 նմ մարզում ի հայտ են գալիս բարձր ինտենսիվության ($\epsilon > 100000$), ինչպես նաև տատանողական կառուցվածք ունեցող կլանման շերտեր (նկար 13): Պոլիացետիլենների տատանողական գազաթնակետերի միջև հեռավորությունը մոտ 2000 սմ^{-1} է:

2.3.2. Կարբոնիլային միացություններ

Կարբոնիլային միացություններից են ալդեհիդները, կետոնները, կարբոնաթթուները, դրանց էսթերները, քլորանհիդրիդները, անհիդրիդները և ամիդները:

Բոլոր այս միացությունները պարունակում են բազմակի կապերով կապված հետերոատոմներ: Ինչպես նշվել է, այդ խմբերում հնարավոր են գործնական կիրառում ունեցող 3 տիպի անցումներ՝ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ և $n \rightarrow \sigma^*$:

Կարբոնիլ միացությունների սպեկտրներին բնորոշ է $n \rightarrow \pi^*$ անցմանը համապատասխան կլանումը: $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը ցուցաբերում է հետևյալ հատկությունները.

1. Մոլյար կլանման գործակիցը մեծ չէ ($C=O$ -ի համար $\epsilon \leq 100$, $C=N$ ՝ $\epsilon \leq 2000$), քանի որ այն հիմնականում արգելված է ըստ տեղային սիմետրիայի ընտրության կանոնի:

2. Լուծիչի բևեռայնության մեծացումը $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտի առավելագույնը (մաքսիմումը) շեղում է դեպի կարճ ալիքներ (կապույտ շեղում): Ենթադրվում է, որ այդպիսի շեղումը պայմանավորված է հիմնական վիճակի էներգիայի նվազմամբ և գրգռված վիճակի էներգիայի բարձրացմամբ:

3. Թթվային միջավայրում $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտն անհետանում է հետերոատոմի չբաժանված էլեկտրոնային զույգի պաշարման հետևանքով:

4. Սովորաբար (բայց ոչ միշտ) $n \rightarrow \pi^*$ անցմանը համապատասխանում է ավելի քիչ էներգիա, այդ պատճառով կլանման շերտը սպեկտրում ավելի երկարալիքային է:

Հազեցած կարբոնիլային միացություններ: Ինչպես վերը նշվել է, ֆորմալդեհիդն ունի կլանման երեք շերտեր, որոնց գագաթնակետերը 295, 185, 155 նմ-ում են: Այդ կլանման շերտերը համապատասխանաբար վերաբերում են $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ և $\pi \rightarrow \pi^*$ անցումներին: Կարճ ալիքային կլանման շերտը՝ $\lambda_{\text{առ.}}=155$ նմ, ավելի ինտենսիվ է: $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտն

արգելված է ըստ տեղային սիմետրիայի և տարբերվում է ոչ բարձր ինտենսիվությամբ ($\varepsilon_{295}=10$):

Հազեցած ալդեհիդների և կետոնների սպեկտրներում վա-կուումային ՈւՄ-ում ի հայտ են գալիս երկու կլանման շերտեր՝ մեկը 170-200 նմ մարզում, մյուսը՝ 150-170 նմ մարզում: Ավելի երկարալիքային կլանման շերտը պատկանում է $n \rightarrow \sigma^*$ թույլատրելի անցմանը (ացետոն $\lambda_{\text{սո.}}=195$ նմ, $lg\varepsilon_{\text{սո.}}=3,96$, ացետալդեհիդ $\lambda_{\text{սո.}}=182$ նմ, $lg\varepsilon_{\text{սո.}}=4,01$), կարճալիքային կլանման շերտը (ացետալդեհիդ $\lambda_{\text{սո.}}=167$ նմ, $lg\varepsilon_{\text{սո.}}=4,3$) համապատասխանում է $\pi \rightarrow \pi^*$ անցմանը: Հազեցած ալդեհիդների և կետոնների $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը 270-290 նմ մարզում է: Ի դեպ, ֆորմալդեհիդից ացետալդեհիդի և ացետոնի անցնելիս դիտվում է $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտի հիպսոքրոմ շեղում:

Աղյուսակ 4.

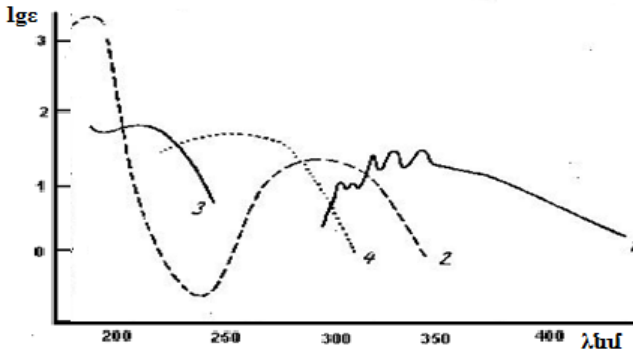
Կարբոնիլային խմբի $n \rightarrow \pi^$ անցումների կլանման ատավելազույն արժեքները տարբեր միջավայրերում.*

Միացություն	$\lambda_{\text{սո.}}$ նմ	$\varepsilon_{\text{սո.}}$	Լուծիչ
HCHO	295	10	գոլորշիներ
CH ₃ CHO	290	16,6	հեպտան
CH ₃ COCH ₃	279	14,8	հեքսան
CH ₃ COOH	204	41	սպիրտ
CH ₃ COCl	235	53	հեքսան
CH ₃ COOC ₂ H ₅	204	60	ջուր
CH ₃ CONH ₂	214	-	»

Այդ դրսևորումը բացատրվում է նրանով, որ ալկիլ խմբերը ինդուկցիոն ազդեցության շնորհիվ բարձրացնում են կարբոնիլային խմբերի գրգռված π^* մակարդակի էներգիան, այն դեպքում, երբ չկապող n -էլեկտրոնների էներգիան չի փոխվում: Ալդեհիդային խմբի ջրածնի տեղակալումը՝ OR, NR₂, Hal-

խմբերով, ուղեկցվում է $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտի հիպսոքրոմ շեղումով (աղյուսակ 4), որը նույնպես բացատրվում է գրգռված π^* վիճակի էներգիայի բարձրացմամբ և n -էլեկտրոնների էներգիայի պահպանմամբ:

Նկար 14-ում ներկայացված է որոշ կարբոնիլային միացությունների կլանման սպեկտրները տարբեր միջավայրերում.

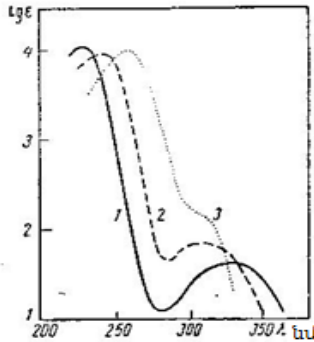


Նկար 14. Կարբոնիլային միացությունների կլանման էլեկտրոնային սպեկտրները.

- 1) HCHO -ը սպիրտում, 2) CH_3COCH_3 -ը հեքսանում, 3) CH_3COOH -ը ջրում, 4) CH_3COCl -ը հեքսանում:

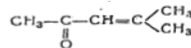
Ոչ սահմանային կարբոնիլային միացություններ: Կարբոնիլ խմբի $\text{C}=\text{O}$ կապի և կրկնակի կապերի զուգորդումը հանգեցնում է սպեկտրում $\pi \rightarrow \pi^*$ և $n \rightarrow \pi^*$ անցումների կլանման շերտերի հայտնվելուն՝ շեղված դեպի երկարալիքային կողմը՝ նշված իզոլացված քրոմոֆոր խմբերի համեմատ: α, β չհագեցած ալդեհիդները և կետոնները բնութագրվում են $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման ինտենսիվ կլանման շերտով ($\epsilon \approx 10000$) 220-200 նմ մարզում և $n \rightarrow \pi^*$ անցման ցածր ինտենսիվությամբ կլանման շերտով ($\epsilon < 100$) մոտ 320 նմ ալիքի երկարության տակ:

Լուծիչի բևեռայնության մեծացմամբ $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը ձգտում է կարմիր շեղման, իսկ $n \rightarrow \pi^*$ կլանման շերտը՝ կապույտ շեղման, այնպես որ ցածր ինտենսիվությամբ երկարալիքային կլանման շերտը դիտվում է երբեմն ուսի ձևով (նկար 15):



Նկար 15. Մեզիտիլի օքսիդի ՈՒՄ

սպեկտրը



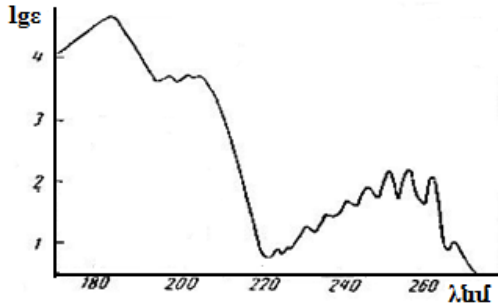
1) հեպտանում, 2) էթանոլում, 3) ջրում

α , β ոչ սահմանային թթուների և դրանց ածանցյալների սպեկտրներում դիտարկվում է կլանման շերտի բատոքրոմ շեղում:

2.3.3. Արոմատիկ միացություններ

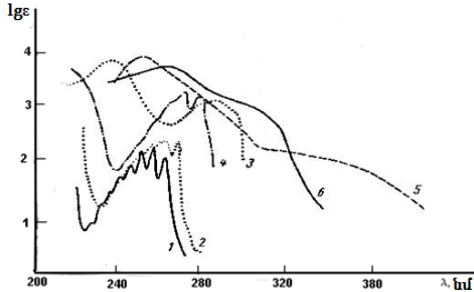
Բենզոլն ունի կլանման երեք շերտ՝ պայմանավորված π էլեկտրոնային անցմամբ: Ավելի կարճալիքային կլանման շերտը, որը պատկանում է $\pi \rightarrow \pi^*$ թույլատրելի անցմանը, ունի գագաթնակետ 180 նմ ալիքի երկարության տակ ($\epsilon_{180} = 50000$): Հաջորդ կլանման շերտն արգելված է ըստ սիմետրիայի, որով պայմանավորված նրա ինտենսիվությունը ≈ 7000 է:

Բենզոլի առավել բնորոշ կլանումը բենզոլային կլանման շերտն է՝ տեղակայված 230-260 նմ մարզում: Այն արգելված է ըստ սիմետրիայի, ունի ցածր ինտենսիվություն ($\epsilon \approx 200$) և վատ արտահայտված տատանողական կառուցվածք (նկար 16):



Նկար 16. Բենզոլի կլանման սպեկտրը հեպտանում:

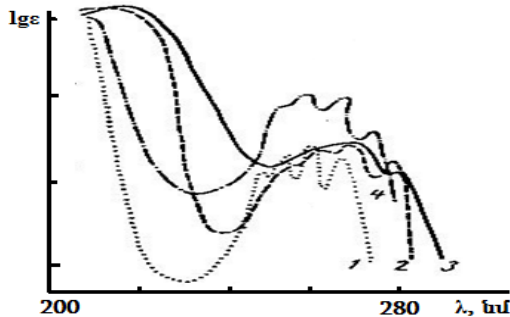
Բենզոլային օղակում տեղակալիչի ներմուծումը հանգեցնում է սպեկտրի փոփոխության, որը պայմանավորված է տեղակալիչի բնույթով: Եթե տեղակալիչը ցուցաբերում է միայն ինդուկտիվ էֆեկտ ($-N^+R_3$), ապա բենզոլի սպեկտրի փոփոխությունն աննշան է: Տեղակալման դեպքում փոփոխությունը կապված է հիմնականում զուգորդման հետ և որոշվում է տեղակալիչի հետ բենզոլային օղակի π էլեկտրոնների առաջացրած փոխազդեցության ուժով, և պայմանավորված չէ տեղակալիչի էլեկտրոնադոնոր կամ էլեկտրոնասակցեպտոր լինելով (նկար 17):



Նկար 17. Մոնոտեղակալված բենզոլի կլանման սպեկտրները.

- 1)բենզոլը հեքսանում, 2) տոլուոլը հեքսանում, 3) անիլինը մեթանոլում, 4)ֆենոլը հեքսանում, 5) նիտրոբենզոլը հեքսանում, 6)ֆենիլդիազոնիումի քլորիդը մեթանոլում:

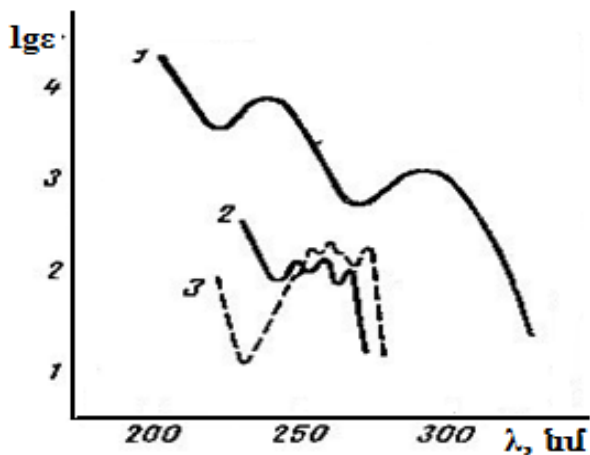
Ալկիլային տեղակալիչները և հալոգենները նպաստում են կլանման շերտի աննշան տեղաշարժմանը դեպի երկար ալիքներ և 200-260 նմ-ում ինտենսիվության մեծացմանը (նկար 17 և 18): Այս դեպքում կլանման բենզոլի շերտի տատանողական կառուցվածքը պահպանվում է:



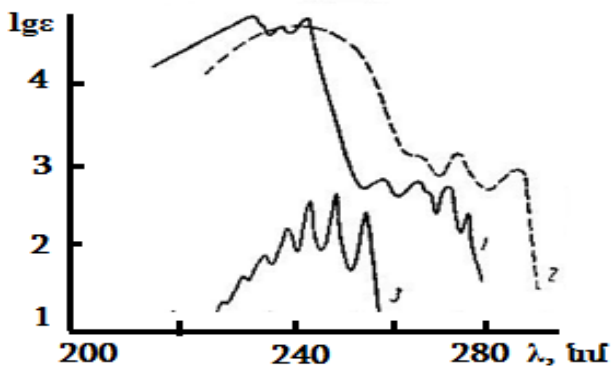
Նկար 18. Բենզոլի մոնոհալոգեն ածանցյալների կլանման սպեկտրերը հեքսանում.

- 1) բենզոլ, 2) քլորբենզոլ, 3) բրոմբենզոլ, 4) ֆտորբենզոլ:

Բենզոլային օղակում չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով բևեռային խմբեր ներմուծելիս (OH, OR, NH₂, NR₂) կատարվում է բենզոլի կլանման շերտի արտահայտված բառոքրոմ շեղում: Բենզոլային կլանման շերտի ինտենսիվությունն աճում է մոտ 10 անգամ: Անիլինում համարյա անհետանում է դրա տատանողական կառուցվածքը (նկար 17): Սպեկտրի այդպիսի ուժեղ փոփոխությունը կատարվում է հետերոատոմի չբաժանված էլեկտրոնային զույգի և արոմատիկ օղակի π -էլեկտրոնների փոխազդեցության հետևանքով: Չբաժանված էլեկտրոնային զույգի պաշարման դեպքում՝ (օրինակ՝ ամինախմբի աղի առաջացում) կլանման սպեկտրը նմանվում է բենզոլի ալկիլային հոմոլոգների սպեկտրին (նկար 19)



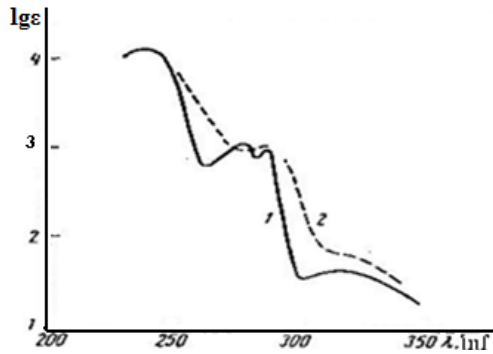
Նկար 19. Կլանման սպեկտրեր. 1)անիլինը մեթանոլում, 2)անիլինը ադաթթվի ջրային լուծույթում, 3)տոլուոլը հեքսանում:



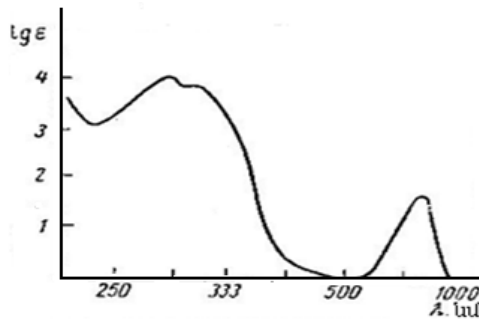
Նկար 20. Կլանման սպեկտրներ 1)ֆենիլացետատը հեպտանում, 2)ստիրոլը մեթանոլում, 3) բենզոլը հեպտանում:

Կրկնակի կամ եռակի կապեր պարունակող տեղակալիչների ներմուծումը հանգեցնում է կլանման շերտի ինտենսիվության մեծացմանը և կլանման շերտի շեղմանը դեպի սպեկտրի երկարալիքային կողմ (նկար 20):

Եթե տեղակալիչը կարբոնիլ խումբ է, ապա սպեկտրում կարող են նկատվել $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտեր: Դրանք լավ արտահայտված են բենզալդեհիդի և ացետոֆենոնի (ոչ բևեռային լուծիչներով) սպեկտրներում (նկար 21): Բևեռային լուծիչներում $n \rightarrow \pi^*$ անցման թույլ կլանման շերտերը ծածկվում են բենզոլային կլանման շերտով: $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը չի հայտնաբերվում նաև բենզոլային թթվի և դրա ածանցյալների սպեկտրում: $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը հստակ արտահայտվում է արոմատիկ նիտրոզո միացությունների սպեկտրներում (նկար 22):



Նկար 21. Ացետոֆենոնի կլանման սպեկտրը. 1) հեպտանում, 2) մեթանոլում:



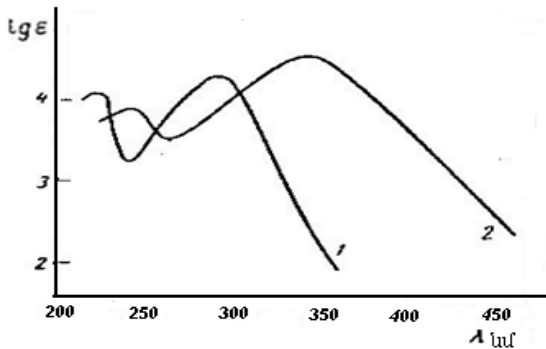
Նկար 22. Նիտրոբենզոլի կլանման սպեկտրը սպիրտում:

Նիտրոբենզոլի սպեկտրում նույնպես ի հայտ է գալիս ցածր ինտենսիվությամբ կլանում, որը պատկանում է նիտրոխմբի $n \rightarrow \pi^*$ անցմանը: Նիտրոբենզոլի սպեկտրի մնացած հատվածը շատ փոփոխված է՝ այլ մոնոտեղակալված բենզոլի սպեկտրների հետ համեմատած: Ջգալի փոփոխություն է նկատվում նաև ֆենիլդիագոնիումի կատիոնի սպեկտրում (նկար 17):

Պարզվել է, որ նիտրո- և կարբոնիլային միացությունների դեպքում կարող է ներմուլեկուլային լիցքը տեղաշարժվել, և

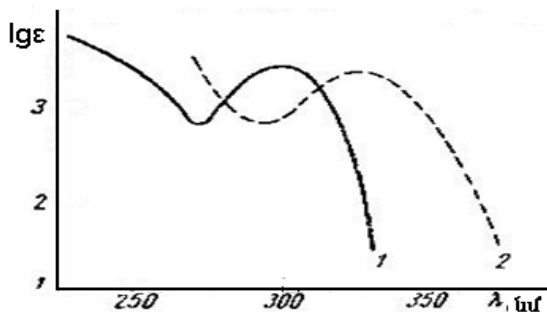
նիտրոբենզոլի ($\lambda_{\text{max}}=252$ նմ, $\epsilon=8660$) կարճալիքային կլանումը դառնում է լիցքի տեղաշարժի կլանման շերտ:

Տեղակալիչում զուգորդված բազմակի կապերի կուտակման դեպքում ի հայտ է գալիս բարձր ինտենսիվությամբ կլանման լայն շերտ, որը բնութագրում է մոլեկուլի ընդհանուր զուգորդված համակարգը (նկար 23):

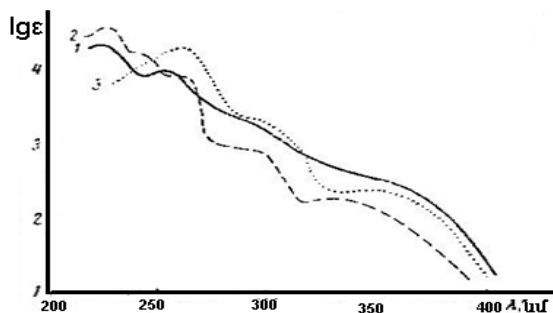


Նկար 23. Զուգորդված արոմատիկ միացությունների կլանման սպեկտրները՝ 1) բենզալացետոնը $C_6H_5CH=CHCOCH_3$ սպիրտում, 2) 1-ֆենիլպենտադիենալանիլինը $C_6H_5CH=CH-CH=CH-CH=N-C_6H_5$ սպիրտում:

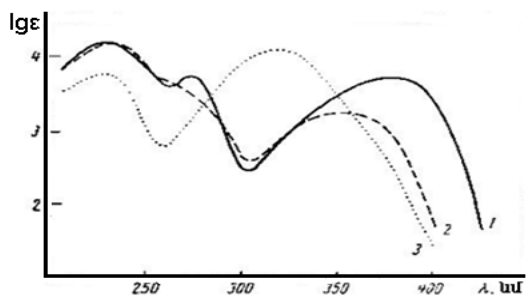
Բենզոլային օղակում երկու տեղակալիչների առկայության դեպքում միացության սպեկտրը պայմանավորված է տեղակալիչի բնույթով և միմյանց նկատմամբ դասավորությամբ (նկարներ 24, 25, 26).



Նկար 24. Ֆենիլենդիամինների կլանման սպեկտրները սպիրտում՝
1)օ-ֆենիլենդիամին, 2)պ-ֆենիլենդիամին:



Նկար 25. Նիտրոբենզալդեհիդների կլանման սպեկտրները
հեպտանում՝ 1) օրթո-, 2)մետա-, 3)պարանիտրոբենզալդեհիդ:



Նկար 26. Նիտրոանիլինների կլանման սպեկտրները
հեպտանում՝ 1)օրթո-, 2)մետա-, 3)պարանիտրոանիլին:

Երկտեղակալված բենզոլի սպեկտրի զգալի փոփոխությունն դիտվում է այն միացությունների դեպքում, որոնք միաժամանակ պարունակում են էլեկտրոնադոնոր և էլեկտրոնասկսեպտոր տեղակալիչներ, ի դեպ սպեկտրի բնույթը պայմանավորված է դրանց դիրքով՝ օրթո- և մետաիզոմերներն ունեն նմանատիպ սպեկտրներ, պարաիզոմերի սպեկտրը դրանցից կտրուկ տարբերվում է և սովորաբար ունենում է մեկ ինտենսիվ կլանման շերտ (նկար 26):

Բենզոլային օղակում տարբեր բնույթի տեղակալիչների քանակն ավելացնալու կամ դրանք բարդացնելու դեպքում սպեկտրում կարող են դիտվել արտահայտված փոփոխություններ, որոնք ընդհանրացման ենթակա չեն:

2.3.4. Հետերոցիկլիկ միացություններ

Հագեցած հետերոցիկլիկ միացությունները, որոնք պարունակում են չբաժանված էլեկտրոնային զույգով մեկ կամ մի քանի հետերոատոմներ, սպեկտրում ունեն $n \rightarrow \sigma^*$ անցմամբ պայմանավորված կլանման շերտեր: Թթվածին և ազոտ պարունակող հագեցած հետերոցիկլիկ միացությունների կլանման շերտերը վակուումային ՈւՄ մարզում են կամ դրա սահմանին: Ծծումբ պարունակող միացությունների համապատասխան կլանման շերտերը միջին և մոտակա ՈւՄ մարզում են:

Հինգանդամանի չհագեցած հետերոցիկլիկ միացություններ: Այս միացություններն ունեն կլանման երկու շերտեր՝ ինտենսիվ կարճալիքային կլանման շերտ 200-210 նմ մարզում և փոքր ինտենսիվությամբ կլանման շերտ սպեկտրի ավելի երկարալիքային մարզում: Ֆուրանի ($\epsilon \approx 1$) երկարալիքային կլանման շերտն ունի ավելի ցածր ինտենսիվություն, քան թիոֆենը ($\epsilon \approx 4500$) (աղյուսակ 5):

Աղյուսակ 5.

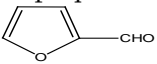
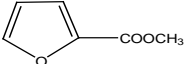
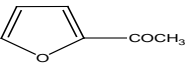
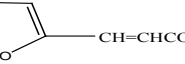
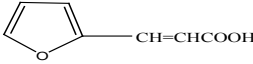
Չհազեցած հինգանդամանի հետերոցիկլիկ միացությունների կլանումը.

Միացություն	λ _{սո.} նմ	Է _{սո.}	λ _{սո.} նմ	Է _{սո.}	Լուծիչ
ֆուրան	200	10000	252	1	հեքսան
թիոֆեն	-	-	235	4500	»
պիրրոլ	210	15000	350	300	»
իմիդազոլ	210	5000	250	60	սպիրտ
պիրազոլ	210	5000	250	60	»
1,2,3-տրիազոլ	210	3980	-	-	»
թիազոլ	-	-	240	4000	»

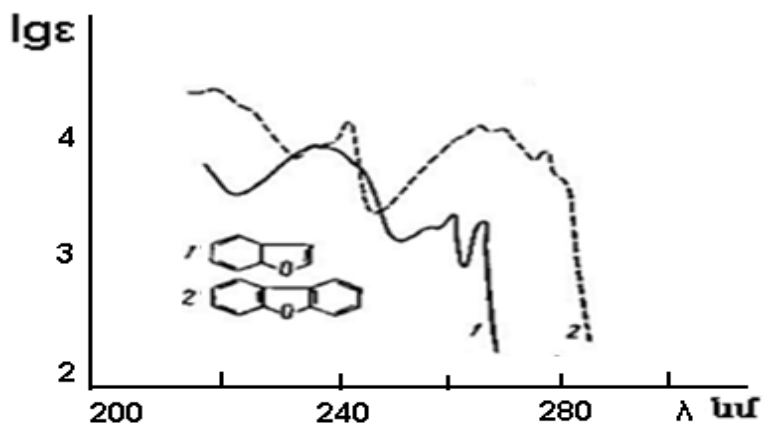
Ոչ բևեռային լուծիչներում ֆուրանի և պիրրոլի դեպքում դիտարկվում է երկարալիքային կլանման շերտի տատանողական կառուցվածք: Տեղակալիչ ներմուծելիս, հատկապես չբաժանված էլեկտրոնային զույգ կամ բազմակի կապեր պարունակող կլանման շերտն ունենում է բատոքրոմ շեղում, և այն կարող է ծածկել ցածր ինտենսիվությամբ կլանման շերտը (աղյուսակ 6):

Աղյուսակ 6.

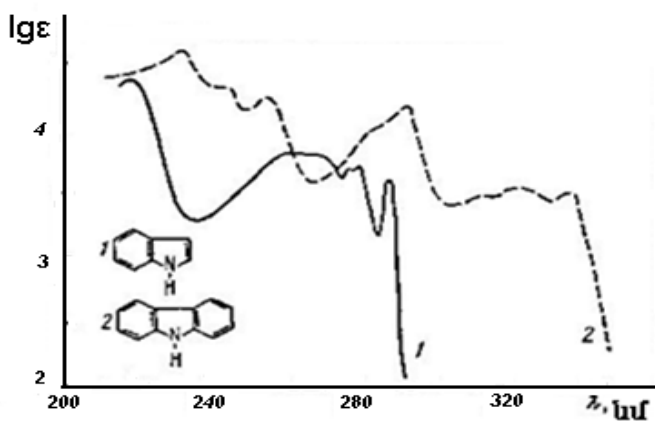
Ֆուրանի ածանցյալների կլանումը.

Միացություն	λ _{սո.} նմ	Է _{սո.}	λ _{սո.} նմ	Է _{սո.}	Լուծիչ
ֆուրան 	200	10000	252	1	հեքսան
	278	15000	-	-	ջուր
	245	17000	-	-	սպիրտ
	275	13900	-	-	ջուր
	303	50000	-	-	հեքսան

Հինգանդամանի հետերոցիկլի հետ կոնդենսացված բենզոլային օղակ պարունակող միացությունները նույնպես սպեկտրում ունեն կլանման երկու շերտեր՝ տատանողական կառուցվածքով (նկար 27 և 28):



Նկար 27. Կլանման սպեկտրերը հեպտանում՝
1)բենզոֆուրան, 2)դիբենզոֆուրան:



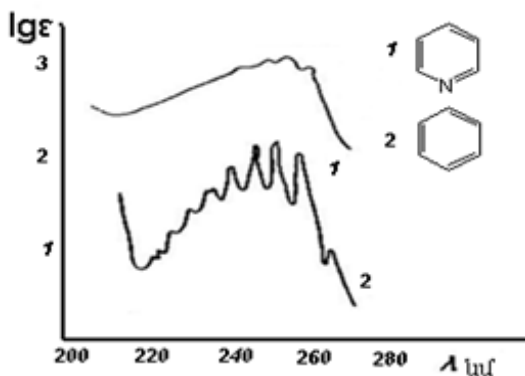
Նկար 28. Կլանման սպեկտրերը հեպտանում՝
1)ինդոլ, 2)կարբազոլ:

Վեցանդամանի արոմատիկ հետերոցիկլիկ միացություններ: Արոմատիկ մոնոազոցիկլիկ միացությունների (պիրիդին, խինոլին, ալրիդին) սպեկտրները (աղյուսակ 7) քիչ են տարբերվում դրանց համապատասխան ածխաջրածինների սպեկտրներից:

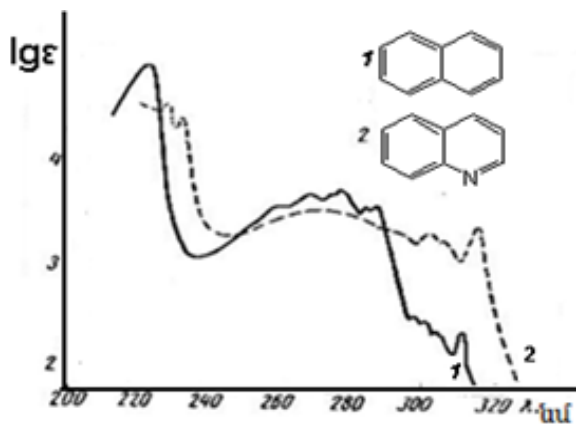
Աղյուսակ 7.

Միացություն	λ _{սո.} նմ	ε _{սո.}	λ _{սո.} նմ	ε _{սո.}	Լուծիչ
պիրիդին	195	7500	250	2000	հեքսան
խինոլին	275	4500	311	6300	»
ալրիդին	252	170000	347	8000	սպիրտ

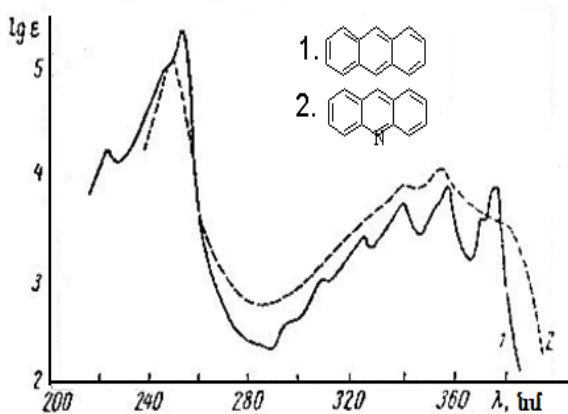
Տարբերությունն այն է, որ հետերոցիկլիկ միացությունների սպեկտրներում նկատվում է երկարալիքային կլանման շերտի ինտենսիվության բարձրացում և տատանողական կառուցվածքի հարթեցում (նկարներ 29, 30 և 31):



Նկար 29. Վլանման սպեկտրները սպիրտում՝
1) պիրիդին, 2) բենզոլ:

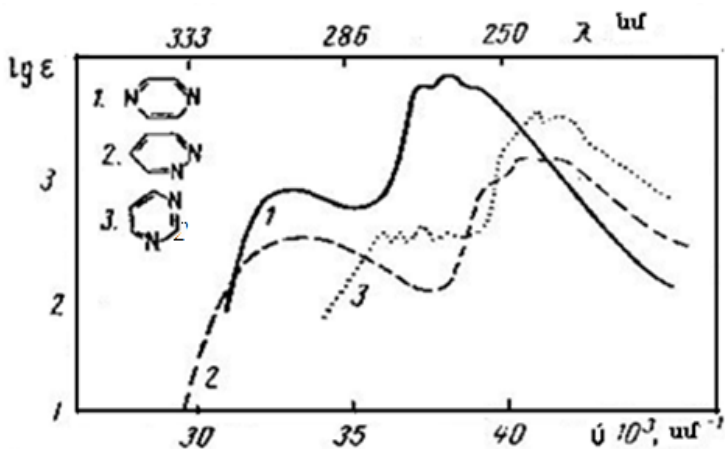


Նկար 30. Գլանման սպեկտրները ցիկլոհեքսանում՝ 1) նաֆթալին, 2) խինոլին



Նկար 31. Գլանման սպեկտրները սպիրտում՝
1) անտրացեն, 2) ակրիդին:

Արոմատիկ օղակում =CH խմբի փոխարինումը =N-ով հանգեցնում է $n \rightarrow \pi^*$ անցման առաջացմանը: Պիրիդինի լուծույթի սպեկտրում $n \rightarrow \pi^*$ կլանում չի դիտվում, այն դրա գոլորշիների սպեկտրում հայտնվում է միայն ուսի տեսքով: Ցիկլում ազոտի ատոմների քանակը մեծանալիս $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտը շեղվում է դեպի երկարալիքային կողմը, և դիագնոզիկիկ միացությունների դեպքում այն զգալիորեն տարբերվում է, իսկ սիմետրիկ տետրազինի դեպքում այն նկատվում է տեսանելի մարզում (նկար 32):



Նկար 32. Կլանման սպեկտրները ջրային լուծույթում՝
1)պիրազին, 2)պիրիդազին, 3)պիրիմիդին:

2.4. Էլեկտրոնային սպեկտրների կիրառումը դեղերի վերլուծության մեջ

ՈւՄ և տեսանելի մարզի սպեկտրաչափությունը կիրառվում է դեղանյութերի կառուցվածքը որոշելու, նույնականացնելու և քանակական վերլուծության համար: Օրգանական միացությունների կառույցը որոշելու և նույնականացնելու համար 800-200 նմ միջակայքում լայնորեն կիրառվում են կլանման էլեկտրոնային սպեկտրները, քանի որ 190 նմ-ից ցածր մարզում չափումը կատարվում է բարդ սարքավորումներով:

Ինչպես հայտնի է, 800-200 նմ մարզում չեն կլանում ալիֆատիկ և ալիցկլիկ շարքի սահմանային ածխաջրածինները, ինչպես նաև դրանց ածանցյալներից սպիրտները, եթերները և ամինները: Այդ մարզի սահմանում է նաև մոնոօլեֆինների և մոնոացետիլենների կլանումը:

Ալկիլ քլորիդների, չզուգորդված կարբոնաթթուների և դրանց ածանցյալների կլանման շերտերի սահմանը 200-250 նմ մարզում է: Հետևաբար այդպիսի միացությունները չեն որոշվում սովորական ՈւՄ սպեկտրասկոպիայի միջոցով:

Էլեկտրոնային սպեկտրերն օգտագործվում են այն օրգանական միացություններն ուսումնասիրելու համար, որոնք պարունակում են զուգորդված կապերի համակարգ, ինչպես նաև հետերոատոմներ պարունակող չզուգորդված միացությունների դեպքում, որոնք 200 նմ-ից բարձր մարզում ունեն $n \rightarrow \pi^*$ անցման կլանման շերտեր, և որոշ հալոգենածանցյալների դեպքում:

Օրգանական միացությունների կլանման սպեկտրներն ուսումնասիրելիս դեկավարվում են կլանման մոլյար գործակցի արժեքով և գազաթնակետում ալիքի երկարությամբ:

Կլանման ցածր ինտենսիվության շերտերը ($l_{ge} < 2$) պայմանավորված են ալդեհիդներում և կետոններում կարբոնիլային և թիոկարբոնիլային խմբերով և նիտրո- ու նիտրոզոխմբերով:

Կլանման շերտերը 250-300 նմ մարզում կարող են պայմանավորված լինել պարզ բենզոլային միացություններով: Այդ կլանման շերտերը հաճախ ունենում են տատանողական կառուցվածք:

Ինտենսիվ կլանման շերտերը $\lambda_{max} > 200$ նմ և $l_{ge} \geq 4$ բնորոշ են զուգորդված կապերով միացություններին: Կլանման շերտի դիրքը պայմանավորված է մոլեկուլի կառուցվածքով և առաջին հերթին քրոմոֆոր խմբերի փոխադարձ դասավորությամբ:

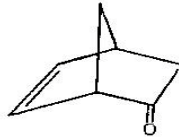
Եթե քրոմոֆորներն անմիջականորեն միացված են իրար, ապա սպեկտրում դիտվում է զգալի փոփոխություն՝ առանձին քրոմոֆորներ պարունակող միացությունների համեմատ:

Եթե քրոմոֆորները բաժանվում են մեկ մեթիլ խմբով, ապա դրանց միջև փոխազդեցությունը զգալիորեն նվազում է, և սպեկտրում փոփոխությունը մեծ չի լինում: Դա այդպես է միայն այն դեպքում, երբ մոլեկուլում ներմոլեկուլային փոխարկումներ չկան (օր.՝ կետոենոլային տաուտոմետրիան):

Եթե քրոմոֆոր խմբերը միմյանցից բաժանված են երկու կամ ավելի մեթիլենային խմբերով, ապա դրանց սպեկտրը առանձին քրոմոֆոր խմբերով միացությունների սպեկտրի համադրումն է:

Մի քանի հազեցած խմբերով բաժանված քրոմոֆոր խմբեր պարունակող միացությունների դեպքում երբեմն դիտվում է սպեկտրի փոփոխություն: Դա կարող է բացատրվել տարածության մեջ քրոմոֆորների մոտ դասավորությամբ, որի շնորհիվ կատարվում է դրանց π -էլեկտրոնային ամպերի փոխազդեցությունը: Ներմոլեկուլային փոխազդեցության այդպիսի ձևը

հանդիպում է կարբոնիլային միացությունների դեպքում: Օրինակ՝ նշված բիցիկլիկ կետոնի համար կարբոնիլ խմբի կլանման շերտը շեղված է մինչև 305 նմ և մեծացած է ըստ ինտենսիվության, որը բացատրվում է կարբոնիլ խմբի և կրկնակի կապի տարածական մոտ դասավորվածությամբ:



Ստորև ներկայացված են էլեկտրոնային սպեկտրասկոպիայի միջոցով օրգանական մոլեկուլի կառույցը որոշելու օրինակներ.

1.ՈւՄ-սպեկտրով հեշտ են տարբերվում գուգորդված և չգուգորդված կապերով միացությունները:

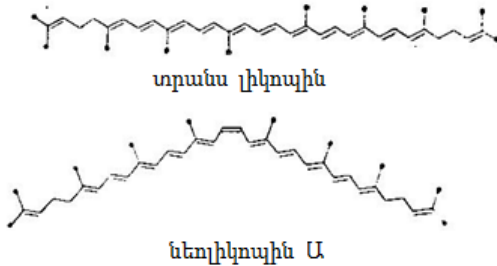
2.Կլանման շերտի առավելագույն արժեքով հաստատվում են ոչ սահմանային ածխաջրածինների և կարբոնիլային միացությունների գուգորդված համակարգերի կառուցվածքները:

3.Ջուգորդման խախտումը՝ ստերիկ գործոնով պայմանավորված, հանգեցնում է կլանման սպեկտրի փոփոխմանը: Դրա ապացույցն են դիֆենիլային միացությունները: Օրինակ՝ ծավալով մեծ տեղակալիչների ներմուծումը օրթո դիրքում խախտում է մոլեկուլի գուգորդվածությունը, որի հետևանքով կլանման սպեկտրը նմանվում է համապատասխան տեղակալված բենզոլի սպեկտրին:

Նմանատիպ դրսևորում է դիտվում օրթո տեղակալված անիլինների դեպքում, որոնցում տեղակալիչները խախտում են ազոտի n-էլեկտրոնների և բենզոլային օղակի π -էլեկտրոնների փոխազդեցությունը:

4. ՈւՄ-սպեկտրաչափությունը կարող է կիրառվել ցիս և տրանս իզոմերները տարբերակելու համար, այն դեպքում, երբ դրանք պարունակում են զուգորդված բազմակի կապեր, ի դեպ սովորաբար $\pi \rightarrow \pi^*$ անցման երկարալիքային կլանման շերտի ինտենսիվությունը տրանս իզոմերի դեպքում միշտ բարձր է, քան ցիս իզոմերի դեպքում:

Երկար պոլիենային շղթայով միացության թեկուզ մեկ չհագեցած կապի կոնֆիգուրացիայի փոփոխությունն արտահայտվում է կլանման սպեկտրի վրա: Օրինակ՝ տրանս լիկոպինի կլանման շերտի $\lambda_{\text{max}}=504$ նմ ($\epsilon=170000$) և 470 նմ ($\epsilon=186000$), իսկ նեոլիկոպին Ա-ի կլանման շերտի $\lambda_{\text{max}}=500$ նմ ($\epsilon=100000$) և $\lambda_{\text{max}}=470$ նմ ($\epsilon=122000$):



Կլանման սպեկտրների կիրառմամբ օրգանական միացությունների կառուցվածքը ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտ է համեմատել որոշվող նյութի սպեկտրները հայտնի նյութերի սպեկտրների հետ:

Քանի որ ՈւՄ-սպեկտրները հիմնականում հայտնվում են զուգորդված չհագեցած կապերով համակարգերում, ուստի որպես մոդելային միացություն կարող են օգտագործվել այն նյութերի սպեկտրները, որոնք պարունակում են նման բազմակի կապերով համակարգեր: Պետք է նկատի ունենալ, որ հետազոտվող նյութի և մոդելային նյութի կլանումները համեմատելիս

բավարար չէ օգտվել միայն ալիքի երկարությունից և ինտենսիվությունից, պետք է համեմատել ամբողջ տիրույթը և միայն ամբողջ կլանման շերտի համընկման դեպքում կարելի է իրականացնել զուգորդված համակարգի նույնականացում:

ՈւՄ-սպեկտրասկոպիայի մեթոդը կիրառում են ինչպես դեղանյութերի նույնականացման, այնպես էլ քանակական վերլուծության համար: Այս դեպքում հաշվարկները կատարում են՝ օգտվելով Բուգեր-Լամբերտ-Բերի օրենքից: Դեղանյութերի էլեկտրոնային սպեկտրները ստանում են՝ շատ նոսր լուծույթներ կիրառելով (10^{-2} մինչև 10^{-5} Մ): Որպես լուծիչներ կարելի է օգտագործել այն նյութերը, որոնք հետազոտվող մարզում կլանում չեն առաջացնում և չեն փոխազդում լուծված նյութի հետ: ՈւՄ- և տեսանելի մարզի սպեկտրաչափության մեջ առավել հաճախ որպես լուծիչներ կիրառվում են սահմանային ածխաջրածինները, ջուրը, սպիրտները, պարզ եթերները և թթուները:

Պետք է հաշվի առնել, որ լուծիչներն ազդում են հետազոտվող նյութի կլանման սպեկտրի վրա: Նկատվող փոփոխությունները պայմանավորված են լուծիչի բնույթով և հատկություններով: Եթե ոչ բևեռային միացությունը լուծված է ոչ բևեռային լուծիչում, ապա սպեկտրը նմանվում է գազային ֆազում սպեկտրին: Բևեռային լուծիչներում ոչ բևեռային միացությունների սպեկտրը ձևափոխվում է դիպոլ-ինդուկցված դիպոլային փոխազդեցության հետևանքով: Առավել զգալի սպեկտրի փոփոխություններ են դիտվում բևեռային նյութը բևեռային լուծիչում լուծելիս: Դրանք պայմանավորված են ուժեղ դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցություններով: Պրոտոնային լուծիչներում առաջանում են նաև ջրածնական կապեր, որոնք էլ ավելի են ձևափոխում նյութերի կլանման սպեկտրները:

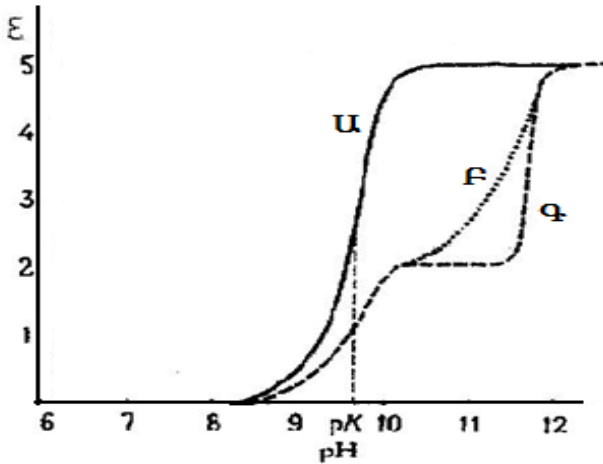
2.5. ՈւՄ-սպեկտրաչափության մեթոդի կիրառումը մոլեկուլային կենսաբանության մեջ և կենսաֆիզիկայում

ՈւՄ-սպեկտրաչափությունը կարելի է կիրառել նաև մակրոմոլեկուլների կառուցվածքային պարամետրերը որոշելու համար (օրինակ՝ սպիտակուցի α -պարուրվածության աստիճանը): ՈւՄ-սպեկտրաչափությամբ կարելի է հսկել սպիտակուցի մոլեկուլների փոխազդեցությունը և որոշել այդ պրոցեսի պայմանները, կինետիկան:

ՈւՄ-սպեկտրասկոպիայի մեթոդով որոշում են պարուրկծիկ անցումները սպիտակուցներում կամ երկշղթա ԴՆԹ-ում՝ դենատուրացիան և ռենատուրացիան pH-ի, ջերմաստիճանի, իոնական ուժերի փոփոխման դեպքում: Սպիտակուցի ներսում թաքնված քրոմոֆորը դենատուրացիայի դեպքում (մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիայի փոփոխություն) դառնում է լուծիչին հասանելի, որն ուղեկցվում է հիպերքրոմիզմով:

ՈւՄ-սպեկտրասկոպիայի կիրառություններից մեկն էլ սպիտակուցների սպեկտրալուսաչափական տիտրումն է: Սպիտակուցների կառուցվածքների շատ հետազոտություններում ամինաթթուների իոնացված ծայրային խմբերի պրոտոնների դիսոցման pK-ի որոշման անհրաժեշտություն է առաջանում, քանի որ այդ մեծությունը ցույց է տալիս սպիտակուցում ամինաթթուների տեղակայումը: Այն հաճախ կարելի է որոշել սպեկտրալուսաչափական եղանակով, քանի որ դիսոցմանը զուգընթաց փոփոխվում է քրոմոֆորներից որևէ մեկի սպեկտրը (օրինակ՝ թիրոզինի դեպքում): Դիտարկենք հիպոթետիկ թիրոզին պարունակող սպիտակուց: Ենթադրենք, թե այդ սպիտակուցում պարունակվում է 5 թիրոզինային մնացորդ: Եթե դրանք բոլորը տեղակայված են սպիտակուցի մակերևույթին և

իոնացվում են pH-ը մեծացնելիս, ապա թիրոզինի մնացորդի համար պատասխանատու սպեկտրը բարձր pH-ի պայմաններում կմոտենա ազատ թիրոզինի սպեկտրին, որն արտահայտված է նկար 33-ում:



Նկար 33. Թիրոզինի տիտրման կլանման շերտերը, որոնք ստացվել են λ_{295} ալիքի երկարության տակ: Սպիտակուցը պարունակում է 5 թիրոզինային մնացորդ՝ Ա՝ բոլոր 5 մնացորդները մակերևույթի վրա են, Բ՝ երկու մնացորդը մակերևույթին է, երեքը ոչ բևեռային հատվածում և հետևաբար չեն տիրոջում, Գ՝ երեք ներքին մնացորդները բևեռային հատվածում են և հասանելի են լուծիչի համար:

Այլ խոսքով, D_{295} -ի (իոնական ձևերի համար λ_{max})՝ pH-ից կախվածությունը նկարում Ա կլանման շերտն է: Երբ, ընդհակառակը, երեք թիրոզինային մնացորդները տեղակայված են ներսում՝ ոչ բևեռային հատվածում, ստացված կլանման շերտը համապատասխանում է նկարում պատկերված Բ կլանման շերտին: Ի դեպ, շատ բարձր pH-ի դեպքում կլանման շերտում

դիտվում է D₂₉₅-ի մեծ աճ: Դա ցույց է տալիս այն, որ ներքին թիրոզինային մնացորդները հասանելի են դարձել լուծիչի համար, այսինքն՝ սպիտակուցը բացվել է (բնավորվել է): Եթե երեք ներքին թիրոզինային մնացորդները գտնվեին բևեռային հատվածում, ապա կստացվեր կլանման շերտ, որը նման է Գ կլանման շերտին (նկար 33), որը ցույց է տալիս, որ այդ երեք մնացորդներն ունեն քK-ի արժեք, որը, գրավելով միջանկյալ դիրք, տարբերվում է մնացած երկու վիճակներից:

Հարցեր ինքնաստուգման համար

1. Կլանման և արձակման սպեկտրների բնութագիրը: Պլանկի հավասարումը:

2. Էլեկտրամագնիսական ալիքները բնութագրող ալիքային պարամետրերը՝ ալիքի հաճախականություն, ալիքի երկարություն, ալիքային թիվ, դրանց արտահայտման եղանակները (չափողականությունը):

3. Էլեկտրամագնիսական սպեկտրի բնութագիրը:

4. Տարբեր ալիքի երկարությամբ ճառագայթումը կլանելու հետևանքով մոլեկուլներում ընթացող հիմնական գործընթացները և դրանց հիման վրա կիրառվող ֆիզիկաքիմիական եղանակները:

5. Կլանման օրենքներ: Բուգեր-Լամբերտ-Բերի միացյալ օրենքը: Կիրառման սահմափակումները:

6. Կլանման ինտենսիվություն: Ինտենսիվության գործակցի արտահայտման տեսակները (կլանում, անցանելիություն, օպտիկական խտություն, տեսակարար և մոլյար կլանումներ), դրանց միջև փոխադարձ կապը:

7. ՈւՄ և տեսանելի մարզում էլեկտրամագնիսական ճառագայթների կլանման հետևանքով կատարվող էլեկտրոնային անցումների բնութագիրը, տեսակները՝ π - π^* , σ - σ^* , n - σ^* , n - π^* էլեկտրոնային անցումներ:

8. N-Q և N-V անցումների բնորոշումը:

9. Կլանումը արգելակող պայմանները բնութագրող կանոնները: Մինզլետ-սինզլետային և սինզլետ-տրիպլետային էլեկտրոնային անցումներ:

10.Մուլեկուլներում ընթացող հիմնական էլեկտրոնային ան-
ցումների բնութագրումը ֆորմալդեհիդի օրինակով:

11.Քրոմոֆոր, աուքսոքրոմ խմբավորումներ, սահմանումը:
Քրոմոֆոր խմբերի կլանիչ հատկությունների վրա ազդող
գործոնները: Էլեկտրոնային սպեկտրների տեղաշարժերի
առաջացման պատճառները:

12.Բատոքրոմ և հիպոքրոմ շեղումներ: Հիպոքրոմ, հի-
պերքրոմ էֆեկտներ: Դրանց բնորոշումը:

13.Հազեցած (ալկաններ, ցիկլոալկաններ) և չհազեցած
ալիֆատիկ (ալկեններ, դիեններ, ալկիններ, ցիկլոալկեններ)
միացությունների էլեկտրոնային սպեկտրների բնութագիրը:
Զուգորդված չհազեցած կապերով միացությունների կլանման
շերտերի բնութագիրը:

14.Կարբոնիլ խումբ պարունակող միացությունների (ալդե-
հիդներ, կետոններ, կարբոնաթթուներ, էսթերներ և ամիդներ)
էլեկտրոնային սպեկտրների բնութագիրը: α,β -չհազեցած ալդե-
հիդների և կետոնների էլեկտրոնային անցման կլանման
շերտերը, լուծիչի բևեռայնության ազդեցությունը կլանման
շերտի վրա:

15.Արոմատիկ միացությունների էլեկտրոնային սպեկտրնե-
րի բնութագիրը: Դիֆենիլների կլանման առանձնահատ-
կությունները: Կլանման շերտերի տեղաշարժ առաջացնող
տեղակալիչները: Երկտեղակալված բենզոլի ածանցյալների
էլեկտրոնային սպեկտրների բնութագիրը: Լուծիչների բնույթի
ազդեցությունը կլանման շերտի վրա:

16.Հինգ- և վեցանդամանի հետերոցիկլիկ միացությունների
(ֆուրան, պիրոլ, թիոֆեն, իմիդազոլ, պիրիդին, պիրազին,
պիրիդազին, պիրիմիդին) էլեկտրոնային սպեկտրների բնութա-

գիրը: Կոնդենսացված հետերոցիկլիկ համակարգերի (բենզոֆուրան, ալրիդին, ինդոլ, խինոլին) կլանման սպեկտրները:

17.ՈւՄ և տեսանելի մարզում կլանման ինտենսիվությունը չափելու համար կիրառվող սարքավորումները: Սպեկտրալուսաչափի հիմնական կառուցվածքային միավորները:

18.Կլանման թվացյալ գործակից: Վակուումային, մոտակա և հեռավոր ՈւՄ-մարզերի բնութագրումը, գործնական կիրառման սահմանափակումները:

19.Էլեկտրոնային սպեկտրների կիրառումը դեղերի վերլուծության մեջ:

20.ՈւՄ-սպեկտրաչափական մեթոդի կիրառումը մոլեկուլային կենսաբանության մեջ և կենսաֆիզիկայում:

Լաբորատոր պարապմունք N 1
Ֆարմակոպեական հոդված
Tablettae Acidi acetylsalicylici 0.3 et 0.5
Таблетки кислоты Ацетилсалициловой 0,3 г или 0,5 г

Նկարագրություն

Սպիտակ, մարմարանման դեղահատեր են՝ թույլ թթվային համով: Արտաքին տեսքը պետք է համապատասխանի ՊՖ XI-ի պահանջներին (2-րդ հրատ. էջ 154):

Իսկություն

1. 0,5գ տրորված դեղահատերի փոշին 3 րոպե եռացնել 5մլ կծու նատրիումի հետ, ապա սառեցնել և թթվեցնել 5մլ նոսր ծծմբական թթվով: Նստում է սպիտակ, բյուրեղային նստվածք: Լուծույթը լցնել այլ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 2մլ 95%-անոց սպիրտ և 2մլ խիտ ծծմբական թթու. զգացվում է քացախաթթվի էթիլ էսթերի հոտ: Նստվածքին ավելացնել 1մլ 1Մ NaOH և 0,1մլ FeCl₃. առաջանում է մանուշակագույն գունավորում:

2. 0,2գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել հախճապակյա թասիկի մեջ, ավելացնել 0,5մլ խիտ ծծմբական թթու, խառնել և ավելացնել 0,1մլ ջուր: Ձգացվում է քացախաթթվի հոտ: Ապա ավելացնել 0,1մլ ֆորմալին. առաջանում է վարդագույն գունավորում:

Միջին զանգվածը որոշելը

Դեղահատերի միջին զանգվածը պետք է կազմի 0,4g ± 7,5%՝ 0,3g դեղաչափի դեպքում և 0,6g ± 5,0%՝ 0,5g դեղաչափի դեպքում:

Զանգվածի միատարրություն

Առանձին որոշվում է 20 դեղահատի զանգվածը, նշված դեղահատերից 18/20-ի դեպքում շեղումը կարող է կազմել ±7,5%, իսկ 2/20-ի դեպքում՝ ±15%-ից ոչ ավելի:

Թույլատրելի խառնուրդներ

Սալիցիլաթթվի պարունակությունը որոշելը:

0,5գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 10մլ 95%-անոց սալիքտ, խառնել 2 րոպե, ավելացնել 2մլ 0,2%-անոց երկաթամոնիումային շիբի լուծույթ, ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը, խառնել, ֆիլտրել ֆիլտրի թղթով՝ հեռացնելով ֆիլտրատի առաջին 10մլ-ը:

Ստացված լուծույթի լուսակլանումը չափում են ՖԷԿ-ով, 540նմ ալիքի երկարության տակ և կյուվետի 50մմ շերտի հաստության պայմաններում, որպես համեմատող լուծույթ օգտագործել ստուգիչ փորձի լուծույթը: Զուգահեռ որոշում են սալիցիլաթթվի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը: Դեղահատում ազատ սալիցիլաթթվի քանակությունը գրամներով որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (D \times a_0 \times 2 \times 50 \times P) / (D_0 \times a \times 100 \times 50) = (D \times a_0 \times P) / (D_0 \times a \times 50),$$

որտեղ՝

D-ն հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D₀-ն սալիցիլաթթվի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

a-ն դեղահատի քանակությունը գրամներով,

a₀-ն ստանդարտ աշխատանքային լուծույթ պատրաստելու համար վերցված սալիցիլաթթվի քանակությունը գրամներով,

P-ն մեկ դեղահատի միջին զանգվածը գրամներով:

Ազատ սալիցիլաթթվի պարունակությունը դեղահատում համապատասխանաբար պետք է լինի ոչ ավելի, քան 0,00062 կամ 0,00125գ՝ հաշվարկված դեղահատի միջին զանգվածով:

Մալիցիլաթթվի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի պատրաստումը.

100 մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ տեղավորել 0,01գ սալիցիլաթթու, տաքացնելով լուծել 70մլ ջրում, ապա սառեցնել մինչև սենյակային ջերմաստիճան և ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը (լուծույթ Ա):

Լուծույթ Ա-ի պահպանման ժամկետը՝ 2 օր:

Լուծույթ Ա-ի 2 մլ-ը տեղափոխել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 10մլ 96%-անոց սպիրտ, 2մլ 0,2%-անոց երկաթամոնիումային շիբի լուծույթ և ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը (լուծույթ Բ): Օգտագործում են թարմ պատրաստված լուծույթը:

Քանակական որոշում

0,3գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 100մլ տարողությամբ տիտրման փորձանոթի մեջ, ավելացնել ֆենոլֆտալեինով չեզոքացված 10մլ 96%-անոց սպիրտ և եռացնել 1 րոպե: Ապա լուծույթը սառեցնել մինչև 100C° և տիտրել 0,1 Մ կծու նատրիումի լուծույթով մինչև վարդագույն գունավորում (ինդիկատոր ֆենոլֆտալեին):

1մլ 0,1 Մ կծու նատրիումի լուծույթին համապատասխանում է 0,0182գ ացետիլսալիցիլաթթու, որը համապատասխանաբար պետք է լինի 0,287-0,318գ՝ 0,3գ դեղաչափի դեպքում կամ 0,475-0,525գ՝ 0,5գ դեղաչափի դեպքում՝ հաշված մեկ դեղահատի միջին զանգվածով:

Լարբորատոր պարապմունք N 2
Ֆարմակոպեական հոդված
Tablettae Cinnarizini 0.025
Таблетки циннаризина 0.025 г

Ցինարիզինի դեղահատեր 0.025գ /տրանս-1-ցիննամիլ-4-դիֆենիլմեթիլ պիպերազին/:

Նկարագրություն

Սպիտակ կամ սպիտակադեղնավուն դեղահատեր են: Արտաքին տեսքը պետք է համապատասխանի ՊՖ XI-ի պահանջներին:

Իսկություն

Քանակական հայտնաբերման համար պատրաստված լուծույթ Բ-ի ուլտրամանուշակագույն սպեկտրը 220-280նմ մարզում ունի առավելագույն կլանում 229±2 նմ և 253±2 նմ, նվազագույնը՝ 223±2 նմ, 236±2 նմ: Քանակական հայտնաբերումից ստացված լուծույթ Ա-ի 10մլ-ը տեղափոխել 50մլ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծիչով հասցնել մինչև նիշը և խառնել /լուծույթ Ա 1/: Լուծույթ Ա 1-ի ՈՒՄ սպեկտրը 275-320 նմ մարզում ունի առավելագույն կլանում 283±2 նմ և 293±2 նմ, նվազագույնը՝ 281±2 նմ, 290±2 նմ:

Միջին զանգվածը որոշելը

Որոշում են 20 դեղահատի կշռումով 0,001 գ ճշտությամբ: Միջին զանգվածը պետք է կազմի 0,139 գ-ից մինչև 0,162գ:

Զանգվածի միատարրությունը: Առանձին որոշվում է 20 դեղահատի զանգվածը, նշված դեղահատերից 18/20-ի դեպքում շեղումը կարող է կազմել ±7,5%, իսկ 2/20-ի դեպքում՝ ±15%-ից ոչ ավելի:

Դոզավորման միատարրությունը

Որոշում են ՊՖ XI-ի պահանջներին համապատասխան (2-րդ հրատ. էջ 154):

1 դեղահատը տրորել հավանգում, ավելացնել 80մլ 95%-անոց սպիրտ, ապա տեղափոխել 100մլ չափիչ փորձանոթի մեջ և թափահարել 10 ր, նույն սպիրտով հասցնել մինչև նիշը, խառնել և ֆիլտրել ֆիլտրի թղթով մինչև թափանցիկ ֆիլտրատի ստացումը: 4մլ ֆիլտրատը տեղափոխել 100մլ չափիչ փորձանոթի մեջ, հասցնել մինչև նիշը 95%-անոց սպիրտով: Ստացված լուծույթի օպտիկական խտությունը չափել սպեկտրալուսաչափով 253նմ ալիքի երկարության տակ և 10մմ շերտի հաստության պայմաններում: Որպես համեմատող լուծույթ օգտագործել 95%-անոց սպիրտ: Զուգահեռ չափում են ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը: 1 դեղահատում ցինարիզինի պարունակությունը գրամներով որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (D_1 \times a_0 \times 100 \times 2 \times 100) / (D_0 \times 1 \times 100 \times 100 \times 4) = (D_1 \times a_0) / (D_0 \times 2),$$

որտեղ՝

D_1 -ը՝ հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,
 D_0 -ն՝ ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

a_0 -ն՝ ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի բանակը գրամներով (վերահաշվարկված 100% նյութի դեպքում):

Լշում: Ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի պատրաստումը

0,05գ ցինարիզինը տեղավորել 100մլ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 80մլ 95%-անոց սպիրտ, խառնել մինչև լուծվելը և սպիրտով ծավալը հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից 2մլ տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, 95%-անոց սպիրտով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել: 1մլ ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթը պարունակում է մոտավորապես 0,00001գ ցինարիզին: Օգտագործել թարմ պատրաստված լուծույթը:

1 դեղահատում պարունակվող դեղանյութի թույլատրելի շեղումները կարող են կազմել ոչ ավելի, քան $\pm 15\%$ միջին զանգվածից և ոչ մի դեղահատում չպետք է գերազանցի $\pm 25\%$ -ը:

Քանակական հայտնաբերումը

0.3գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 100մլ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 80մլ 95%-անոց սպիրտ, խառնել 20ր և նույն սպիրտով ծավալը հասցնել մինչև նիշը (լուծույթ Ա): Ստացված լուծույթը ֆիլտրել ֆիլտրի երկշերտ թղթով մինչև ստացվի թափանցիկ լուծույթ, հեռացնել ֆիլտրատի առաջին 10մլ-ը: 2մլ ֆիլտրատը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, 95%-անոց սպիրտով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել (լուծույթ Բ): Թարմ պատրաստված լուծույթ Բ-ի օպտիկական խտությունը չափում են սպեկտրալուսաչափով 253նմ ալիքի երկարության տակ և կյուվետի 10մմ շերտի հաստության պայմաններում: Որպես համեմատող լուծույթ օգտագործել 95%-անոց սպիրտ: Զուգահեռ չափել ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը: 1 դեղահատում ցինարիզինի պարունակությունը գրամներով որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$X = (D_1 \times a_0 \times 2 \times 100 \times 100 \times b) / (D_0 \times 100 \times 10 \times a_1 \times 2) = (D_1 \times a_0 \times b) / (D_0 \times a_1)$,
որտեղ՝

D₁-ը՝ հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D₀-ն՝ ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

a₁-ը՝ դեղահատի քանակությունը գրամներով,

a₀-ն՝ ցինարիզինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի քանակը գրամներով (վերահաշվարկված 100% նյութի դեպքում),

b-ն՝ դեղահատի միջին զանգվածը գրամներով:

Ցինարիզինի C₂₆H₂₈N₂ պարունակությունը պետք է լինի 0,0231-0,0269գ՝ վերահաշվարկված 1 դեղահատի միջին զանգվածի համար:

Լարորատոր պարապմունք N 3
Ֆարմակոպեական հոդված
Tablettae Paracetamoli 0.5
Таблетки парацетамола 0.5 г

Նկարագրություն

Սպիտակ կամ սպիտակադեղնավուն դեղահատեր են: Արտաքին տեսքը պետք է համապատասխանի ՊՖ XI-ի պահանջներին (2-րդ հրատ. էջ 154):

Իսկությունը

1. Դեղահատի և ստանդարտ աշխատանքային լուծույթների ՈւՄ կլանումն առավելագույնն է 220-350մմ մարզում: Որպես ստուգիչ լուծույթ օգտագործել 0,01Մ NaOH-ի լուծույթը:

2. 0,1գ տրորված դեղահատերի փոշու վրա ավելացնել 10մլ ջուր և ավելացնել մի քանի կաթիլ $FeCl_3$ լուծույթ. առաջանում է կապտամանուշակագույն գունավորում:

3. 0,15գ տրորված դեղահատերի փոշին թափահարել 30մլ անջուր ացետոնի հետ, ֆիլտրել և ֆիլտրատը գոլորշիացնել մինչև չորացում: Չոր մնացորդը եռացնել 2մլ նոսր HCl-ի հետ 1 րոպե, ավելացնել 10մլ ջուր, սառեցնել և ավելացնել 1 կաթիլ $K_2Cr_2O_7$ լուծույթ: Առաջանում է մանուշակագույն գունավորում, որը չի վերածվում կարմիրի (ի տարբերություն ֆենացետինի):

4. 0,15գ տրորված դեղահատերի փոշին թափահարել 30մլ անջուր ացետոնի հետ, ֆիլտրել և ֆիլտրատը գոլորշիացնել մինչև չորացում: Չոր մնացորդը զգուշությամբ եռացնել 2մլ նոսր ծծմբական թթվի հետ 2 րոպե. զգացվում է քացախաթթվի հոտ:

Միջին զանգվածը որոշելը

Դեղահատերի միջին զանգվածը պետք է կազմի $0,6 \text{ գ} \pm 5\%$ (ՊՖ 11, 2 հրատ., 154 էջ):

Զանգվածի միաստարրությունը: Առանձին որոշվում է 20 դեղահատի զանգվածը, նշված դեղահատերից 18/20-ի դեպքում շեղումը կարող է կազմել $\pm 7,5\%$, իսկ 2/20-ի դեպքում՝ $\pm 15\%$ -ից ոչ ավելի:

Քանակական հայտնաբերումը

0,17գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 200մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 100մլ 0,1Մ կծու նատրիումի լուծույթ և թափահարել 10 րոպե, ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը և ֆիլտրել: 1մլ ֆիլտրատը տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 10մլ 0,1Մ կծու նատրիումի լուծույթ, խառնել և ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը: Լուծույթի օպտիկական խտությունը չափում են սպեկտրալուսաչափով 257նմ ալիքի երկարության տակ և կյուվետի 10մմ շերտի հաստության պայմաններում: Զուգահեռ չափում են պարացետամոլի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը: Որպես համեմատող լուծույթ օգտագործել 0,01Մ կծու նատրիումի լուծույթ: 1 դեղահատում պարացետամոլի պարունակությունը գրամներով որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (D_1 \times a_0 \times 200 \times 1 \times 100 \times b) / (D_0 \times a_1 \times 200 \times 1 \times 100) = \\ = (D_1 \times a_0 \times b) / (D_0 \times a_1),$$

որտեղ՝

D_1 -ը՝ հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D_0 -ն՝ պարացետամոլի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

a_1 -ը՝ պրեպարատի քանակությունը գրամներով,

a_0 -ը՝ պարացետամոլի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի քանակությունը գրամներով,

Ե-ն՝ դեղահատի միջին զանգվածը գրամներով:

1 դեղահատում պարունակվող պարացետամոլի քանակությունը պետք է լինի 0,475-0,525գ՝ հաշվարկած 1 դեղահատի միջին զանգվածի դեպքում:

Նշում: Պարացետամոլի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի պատրաստումը

0,15գ պարացետամոլը տեղավորել 200մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 100մլ 0,1Մ կծու նատրիումի լուծույթ: Թափահարել 10 րոպե և ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից 1մլ տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 10մլ 0,1Մ կծու նատրիումի լուծույթ, խառնել և ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը:

Պարացետամոլի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի 1 մլ-ը պարունակում է 0,0000075գ պարացետամոլ: Օգտագործում են պատրաստած թարմ լուծույթը:

Լարորատոր պարապմունք N 4
Ֆարմակոպեական հոդված
Tablettae Furosemidi 0.04
Таблетки фуросемида 0.04 г

Նկարագրություն

Սպիտակադեղնավուն դեղահատեր են, հարթ, ցիլինդրիկ: Արտաքին տեսքը պետք է համապատասխանի ՊՖ XI-ի պահանջներին (2-րդ հրատ. 154 էջ):

Իսկությունը

1. Հետազոտվող լուծույթի ՈւՄ-սպեկտրի կլանումը 220-300նմ մարզում առավելագույնն է 228 ± 2 նմ և 271 ± 2 նմ ալիքի երկարության տակ, իսկ նվազագույնը՝ 249 ± 2 նմ ալիքի երկարության տակ:

2. 0,02գ տրոբված դեղահատերի փոշին տեղավորել 150մլ տարողությամբ կոնաձև փորձանոթի մեջ, թափահարել 2մլ 95%-անոց էթիլ սպիրտի հետ 3 րոպե և ավելացնել 25մլ 1Մ HCl: Փորձանոթը փակել ապակիով և տաքացնել ջրային բաղնիքի վրա 15 րոպե: Սառեցնելուց հետո ստացված լուծույթին ավելացնել 15 մլ 1Մ NaOH, 3մլ 0.1Մ NaNO₂ և պահել 3 րոպե: Ապա ավելացնել 1մլ 2,5%-անոց սուլֆամինաթթու և 1 կաթիլ β-նաֆթոլի լուծույթ. առաջանում է մանուշակակարմիր գունավորում:

Նշում: 2,5%-անոց սուլֆամինաթթվի լուծույթի պատրաստումը

2,5գ սուլֆամինաթթուն տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծել 50մլ ջրում, ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Միջին զանգվածի որոշումը Դեղահատերի միջին զանգվածը պետք է կազմի 0,143-0,1580գ:

Զանգվածի միատարրությունը Առանձին որոշվում է 20 դեղահատի զանգվածը, նշված դեղահատերից 18/20-ի դեպքում շեղումը կարող է կազմել $\pm 7,5\%$, իսկ 2/20-ի դեպքում՝ $\pm 15\%$ -ից ոչ ավելի:

Քանակական որոշումը

0,3գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 80մլ 0,1Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթ և թափահարել 5 րոպե: Նատրիումի հիդրօքսիդով ծավալը հասցնել մինչև նիշը, խառնել և ֆիլտրել՝ հեռացնելով ֆիլտրատի առաջին 20 մլ-ը:

Ստացված ֆիլտրատից 1մլ տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 9մլ 0,1Մ նատրիումի հիդրօքսիդ, ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Ստացված լուծույթի օպտիկական խտությունը չափում են սպեկտրալուսաչափով 271նմ ալիքի երկարության տակ և կյովետի 10մմ շերտի հաստության պայմաններում՝ որպես համեմատող լուծույթ օգտագործելով 0,01Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթ: Զուգահեռ չափում են ֆուրոսեմիդի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը:

Մեկ դեղահատում պարունակվող ֆուրոսեմիդի քանակությունը գրամներով որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (D_1 \times m_0 \times b \times 1 \times 100 \times 100) / (D_0 \times m_1 \times 100 \times 100) = \\ = (D_1 \times m_0 \times b) / (D_0 \times m_1),$$

որտեղ՝

D_1 -ը՝ հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D_0 -ն՝ ֆուրոսեմիդի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

ա-ը՝ տրորված դեղահատերի փոշու քանակությունը գրամներով,

աօ-ն՝ ֆուրոսեմիդի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի քանակությունը գրամներով,

բ-ն՝ դեղահատերի միջին զանգվածը գրամներով:

Ֆուրոսեմիդի պարունակությունը մեկ դեղահատում պետք է լինի 0,037-0,043գ:

Լշում: Ֆուրոսեմիդի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի պատրաստումը 0,01Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթում

0,08գ ֆուրոսեմիդը լուծել 80մլ 0,1Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթում 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, նատրիումի հիդրօքսիդով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Ստացված լուծույթից 1մլ տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 9մլ 0,1Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթ, ջրով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Լուծույթի պահպանման ժամկետը 1 օր է:

Լարբրատոր պարապմունք N 5
Ֆարմակոպեական հոդված
Tabletiae Furadonini 0.05 et 0.1
Таблетки фурадонина 0,05 г и 0,1 г

Նկարագրություն

Դեղին կամ դեղնականաչավուն, հարթ ցիլինդրիկ դեղահատեր են: Արտաքին տեսքը պետք է համապատասխանի ՊՖ XI-ի պահանջներին (2-րդ հրատ. էջ 154):

Իսկությունը

1. 0,15գ տրորված դեղահատերի փոշուն ավելացնել 5մլ 30%-անոց նատրիումի հիդրօքսիդ. առաջանում է մուգ կարմրաշագանակագույն գունավորում:

2. 0,03գ տրորված դեղահատերի փոշին լուծել 3մլ դիմեթիլֆորմամիդում. առաջանում է դեղին գունավորում, որը փոխվում է դեղնաշագանակագույնի, երբ ավելացնում են երկու կաթիլ կալիումի հիդրօքսիդի լուծույթ 50%-անոց սպիրտում:

Միջին զանգվածը որոշելը: Դեղահատերի միջին զանգվածը 0,05գ դեղաչափի դեպքում պետք է կազմի 0,095-0,105գ, իսկ 0,1գ դեղաչափի դեպքում՝ 0,190-0,210գ:

Զանգվածի միատարրությունը: Առանձին որոշվում է 20 դեղահատի զանգվածը, նշված դեղահատերից 18/20-ի դեպքում շեղումը կարող է կազմել $\pm 7,5\%$, իսկ 2/20-ի դեպքում՝ $\pm 15\%$ -ից ոչ ավելի:

Քանակական հայտնաբերումը

0,2գ տրորված դեղահատերի փոշին տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ կոլբայի մեջ, ավելացնել 50մլ ջուր, փակել կոլբան խցանով և թափահարել 10 րոպե, ավելացնել 2,5մլ 1 Մ NaOH, լուծույթի ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը:

Փակել կուրան և պարունակությունը թափահարել 5 րոպե, ֆիլտրել ֆիլտրի թղթով չոր կուրայի մեջ՝ հեռացնելով ֆիլտրատի առաջին 10 մլ-ն:

Ստացված լուծույթից 0,6մլ տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ կուրայի մեջ, լուծույթի ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը և NaOH-ը ավելացնելուց 20 րոպե անց չափել լուծույթի օպտիկական խտությունը սպեկտրալուսաչափով 360մմ ալիքի երկարության տակ և կյուվետի 1սմ շերտի հաստության պայմաններում՝ որպես համեմատող լուծույթ օգտագործելով ջուր:

Չուգահեռ չափում են ֆուրադոնինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունը:

1 դեղահատում ֆուրադոնինի պարունակությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X=(D \times m_{\text{ox}} \times b \times 0,6 \times 100 \times 100)/(D_0 \times m \times 0,6 \times 100 \times 100 \times 0,93)= \\ = (D \times m_{\text{ox}} \times b)/(D_0 \times m \times 0,93),$$

որտեղ՝

D-ն՝ հետազոտվող լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D₀-ն՝ ֆուրադոնինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

m_{ox}-ն՝ ֆուրադոնինի ստանդարտի քանակությունն է գրամներով,

m-ը՝ կշռված դեղահատի քանակությունն է գրամներով,

b-ն՝ դեղահատի միջին զանգվածն է գրամներով,

0,93-ը՝ անջուր բյուրեղական ֆուրադոնինի վերահաշվարկման գործակիցն է:

Ֆուրադոնինի պարունակությունը պետք է լինի 0,045-0,055գ կամ 0,095-0,105գ՝ հաշվարկած մեկ դեղահատի միջին զանգվածի դեպքում:

Նշում: Ֆուրադոնինի ստանդարտ աշխատանքային լուծույթի պատրաստումը

0,1գ ֆուրադոնինի ստանդարտ նմուշը տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ կոլբայի մեջ, լուծել 50մլ ջրում, ավելացնել 2,5մլ 1Մ NaOH և լուծույթի ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը, խառնել 5 րոպե: Ստացված լուծույթից 0,6մլ տեղավորել 100մլ տարողությամբ չափիչ կոլբայի մեջ, լուծույթի ծավալը ջրով հասցնել մինչև նիշը:

Յ.ԴԵՂԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՄԱՆ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՏԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

Շատ օրգանական և անօրգանական նյութեր տարբեր գործոնների ազդեցությամբ ունակ են ինքնաբերաբար լուսարձակման*։ Այդ երևույթը ստացել է լյումինեսցենցիա անվանումը։ Ըստ լյումինեսցենցիա առաջացնող պատճառի բնույթի՝ տարբերում են հետևյալ տեսակի լյումինեսցենցիաները, որոնք ներկայացված են աղյուսակ 8-ում։

Քեմիլյումինեսցենցիան քիմիական ռեակցիայի (հաճախ օքսիդացման) հետևանքով լույսի ճառագայթումն է։ Մոլեկուլը դրոշմում է, այսինքն՝ կլանում է էներգիա։ Այդ էներգիայի արձակման ժամանակ մոլեկուլը կա՛մ հենց ինքն է լուսարձակում, կա՛մ իր էներգիան փոխանցում է այլ մոլեկուլի, որն էլ այնուհետև լուսարձակում է։ Քեմիլյումինեսցենցիայով օժտված են սինթետիկ քիմիկատները։ Տիպիկ լյումինոգեններ են, օրինակ, ակրիդինային եթերը, լյումինոլը, լյուկոգենինը, լոֆինը։

Աղյուսակ 8.

Լյումինեսցենցիայի տեսակները.

Լյումինեսցենցիայի տեսակ	Դրդման մեխանիզմ	Օրինակ
ռադիոլյումինեսցենցիա	բարձրաէներգետիկ մասնիկների կամ ռադիոակտիվ պրոցեսների գամմա-ճառագայթման ազդեցությամբ	ինքնալուսարձակող թվերը ժամացույցի ցուցավահանակում
էլեկտրալյումինեսցենցիա	էլեկտրական դաշտերի ազդեցությամբ	գազալիցքաթափվող լամպերի լուսարձակում

քեմիլումինեսցենցիա	քիմիական ռեակցիաների միջոցով դրդված ճառագայթում	օդում սպիտակ ֆոսֆորի օքսիդացում
կենսալումինեսցենցիա	կենսաքիմիական	լուսատու ձկներ, բակտերիաներ
տրիբոլումինեսցենցիա	մեխանիկական ազդեցություններ	շաքարի բյուրեղների մաշում կամ փշրում
բյուրեղալումինես- ցենցիա	բյուրեղացում	արսենի օքսիդներ
թերմոլումինեսցենցիա	ճառագայթմամբ (տաքացմամբ) դրդում	լամպերի, հեռուստացույցի լումինաֆորներ
լուսալումինեսցենցիա	լույսի կլանումը սպեկտրի ՈւՎ- /տեսանելի կամ ԻԿ-մարզում	ֆլուորեսցենցիա և ֆոսֆորեսցենցիա

Յանկացած տաք մարմին արձակում է ջերմային ճառագայթում, որը պայմանավորված է մոլեկուլների և ատոմների շարժման էներգիայով: Ի տարբերություն այս երևույթի՝ լումինեսցենցիա անվանում են այն ճառագայթումը, որը միացությունը արձակում է նախնական զրգռումից հետո, առանց իր սկզբնական ջերմային էներգիայի օգնության: Հետևաբար ընդհանուր առմամբ լումինեսցենցիայի մասին կարելի է խոսել այն դեպքում, երբ նյութերը լուսարձակում են սենյակային ջերմաստիճանում: Միաժամանակ գոյություն ունի լումինեսցենցիայի մի տեսակ՝ **թերմոլումինեսցենցիա, որն առաջանում է, երբ նյութը նախապես սենյակային ջերմաստիճանում զրգռվում է լույսի ՈՒՄ- կամ կոշտ իոնիզացնող՝ Կ- և ռենտգենյան ճառագայթների օգնությամբ, այնուհետև տաքացնում են, և այդ ընթացքում նյութը լուսարձակում է իր մեջ «կուտակված» ավելցուկ էներգիան (նման հատկությամբ օժտված են շատ հանքային նյութեր, որոշ ապակիներ, օրգանական լումինաֆորներ, լազերային բյուրեղներ, պոլիմերներ և այլն):*

Քիմիական անալիզում մեծ նշանակություն ունեն լյումինեսցենցիայի երկու ձևերը՝ **քեմիլյումինեսցենցիան** և **լուսայլումինեսցենցիան**:

Լուսայլումինեսցենցիան ատոմի կամ մոլեկուլի կողմից էլեկտրամագնիսական ճառագայթումը կլանելու պատճառով որոշակի ժամանակ հետո արձակվող լույսն է: Արձակվող լույսը անցումային վիճակների (գրգռված սինգլետային վիճակից մինչև կայուն էլեկտրոնային մակարդակ) էներգիաների տարբերության արդյունք է:

Կենսայլումինեսցենցիան քեմիլյումինեսցենցիայի հատուկ ձև է, որը հանդիպում է կենդանի օրգանիզմներում, օրինակ, բակտերիաներում: Կենսայլումինեսցենցիայի դեպքում անհրաժեշտ են ֆերմենտներ (օրինակ՝ լյուցիֆերազներ) և սուբստրատներ (օրինակ՝ լյուցիֆերիններ):

Լյումինեսցենցիան նաև դասակարգում են՝ ըստ հետլուսարձակման առկայության: Այն կարող է դադարել անմիջապես դրոման դադարեցումից հետո. այս երևույթը կոչվում է **ֆյուորեսցենցիա (լուսածորում)**, կամ շարունակվել որոշակի ժամանակի ընթացքում՝ դրոմը դադարելուց հետո. այս երևույթը կոչվում է **ֆոսֆորեսցենցիա**: Ֆյուորեսցենցիայի միջին տևողությունը 10^{-8} վ, ֆոսֆորեսցենցիայինը՝ 10^{-3} վ: Վերջինիս դեպքում չի բացառվում նաև միջին տևողության երկարումը մի քանի վայրկյանից մինչև մի քանի ժամ: Տևողությունների այդպիսի տարբերությունը ֆիզիկական պարզ բացատրություն ունի. ֆյուորեսցենցիայի դեպքում խոսքը սինգլետ-սինգլետային, իսկ ֆոսֆորեսցենցիայի դեպքում՝ սինգլետ-տրիպլետային անցումների մասին է: Այն դեպքում, երբ սինգլետային վիճակից վերադարձը ֆյուորեսցենցիայի կատարվում է շատ

հեշտ և արագ, տրիպլետային վիճակից վերադարձը հիմնական վիճակի դժվար է, քանի որ այս դեպքում կրկին պետք է կատարվի սպինի փոփոխություն:

Քիմիական անալիզում հիմնականում կիրառվում է ֆլյուորեսցենցիայի երևույթը: Այդ պատճառով էլ մեթոդը կոչվում է ***ֆլյուորաչափություն կամ ֆլյուորիմետրիա (լուսածորաչափություն):***

Անալիզի ֆլյուորեսցենտային եղանակները հիմնված են ՌԻՄ-/տեսանելի ճառագայթներով (ֆոտոլյումինեսցենցիա)՝ 200-800նմ ալիքի երկարությունը, մշակումից հետո նյութի լուսարձակման ինտենսիվությունը որոշելու վրա:

Ֆլյուորիմետրիան արձակման (եմիսիոն) սպեկտրաչափական եղանակ է, որը կիրառվում է ինչպես նյութերի իսկության, այնպես էլ քանակական վերլուծության եղանակներում:

Այս եղանակի առավելություններն են.

- տեղեկություն է հաղորդում շրջակա մոլեկուլային միջավայրի մասին,

- կարող է կիրառվել դինամիկ պրոցեսների վերահսկման համար նանովայրկյանների ընթացքում, օրինակ՝ սպիտակուցների շարժումը կամ դրանց համալիրների փոփոխությունները ուսումնասիրելու համար,

- կարող է կիրառվել դեղանյութերի սպիտակուցների և ընկալիչների հետ կապման պրոցեսները հետազոտելու համար,

- չափազանց զգայուն եղանակ է և կարող է կիրառվել սուբնանոմոյար քանակների դեպքում, ընդհուպ մինչև եզակի մոլեկուլներ որոշելու համար:

Այս եղանակը կիրառվում է սահմանափակ թվով միացությունների դեպքում, պայմանավորված է ՌՄ կլանվող սպեկտ-

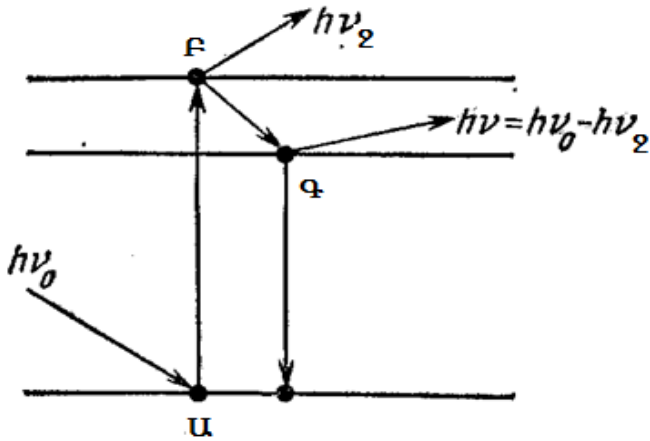
րով և շատ զգայուն է ջերմաստիճանային փոփոխությունների նկատմամբ:

3.1. Ֆյուորեցենցիայի տեսական հիմունքները

Մովորաբար գրգռվելիս կլանված ավելցուկ էներգիան միացությունը վերադարձնում է ոչ ճառագայթային դեզակտիվացման ճանապարհով: Այս դեպքում գրգռման էներգիան վերածվում է կինետիկ կամ տատանողական էներգիայի (ջերմության արձակում): Ենթադրվում է նաև, որ ընդհանրապես չֆյուորեցենտող նյութերի դեպքում դեզակտիվացումն իրականանում է նախադիսոցացիոն գործընթացների շնորհիվ, որը հնարավոր է, քանի որ գրգռման էներգիան բավարար է համապատասխան քիմիական կապը քայքայելու համար: Մյուս կողմից, եթե միացության կառուցվածքը հնարավորություն չի տալիս նման պրոցեսներ իրականացնելու համար (կոշտ կառուցվածքով նյութեր), ապա ավելցուկ էներգիայի մի մասը կարող է արձակվել ճառագայթման ձևով: Այսպես՝ ֆոտոլյումինեսցենցիան հնարավոր է միայն այն օրգանական միացությունների դեպքում, որոնք պարունակում են π -կապի էլեկտրոններ: Դա բացատրվում է նրանով, որ մի կողմից այսպիսի էլեկտրոնների գրգռման համար պահանջվում է ոչ մեծ էներգիա, մյուս կողմից այդ միացություններն ունեն կապի այնպիսի ամուր համակարգ, որը սահմանափակում է ոչ ճառագայթային դեզակտիվացման հնարավորությունը: Ֆյուորեցենցիայի ունակություն ցուցաբերում են որոշ մետաղների իոններ (ուրան), շատ կոմպլեքսներ և օրգանական միացություններ (հիմնականում արոմատիկ): Գրեթե բոլոր արոմատիկ միացությունները (համապատասխան տեղակալիչների առկա-

յության դեպքում) աչքի են ընկնում ֆյուտրեսցենցիա առաջացնելու մեծ ունակությամբ: Այսպիսով, *Ֆլուոֆոր /լուսարձակող/ խմբերից են* արոմատիկ օղակները, կոնյուգացված համակարգերը (գուգորդված կրկնակի կապերով), էլեկտրոնադոնոր խմբերը՝ միացված արոմատիկ օղակին, սակայն էլեկտրոնասկցեպտոր խմբերը, ընդհակառակը, նվազեցնում կամ լրիվ վերացնում են լուսարձակումը:

Մենյակային ջերմաստիճանում այդ մոլեկուլների մեծ մասը հիմնական վիճակի ամենացածր տատանողական մակարդակում է: Էլեկտրամագնիսական ճառագայթման քվանտների (հս⁰) կլանման արդյունքում նյութի մոլեկուլները դրոշմում են՝ անցնելով գրգռված Բ վիճակի (առաջին կամ երկրորդ գրգռված վիճակ) և որոշակի ժամանակ անց վերադառնում են հիմնական Ա վիճակի՝ ավելորդ էներգիան ճառագայթելով քվանտի տեսքով: Մակայն էներգիայի մի մասը սկզբում ճառագայթվում է ջերմային ճառագայթման (հս₂) քվանտի տեսքով, որը հանգեցնում է մոլեկուլի որոշակի կայունացմանն ամենացածր գրգռված Գ մակարդակում, այնուհետև կատարվում է հս քվանտի ճառագայթում սպեկտրի տեսանելի կամ ՈւՄ մարզում, որը պայմանավորված է հիմնական մակարդակին անցումով (նկար 34):

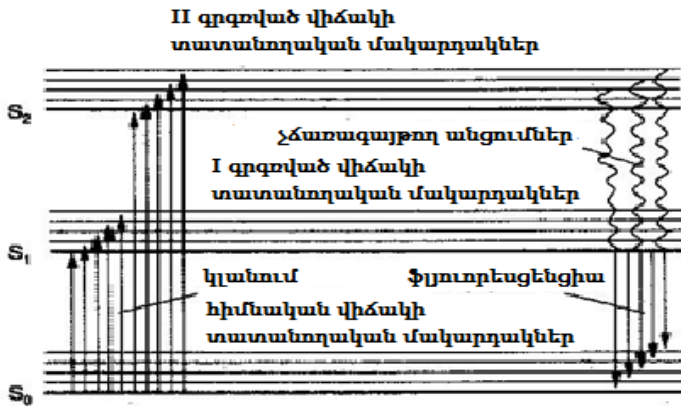


Նկար 34. Ֆյուորեսցենցիայի առաջացման մեխանիզմը:

Ֆյուորեսցենտային ճառագայթման հաճախությունը միշտ ավելի ցածր է (երկարալիքային, կարմիր կամ բատոքրոմ շեղում) դրող ճառագայթման հաճախությունից՝ այդ ջերմային ճառագայթման պատճառով: Այս սկզբունքը հայտնի է **Ստոքսի կանոն** անվամբ:

Դրդման հետևանքով մոլեկուլը կարող է հասնել տատանողական ցանկացած մակարդակի, որոնք բնութագրվում են որպես առանձին գրգռված վիճակների ենթամակարդակներ: Եթե մոլեկուլը, էներգիա կլանելով, հասնում է որևէ գրգռված վիճակի վերին տատանողական մակարդակի, ապա այն բախումների պատճառով շատ արագ կորցնում է տատանողական էներգիայի ավելցուկը և նորից վերածվում է գրգռված վիճակի ամենացածր տատանողական մակարդակի (նկար 35): Այսպիսով, մոլեկուլներում լրացուցիչ կատարվում են ներքին անցումներ գրգռված վիճակի բարձր տատանողական մակարդակներից դեպի էներգիայով մոտ առաջին գրգռված վիճակի

ամենացածր տատանողական մակարդակ: Արդյունքում, սակայն, մոլեկուլը դեռ չի հասնում հիմնական վիճակի տատանողական մակարդակին: Այս անցումներն ընթանում են առանց ճառագայթման (ոչ ճառագայթային դեզակտիվացում), տևողությունը կազմում է 10^{-12} վ: Այնուհետև մոլեկուլը, առաջին գրգռված վիճակից անցնելով հիմնական վիճակի տատանողական մակարդակներ, իր ավելցուկ էներգիան ճառագայթում է լույսի տեսքով:



Նկար 35. Էներգետիկ վիճակը լույսի արտաբցիաի և ֆլյուորեսցենտաիին արձակելիս:

Ատոմների գրգռման դեպքում նման շեղում չի նկատվում (ատոմաֆլյուորեսցենտային սպեկտրաչափություն), քանի որ ատոմներում տատանողական մակարդակները բացակայում են:

Ֆլյուորեսցենցիայի հիմնական բնութագրիչներ են **քվանտային** և **էներգետիկ ելքերը**, ինչպես նաև **ֆլյուորեսցենցիայի սպեկտրը**: Քվանտային ելքը մոլեկուլների կողմից ճառագայթված քվանտների (N_Δ) թվի հարաբերությունն է կլանված

քվանտների թվին (N_q): Էներգետիկ էլքը E_α (ճառագայթված) և E_β (կլանված) էներգիաների հարաբերությունն է: Քվանտային B_{pq} և էներգետիկ $B_{\text{էն}}$ էլքերը կախված են ճառագայթող և կլանող լույսի հաճախությունից և ալիքի երկարությունից:

Այսպիսով, ֆյուտրեսցենցիայի էլքը ընդհանուր առմամբ կախված է դրող ճառագայթման ալիքի երկարությունից, իսկ ֆյուտրեսցենցիայի սպեկտրը կախված չէ դրող ճառագայթման ալիքի երկարությունից և նյութի բնութագրիչ է.

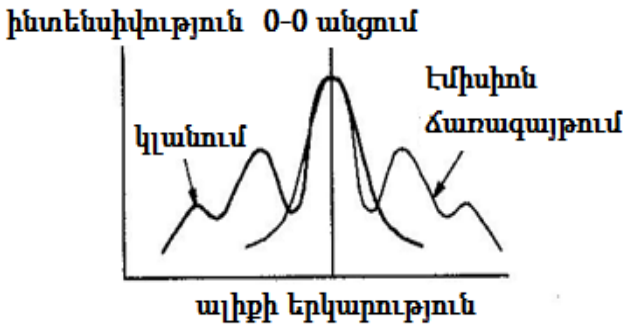
$$\begin{aligned} B_{pq} &= N_\alpha/N_\beta & B_{\text{էն}} &= E_\alpha/E_\beta \\ B_{\text{էն}} &= \nu_\alpha/\nu_\beta & B_{pq} &= \lambda_\beta/\lambda_\alpha K \end{aligned}$$

Նյութի ֆյուտրեսցենցիայի և կլանման սպեկտրները միմյանց հետ կապված են որոշակի կանոններով:

Դրանցից առաջինը այն է, որ ֆյուտրեսցենցիայի սպեկտրը, ըստ ***Ստոքսի կանոնի***, ավելի երկարաալիքային մարզում է, քան կլանման սպեկտրը՝ $\lambda_\beta < \lambda_{\text{արձ}}$: Երկրորդ օրինաչափությունը ***հայելային սիմետրիայի կանոնն է***, որի համաձայն՝ հաճախության սանդղակում կառուցված կլանման և ֆյուտրեսցենցիայի սպեկտրները սիմետրիկ են դրանց հատման կետով անցկացված ուղղահայացի նկատմամբ (նկար 36):

Քանի որ տատանողական մակարդակների միջև էներգիայի միջակայքերը առավել ցածր էլեկտրոնային մակարդակների միջև էներգիայի միջակայքեր են, ապա դա հանգեցնում է միացության ճառագայթման կլանման և արձակման համաչափ սպեկտրների առաջացմանը: Հիմնական վիճակի ցածրագույն տատանողական մակարդակից անցումն առաջին գրգռված վիճակի ցածրագույն տատանողական մակարդակին՝ **0-0 անցումը**, էներգիայի տեսանկյունից նույնն է և՛ կլանման, և՛ արձակման դեպքում: Այդ պատճառով էլ երկու սպեկտրներն էլ՝

և՛ կլանման, և՛ ֆյուտրեսցենցիայի, ունեն 0-0 անցման կոր: Մնացած բոլոր անցումների դեպքում կլանման ժամանակ անհրաժեշտ է ավելի մեծ էներգիա, քան ցանկացած անցում ֆյուտրեսցենտային ճառագայթման ժամանակ: Արձակման շերտերը տեղաշարժված են հայելային-սիմետրիկ 0-0 անցման (բատոքրոմ շեղված են) կլանման շերտերի նկատմամբ դեպի ավելի ցածր համապատասխան էներգիական մակարդակի կողմը (նկար 36):



Նկար 36. Կլանման և ֆյուտրեսցենտային ճառագայթման հայելային սպեկտրները:

Այսպիսով, տեսականորեն կլանման և ֆյուտրեսցենտային ճառագայթման բոլոր սպեկտրները պետք է վերածածկվեն 0-0 անցմանը համապատասխանող ալիքի երկարության մեջ: Իրականում 0-0 անցումները կլանման և արձակման ժամանակ հազվադեպ են համընկնում: Դա բացատրվում է նրանով, որ այդ ալիքի երկարության միջակայքում, որտեղ կլանման և արձակման սպեկտրները վերադրվում են, կատարվում է ճառագայթված լույսի մասնակի ռեֆսոբցիա, որը պայմանավորված է կլանող նյութի կոնցենտրացիայով և շերտի հաստությամբ:

Առաջին գրգռված վիճակի դեպքում էներգիայի կլանումը շատ աննշան է ազդում մոլեկուլի ձևի վրա: Դա նշանակում է, որ հիմնական և առաջին գրգռված վիճակներում տատանողական մակարդակների բաշխումները շատ նման են: Հետևաբար էներգետիկ միջակայքերը էմիսիոն ճառագայթման շերտերի միջև նման են կլանման շերտերի միջև միջակայքերին: Այդ պատճառով ֆլյուորեսցենցիայի սպեկտրը հաճախ դառնում է կլանման սպեկտրի հայելային պատկերը:

Քանի որ ֆլյուորեսցենտային ճառագայթումը միշտ պայմանավորված է առաջին գրգռված վիճակի ամենացածր տատանողական մակարդակից անցումներով, ուստի ճառագայթման սպեկտրի արտաքին ձևը պայմանավորված չէ դրդող լույսի ալիքի երկարությամբ:

Քանի որ մոլեկուլները լուսարձակելով կարող են անցնել կայուն (չգրգռված) վիճակի տարբեր տատանողական մակարդակներ, ուստի արձակվող ֆոտոնները կունենան տարբեր էներգիաներ և հետևաբար տարբեր հաճախականություններ: Այսպիսով, հետազոտելով արձակվող լույսի տարբեր հաճախականությունները՝ կարելի է որոշել տարբեր տատանողական մակարդակների կառուցվածքը:

Նյութի **արձակման սպեկտրը** ստանում են՝ լուսարձակումները չափելով տարբեր հաճախականության պայմաններում կլանվող լույսի որոշակի հաստատուն ալիքի դեպքում:

Դրդման սպեկտրը որոշվում է՝ չափելով բազմաթիվ արձակման սպեկտրները գրգռելու համար կիրառվող լույսի տարբեր ալիքի երկարության պայմաններում: Դրդման սպեկտրը պայմանավորված է՝

- π -կապերի կոնյուգացման աստիճանով, այսինքն՝ կոնյուգացմանը մասնակցող էլեկտրոնների թվով. կրկնակի կապերի թվի ավելացմանը զուգընթաց դրդող ճառագայթման էներգիան նվազում է,

- արոմատիկ օղակների քանակով. օղակների քանակի ավելացմանը զուգընթաց ճառագայթման ալիքի երկարությունն աճում է, իսկ էներգիան՝ նվազում:

3.2. Վերլուծման ֆյուտրեցենտային եղանակների կիրառումը դեղերի վերլուծության մեջ

Ֆյուտրեցենտային եղանակները ներկայումս լայնորեն կիրառվում են կենսաքիմիայի, կենսաֆիզիկայի բնագավառներում, բջջային և մոլեկուլային կենսաբանության մեջ ինչպես նաև կլինիկական քիմիայում ախտորոշիչ նպատակով: Ֆյուտրիմետրիան աչքի է ընկնում բարձր զգայունությամբ (կիրառվող սարքերի տեսանկյունից ֆյուտրեցենտային լուսաչափությունը կարող է մինչև չորս անգամ զգայուն լինել, քան արտրոբեյոն լուսաչափությունը) և գծայնության մեծ տիրույթով, իրականացվում է առանց նմուշի քայքայման, և չափելու համար անհրաժեշտ չէ հետազոտվող նյութի շատ մեծ քանակություն:

Ֆյուտրիմետրիկ վերլուծության մեթոդները կատարվում են **ուղղակի** կամ **անուղղակի** ճանապարհով: Ուղղակի եղանակի դեպքում անմիջապես չափվում է ֆյուտրեցենցիայի ինտենսիվությունը: Անուղղակի ֆյուտրեցենտային եղանակի դեպքում ֆյուտրեցենցիան ծառայում է որպես ինդիկատոր՝ ցույց տալով նյութի որոշման ավարտը: Ուղղակի ֆյուտրեցենտային վերլուծության մեթոդը հիմնված է Ս.Ի. **Վավիլովի օրենքի** վրա, որի համաձայն՝ ցածր կոնցենտրացիաների տիրույթում (10^{-7} -

-10^{-4} մոլ/դմ³) լուծույթի ֆյուորեսցենցիայի ինտենսիվությունը (Φ) գծային կախվածություն ունի կոնցենտրացիայից (C)՝

$$\Phi = K \cdot C:$$

Լուծույթի կոնցենտրացիան մեծացնելու դեպքում գծայնությունը խախտվում է ֆյուորեսցենցիայի մարման կամ ինտենսիվության թուլացման հետևանքով: Այստեղ վերլուծական որոշման սխալի տոկոսը բարձր է, և սովորաբար խիտ կոնցենտրացիաների տիրույթում չափումներ չեն իրականացվում:

Ֆյուորեսցենցիայի ինտենսիվությունը փոփոխվում է կախված՝

- նյութի կոնցենտրացիայից,
- քվանտային ու էներգետիկ ելքերից,
- դրդող ճառագայթման ալիքի երկարությունից,
- լուծույթի ջերմաստիճանից,
- լուծույթում օտար նյութերի առկայությունից,
- լուծույթի pH-ի արժեքից,
- լուծիչի բնույթից:

Այս գործոնների ազդեցությամբ կարող է կատարվել ինչպես ֆյուորեսցենցիայի ուժգնացում, այնպես էլ թուլացում կամ **մարում**: Վերջինս կատարվում է այն պատճառով, որ ճառագայթող էներգիան փոխանցվում է այլ նյութերի մոլեկուլներին, որոնք լուծույթում են և, ֆյուորեսցենցիա չի առաջանում: Ջերմաստիճանը բարձրանալու դեպքում կատարվում է **ջերմաստիճանային մարում**: Խիտ կոնցենտրացիաների դեպքում կատարվում է ֆյուորեսցենցիայի **կոնցենտրացիոն մարում**:

Լուծույթում օտար խառնուրդների առկայությունը նույնպես կարող է հանգեցնել ֆյուորեսցենցիայի մարման, ընդ որում

բավականին զգալի: Վերլուծմանը խանգարող ուժեղ ազդող մարիչներից են ծանր մետաղների իոնները, հալոգենների իոնները, թթվածինը, ինչպես նաև մեծ թվով ոչ սահմանային և արմատիկ միացություններ: Սակայն այս երևույթը նույնպես կիրառվում է նյութերի վերլուծության մեջ, այս դեպքում որպես մարիչներ առաջին հերթին օգտագործում են պիրոկատեխինը, հիդրոքինոնը և այլ ֆենոլներ, ինչպես նաև անիլինը, նիտոբենզոլը և նմանատիպ այլ միացություններ:

Լուսածորող նյութերի մեծ մասին բնորոշ է լուծույթի pH-ի արժեքի իրենց որոշակի միջակայքը, որի դեպքում ի հայտ է գալիս ֆյուորեսցենցիան:

Ֆյուորեսցենտային եղանակով լուծույթում քանակապես կարող են որոշվել այն նյութերը, որոնք՝

- օժտված են սեփական ֆյուորեսցենցիայով (վիտամին B₁-ը որոշելը),

- տարբեր ազդանյութերի հետ փոխազդելով՝ առաջացնում են ֆյուորեսցենցող նյութեր (Al^{3+} -ի որոշումը իր սալիցիլատ-օ-ամինոֆենոլ կոմպլեքսում),

- չունեն սեփական ֆյուորեսցենցիա, սակայն փոխազդելով ֆյուորեսցենցող այլ ազդանյութերի հետ՝ առաջացնում են լուսարձակման մարում (Zn^{2+} -ը ռոդամին (C) թիոցիանատի համար մարիչ է): Որպես ռեագենտ՝ չֆյուորեսցենցող կատիոնի համար կարող է կիրառվել նյութը, որի ֆյուորեսցենցիայի սպեկտրը փոխվում է հետազոտվող նյութի հետ փոխազդեցության հետևանքով. Zn-ի միացությունները սալիցիլալդեհիդի սեմիկարբազոնի հետ ֆյուորեսցենցում են կապույտ գույնով, երբ ինքը՝ ռեագենտը, ունի դեղնականաչավուն ֆյուորեսցենցիա:

Ֆյուորեւսցենտային մեթոդի տարատեսակներից է *էքստրակտ-ֆյուորեւսցենտային անալիզը*, որի առաջացող միացությունը ջրային լուծույթից լուծամզվում է օրգանական լուծիչով, հետո չափվում է լուծամզվածքի ֆյուորեւսցենցիայի ինտենսիվությունը: Այս եղանակով որոշվում է Al-ի պարունակությունը՝ ստանալով դրա օքսիդիտլատը, որը հետո լուծամզում են քլորոֆորմով: Քլորոֆորմային լուծամզվածքի ֆյուորեւսցենցիայի ինտենսիվությունը չափվում են ֆյուորոմետրով:

Ֆյուորաչափական անալիզի *անուղղակի եղանակներից* լայնորեն տարածված է *տիտրումը՝ ֆյուորեւսցենտային ինդիկատորների* օգնությամբ: Համապատասխան ռեակտիվների հետ փոխազդեցության հետևանքով նույնիսկ չֆյուորեւսցենցող նյութերը կարող են վերածվել լուսարձակող արգասիքների, որը կարելի է հայտնաբերել ֆյուորիմետրիկ եղանակով: Օրինակ՝ մետաղները հայտնաբերելու համար կիրառում են ֆյուորեւսցենտային ինդիկատորներ, որոնք մետաղների հետ *կոմպլեքսազոյացման* շնորհիվ փոխում են ֆյուորեւսցենցիայի հատկությունները:

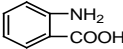
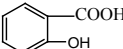
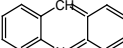
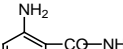
Օքսիդավերականգնիչ ֆյուորեւսցենտային ինդիկատորները՝ պայմանավորված համակարգի օքսիդավերականգնիչ պոտենցիալով փոխում են ֆյուորեւսցենցիայի ինտենսիվությունը կամ գույնը: Օրինակ՝ ցերիումի սուլֆատի լուծույթի Fe^{3+} -ով տիտրման ժամանակ սիլօքսեն ($Si_6H_6O_3$)-ը ինդիկատորի առկայությամբ լուծույթի ֆյուորեւսցենցիան անհետանում է տիտրանտի փոքր քանակի ավելցուկի դեպքում:

Ֆյուորեւսցենտային ինդիկատորներն ավելի լայն կիրառում ունեն թթվահիմնային տիտրման մեթոդներում: *Թթվահիմնային* ֆյուորեւսցենտային ինդիկատորների իոնիզացված և ոչ իոնի-

զացված ձևերը ցուցաբերում են տարբեր ֆյուորեսցենցիաներ և բնութագրվում են ֆյուորեսցենցիայի գույնի անցման pH-ի որոշակի միջակայքով: Ֆյուորեսցենտային ինդիկատորները, համեմատած սովորական ինդիկատորների, ունեն գույնի անցման ավելի նեղ միջակայք, որը մեծացնում է վերլուծության ճշգրտությունը: Ֆյուորեսցենտային ինդիկատորները կարող են կիրառվել պղտոր կամ մուգ գունավորված միջավայրեր տիտրելու համար: Տիտրման պրոցեսը իրականացնում են մթության մեջ՝ լյումինեսցենտային լամպով լուսավորելով տիտրվող լուծույթը, որում ավելացված է ինդիկատորը:

Աղյուսակ 9.

Ֆյուորեսցենտային ինդիկատորներ

Անվանում	Ֆորմուլա	pH-ի անցման միջակայք	Ֆյուորեսցենցիայի գույնը
անտրանիլաթթու		1,5-3,0	անգույն-երկնագույն
սալիցիլաթթու		2,5-4,0	անգույն-կապույտ
ակրիդին		5,2-6,6	կանաչ-մանուշակագույն
լյումինոլ		6,0-7,0	անգույն-կապույտ

Քիմիայում և ֆարմացիայում ֆյուորեսցենցիան կիրառվում է մետաղների հետքերի, օրգանական (արոմատիկ) միացությունների, D, B₁ վիտամինների վերլուծության համար:

Ֆյուտրաչափությամբ լյուսինեսցենտային լամպի օգնությամբ կարելի է նաև որոշել մթերքի, խմելու ջրի որակը, ախտածին օրգանիզմների առկայությունը:

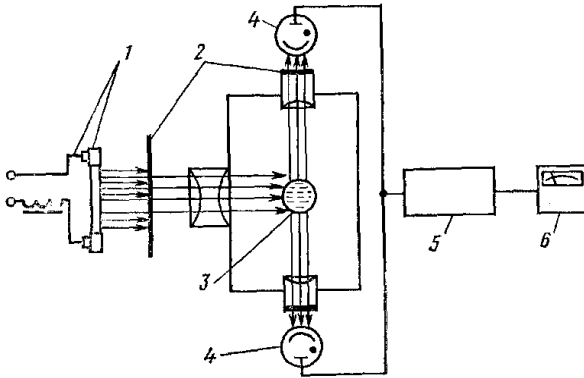
3.3. Ֆլուորաչափության մեջ կիրառվող սարքավորումները

Ֆլուորաչափության սկզբունքն այն է, որ նյութը գրգռվում է լույսի աղբյուրից անջատվող ճառագայթով, որից հետո չափվում է ֆլյուորեսցենտային ճառագայթման ինտենսիվությունը՝ որպես դրդող ճառագայթի ալիքի երկարության և արձակվող ճառագայթման ֆունկցիա: Ի տարբերություն արտրոբցիոն սպեկտրաչափության՝ այս մեթոդում միշտ դիտարկվում է երկու ալիքի երկարություն՝ դրդող և արձակվող:

Ֆլյուորեսցենցիայի չափումը կատարում են սերիական ֆոտոէլեկտրաֆլյուորաչափի օգնությամբ (նկար 37), որը կազմված է՝

1. դրդող ճառագայթման աղբյուրից (սնդիկ-կվարցային կամ քսենոնային լամպից),
2. լուսաֆիլտրից,
3. կյուվետից, որի մեջ լցնում են հետազոտվող լուծույթը,
4. ֆլյուորեսցենտային ճառագայթման ընդունիչից (ֆոտոէլեմենտ),
5. ուժեղացուցիչից,
6. չափող սարքից:

Բոլոր ուղղություններով արձակվող ֆլյուորեսցենտային ճառագայթումը գրանցվում է ընկնող ճառագայթի նկատմամբ 90° անկյան տակ: Ընդունիչի և կյուվետի միջև հեռավորությունը պետք է հնարավորինս փոքր լինի:



Նկար 37. Ֆյուտրիմետրի կառուցվածքը:

Ֆյուտրիաչափական վերլուծություն կատարելու համար օգտվում են կալիբրովային գրաֆիկից, որը կառուցելու համար որոշում են ստանդարտ լուծույթի ֆյուտրեացենցիայի ինտենսիվությունը: Կարող է կիրառվել հետազոտվող և էտալոնային լուծույթների ֆյուտրեացենցիայի ինտենսիվությունների համեմատությունը:

Հարցեր ինքնաստուգման համար

1. Անալիզի ֆլուորեսցենտային եղանակները, սկզբունքը:
2. Լյուսինեսցենցիայի տեսակների դասակարգումն ըստ առաջացման բնույթի և հետլուսարձակման առկայության: Ֆլուորեսցենցիա և ֆոսֆորեսցենցիա. տարբերակումը:
3. Ֆլուորեսցենտային եղանակների կիրառման ոլորտները, առավելությունները և թերությունները:
4. Ֆլուորոֆոր խմբեր, սահմանումը. լուսարձակումը ակտիվացնող և մարող խմբավորումներ:
5. Կլանման և արձակման սպեկտրներ: Դրանց փոխադարձ կապը և գրանցման եղանակները:
6. Դրդման սպեկտրի կախվածությունը նյութի քիմիական կառուցվածքից:
7. Հայելային համաչափության /սիմետրիայի/ կանոնը, սահմանումը:
8. Ստորսի օրենքը, դրա հիմնավորումը:
9. Ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվությունը բնութագրող հիմնական մեծությունները՝ քվանտային և էներգետիկ ելքեր, ֆլուորեսցենտային սպեկտր, բնորոշումները:
10. Գործոններ, որոնք ազդում են ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության վրա:
11. Ֆլուորեսցենտային եղանակների կիրառումը դեղանյութերի քանակական որոշման համար. Վավիլովի օրենքը:
12. Ֆլուորոմետրիայում կիրառվող սարքավորումները, կառուցվածքային հիմնական միավորները:
13. Ուղղակի և անուղղակի ֆլուորեսցենտային եղանակներ: Ֆլուորեսցենտային ինդիկատորներ:

Լարբրատոր պարապմունք N 6
Tablettae Bromocriptini mesylatis 2,5
Таблетки Бромокриптина мезилата 2,5г

Նկարագրություն

Գրեթե սպիտակ, կլոր, հարթ դեղահատեր են:

Միջին զանգվածը որոշելը

Որոշում են՝ կշռելով 10-20 հար 0,001գ ճշտությամբ: Մեկ հատի կշիռը որոշում են՝ հատերը կշռելով առանձին-առանձին: Միջին զանգվածից թույլատրելի շեղումներն են՝

0,1գ և պակաս հատերի դեպքում $\pm 10\%$,

0,1-0,3գ հատերի դեպքում $\pm 7\%$,

0,3գ և ավելի հատերի դեպքում $\pm 5\%$:

Քանակական որոշումը

Լուծույթների պատրաստելը:

Հետազոտվող լուծույթ

Կշռել բրոմոկրիպտին մեզիլատի ճշգրիտ 0,5մգ-ին համապատասխան դեղահատի փոշի, տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 50մլ 0,1 Մ աղաթթու (HCl), լավ թափահարել և ծավալը հասցնել մինչև նիշը:

Ստացված լուծույթից 20մլ վերցնել և ֆիլտրել ֆիլտրի թղթով:

Ստանդարտ լուծույթներ

Լուծույթ N1

10մգ բրոմոկրիպտին մեզիլատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100 մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 5մլ էթանոլ և խառնել: Փորձանոթի պարունակությունը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից 5մլ տեղափոխել 200մլ տարողությամբ չափիչ փոր-

ձանոթի մեջ, 0,1 Մ աղաթթվով փորձանոթի պարունակությունը հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Լուծույթ N2

20մգ բրոմոկրիպտին մեզիլատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 5մլ էթանոլ և խառնել: Փորձանոթի պարունակությունը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից 5մլ տեղափոխել 200մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, 0,1 Մ աղաթթվով փորձանոթի պարունակությունը հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Լուծույթ N3.

24մգ բրոմոկրիպտին մեզիլատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 5մլ էթանոլ և խառնել: Փորձանոթի պարունակությունը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից 5մլ տեղափոխել 200մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, 0,1 Մ աղաթթվով փորձանոթի պարունակությունը հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Նշում

Բրոմոկրիպտին պարունակող բոլոր լուծույթները պահել լույսից հեռու կամ օգտագործել մուգ ապակուց պատրաստված անոթներ:

Յուրաքանչյուր լուծույթի ֆլյուորեսցենցիայի ինտենսիվությունը չափում են ըստ ստուգիչ լուծույթի:

Դրդող լույսի ալիքի երկարությունը 315 նմ է:

Էմիսիոն լույսի ալիքի երկարությունը 428 նմ է:

Պարունակությունը որոշում են երեք կետից բաղկացած կալիբրովային գրաֆիկի միջոցով, որը կառուցվում է ֆլյուորես-

ցենցիայի ինտենսիվության ստացված արժեքների (Y) և քանակական պարունակության (X) կախվածության տվյալների հիման վրա: Բրոմոկրիպտինի քանակական պարունակությունը ներկայացվում է (X) հիմքի վրա՝ հաշված ստանդարտ նմուշի քանակությունից՝ ուշադրություն դարձնելով դեղահատերում բրոմոկրիպտին մեզիլատի պարունակության վրա:

Դեղահատում բրոմոկրիպտինի պարունակությունը (X) որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (A \times m_{\text{միջ}}) / m_{\text{նմուշ}},$$

որտեղ՝

A-ն բրոմոկրիպտին մեզիլատի քանակության տոկոսային պարունակությունն է,

$m_{\text{միջ}}$ -ը միջին զանգվածն է,

$m_{\text{նմուշ}}$ -ը վերցված նմուշի զանգվածն է, որը համապատասխանում է 0,5գ բրոմոկրիպտին մեզիլատ պարունակող փոշու զանգվածին:

Դոզավորման միատարրությունը որոշելը

Լուծիչի պատրաստումը

1,0գ գինեթթուն լուծել 500մլ թորած ջրում, ավելացնել 500մլ էթանոլ և խառնել:

Ստանդարտ լուծույթ պատրաստելը

Պատրաստում են բրոմոկրիպտին մեզիլատի ստանդարտի լուծույթը լուծիչում, 0,004մգ 1մլ հաշվարկով:

Փորձարկվող լուծույթը պատրաստելը

1 հատը տեղավորել 25մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթում: Ավելացնել մոտ 15մլ լուծիչ և 30 րոպե թափահարել մեխանիկական թափահարիչով: Այնուհետև լուծիչով ծավալը հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Ստացված լուծույթը ֆիլտրել,

այնուհետև 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթում 10մլ ֆիլտրատը լուծիչով նոսրացել մինչև նիշը:

Չափումը

Իրականացնում են սպեկտրալուսաչափական եղանակով՝ չափելով ստացված լուծույթի օպտիկական խտությունը 1սմ հաստությամբ կյովետում 306նմ ալիքի երկարության պայմաններում՝ որպես համեմատության լուծույթ կիրառելով լուծիչը:

Դեղահատի քանակությունը միլիգրամներով հաշվարկում են հետևյալ բանաձևով՝

$$X = (654,59 / 750,70) \cdot (T \times C / D) \cdot (As / Au) \cdot 100\%,$$

որտեղ՝

654,59 և 750,70 բրոմոկրիպտինի և բրոմոկրիպտինի մեզիլատի մոլեկուլային կշիռներն են,

T-ն 1 հաբում բրոմոկրիպտինի քանակն է միլիգրամով (2,5 մգ),

C-ն բրոմոկրիպտինի մեզիլատի ստանդարտ լուծույթի կոնցենտրացիան է μg -ով 1 մլ-ում (0.004մգ/մլ),

D-ն բրոմոկրիպտինի հաբերից պատրաստված լուծույթի կոնցենտրացիան է μg -ով 1 մլ-ում, որը հաշվարկվում է՝ ելնելով 1 հաբում դրա պարունակությունից և նոսրացման աստիճանից (0,02 մգ/մլ),

Au-ն փորձարկվող լուծույթի կլանումն է,

As-ն ստանդարտ լուծույթի կլանումն է:

Դոզավորման միասարքությունը պետք է լինի 90-115%:

Գույնը որոշելը:

Համեմատության լուծույթներ պատրաստելը

Պատրաստում են 3 լուծույթ՝ A,B,C, որոնք պարունակում են կոբալտի քլորիդի, երկաթի քլորիդի, պղնձի սուլֆատի և նոսր աղաթթվի /1:40/ համապատասխան քանակները

A-3,0 : 3,0 : 2,4 : 31,6,

B-1,0 : 2,4 : 0,4 : 36,2,

C-0,6 : 2,4 : 0 : 37,0:

Չափումը

Պատրաստում են փորձարկվող լուծույթը՝ լուծելով 100մգ բրոմոկրիպտինի մեզիլատը 10մլ մեթանոլում և համեմատում են այս լուծույթը 10-ական մլ համեմատության լուծույթների հետ նույն տրամագծով և բարձրությամբ փորձանոթներում:

Փորձարկվող լուծույթի գույնի ինտենսիվությունը չպետք է գերազանցի ոչ մի ստանդարտի և պետք է լինի թափանցիկ:

Լարորատոր պարապմունք N7
Tablettae Asia-migreini
Таблетки Асия-мигреина

Նկարագրությունը

Մպիտակ, երկուտուցիկ դեղահատեր են:

Միջին զանգվածը: Դեղահատերի միջին զանգվածը պետք է կազմի 340 ±5%:

Քանակական որոշումը:

Վերցնել երգոտամին տարտրատի և կոֆեինի ճշգրիտ քանակները, ճշգրտորեն կշռել, պատրաստել լուծույթ՝ օգտագործելով 0,1 Մ HCl՝ նկատի ունենալով, որ յուրաքանչյուր մլ-ում պետք է լինի 1մկգ երգոտամին տարտրատ և 100մկգ կոֆեին:

Ստացված ֆիլտրված լուծույթում չափել երգոտամին տարտրատի քանակությունը ֆյուլուրիմետրով՝ դրոման 327նմ և արձակման 427նմ ալիքի երկարության տակ՝ համեմատելով ստանդարտ լուծույթի հետ: Նույնությամբ չափել ֆիլտրված և նուրացված (1:10) լուծույթում կոֆեինի քանակությունը սպեկտրալուսաչափով 273նմ ալիքի երկարության տակ՝ համեմատելով ստանդարտ լուծույթի հետ:

Կոֆեինի քանակությունը լուծույթում որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X=(D \times a_{ստ} \times 1 \times m_{միջ}) / (D_0 \times 100 \times m_{նմուշ}),$$

որտեղ՝

X-ը կոֆեինի քանակությունն է,

D-ն կոֆեինի լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

D₀-ն կոֆեինի ստանդարտ լուծույթի օպտիկական խտությունն է,

m_{միջ}-ը դեղահատերի միջին զանգվածն է,

մնմուշ-ը վերցված նմուշի զանգվածն է,

a_{ստ}-ն վերցված ստանդարտ կոֆեինի զանգվածն է:

Կոֆեինի ստանդարտ լուծույթ պատրաստելը

10մգ կոֆեինը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, ավելացնել 0,1 Մ աղաթթու (HCl), խառնել և լուծույթի ծավալը հասցնել մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից վերցնել 10մլ, տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ և լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը:

Էրգոտամին տարտրատի ստանդարտ լուծույթ պատրաստելը

Լուծույթ N1.

10մգ էրգոտամին տարտրատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծել 5մլ էթանոլում, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով (HCl) հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Ստացված լուծույթից 1,25մլ տեղափոխել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Լուծույթ N2.

20մգ էրգոտամին տարտրատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծել 5մլ էթանոլում, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով (HCl) հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Ստացված լուծույթից 1,25մլ տեղափոխել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Լուծույթ N3.

24մգ էրգոտամին տարտրատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծել 5մլ էթանոլում, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով (HCl) հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Ստացված լուծույթից 1,25մլ տեղափոխել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Լուծույթ N4.

30մգ էրգոտամին տարտրատի ստանդարտ նմուշը տեղափոխել 100մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծել 5մլ էթանոլում, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով (HCl) հասցնել մինչև նիշը և խառնել: Ստացված լուծույթից 1,25մլ տեղափոխել 50մլ տարողությամբ չափիչ փորձանոթի մեջ, լուծույթի ծավալը 0,1 Մ աղաթթվով հասցնել մինչև նիշը և խառնել:

Պարունակությունը որոշում են չորս կետից բաղկացած կալիբրովային գրաֆիկի միջոցով, որը կառուցվում է ֆյուրերեսցենցիայի ինտենսիվության ստացված արժեքների (Y) և քանակական պարունակության (X) կախվածության տվյալների հիման վրա: Էրգոտամին տարտրատի քանակական պարունակությունը ներկայացվում է հիմքի վրա՝ հաշվարկը սկսելով ստանդարտ նմուշի քանակությունից ուշադրություն դարձնելով դեղահատերում էրգոտամին տարտրատի պարունակության վրա:

Դեղահատում էրգոտամինի պարունակությունը (X) որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$X = A \times m_{\text{միջ}} / m_{\text{նմուշ}},$$

որտեղ՝

A-ն էրգոտամին տարտրատի քանակության տոկոսային
պարունակությունն է,

մ_{միջ}-ը միջին զանգվածն է,

մ_{նմուշ}-ը վերցված նմուշի զանգվածն է:

4. ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ (ԻԿ)-ՍՊԵԿՏՐԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆ

4.1. Ինֆրակարմիր սպեկտրաչափության կիրառումը դեղագործական վերլուծության մեջ

Ինֆրակարմիր (ԻԿ) ճառագայթման հետ նյութերի փոխազդեցության երևույթը բացահայտվել է Ու. Էբնի և Ի. Ֆեստինգի կողմից 1861-ին: Ներկայումս ինֆրակարմիր սպեկտրաչափությունը քիմիական տարբեր բնույթի նյութերի, այդ թվում դեղերի հետազոտման հիմնական եղանակներից մեկն է:

ՊՖ X-ում մեթոդը ընդգրկվել է 1968-ին, որտեղ այն առաջարկվում էր որպես 3 դեղանյութերի (ֆտորոտանի, օքսացիլինի և մետիցիլինի նատրիումական աղերի) որակի հսկման միջոց, իսկ ԻԿ-սպեկտրաչափության որոշակի գործնական հարցերի վերաբերյալ տվյալները ներմուծվեցին ֆարմակոպեայի «ֆիզիկաքիմիական, քիմիական և կենսաբանական հետազոտությունների ընդհանուր մեթոդներ» բաժնում:

ՊՖ X-ի հրատարակումից հետո՝ ժամանակի ընթացքում, դեղերի թիվը, որոնց հետազոտման համար առաջարկվում էր այս մեթոդը, զգալիորեն աճել է, ինչը կարելի է հաստատել ամենամյա հրատարակվող մասնավոր ֆարմակոպեական հոդվածներով:

ԻԿ-սպեկտրաչափությունը ներառված է ժամանակակից բոլոր դեղագրքերում: Այսպես՝ միջազգային ֆարմակոպեան (Ժնև, 1990թ.) առաջարկում է այս մեթոդը դրանում ներառված դեղանյութերի կեսի վերլուծության համար: Հաշվի առնելով ԻԿ-սպեկտրների տեղեկատվական մեծ արժեքը (ինֆորմատիվ մեթոդ)՝ այս եղանակն արդեն երկար ժամանակ նյութերի վերլուծման կարևորագույն եղանակներից մեկն է: ԻԿ-

սպեկտրերի վերծանումը գործնականում ավելի պարզ և արագ է (հատկապես համակարգչային եղանակով), քան համապատասխան ՈՒՄ- և տեսանելի սպեկտրների տեսական վերլուծությունը: Շատ օրինաչափությունների և կանոնների առկայությունը հնարավորություն է տալիս բավականին հավաստի կանխատեսումներ անելու հետազոտվող նյութի մոլեկուլային կառուցվածքի մասին: ԻԿ-սպեկտրներ կարելի է ստանալ ոչ միայն առանձին նյութերի, այլև մի շարք պատրաստի դեղերի համար: Դրա համար անհրաժեշտ է, որ օժանդակ նյութերը, որոնք մտնում են դեղապատրաստուկի բաղադրության մեջ (օրինակ՝ դեղահաբերի), ազդեցություն չունենան հիմնական (ազդող) նյութի սպեկտրի վրա: Այս պայմանը սովորաբար բավարարվում է, եթե օժանդակ նյութերի տոկոսային պարունակությունը դեղում շատ մեծ չէ, սովորաբար 60-70%-ից փոքր է: ԻԿ-սպեկտրաչափությունը որակի հսկման պարտադիր մեթոդ է ստանդարտ նյութերի համար, բացի դրանից, ներկայումս այն ներառված է շատ դեղանյութերի ֆարմակոպեական հոդվածի (ՖՀ) մեջ: Մեթոդը կարելի է կիրառել ֆարմակոպեական վերլուծության մեջ դեղանյութերի մոտ կառուցվածքով ածանցյալների (նույն շարքի) բացակայությունն ապացուցելու համար (խառնուրդների հայտնաբերում): Օրինակ՝ արիլալիֆատիկ թթուների եթերների խմբի ներկայացուցիչ էստոցինի ՖՀ-ում անհրաժեշտ է, որ դրա վազելինային յուղում ստացված ԻԿ-սպեկտրում՝ 3300-3500 սմ⁻¹ մարզում բացակայի ազատ հիդրօքսիլ խմբին բնորոշ կլանման շերտը (ի տարբերություն ամինազինի և մետացինի): Խառնուրդներում ստուգվում է, ավելորդ կլանման շերտերի

հայտնվելը, առանձին կլանման շերտերի ձևի, կլանման շերտերի ինտենսիվության և սրության փոփոխությունները:

Այսպիսով, դեղագործության մեջ ԻԿ-սպեկտրաչափությունը կիրառվում է՝

- նոր նյութերի կառուցվածքը հայտնաբերելու համար, որոնք ստացվել են քիմիական սինթեզի ճանապարհով կամ բնական օբյեկտներից (կենդանական կամ բուսական հումք, միկրոօրգանիզմների կենսագործունեության արգասիքներ), մետաբոլիտների կառուցվածքներն ուսումնասիրելիս,

- դեղերի իսկությունը որոշելու համար,
- դեղերի լավորակությունը որոշելու համար,
- դեղերի քանակական վերլուծության համար,
- դեղերի արտադրության տեխնոլոգիական պրոցեսները հսկելու համար:

4.2. ԻԿ-սպեկտրաչափության տեսական հիմունքները

ԻԿ-սպեկտրաչափությունը նյութերի հետազոտման մեթոդ է, որը հիմնված է ԻԿ-ճառագայթման կլանման վրա, որի հետևանքով մոլեկուլներում կատարվում է տատանողական և պտտական շարժումների ուժեղացում:

Մեծ մասամբ մոլեկուլում կատարվում է ատոմների տատանողական էներգետիկ վիճակների փոփոխություն, այդ պատճառով էլ ԻԿ-սպեկտրները անվանվում են տատանողական կամ մոլեկուլյար:

Այսպիսով, «տատանողական սպեկտրոսկոպիա» տերմինն օգտագործվում է *ինֆրակարմիր* և *Ռաման /կոմբինացիոն ցրման/ սպեկտրաչափական* մեթոդների նկարագրման համար: Այդ սպեկտրների ֆիզիկական բնույթը տարբեր է: ԻԿ-կլանման

սպեկտրները պայմանավորված են մոլեկուլի տատանողական մակարդակների միջև անցումներով, իսկ կոմբինացիոն ցրման սպեկտրները՝ տատանման հետևանքով մոլեկուլի բևեռացվածության փոփոխությամբ: Ռաման և ինֆրակարմիր սպեկտրաչափական եղանակները նմանատիպ տեղեկատվություն են հաղորդում, և յուրաքանչյուր մեթոդ կարող է կիրառվել մյուս մեթոդը լրացնելու համար:

Ինչպես հայտնի է, մոլեկուլներում ատոմները երբեք հանգիստ վիճակում չեն, այլ տատանվում են որոշակի միջին դիրքի շուրջը, որի պատճառով ատոմների դասավորվածությունը միմյանց հանդեպ պարբերաբար փոխվում է: ԻԿ-ճառագայթները ուժեղացնում են այդ տատանումները, որի հետևանքով ճառագայթման էներգիայի մի մասը փոխանցվում է մոլեկուլին և արդյունքում գրանցվում է նյութից դուրս եկող ԻԿ-ճառագայթների ինտենսիվության թուլացում: Ինտենսիվության կորուստը՝ $\Delta J = J_0 - J$, ինչպես և էլեկտրոնային սպեկտրերում ալիքի երկարությունից ֆունկցիան է:

4.3. Տատանողական սպեկտրաչափություն Տատանման տեսակները

Այսպիսով, 2,5-50մկմ երկարությամբ ալիքների մարզում մոլեկուլում կատարվում է ատոմների տատանողական շարժումների և ընդհանուր մոլեկուլի պտտական շարժման գրգռում: Այս մարզում գրանցված սպեկտրները տեղեկություն են հաղորդում նյութի մոլեկուլային կառուցվածքի մասին: Ինչպես գիտենք, ինֆրակարմիր մարզը էլեկտրամագնիսական սպեկտրի ամենամեծ հատվածն է, որի ալիքի երկարությունը

տատանվում է 1սկմ-1մմ: Այն կարելի է բաժանել երեք հիմնական մարզերի՝

● *մոտակա ինֆրակարմիր* (օբերտոն մարզ) 0,8-2,5 $\mu\text{մ}$ (12500-4000 սմ⁻¹) մարզ,

● *միջին ինֆրակարմիր* (տատանողական-պտտական մարզ) 2.5-50 $\mu\text{մ}$ (սկմ): Մոլեկուլում ատոմների տատանողական շարժումը դրդելու համար անհրաժեշտ էներգիան հիմնականում համապատասխանում է 1-15սկմ երկարությամբ լույսի ալիքի քվանտների էներգիային կամ 200-4000 սմ⁻¹ ալիքային հաճախությանը:

● *Հեռավոր ինֆրակարմիր* մարզ (պտտական մարզ) 50-1000 $\mu\text{մ}$, որը համապատասխանում է 200-10սմ⁻¹ ալիքային հաճախականությանը: *Մոտակա և հեռավոր բառերը բնորոշում են տեսանելի մարզին մոտ լինելը:*

Հետազոտության առումով հետաքրքրություն ներկայացնող հիմնական մարզը 2,5-25 $\mu\text{մ}$ -ում (ալիքային թիվը 4000-400սմ⁻¹ միջին ԻԿ-մարզ) տիրույթում է: Մոլորական օպտիկական նյութերը, ինչպիսիք են ապակին կամ կվարցը, ուժեղ կլանում են ինֆրակարմիր ճառագայթները, այդ պատճառով այս մարզում չափումներն իրականացնելու համար սարքերը տարբերվում են ՈԻՄ- և տեսանելի մարզում օգտագործվող սարքերից: Ինչպես նշվեց, ինֆրակարմիր սպեկտրը նպաստում է մոլեկուլի տատանման և պտտական վիճակների փոփոխությանը: 25 $\mu\text{մ}$ ալիքի երկարությունից ներքև ճառագայթումը բավարար էներգիա ունի և կարող է առաջացնել մոլեկուլի տատանողական էներգետիկ մակարդակների փոփոխություն, և այն ուղեկցվում է նաև պտտական էներգետիկ մակարդակների

փոփոխությամբ: Մոլեկուլների մաքուր պտտական սպեկտրն առաջանում է հեռավոր ինֆրակարմիր մարզում:

Մոլեկուլի ներսում ատոմները շարժման մեջ են փոխադարձ ատոմային կապերի շնորհիվ: Դրանք տատանվում են որոշակի (ռեզոնանսային) հաճախությամբ, որը պայմանավորված է ատոմների զանգվածով և կապի ամրությամբ: Ատոմների փոքր չափսերի պատճառով դրանց ռեզոնանսային հաճախությունը կազմում է մոտ 10^{13} սմ⁻¹ և ԻԿ-ճառագայթների հաճախությունը՝ 10^{13} սմ⁻¹, համեմատելի է այդ մեծության հետ, ուստի մոլեկուլի և ԻԿ-ճառագայթման միջև հնարավոր է էներգիայի փոխանցում: Քանի որ մոլեկուլի տատանողական մակարդակները քվանտացված են, ուստի արդյունքում միմյանց միջև անցման էներգիան և հետևաբար տատանման հաճախությունները կարող են ունենալ միայն խիստ որոշակի արժեքներ: Կլանելով լույսի քվանտը՝ մոլեկուլը կարող է հասնել ավելի բարձր տատանողական մակարդակի՝ սովորաբար հիմնական տատանողական վիճակից գրգռված վիճակի:

Ինֆրակարմիր ճառագայթման կլանումն առաջացնում է տատանումներ, որոնք պայմանավորված են ատոմների միջև կապերի երկարության փոփոխմամբ կամ կապերի միջև անկյան փոփոխմամբ: Դա նշանակում է, որ, պայմանավորված կլանվող ճառագայթման հաճախությամբ որոշ կապեր սկսում են պարբերաբար ձգվել և կարճանալ, կամ փոփոխվում է տվյալ կապերի միջև անկյունը: Այսպիսով, տատանման հիմնական ձևեր են *վալենտային* և *դեֆորմացիոն* տատանումները:

Տատանումները, որոնք հանգեցնում են իրար միացված ատոմների միջև կապերի երկարության փոփոխության և չեն ուղեկցվում միջմիջուկային առանցքի շեղմամբ, կոչվում են

վալենտային: Այլ կերպ ասած, վալենտային տատանումներ կոչվում են ատոմների միջուկների տատանումները կապի երկայնքով: Այս տատանումների տեսակը նշանակվում է ν տառով (ν C=C, ν C=O):

Վալենտային տատանման մոտավոր սխեմատիկ մոդել կարող է ծառայել 2 միմյանց հետ զսպանակով միացած գնդիկների համակարգը (գնդիկները փոխարինում են ատոմներին, իսկ զսպանակը՝ քիմիական կապին): Չսպանակը ձգելու կամ սեղմելու դեպքում գնդիկները սկսում են տատանվել հավասարակշռության դիրքի շուրջը՝ կատարելով ներդաշնակ տատանումներ, որոնց տատանման հաճախությունը արտահայտվում է Հուկի հավասարումով՝

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F}{m_r}}$$

որտեղ՝

ν -ն տատանման հաճախությունն է,

c -ն լույսի արագությունն է,

F -ը ուժային հաստատունն է կամ կոշտությունը, որը բնութագրում է կապի ամրությունը, կամ այն ուժը, որը վերադարձնում է գնդիկներին հավասարակշռության դիրքի:

m_r -ը ատոմների բերված զանգվածն է, որը հաշվարկվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$m_r = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2},$$

որտեղ m_1 -ը և m_2 -ը առանձին ատոմների զանգվածներն են:

Բերված զանգվածը նշանակվում է նաև μ տառով և կարող է որոշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\mu = A_1 \cdot A_2 / 1000 \cdot L \cdot (A_1 + A_2),$$

որտեղ A_1 -ը և A_2 -ը ատոմների հարաբերական ատոմային զանգվածներն են,

իսկ L -ը Ավոգադրոյի հաստատունն է (N_A):

Մոլորաբար տվյալ տատանման ալիքային թվի հաշվարկված և փորձնական ստացված արժեքների միջև գոյություն ունի համաձայնություն: Որպես օրինակ կարող ենք քննարկել C-O կապը մեթանոլում, որի դեպքում $F=5 \times 10^2$ Ն/մ, $\mu=6,85 m_u$ կգ (m_u միասեռ ատոմային զանգվածի հաստատուն= $1,66 \times 10^{-27}$ կգ) և լույսի արագությունը $c=2,998 \times 10^{10}$ սմ/վ: Հետագուոված C-O կապի սպեկտրը մեթանոլում բանաձևով որոշելիս կկազմի 1034 սմ⁻¹: Սակայն այս պարզ հաշվարկը հաշվի չի առնում մոլեկուլում այլ ատոմներից առաջացող ցանկացած հնարավոր ազդեցությունները:

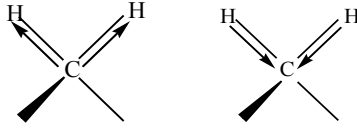
Վալենտային տատանումների հաճախությունները որոշվում են ատոմի զանգվածով և կապի ամրությամբ (էներգիայով): Որքան մեծ է զանգվածը, այնքան փոքր է հաճախությունը, օրինակ՝

$$v_{C-C} \sim 1000 \text{ սմ}^{-1} \quad v_{C-H} \sim 3000 \text{ սմ}^{-1}:$$

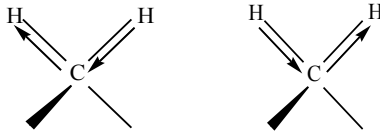
Եվ որքան ամուր է կապը և մեծ է կապի կոշտությունը, այնքան բարձր է տատանման հաճախությունը՝

$$v_{C-C} \sim 1000 \text{ սմ}^{-1} \quad v_{C=O} \sim 1600 \text{ սմ}^{-1}:$$

Վալենտային տատանումները կարող են լինել *համաչափ (սիմետրիկ)* (v_s), եթե երկու կապերը միաժամանակ երկարում կամ կարճանում են, և ատոմների զույգը միաժամանակ մոտենում կամ հեռանում է, ինչպես նաև *ոչ համաչափ (ասիմետրիկ)*, եթե կապերից մեկը կարճանում է, իսկ մյուսը՝ երկարում (v_{as}), այդ դեպքում տարբեր ատոմների զույգերի մոտեցումը և հեռացումը կատարվում է ոչ միաժամանակ:



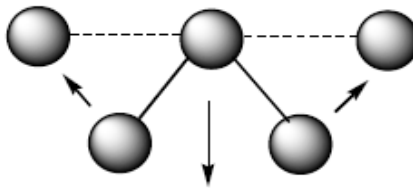
Նկար 38. Համաչափ վալենտային տատանումներ:



Նկար 39. Ոչ համաչափ վալենտային տատանումներ:

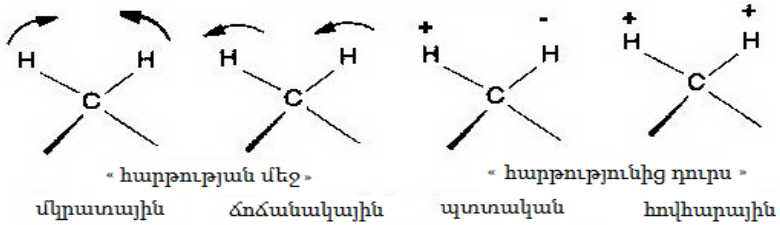
Անհամաչափ /ոչ սիմետրիկ/ տատանումների հաճախությունները հաճախ ավելի բարձր են համաչափ /սիմետրիկ/ տատանումների հաճախությունից:

Տատանման հաջորդ տեսակը **դեֆորմացիոն տատանումներն են**, որոնք պայմանավորված են ընդհանուր ատոմ ունեցող կապերի վալենտային անկյան փոփոխությամբ: Այսպիսի տատանման դեպքում խախտվում է ատոմների միջմիջուկային առանցքը, դրանք նշանակվում են δ տառով.



Նկար 40. Դեֆորմացիոն տատանումներ:

Դեֆորմացիոն տատանումները կարող են դրսևորվել ինչպես հարթության մեջ՝ *մկրատային* և *ճոճանակային* տատանումներ, այնպես էլ հարթությունից դուրս՝ *պտտական* և *հովհարային* տատանումներ.



Նկար 41. Դեֆորմացիոն տատանումների տեսակները:

Դեֆորմացիոն տատանումների դրդման համար անհրաժեշտ է ավելի քիչ էներգիա, քան վալենտային տատանումների համար, և հետևաբար փոքր հաճախություն: Այսպիսով, վալենտային տատանումները բարձր հաճախության մարզում են՝ 4000-1400 սմ⁻¹, իսկ դեֆորմացիոն տատանումները՝ ցածր հաճախության մարզում՝ <1400 սմ⁻¹:

4.4. Ընտրության կանոնը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ

ԻԿ-ճառագայթման կլանումը կատարվում է միայն մոլեկուլի տատանման շնորհիվ փոփոխվող դիպոլ մոմենտի և էլեկտրամագնիսական դաշտի տատանվող վեկտորի միջև փոխազդեցության դեպքում: Մի պարզ կանոն հնարավորություն է տալիս որոշելու՝ երբ է առաջանում այդ փոխազդեցությունը, հետևաբար և կլանումը:

«Մոլեկուլի դիպոլ մոմենտը տատանման մեկ էքստրեմումում պետք է տարբերվի մոլեկուլի դիպոլ մոմենտից այդ տատանման այլ էքստրեմումում»:

Այսպիսով, ինֆրակարմիր սպեկտրում ի հայտ են գալիս (ակտիվ են) միայն այն տատանումները, որոնք ընթանում են մոլեկուլի դիպոլ մոմենտի փոփոխությամբ: Այսինքն՝ ԻԿ-

սպեկտրում *արգելված են* այն տատանումները, որոնք չեն ուղեկցվում դիպոլ մոմենտի փոփոխությամբ: Քանի որ սիմետրիկ մոլեկուլները չունեն մշտական դիպոլ մոմենտ և այդ դիպոլ մոմենտը լիցքերի սիմետրիկ բաշխման պատճառով չի առաջանում տատանման հետևանքով, ուստի այդպիսի մոլեկուլների դեպքում տատանման գրգռում հնարավոր չէ: Ուստի հնարավոր չէ ստանալ հետևյալ միացությունների ԻԿ-սպեկտրները՝

- իներտ գազեր,
- առանց կովալենտ կապերի աղեր (NaCl , KBr),
- մետաղներ,
- միևնույն ատոմով երկատոմ մոլեկուլներ (Cl_2 , N_2 , O_2):

Ինֆրակարմիր կլանման սպեկտրները կարող են օգտագործվել մաքուր միացություններ հայտնաբերելու կամ խառնուրդներ որոշելու և հայտնաբերելու համար: ԻԿ-սպեկտրաչափությունը գործնական կիրառություն ունի օրգանական մոլեկուլների վերլուծության մեջ, չնայած այս մեթոդով կարելի է որոշել նաև կովալենտ (ատոմային) կապերով անօրգանական աղերը, օրինակ, KMnO_4 : Մյուս պատճառը, թե ինչու է այս մեթոդը առավել կիրառելի օրգանական միացությունների դեպքում, այն է, որ անօրգանական միացությունների հիմնական լուծիչը ջուրն է, որը ուժեղ կլանում է $1,5\mu\text{m}$ -ից ներքև գտնվող մարզում: Ավելին՝ անօրգանական միացությունները հաճախ ունեն լայն կլանման շերտեր, մինչդեռ օրգանական նյութերը կարող են ունենալ բազմաթիվ ավելի նեղ շերտեր:

ԻԿ-մարզում թափանցիկ միացությունները նույնպես որոշ կիրառում ունեն ինֆրակարմիր սպեկտրաչափության մեջ: Նախ՝ գազերը՝ թթվածինը, ազոտը, իներտ գազերը, ծառայում են

սպեկտրաչափերի մաքրմանը (փշելու-продувка), քանի որ օդում պարունակվող ջուրը և ածխաթթու գազը կլանում են ԻԿ-ճառագայթները: Երկրորդ՝ ԻԿ-թափանցելի նյութերը կիրառվում են որպես նմուշի կրիչներ, ինչպես նաև սպեկտրաչափի օպտիկական մասերը պատրաստելու համար: Այդ նպատակով կիրառվում են ավկալիական մետաղների հալոգենիդները:

4.5. ԻԿ սպեկտրներ, դրանց դերը և կիրառումը նյութերի կառուցվածքը հայտնաբերելու համար

Նկարագրված օրինակներում խոսքը շատ պարզ՝ երկու ատոմներից բաղկացած մոլեկուլների մասին է, որոնց տատանումները կարելի է համարել ներդաշնակ և տատանման հաճախությունները պայմանավորված են միայն տատանվող ատոմների զանգվածներից և դրանց միջև կապի տեսակից: Սակայն ավելի բարդ մոլեկուլներում ատոմների տատանումները փոխկապակցված են և կարող են ազդել միմյանց վրա: Յուրաքանչյուր բարդ մոլեկուլ ունակ է տատանվելու բազմաթիվ ձևերով: Ավելին՝ մոլեկուլում ատոմների թվի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում է նաև հնարավոր տատանումների թիվը, այլ կերպ ասած, որքան շատ են մոլեկուլում ատոմները, նույնքան շատ են տատանման տարբերակները: Տատանման ձևը որոշվում է մոլեկուլի կառուցվածքով և բնութագրական է նրա համար:

Մոլեկուլների սպեկտրները տարբեր տատանումների բարդ համալիր են, որոնցից յուրաքանչյուրը ի հայտ է գալիս հաճախության նեղ (փոքր) միջակայքում: Սպեկտրում կլանման շերտերի ընդհանուր թիվը պայմանավորված է տատանվող ատոմների թվով և որոշվում է բանաձևով. ոչ գծային մոլե-

կուլների դեպքում **3N-6** հիմնական տատանում, իսկ գծային մոլեկուլների դեպքում՝ **3N-5** հիմնական տատանում, որտեղ N-ը մոլեկուլում ատոմների թիվն է: Սակայն փաստացի սպեկտրում կլանման շերտերի թիվը ոչ միշտ է հավասար այդ թվին: Դրանք կարող են նվազել, քանի որ պայմանավորված մոլեկուլի սիմետրիայի աստիճանով շերտերի մի մասը չի երևում ԻԿ-սպեկտրում: Կլանման շերտերի թիվը նվազում է այն պատճառով, որ բավականաչափ սիմետրիկ մոլեկուլներում տարբեր տատանումներ կարող են ունենալ նույն հաճախությունը և արդյունքում սպեկտրում 2-3 տատանման գծի փոխարեն հայտնվում է մեկ կլանման շերտ:

Բազմատոմ մոլեկուլի տատանումները կարելի է ստորաբաժանել երկու հիմնական տեսակների՝ *լռկալ (տեղայնացված)*՝ >1500 սմ⁻¹ մարզում գտնվող, կապված առանձին կապերի կամ ֆունկցիոնալ խմբերի հետ, և *մոլեկուլի (կմախքային)* տատանումներ՝ 800-1500սմ⁻¹ մարզում գտնվող: Շատ տեղայնացված տատանումներ ծառայում են մոլեկուլում առանձին ֆունկցիոնալ խմբերի նույնականացմանը: Այսպես՝ քիմիական տարբեր կառուցվածքով նյութերը (մոդելային միացություններ) և ԻԿ-ճառագայթման փոխազդեցությունը ուսումնասիրելիս բացահայտվել է, որ շատ ֆունկցիոնալ խմբեր, ինչպիսիք են $>CH_2$, $-CH_3$, $-COOH$, $-CH_2OH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO$, $>CO$ և այլն, ինչպես նաև որոշ կապեր, ինչպիսիք են C-H, C=C, C=O, բնութագրվում են որոշակի հաճախությամբ, որը քիչ է տարբերվում տարբեր միացություններում, քանի որ դրանց փոխազդեցությունը մոլեկուլի այլ մասերի, մասնավորապես մոլեկուլի կմախքի հետ այդքան նշանակալի չէ: Ուստի՝ դրանց կլանումները միշտ (որոշ աննշան շեղումներով) միևնույն մարզում են:

Այդպիսի տեղայնացված հաճախությունները ստացել են *բնութագրական* կամ *խմբային հաճախություն* անվանումը: Հենց այդ պատճառով էլ ԻԿ-սպեկտրաչափությունը հիմնականում կիրառվում է մոլեկուլում ֆունկցիոնալ խմբերը որոշելու համար:

Խմբային հաճախությունները նշանակվում են ν տառով և օրգանական միացությունների հիմնական դասերի համար ներկայացված են աղյուսակներում (հավելված 1): Մա հնարավորություն է տալիս, աղյուսակային տվյալներից օգտվելով, որոշելու միացության կառուցվածքային միավորները: Այս տատանողական ձևերը օգտակար են միացության կառուցի հաստատման համար, մասնավորապես անհայտ նյութի կառուցվածքը գնահատելու համար: Միմյանց նկատմամբ սպեկտրային գծերի դիրքից կարելի է եզրակացնել որոշված ֆունկցիոնալ խմբերի փոխդասավորության մասին:

Մոլեկուլի կմախքի տատանումների կլանման սպեկտրը համեմատաբար ցածր էներգիայով մարզում է՝ $<1500 \text{ սմ}^{-1}$ (ալիքի երկարությունը $>6,7 \text{ մկմ}$): Սպեկտրային այս գծերը հաճախ վերածածկվում են և դժվարացնում են 1500 սմ^{-1} -ից ցածր տեղայնացված տատանումների նույնականացումը: Այս մարզում հաճախ ի հայտ են գալիս ոչ հիմնական տատանումները՝ ***օրերտոնները*** և ***կոմբինացված գծերը***:

Ինչպես մոլեկուլում ցանկացած տեսակի էներգետիկ վիճակ, ատոմների տատանողական էներգիան նույնպես քվանտացված է և տատանողական քվանտային թվերն արտահայտվում են միայն ամբողջ թվերով՝ $\nu=0, 1, 2, 3, \dots$: Ի տարբերություն պտտական շարժման գրգռման էներգիայի՝ ատոմային տատանումների գրգռման էներգիան սովորաբար զգալիորեն

գերազանցում է սենյակային ջերմաստիճանում մոլեկուլների ջերմային էներգիային: Դա նշանակում է, որ գործնականում նորմալ պայմաններում ջերմային եղանակով ատոմների տատանումները ընդհանրապես չեն գրգռվում: Այսինքն՝ բոլոր ատոմները իրենց ամենացածր տատանողական էներգետիկ մակարդակում են, և դիտարկվող ԻԿ-ճառագայթման կլանումը իրականանում է $v=0$ մակարդակից ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակին անցման շնորհիվ: Այս մակարդակից տեսականորեն հնարավոր են անցումներ դեպի բոլոր բարձրադիր մակարդակներ, սակայն v -ի մեծացմանը զուգընթաց այդ անցումների հավանականությունը, հետևաբար և ինտենսիվությունը կտրուկ նվազում է: Ըստ սկզբնական և վերջնական վիճակների տատանողական քվանտային թվերի՝ տարբերում են հետևյալ տեսակի անցումները՝

$v=0 - v=1$ ՝ *հիմնական տատանում*,

$v=0 - v=2$ ՝ *առաջին օբերտոն*,

$v=0 - v=3$ ՝ *երկրորդ օբերտոն*:

Ինչպես տեսնում ենք, ամենաինտենսիվ կլանումը համապատասխանում է $v=0$ -ից $v=1$ անցմանը, և այն նշանակվում է որպես ***հիմնական տատանում***: Օբերտոնները զգալիորեն քիչ ինտենսիվ են և համապատասխան իրենց ավելի մեծ էներգիայի՝ սպեկտրի կարճալիքային մարզում են՝ ի համեմատ հիմնական տատանման: Առաջին օբերտոնի գրգռման համար մոտավորապես պահանջվում է հիմնական տատանման կրկնակի էներգիան, իսկ երկրորդ օբերտոնի գրգռման համար՝ եռակի էներգիան:

Կոմբինացված գծերը (բաղկացուցիչ հաճախություններ) ի հայտ են գալիս երկու և ավելի տատանումների վերադրման

պատճառով: Երբեմն սպեկտրներում ի հայտ են գալիս շատ բարձր ինտենսիվությամբ գծեր, որոնք առաջանում են Ֆերմիի ռեզոնանսի հետևանքով: Ռեզոնանսային փոխազդեցության այդ կլանման շերտերն առաջանում են այն դեպքում, երբ տվյալ հաճախության օբյեկտները և որևէ այլ հիմնական հաճախություն ունենում են նույն արժեքները, այսինքն՝ համընկնում են միմյանց հետ: Եզակի դեպքերում այս բաղկացուցիչ հաճախությունները կիրառվում են դիագնոստիկ նպատակներով, սակայն հիմնականում դրանք չունեն գործնական նշանակություն:

Այսպիսով, միացության ԻԿ-սպեկտրը բաղկացած է երկու մարզերից՝

•1500 սմ⁻¹ բարձր մարզ, որտեղ ֆունկցիոնալ խմբերի տեղայնացված կլանման գծերն են,

•1500 սմ⁻¹ ցածր մարզ, որտեղ եղած բազմաթիվ կլանման գծերը բնութագրում են ամբողջ մոլեկուլին: Այս մարզը հասկանալի պատճառներով անվանում են «մատնահետքերի շրջան», և այն կիրառվում է նյութի նույնականացման համար էտալոնի հետ համեմատության միջոցով:

Այսպես՝ մաքուր միացություն հայտնաբերելու համար անհայտ նյութի սպեկտրը համեմատվում է այլ սահմանափակ թվով հնարավոր սպեկտրների հետ: Երբ սպեկտրների միջև նկատվում է համընկնում, հայտնաբերումն ավարտվում է: Այս պրոցեսը հատկապես արժևորվում է կառուցվածքային իզոմերներ (բայց ոչ օպտիկական իզոմերներ) հայտնաբերելու համար:

Միացությունների խառնուրդի սպեկտրը հիմնականում առանձին միացությունների սպեկտրների գումարն է, այն

պայմանով, որ նյութերը չեն ասոցվում, չեն դիսոցվում, չեն պոլիմերացվում կամ նոր միացություն չեն առաջացնում: Դեղում խառնուրդը որոշելու համար նյութի սպեկտրը կարող է համեմատվել մաքուր միացության սպեկտրի հետ. Խառնուրդները կառաջացնեն լրացուցիչ կլանման շերտեր, որոնք նկատվում են սպեկտրում: Ամենահարմար դեպքը կլինի, երբ առկա խառնուրդները օժտված լինեն բնորոշ խմբերով, որոնք կբացակայեն հիմնական սուբստանցիայի մեջ:

Տատանողական սպեկտրաչափությունը՝

- մոլեկուլային-սպեցիֆիկ եղանակ է, որը հնարավորություն է տալիս տեղեկություն ստանալու մոլեկուլում ֆունկցիոնալ խմբերի, դրանց տեսակի, փոխազդեցությունների և դիրքորոշման մասին,

- իզոմերների նկատմամբ ընտրողական եղանակ է «մատնահետքերի շրջանի» շնորհիվ,

- հնարավորություն է տալիս քանակական վերլուծություն կատարելու առանց հետազոտվող նյութի կառուցվածքի քայքայման կամ վնասման, նույնիսկ շատ անկայուն միացությունների դեպքում,

- մեթոդ է, որը հնարավորություն է տալիս աշխատելու 0,1%-ից մինչև 100% կոնցենտրացիանների շրջանում, նաև հարմար է նմուշի համապատասխան խտացումից հետո միկրոքանակությունները որոշելու համար:

ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ կլանման ինտենսիվությունը սովորաբար արտահայտվում է օպտիկական խտությամբ (D)՝

$$D = \log J_0/J = \epsilon \cdot l \cdot c$$

կամ հաճախ լուսային հոսքի անցանելիությամբ (T, տոկոսներով).

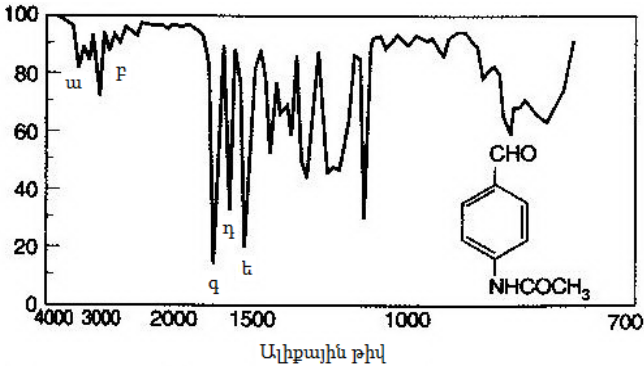
$$T, \% = \frac{J}{J_0} \times 100:$$

Այս դեպքում ստացված սպեկտրում կլանման մարզերն արտահայտվում են նվազագույնի տեսքով: Կլանման շերտերի դիրքը նշվում է կա՛մ ալիքի երկարության λ (մկմ), կա՛մ ալիքային թվի ν (սմ^{-1}) միջոցով՝

$$\nu = 1/\lambda:$$

Այս երկու մեծություններից նախապատվությունը տրվում է ալիքային թվին, քանի որ, ի տարբերություն ալիքի երկարության, այն ուղիղ համեմատական է անցումների զրգրման էներգիային: Այս դեպքում սպեկտրում նույնանման մարզերը համապատասխանում են նույնանման էներգիաների տարբերությանը, որի շնորհիվ ավելի հեշտ է տարբերակել հիմնական կլանումները օբերտոններից և կոմբինացված զծերից:

Անցանելիություն



- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| ա) 3400, 3300 սմ^{-1} | ացիկլիկ երկբարդային ամիդի NH |
| բ) 2810, 2720 սմ^{-1} | ալիլեհիդների CH |
| գ) 1700 սմ^{-1} | ալիլեհիդ-C=O և ամիդ |
| դ) 1600 սմ^{-1} | բենզոլային օղակ |
| ե) 1515 սմ^{-1} | ամիդ և բենզոլային օղակ |

Նկար 42. Օրգանական միացության ԻԿ-սպեկտր:

Կլանման շերտերն իրենց հերթին ըստ ինտենսիվության գնահատվում են որպես ուժեղ, միջին և թույլ:

4.6. Քանակական վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ: Բերի օրենքը

Այսպիսով, ինֆրակարմիր սպեկտրները գրանցում են՝ օգտագործելով կա՛մ կլանումը (D), կա՛մ անցանելիությունը (T) տոկոսներով, կա՛մ երկուսն էլ, այնպես, ինչպես ՈԻՄ- և տեսանելի էլեկտրոնային սպեկտրերում: Այստեղ նույնպես կիրառում են Լամբերտ-Բերի օրենքը, որը, սակայն, նմուշների խիտ կոնցենտրացիայի դեպքում կարող է ունենալ որոշ շեղումներ՝

$$D = \epsilon c l = \log I_0 / I:$$

Միացությունների խառնուրդի դեպքում (այն դեպքում, եթե կլանման շերտերը միմյանց վերածածկում են) ստացվող կլանումը որոշակի ալիքի երկարության դեպքում (կամ հաճախության դեպքում) խառնուրդի առանձին բաղադրիչների կլանումների գումարն է այդ ալիքի երկարության տակ՝

$$A_{\text{ստացված}} = A_1 + A_2 + A_3 = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l:$$

Այն դեպքում, եթե կլանման շերտերը միմյանց չեն վերածածկում, ապա քանակական որոշումը իրականացնում են այնպես, ինչպես առանձին միացությունների դեպքում:

Նյութերի քանակական որոշումը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ, հատկապես նախկինում թերություններ և սահմանափակումներ ունեն: Դա պայմանավորված է հետևյալ պատճառներով.

• մույր կլանման ցուցիչները /մույր կլանումները/ սովորաբար տաս անգամ փոքր են, քան էլեկտրոնային տիրույթի

հաստատունները: Այսպիսով, ինֆրակարմիր եղանակը սովորաբար քիչ զգայուն է:

- Քանակական չափումների համար ամենահարմարը $T=55\%$ -ից մինչև $T=20\%$ եղած տիրույթն է ($D=0,26$ մինչև $D=0,70$)՝ այս արժեքներից դուրս չափման ճշտությունը կտրուկ նվազում է:

- Հին սպեկտրաչափերի սխալը նշված T -ի արժեքների տիրույթում $\pm 1\%$ է:

Չնայած ոչինչ չի կարող համուղղել ցածր մոլյար կլանումով պայմանավորված մեթոդի թերությունը, այնուամենայնիվ ժամանակակից սարքավորումների գծագրումը և կատարելագործումը, *retio recording* և *FT-IR* տեսակի սարքավորումների ներդրումը, հաղթահարում են ճշտության և գործիքային գործոնով պայմանավորված սահմանափակումները: Այս ամենի հետևանքով, քանակական ինֆրակարմիր եղանակները ներկայումս առավելապես օգտագործվում են և հաճախ կիրառվում որակը հսկելու և նյութերի կառույցը հայտնաբերելու նպատակով:

4.7. ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ կիրառվող սարքավորումները

Նյութի ԻԿ-սպեկտրի ստացման հիմքում հետազոտվող նմուշի ճառագայթումն է մշտապես փոփոխվող հաճախությամբ ԻԿ-ճառագայթներով:

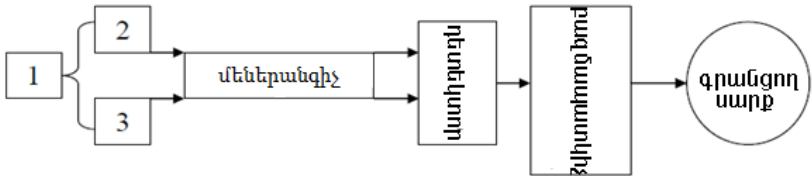
ԻԿ-սպեկտրաչափը նման է ՈւՄ- և տեսանելի սպեկտրաչափերի կառուցվածքին, սակայն այս սարքավորման կառուցվածքն ավելի բարդ է:

ԻԿ-ճառագայթման աղբյուրները ջերմային են, դրանցից է Նեռնստի շտիֆտը կամ կերամիկական առանցքը կարբորուն-

դից (SiC, карбид кремния, “глобар”), որը տաքացվում է էլեկտրական հոսանքի միջոցով: Նեոնատի շտիֆտը ցիրկոնիումի, տորիումի, իտերբիումի օքսիդների խառնուրդ է:

Սարքի բոլոր օպտիկական նյութերը (լինզաներ, կյուվետներ, իսկ նախկինում նաև հատվածակողերը (պրիզմաները)) պետք է ԻԿ-ճառագայթման համար թափանցելի լինեն: Հին տիպի հատվածակողմային մեներանգիչներում կիրառում էին ալկալիական հալոգենիդների բյուրեղները (LiF ՝ 2000-3800 սմ⁻¹, NaCl ՝ 700-2000 սմ⁻¹ և KBr ՝ 400-700 սմ⁻¹-ից), ներկայումս այդ ջրում լուծելի և հիգրոսկոպիկ նյութերը փոխարինվել են դիֆրակցիոն ցանցով:

Սպեկտրները գրանցելու համար այստեղ հիմնականում կիրառում են երկճառագայթ սպեկտրաչափերը (նկար 43): Այդ սարքերում երկրորդ ճառագայթի ճանապարհին տեղադրում են լուծիչով դատարկ կյուվետ կամ առանց նմուշի KBr -ից թիթեղ: Հատվածակողմերի կամ դիֆրակցիոն ցանացների օգնությամբ լուսային հոսքը բաժանվում է միանման 2 ճառագայթների, որոնցից մեկը անցնում է նմուշով լցված կյուվետի միջով, իսկ մյուսը՝ համեմատիչ լուծույթի կյուվետով: Ճառագայթումը մտնում է մեներանգիչի մեջ, որը թույլ է տալիս բաժանել ճառագայթումը խիստ որոշակի հաճախությունների և սահուն փոփոխել այն:



Նկար 43. Երկճառագայթ սպեկտրաչափի սխեման:

Դետեկտորը գրանցում է մեներանգիչով անցած երկու լուսային հոսքերի ինտենսիվությունների (հիմնական և համեմատիչ ճառագայթ) տարբերությունը: Քանի որ ԻԿ-ճառագայթումը ջերմային ճառագայթում է, ուստի դետեկտորը պետք է կարողանա մեծ ճշտությամբ չափել այդ ջերմաստիճանի փոփոխությունները և վերածել դրանք էլեկտրական իմպուլսի, որն ուժեղացվում է և կարգավորվում ինքնազրիչ պոտենցիալով:

Ճիշտ ցուցմունք ստանալու համար սարքը պետք է տեղադրել ամուր, հաստատուն, չտատանվող մակերեսի վրա, որը հատկապես կարևոր է սպեկտրը գրանցելու պահին: Սարքը պետք է հեռու լինի տաքացվող սարքերից և ջրի աղբյուրից (խոնավությունից): Վերջինս հատկապես կարևոր է, քանի որ ջուրը դժվարացնում է ԻԿ-սպեկտրների ստացումը՝ կլանելով ԻԿ-ճառագայթումը:

ԻԿ-սպեկտրաչափության մեթոդի իրականացումը ներառում է հետևյալ փուլերը՝

1. հետազոտվող նմուշի պատրաստում,
2. սարքի օգնությամբ սպեկտրի գրանցում,
3. տվյալների մեկնաբանություն՝ սպեկտրի վերլուծություն:

4.8. Հետազոտվող նմուշների պատրաստումը

Ըստ էության սպեկտրաչափական հետազոտությունները կարելի է իրականացնել բոլոր ագրեգատային վիճակներում՝ պինդ, հեղուկ, գազային և ցանկացած կոնսիստենցիայում՝ թաղանթների կամ լուծույթների ձևով: Նմուշների նախապատրաստումը ԻԿ մեթոդներում զգալիորեն տարբերվում է ՈւՄ- և

տեսանելի սպեկտրաչափական եղանակներում կիրառվող մեթոդներից: Դա սովորաբար բացատրվում է նյութերի բարձր մոլյար կլանումով: Վերլուծության համար անհրաժեշտ նյութի քանակը չափվում է մգ-ով: Իհարկե, գազերի դեպքում նյութի շերտի հաստությունը պետք է մեծ լինի, իսկ մաքուր լուծույթների և պինդ նյութերի դեպքում՝ բարակ, քանի որ կլանող նյութի խտությունը այս դեպքում ավելի մեծ է: Հաշվի առնելով ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ կիրառվող կյուվետների հիգրոսկոպիկությունը՝ դրանք պիտանի չեն ջրային լուծույթների վերլուծության համար:

4.8.1. Հեղուկների և լուծույթների վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափությամբ

Հեղուկ վիճակում նմուշները հետազոտվում են կյուվետներում, որոնք սարքերում տեղադրվում են լույսի ճանապարհին: Հասկանալի պատճառներով ջուրը որպես լուծիչ կիրառվում է միայն կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափության մեջ: Այս մեթոդը նաև հնարավորություն է տալիս աշխատելու ապակե կյուվետներով: Օրգանական հեղուկների նմուշների պատրաստումը սովորաբար դժվար չէ, քանի որ դրանց մեծամասնությունը չի քայքայում աղային կյուվետները: ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ կիրառում են ամբողջական կամ հավաքվող կյուվետներ: Երկու հարթ զուգահեռ թիթեղները առաջացնում են պատուհաններ, որոնց արանքում տեղադրվում է հեղուկ նմուշը: Այդ թիթեղները միմյանց ամրանում են պողպատե թիթեղների միջոցով: Այս կյուվետների շերտի հաստությունը կարող է փոփոխվել: Սովորաբար կյուվետի աշխատանքային շերտի հաստությունը 10 մկմ-ից 1 մմ է:

Հավաքվող կյուվետների մյուս առավելությունն այն է, որ դրանցում կարելի է չափել նաև մածուցիկ հեղուկները, մածուկանման նյութերը, որոնք չափելուց հետո կյուվետները հնարավոր է քանդել և մաքրել: Փոփոխվող շերտի հաստությամբ կյուվետները անփոխարինելի են ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ՝ լուծիչի կլանումը փոխհատուցելու, քանակական վերլուծություններ և դիֆերենցիալ հետազոտություններ իրականացնելու համար: Ճշգրիտ փոփոխելով շերտի հաստությունը՝ կարելի է կարևոր մանրամասնություններ հայտնաբերել միացության սպեկտրում: Շերտի հաստությունը կարգավորվում է պտուտակի օգնությամբ, իսկ նմուշը կյուվետի մեջ ավելացվում է հատուկ ներարկիչով:

Շատ դեպքերում՝ հեղուկների վերլուծության ժամանակ, անհրաժեշտ է լինում դրանք նոսրացնել: Ջուրը այս դեպքում, ինչպես բազմիցս նշվել է, պիտանի չէ, սակայն բացի ջրից, մնացած լուծիչները նույնպես կարող են կլանել ԻԿ-մարզում: Այդ իսկ պատճառով առավել նպատակահարմար է որպես լուծիչ կիրառել այնպիսի նյութեր, որոնք ունեն մոլեկուլների ոչ մեծ չափսեր և սիմետրիկ կառուցվածք, ուստի ԻԿ- սպեկտրաչափության մեջ մեծ նշանակություն են ձեռք բերել երկուսը՝ CS_2 -ը, CCl_4 -ը:

4.8.2. Պինդ նյութերի վերլուծությունը

ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ

Առհասարակ ընդունված է պինդ նյութերը վերլուծելու համար ստանալ դրանց լուծույթները, սակայն ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ պինդ նյութերը հետազոտում են՝ դրանց համասեռ բարակ շերտը ժապավենի տեսքով ստանալով, որն

ամրացնում են նմուշի բռնիչին: Նմուշի բռնիչը այս դեպքում ուղղանկյուն անցքով թիթեղ է, որի վրա դրվում է հետազոտվող նմուշի ժապավենը, վերնից այն փակվում է մագնիսե թիթեղով, որը նույնպես ունի բաց ուղղանկյուն պատուհան: Մագնիսը ապահովում է ժապավենի ամրացումը ուղղահայաց դիրքով:

Պինդ նմուշները նոսրացնելու համար կիրառում են երկու եղանակ՝

- KBr-ով մամլման եղանակը,
- հեղուկ պարաֆինային հիմքերով սուսպենզիաների

ստացումը:

Հետազոտվող նյութի ծախսը այս դեպքում շատ չնչին է, մի քանի միլիգրամ: Այս քանակը նույնպես կարող է նվազեցվել հատուկ սարքավորումների կիրառմամբ:

KBr-ով մամլման եղանակ

Այս եղանակը պինդ և փոշենման նյութերի ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ ամենատարածվածը և կիրառվողն է: Այն բավականին ժամանակատար և աշխատատար է, քանի որ անհրաժեշտ է նմուշը մանրակրկիտ կշռել և մանրեցնել, ինչպես նաև մամլման սարքը մաքրել: 1-2մգ հետազոտվող նյութը ազաթե հավանգում 200-300մգ գերմաքուր KBr-ով մանրակրկիտ տրորում են ձեռքով: Որակյալ սպեկտրներ ստանալու համար նյութի մասնիկների չափսերը պետք է լինեն ավելի փոքր, քան հետազոտվող ալիքի երկարությունը: Նմուշի համասեռ մանրելու և բաշխելու համար կարելի է կիրառել տատանողական (վիբրացիոն) աղացներ, որոնց միջոցով կարելի է նախապատրաստել միանգամից մի քանի նմուշ: Քանի որ KBr-ը թափանցելի է 43 000 մինչև 400սմ⁻¹ մարզում և կլանում չի առաջացնում, ուստի այս մեթոդով նախապատրաստված

նմուշում (ի տարբերություն, օրինակ, լուծիչների կիրառման) գրանցվում է միայն հետազոտվող մանրած նյութի սպեկտրը:

Մանրած զանգվածը մամլում են հիդրավլիկ մամլիչով՝ ստանալով հաբերի տեսք ունեցող բրիկետներ: 10 տոննա ուժի ազդեցության դեպքում KBr-ը դառնում է պլաստիկ և նմուշի հետ խառնելիս ստացվում է «պինդ լուծույթ»: Հաբից խոնավությունը հեռացնելու համար մամլումը իրականացնում են վակուումի մեջ: Բացի դրանից, մինչև խառնումը KBr-ը չորացնում են չորացնող պահարանում 40C⁰: KBr-ում պարունակվող ջուրն անմիջապես արտահայտվում է սպեկտրում կլանմամբ:

Ստանդարտ չափումների համար պատրաստում են 13մմ տրամագծով, իսկ միկրոանալիզներում՝ մինչև 2մմ տրամագծով հաբեր: Անհրաժեշտ է հիշել նաև, որ մամլման ընթացքում կարող է նմուշի բյուրեղացանցը փոփոխվել, բացի դրանից, եթե նմուշի և KBr-ի բեկման ցուցիչները զգալիորեն տարբերվում են (KBr n=1,53) ապա կարող է առաջանալ սպեկտրային գծերի ասիմետրիկ աղավաղում, որից խուսափելու համար կիրառում են այլ բեկման ցուցիչով նյութեր՝ KJ (n=1,62), AgCl (n=1,98), KRs (n=2,37):

Պարաֆինային յուղով նմուշներ նախապատրաստելու եղանակ

Այս դեպքում պարաֆինային յուղում ստանում են հետազոտվող նյութի սուսպենզիան: Մոտ 2մգ նյութը տրորում են հավանգում մի քանի կաթիլ հեղուկ բժշկական պարաֆինային յուղով (բարձրամոլեկուլյար հեղուկ պարաֆինների խառնուրդ): Յուղը նպաստում է նյութի բյուրեղական միկրոմասնիկների մակերեսից լույսի անդրադարձման նվազեցմանը: Դրա բեկման ցուցիչը պետք է հնարավորինս մոտ լինի հե-

տագոտվող նյութի բեկման ցուցչին: Ստացված «կաթնային շիլան» տեղադրվում է հավաքվող կյուվետի պատերի արանքում, այնուհետև անցնող լույսում գրանցվում է անցանելիության սպեկտրը: Պարաֆինի կլանման գծերը, որոնք վերաբերում են CH_2 և CH_3 խմբերի տատանումներին, հետագոտվող նմուշում քողարկում են այս խմբերի տատանումները, քանի որ ճշգրիտ փոխհատուցում այս դեպքում հնարավոր չէ իրականացնել: Այս մեթոդը կիրառում են այն նմուշների դեպքում, որոնք փոխազդում են KBr -ի հետ կամ որոնց համար չկա ուրիշ լուծիչ, բացի ջրից:

4.8.3. Գազերի վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափությամբ

Քանի որ թթվածինը և ազոտը չեն կլանում ԻԿ-մարզում, ուստի այս մեթոդը իդեալական է մթնոլորտում գազերի՝ CO , CO_2 , CH_4 , N_2O , NH_3 , SO_2 , HCl կամ մի շարք այլ լուծիչների գոլորշիներ հայտնաբերելու համար: Իհարկե, կան որոշ դժվարություններ՝ պայմանավորված նրանով, որ գազերի համար անհրաժեշտ է ավելի մեծ շերտի հաստություն: Բացի դրանից գազերի կլանման սպեկտրներն ավելի բարդ են, քան պինդ և հեղուկ նյութերի կլանման սպեկտրները:

4.9. Կոմբինացիոն ցրման կամ Ռաման-սպեկտրաչափություն

Լույսի ոչ առաձգական ցրումը հայտնաբերվել է 1928թ. հնդիկ ֆիզիկոս Ռամանի կողմից և 1930-ականներին Ռաման-չափումներն ավելի լայն էին օգտագործվում, քան ինֆրակարմիր չափումները: Սպեկտրաչափության այս տեսակը ԻԿ-սպեկտրաչափությանը լրացնող եղանակ է, սակայն Ռամանի էֆեկտը լուսային քվանտերի կլանման և տատանման գրգռման տեսակով զգալիորեն տարբերվում է մոլեկուլյար սպեկտրաչափական այլ եղանակներից: Այստեղ խոսքը ոչ թե կլանված կամ արձակված, այլ ցրված ճառագայթման սպեկտրաչափության մասին է:

Ռամանը հայտնաբերեց, որ երբ մոլեկուլները ճառագայթվում են որոշակի ալիքի երկարություն ունեցող մոնոքրոմատիկ լույսով, ապա լույսի մի մասը ցրվում է և այս ցրված ճառագայթի մեծ մասը (մոտ 99%) ունի սկզբնական հաճախությունը (Ռելեյան ցրում), իսկ փոքր մասը (1%-ից քիչ) ունենում է այլ հաճախություններ: Այս նոր հաճախությունների (Ռաման գծեր) և սկզբնական հաճախության միջև տարբերությունը պայմանավորված է մոլեկուլի կառուցվածքով, բնութագրական է ճառագայթված մոլեկուլի համար և թվապես համապատասխանում է մոլեկուլի որոշակի տատանողական և պտտական հաճախություններին: Ստացվող կոմբինացիոն ցրման սպեկտրները (Ռաման-սպեկտրները) կարելի է միանշանակ վերագրել հետազոտվող նյութի մոլեկուլների տատանումներին, և պայմանավորված սպեկտրային գծերի ինտենսիվությամբ, հաճախությամբ և ձևով կարելի է եզրակացնել նմուշի նույնության կամ կառուցվածքի վերաբերյալ: Գրգռման տարբեր պայմանների հետևանքով կոմբինացիոն ցրման սպեկտրներում

կարելի է ուսումնասիրել այնպիսի տատանումներ, որոնք ակտիվ չեն ԻԿ-մարզում: Իհարկե, կան տատանումներ, որոնք ակտիվ չեն և՛ ԻԿ-, և՛ Ռաման-սպեկտրներում: Այս երկու մեթոդների միաժամանակ կիրառումը հնարավորություն է տալիս ավելի հիմնովին ուսումնասիրելու միացության կառուցվածքը:

4.10. Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափության տեսական հիմունքները

Կոմբինացիոն ցրման գծերը սպեկտրում ի հայտ են գալիս այն ժամանակ, երբ մոնոքրոմատիկ լույսն ընկնում է հետազոտման ուղղությանը ուղղահայաց և կատարվում է ցրված լույսի սպեկտրալ տարանջատում:

Տեսանելի և ՌԻՄ-ճառագայթների ազդեցությամբ մոլեկուլների էլեկտրոնային օրբիտալները շեղվում են իրենց հավասարակշռային վիճակից: Դա նշանակում է, որ էլեկտրոնները սկսում են տատանվել նույն հաճախությամբ, ինչ ընկնող լույսի հաճախությունն է: Արդյունքում դրանք դառնում են ճառագայթման աղբյուր ռելեյան ցրման համար, որի ճառագայթներն ունեն նույն հաճախությունը, ինչ ընկնող լույսի ճառագայթները: Ամբողջ էներգիան, որը կլանվել է առաջնային ճառագայթներից, նորից արձակվում է երկրորդային ճառագայթման ձևով, և էներգիայի փոփոխություն այս դեպքում չի նկատվում: Արդյունքում էլեկտրոնները չեն գրգռվում, այլ մնում են իրենց նախնական կոնֆիգուրացիոն տարածքում: Այս երևույթի նախադրյալ է այն հանգամանքը, որ տվյալ երկարությամբ ալիքը բավականաչափ հեռու է այն ալիքի երկարությունից, որի

ազդեցությամբ մոլեկուլում կատարվում են էլեկտրոնային անցումներ:

Այսպիսով, ցրված լույսի գերակշռող մասն ունի նույն հաճախությունը, ինչ ընկնող լույսը: Սակայն որքան հեշտ են էլեկտրոնները տեղաշարժվում մոլեկուլում, այսինքն՝ որքան բարձր է դրանց բևեռանալու հատկությունը, այնքան ուժեղ են դեֆորմացվում էլեկտրոնային օրբիտալները: Քանի որ նման դեֆորմացիաների դեպքում խոսքը վալենտային էլեկտրոնային օրբիտալների մասին է, որոնցով պայմանավորված են քիմիական կապի առաջացումը և հետևաբար՝ միջատոմային տարածության և կապի անկյունը, ուստի դրանց երկրաչափական կառուցվածքի փոփոխությունը հանգեցնում է այդ քիմիական կապերի երկարության կամ ատոմների միջև անկյան փոփոխությանը: Արդյունքում դա հանգեցնում է ատոմային և համապատասխանաբար մոլեկուլային տատանումներին: Այն դեպքում, երբ ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ այդ տատանումները գրգռվում էին անմիջականորեն, ԻԿ-լույսի ճառագայթներով, Ռաման-սպեկտրաչափության մեջ դրանք միջնորդավորված են էլեկտրոնային օրբիտալների դեֆորմացիայով:

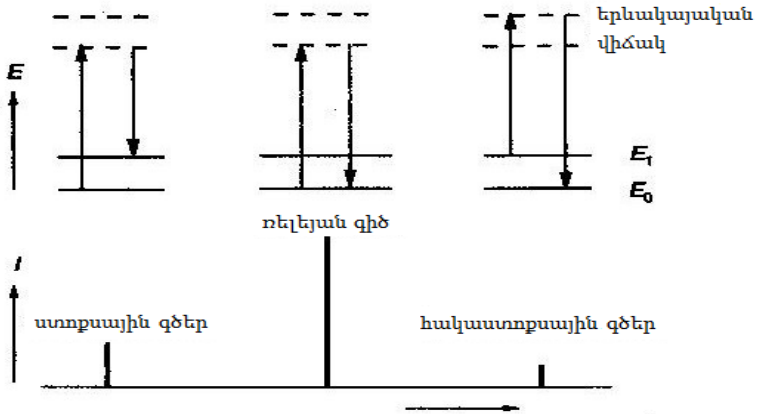
Այդ գրգռման համար անհրաժեշտ էներգիան փոխանցվում է ընկնող լույսի ճառագայթներից: Այդ դեպքում ռելեյան ցրման հետ մեկտեղ առաջանում են սպեկտրային գծեր, որոնք խիստ որոշակի հաճախությունների չափով շեղված են սկզբնական գրգռման գծից: Այդ կոմբինացիոն ցրման գծերի հեռավորությունը սկզբնական ընկնող ճառագայթից պայմանավորված չէ այդ ճառագայթի հաճախականությամբ: Գրգռման գծի և այդ սպեկտրային գծերի տարբերությունները Ռաման հաճախու-

թյուններն են, որոնք որոշվում են ԻԿ-սպեկտրաչափության հիման վրա: Սպեկտրում կոմբինացիոն ցրման շեղումը Ռելեյի գծից, ինչպես և ԻԿ-ում արտահայտվում է ալիքային թվով $ս^{-1}$:

Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրը բաղկացած է ավելի թույլ գծերից, քան Ռելեյան գիծը, և կա՛մ ավելի բարձր, կա՛մ ավելի ցածր էներգիաների մարզում են (Ռելեյան գծի համեմատ): Այստեղ տարբերում են *ստոքսային*՝ ավելի ցածր հաճախությունում հայտնվող, և *հակաստոքսային*՝ ավելի բարձր հաճախություններում ի հայտ եկող գծեր:

Ստոքսային գծերը հայտնվում են ֆոտոնի և մոլեկուլի ոչ առաձգական բախման ժամանակ, երբ վերջինս էներգիա կլանում է մեկ տատանողական կան պտտական քվանտի չափով՝ ΔE : Ֆոտոնը այս դեպքում կորցնում է համապատասխան քանակությամբ էներգիա՝ համաձայն $\Delta E = h \cdot \nu$ հավասարման, հաճախությունը շեղվում է ν արժեքի չափով:

Հակառակը, *հակաստոքսային գծերն* առաջանում են, երբ մոլեկուլը գրգռված պտտական կամ տատանողական վիճակում է: Ընդ որում, ֆոտոնը կլանում է այդ պտտական կամ տատանողական էներգիան այնպես, որ կոմբինացիոն ցրման սպեկտրային գծի հաճախությունը ν արժեքի չափով ավելի մեծ է, քան գրգռող ալիքի գծի հաճախությունը: Մոլեկուլը այս դեպքում ավելի ցածր գրգռված կամ զրոյական վիճակում է:



Նկար 44. Ստորսային և հակաստորսային գծերի համար էներգիական մակարդակների սխեման:

Քանի որ մոլեկուլների մեծամասնությունը սենյակային ջերմաստիճանում հիմնական տատանողական վիճակում է, ուստի հակաստորսային գծերը, որոնք համապատասխանում են գրգռված վիճակից ավելի ցածր էներգետիկ մակարդակների անցումներին, սովորաբար ունեն շատ փոքր հավանականություն: Հետևաբար կոմբինացիոն ցրման տիպիկ սպեկտրը սովորաբար պարունակում է մեկ Ռելեյի գծի հետ մեկտեղ բարձր ինտենսիվությամբ ստորսային գծեր և ցածր ինտենսիվությամբ հակաստորսային գծեր: Քանի որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց գրգռված մոլեկուլների թիվը կարող է մեծանալ, ուստի հակաստորսային գծերի հավանականությունը մեծանում է ջերմաստիճանի բարձրացման պայմաններում:

4.11.Շնորության կանոնները Ռաման-սպեկտրաչափության մեջ

Ինչպես ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ, այնպես էլ այս դեպքում կան ընտրության կանոններ: Լույսի հետ փոխազդելով՝ էլեկտրոններն անցնում են տատանողական վիճակի, որի չափը պայմանավորված է մոլեկուլի բևեռացվածության աստիճանով: Այդ բևեռացվածության փոփոխության հետևանքով, որը պայմանավորված է էլեկտրական դիպոլ մոմենտի փոփոխությամբ, մոլեկուլները կարող են փոխազդել լույսի հետ:

Կոմբինացիոն-ակտիվ են մոլեկուլների այն տատանումները և պտույտները, որոնց տատանողական և պտտական շարժման ժամանակ փոխվում է մոլեկուլի բևեռացվածությունը: ԻԿ-ակտիվ են մոլեկուլների այն տատանումները և պտույտները, որոնց տատանողական և պտտական շարժման ժամանակ փոխվում է մոլեկուլի դիպոլ մոմենտը:

Մոլեկուլների տատանումներից շատերը հիմնականում ինֆրակարմիր և Ռաման ակտիվ են: Սակայն սիմետրիայի կենտրոնով մոլեկուլների դեպքում կիրառվում է փոխադարձ բացառության սկզբունքը, որը որոշվում է ***այլընտրանքային արգելքի կանոնով***, որի համաձայն՝ սիմետրիայի կենտրոն ունեցող մոլեկուլների դեպքում սիմետրիայի կենտրոնի նկատմամբ *համաչափ տատանումները ԻԿ-ինակտիվ են*, իսկ *կոմբինացիոն ակտիվ են*, և հակառակը *ԻԿ-սպեկտրերում ակտիվ են անհամաչափ տատանումները*, որոնք *ինակտիվ են ԳՑ-սպեկտրերում*: Սա չափազանց կարևոր եզրակացություն է, որն ապացուցում է, որ այս երկու եղանակները միմյանց լրացնում են: Եթե մոլեկուլի Ռաման և ինֆրակարմիր սպեկտրներն նույն

հաճախություններում գազաթնակետեր ունեն, ապա մոլեկուլը չի կարող սիմետրիայի կենտրոն ունենալ:

Աղյուսակ 10.

CO₂-ի մոլեկուլում տարբեր տիպի տատանումների F₂- և կոմբինացիոն ակտիվությունը

Տատանման տեսակ	Նկարագրություն	Ակտիվություն	
		ինֆրակարմիր	կոմբինացիոն
$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	համաչափ վալենտային տատանումներ	ակտիվ չեն	ակտիվ են
$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \quad \rightarrow \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	անհամաչափ վալենտային տատանումներ	ակտիվ են	ակտիվ չեն
$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \downarrow \end{array}$	դեֆորմացիոն տատանումներ	ակտիվ են	ակտիվ չեն

Համաչափ վալենտային տատանման դեպքում մոլեկուլը ձգվում է և սեղմվում, այսինքն՝ էլեկտրոնների կոնցենտրացիան փոխվում է միավոր ծավալում, հետևաբար և փոխվում է մոլեկուլի բևեռացվածությունը: Ուստի՝ այդպիսի տատանումը կոմբինացիոն-ակտիվ է: Մակայն նույն դեպքում դիպոլ մոմենտը չի փոխվում և այն F₂-ինակտիվ է: Պարզ է, որ ասիմետրիկ տատանման դեպքում պատկերը հակառակն է:

Ռաման-սպեկտրի հաճախությունը վերաբերում է ուժի հաստատունին և բերված զանգվածին նույն արտահայտությամբ, ինչ ինֆրակարմիր սպեկտրաչափման դեպքում:

Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափերում կիրառում են սնդիկային լամպեր, որի սպեկտրից առանձնացվում է 435,8մմ երկարություն ունեցող ալիքը, քանի որ գրգռման համար անհրաժեշտ է մոնոքրոմատիկ լույս, որի ալիքի երկարությունը բավականաչափ հեռու է հետազոտվող նմուշի կլանման սպեկտրից: Ներկայումս ժամանակակից սարքերում կիրառում են լազերային լույսի աղբյուրներ, որոնք հնարավորություն են

տալիս ստանալու առավել մոնոքրոմատիկ լույս: Կոմբինացիոն ցրումը սովորաբար դիտում են 90° կամ 180° անկյան տակ:

Հաշվի առնելով գրգռող ալիքի երկարությունը (տեսանելի մարզ)՝ այս դեպքում կարելի է կիրառել ջուրը՝ որպես լուծիչ, ինչպես նաև ապակե և կվարցե կյուվետներ, որը անհնարին էր ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ:

Այսպիսով, Ռաման-սպեկտրաչափությունը ինֆրակարմիր սպեկտրաչափության համեմատ ունի հետևյալ առավելությունները.

1.Ձուրը ամենակիրառվող լուծիչն է Ռաման-սպեկտրաչափության մեջ, մինչդեռ այն չի կարող օգտագործվել ինֆրակարմիր հետազոտություններում:

2.Նմուշի նախապատրաստումը այս դեպքում բավականին հեշտանում է:

3.Ռաման-սպեկտրաչափության մեջ կարող են օգտագործվել ապակին և կվարցը:

4.Ռաման-սպեկտրները սովորաբար ավելի պարզ են, քան համապատասխան ինֆրակարմիր սպեկտրները: Այսպիսով, վերածածկվող շերտերն ավելի քիչ են հանդիպում Ռաման-սպեկտրներում:

5. Տատանման լրիվ սիմետրիկ ձևերը կարող են ուսումնասիրվել Ռաման- սպեկտրաչափությամբ, մինչդեռ դրանք չեն հայտնաբերվում ինֆրակարմիր սպեկտրաչափության մեջ:

6. Ռաման էֆեկտի բնույթով պայմանավորված՝ կարող է մեկ սարք օգտագործվել՝ մոլեկուլային տատանման հաճախությունների ամբողջ տիրույթը ընդգրկելու համար:

7. Ռաման գծի ինտենսիվությունը ուղիղ համեմատական է հետազոտվող նյութի կոնցենտրացիային, մինչդեռ ինֆրակար-

միր սպեկտրաչափության մեջ կիրառվում է Բերի օրենքը, որն ունի շեղումներ: *Այսպես՝ քանակական վերլուծությունը հաճախ ավելի հարմար և ավելի ճշգրիտ է Ռաման սպեկտրաչափության մեջ:*

8.Քանի որ թափանցիկ պոլիմերների կոմբինացիոն ցրումը համեմատաբար թույլ է, ուստի այս մեթոդը կարելի է կիրառել փաթեթավորված նյութերի վերլուծության համար, որը մեծ գործնական նշանակություն ունի արդի դեղագործական անալիզում: Այս եղանակով կարելի է որոշել, օրինակ, բլիստերային փաթեթներում հաբերի բաղադրությունը՝ առանց փաթեթավորման ամբողջականությունը խախտելու:

Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափությունը կարելի է կիրառել մոլեկուլի կառուցվածքը հայտնաբերելու համար: Այս եղանակի թերություններն են.

- Սպեկտրալ գծերի ցածր ինտենսիվությունը, որին բաժին է ընկնում ընդհանուր ցրվող լույսի միայն 1%: Կոմբինացիոն ցրման գծերի ինտենսիվությունը որոշվում է մոլեկուլի բևեռացվածությունը փոփոխելով:

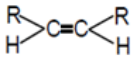
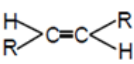
- Անալիզի զգայունությունն այդքան էլ մեծ չէ:

- Ցանկացած տիպի ռեզոնանսային փոխազդեցություն, օրինակ ֆլյուորեսցենցիան, ունակ է բոլորովին վերածածկելու կոմբինացիոն ցրման գծերը: Այս թերությունը շտկելու միակ հնարավորությունը այնպիսի գրգռող ալիքի կիրառումն է, որը ֆլյուորեսցենցիա առաջացնող ալիքից բավականաչափ հեռու է: Դա հնարավոր չէր կամ շատ դժվար էր իրականացնել, երբ կիրառվում էին սնդիկային լամպերը, որոնք լուսարձակում են հենց ֆլյուորեսցենտային մարզում, սակայն հնարավոր է իրականացնել լազերային լույսի աղբյուրները կիրառելիս:

ՀԱՎԵԼՎԱԾ 1.

ԻԿ-սպեկտրում ֆունկցիոնալ խմբերի բնութագրող խմբային հաճախությունները

Ալկանները, ալկենները և արոմատիկ միացությունները բնութագրող խմբային հաճախությունները.

Միացության տեսակը	ալիբային թիվ ν , սմ ⁻¹ (ալիբի երկարություն)	ինտենսիվություն	տատանման տեսակը
ալկաններ CH ₃	2960 (3,38) 2870 (3,48) 1460 (6,85) 1375 (7,27)	ուժեղ ուժեղ միջին	ν_{as} (C-H) ν_s (C-H) δ_{as} (C-H) δ_s (C-H)
CH ₂	2920 (3,12) 2850 (3,51) 1465 (6,83)	ուժեղ ուժեղ միջին	ν_{as} (C-H) ν_s (C-H) δ_{as} (C-H)
ալկեններ =CH ₂	3080 (3,23) 2975 (3,36)	միջին միջին	ν_{as} (C-H) ν_s (C-H)
=CH-	3020 (3,31)	միջին	ν_s (C-H)
	3020 (3,31) 1665-1652 (6,02-6,05)	միջին միջին	ν_s (C-H) ν_s (C=C)
	3020 (3,31) 1678-1668 (5,96-5,99) 980-965 (10,20-10,36)	թույլ թույլ ուժեղ	ν_s (C-H) ν_s (C=C) δ (C-H) անհարթ
արոմատիկ ցիկլեր	3070-3030 (3,26-3,30) 1600-1580 (6,25-6,33) 1500-1450 (6,67-6,90)	թույլ միջին միջին	ν_s (C-H) ν_s (C=C) օղակ ν_s (C=C) օղակ

Հիդրօքսիլ խմբի կլանումը բնութագրող հաճախությունները սպիրտներում, ֆենոլներում և թթուներում

ալիֆատիկ սպիրտներ			
առաջնային	3630 (2,75) 1045 (9,57) 1350-1250 (7,41-8,00)	թույլ ուժեղ միջին	ν_s (O-H) ν_s (C-O) δ (O-H)
երկրորդային	3625 (2,75) 1100 (9,09) 1350-1250 (7,41-8,00)	թույլ ուժեղ միջին	ν_s (O-H) ν (C-O) δ (O-H)
երրորդային	3615 (2,76) 1150 (8,69) 1410-1310 (7,09-7,63)	թույլ ուժեղ միջին	ν_s (O-H) ν (C-O) δ (O-H)
արոմատիկ սպիրտներ (Ar-OH)	3600 (2,78) 1200 (8,33) 1410-1310 (7,09-7,63)	թույլ ուժեղ միջին	ν (O-H) ν (C-O) δ (O-H)
դիմերներ R-OH...O-R	3400-3200 (2,94-3,13)	թույլ	ν (O-H)
ջրածնական կապ	3400-3200 (2,94-3,13)	թույլ	ν (O-H)
բյուրեղաջուր	3510 (2,69) 1640-1615 (6,10-6,19)	թույլ միջին	ν (O-H) δ (O-H)
թթուներ (մոնոմեր)	3550 (2,82) 920 (10,87)	թույլ միջին	ν (O-H) δ (O-H)
թթուներ (դիմեր)	3000-250 (3,33-4,00)	թույլ	ν (O-H)

**Ամինները, իմինները և դրանց աղերը բնութագրող կլանման
հաճախությունները**

ալիֆատիկ և արոմատիկ ամիններ -NH ₂	3500 (2,86)	թույլ	ν_{as} (N-H)
	3400 (2,94)	թույլ	ν_s (N-O)
	1230-1030 (8,13-9,71)	միջին	ν (N-H)
	1640-1560 (6,10-6,41)	ուժեղ	δ (N-H)
	900-650 (11,11-15,38)	միջին	δ (N-H) անհարթ
NH	3350-3310 (2,99-3,02)	թույլ	ν (N-H)
	1230-1030 (8,13-9,71)	միջին	ν (C-N); 2 կորեր
	1580-1490 (6,33-6,71)	թույլ	δ (N-H)
=N-H	3400-3300 (2,94-3,33)	թույլ	ν (N-H)
	1590-1500 (6,29-6,67)	միջին	δ (N-H)
	1670 (5,99)	միջին	ν (C=N) R- ալկիլի
	1640 (6,10)	միջին	ν (C=N) R- արիլ
ամոնիումային աղեր R-NH ₂ ⁺	3000 (3,33)	ուժեղ միջին	ν (N-H) մի քանի կոր
	2500 (4,00), 2000 (5,00)		
NH₄⁺	1600-1572 (6,25-6,35)	միջին	δ_{as} (N-H)
	3300-3030 (3,03-3,30)	ուժեղ	ν (N-H)
	1430-1390 (7,00-7,20)	ուժեղ	δ (N-H)

**Կարբոնիլ խումբը բնութագրող կլանման
հաճախությունները**

կետոններ R-CO-R	1720 (5,82)	ուժեղ	ν (C=O)
Ar-CO-Ar	1690 (5,90)	ուժեղ	ν (C=O)
լակտոններ -CO-CO-	1750 (5,71)	ուժեղ	ν (C=O)
անհիդրիդներ (CH ₃ CO) ₂ O	1830, 1760 (5,46), (5,68)	ուժեղ	ν (C=O)
կետոնների կետո-էնոլային տաուտոմերիա -CO-CH-CO-	1720 (5,81)	ուժեղ	ν (C=O)
$\begin{array}{c} \text{---C=C---CO} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1650, 1615 (6,06), (6,19)	ուժեղ	ν (C=O)
ալդեհիդներ -CHO	1725 (5,80)	ուժեղ	ν (C=O)
թթուներ R-COOH	1760(5,68)	ուժեղ	ν (C=O) մոնոմեր
R-COOH...O	1710 (5,85)	ուժեղ	ν (C=O), դիմեր
R-COO ⁻	1610-1550 (6,06-6,45)	ուժեղ	ν C $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{---C} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$	1735 (5,76)	ուժեղ	ν (C=O)
ամիդներ -CO-NH ₂ -	3520, 3400(2,84), (2,94)	միջին	ν (N-H) ազատ ձև
-CO-NH ₂ ...O-	3200-3050 (3,12-3,28)	միջին	ν (N-H) համակցված ձևեր
	1690 (5,92)	ուժեղ	ν (C=O) սսոցացված ձև
	1650 (6,06)	ուժեղ	ν (C=O) համակցված ձև
	1600 (6,25)	ուժեղ	δ (N-H) ազատ ձև
	1640 (6,10)	ուժեղ	δ (N-H) համակցված ձև

Հարցեր ինքնաստուգման համար

1. ԻԿ-սպեկտրաչափական եղանակներ, տեսական հիմունքները:

2. ԻԿ-սպեկտրաչափական եղանակների կիրառումը դեղագործական անալիզում:

3. ԻԿ և կոմբինացիոն ցրման սպեկտրների տարբերակումը:

4. Կլանման ինտենսիվության արտահայտման եղանակները:

5. Տատանողական սպեկտրաչափություն: Մոտակա, միջին և հեռավոր ԻԿ-մարզերի բնութագիրը:

6. Թույլ ինտենսիվության ԻԿ-սպեկտրի տատանողական գծեր՝ օբերտոններ, կոմբինացիոն գծեր, Ֆերմիի ռեզոնանսային շերտեր, դրանց բնորոշումը:

7. Վալենտային տատանումներ. բնորոշումը: Հուկի հավասարումը:

8. Ատոմների բերված զանգված:

9. Համաչափ և անհամաչափ վալենտային տատանումներ:

10. Դեֆորմացիոն տատանումներ, առաջացման մեխանիզմները, տեսակները:

11. Վալենտային և դեֆորմացիոն տատանումների համեմատական բնութագիրը:

12. Այլընտրանքային արգելքի կանոնը: Գծային և ոչ գծային մոլեկուլներում կլանման գծերի ընդհանուր թվի որոշումը:

13. Կամախային և խմբակային տատանման կլանման շերտերի բնութագիրը, դրանց կիրառումը նյութերի կառուցվածքը որոշելու համար:

14. Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափություն:

15.ԻԿ- և Ռաման-սպեկտրաչափությունների միջև կապը, այդ սպեկտրների տարբերությունները:

16.Ռաման-սպեկտրաչափության կիրառման առավելությունները՝ ԻԿ-սպեկտրաչափության համեմատ:

17.Բերի օրենքը: Քանակական ԻԿ սպեկտրներ:

18.ԻԿ կլանման սպեկտրների օգնությամբ վերլուծական խնդիրների լուծումը:

19.ԻԿ սպեկտրաչափության մեջ կիրառվող սարքավորումները, դրանց կառուցվածքային բաղադրիչները և առանձնահատկությունները:

Լարորատոր պարապմունք N8
Ֆտորիսինոլոններ
Tablettae Ciprofloxacin
Таблетки Ципрофлоксацина

Ստանդարտ: Ազաթե հավանգում տրորում են 15մգ դեղանյութը 1 կաթիլ վազելինային յուղով՝ մինչև միասեռ մածուկի ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

Ռեդահատեր: Ազաթե հավանգում 1 կաթիլ վազելինային յուղով տրորում են մանրած դեղահատերի կշռանքը (5մգ ազոդ նյութ պարունակող)՝ մինչև միասեռ մածուկ ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

Վերլուծվող նմուշի ինֆրակարմիր սպեկտրի կլանման շերտերը դիրքով և ինտենսիվությամբ պետք է համընկնեն համեմատիչ սպեկտրի կլանման շերտերի հետ:

Նշում: Մանրած դեղահատերի փոշու կշռանքի զանգվածը հաշվում են հետևյալ բանաձևով՝

$$m_{կշռ} = X \times m_{դեղ} / D,$$

որտեղ՝

$m_{կշռ}$ -ը մանրած դեղահատերի փոշու կշռանքի զանգվածն է,

X-ը ազոդ նյութի անհրաժեշտ պարունակությունն է մանրած դեղահատերի փոշու կշռանքում,

$m_{դեղ}$ -ը դեղահատերի զանգվածն է, որը որոշվում է՝ կշռելով դեղահատերը,

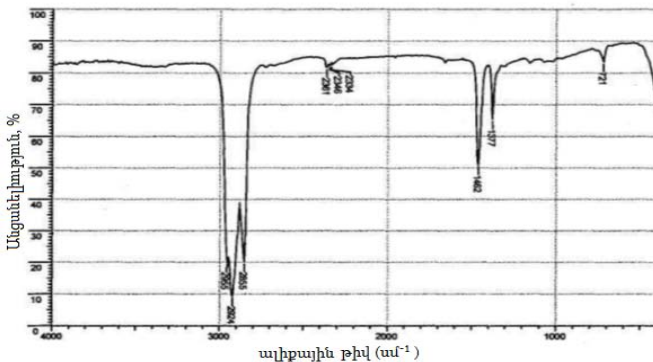
D-ն դեղահատում ազոդ նյութի դեղաչափն է, որը նշված է փաթեթավորման վրա:

Օրինակ՝ մանրած դեղահատերի փոշու կշռանքը պետք է պարունակի 50մգ ազդող նյութ: Դեղահատում ազդող նյութի դեղաչափը 250մգ է, իսկ դեղահատի զանգվածը՝ 500մգ: Այդ դեպքում 50մգ ազդող նյութ պարունակող փոշու կշռանքի զանգվածը 100մգ է: Համապատասխանաբար 5մգ ազդող նյութ պարունակող փոշու կշռանքի զանգվածը կլինի 10մգ:

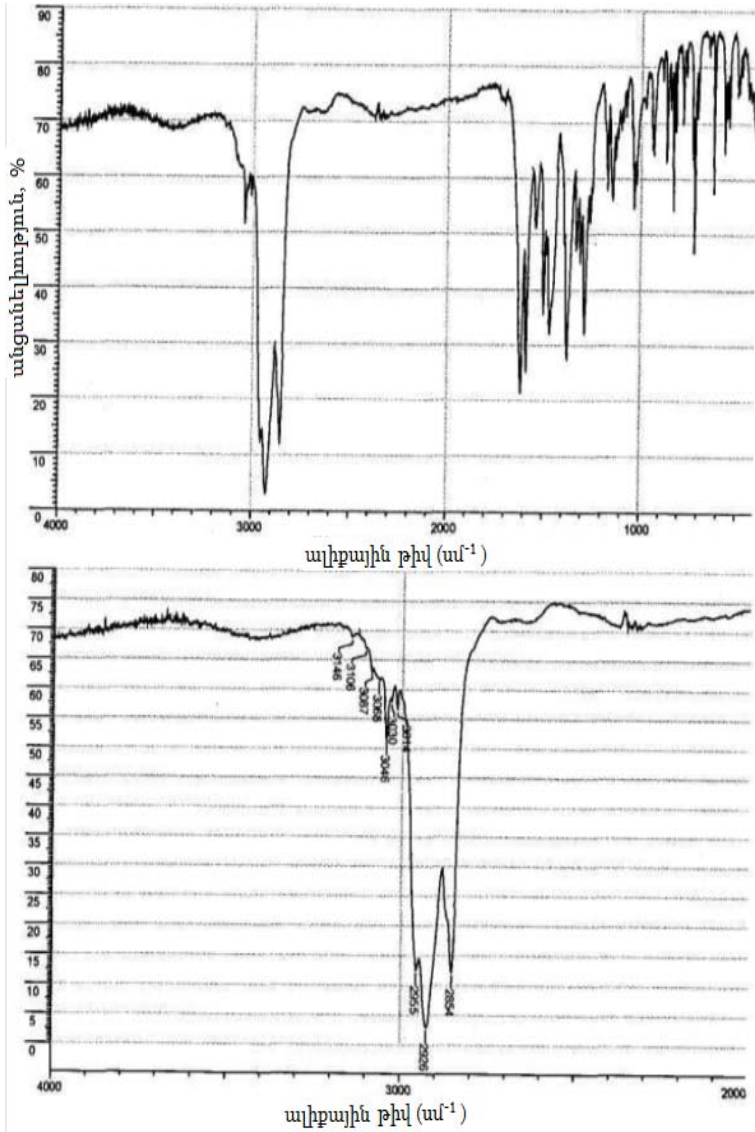
Ֆտորխինոլոնների և ցեֆալոսպորինների ստանդարտների և պատրաստուկների ԻԿ-սպեկտրները

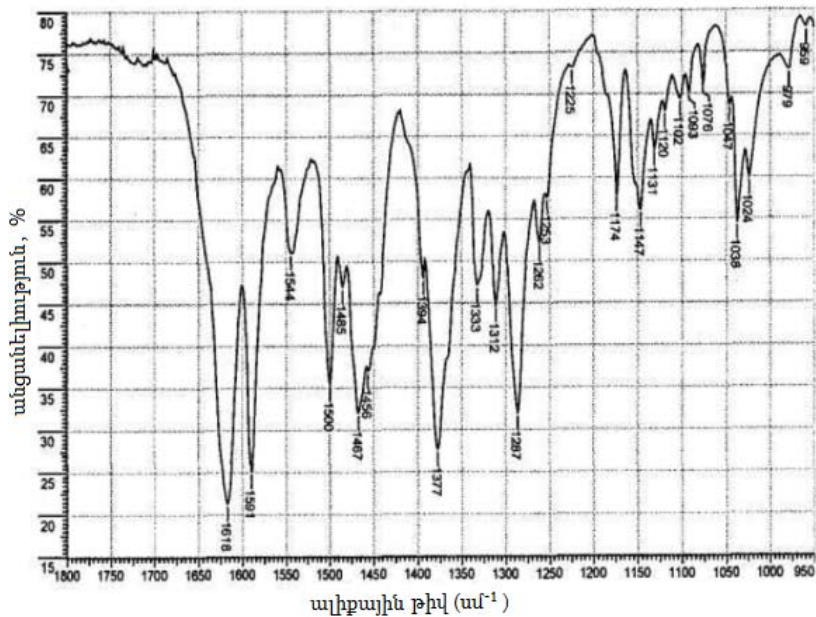
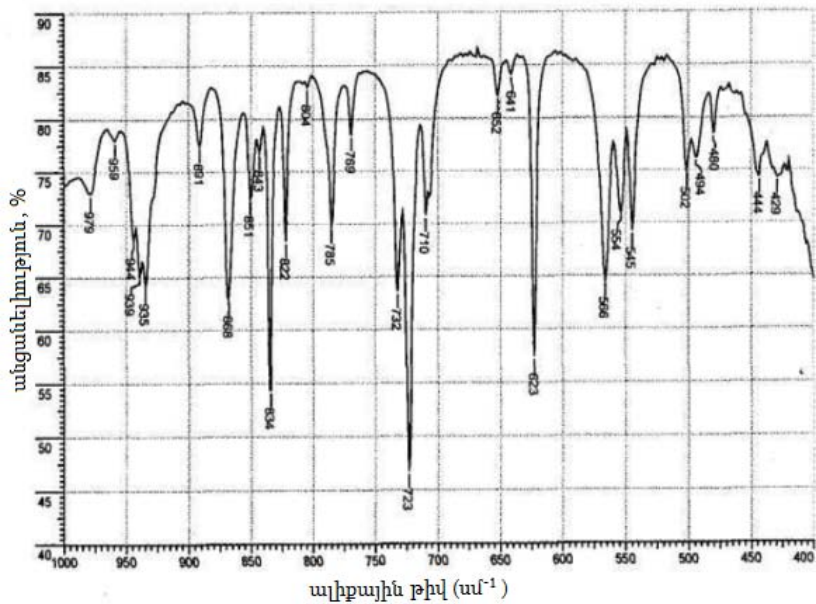
Ներկայացված բոլոր սպեկտրներում մոտ 2955, 2924, 2855 սմ⁻¹ հաճախությամբ կլանման շերտերը համապատասխանում են C-H վալենտային տատանումներին: Մոտ 1462, 1377 և 721 սմ⁻¹ հաճախությամբ կլանման շերտերը համապատասխանում են C-H դեֆորմացիոն տատանումներին: Ֆտորխինոլոնների սպեկտրներում վերը նշված բոլոր կլանման շերտերը վերածածկվում են վազելինային յուղի համապատասխան կլանման շերտերով: Թույլ կլանման շերտերի հավաքածուն մոտ 2361, 2346 և 2334 սմ⁻¹ հաճախությամբ համապատասխանում է մթնոլորտում ածխաթթու գազի տատանումներին և չի ներառվում սպեկտրների վերծանման ժամանակ:

Վազելինային յուղի ԻԿ-սպեկտրը

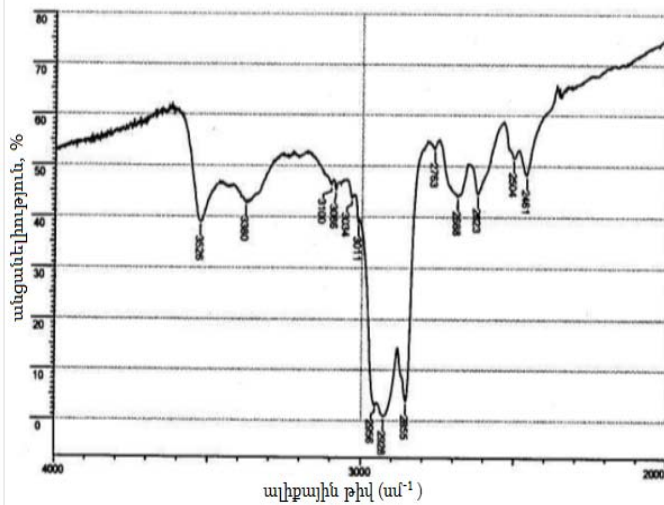
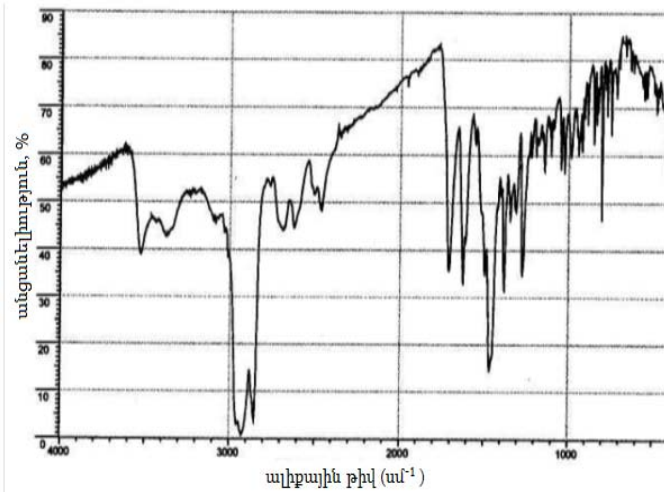


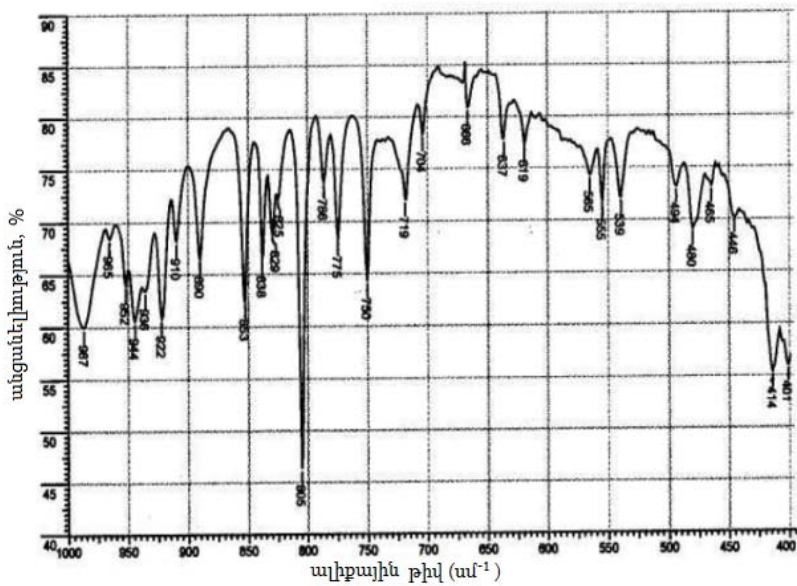
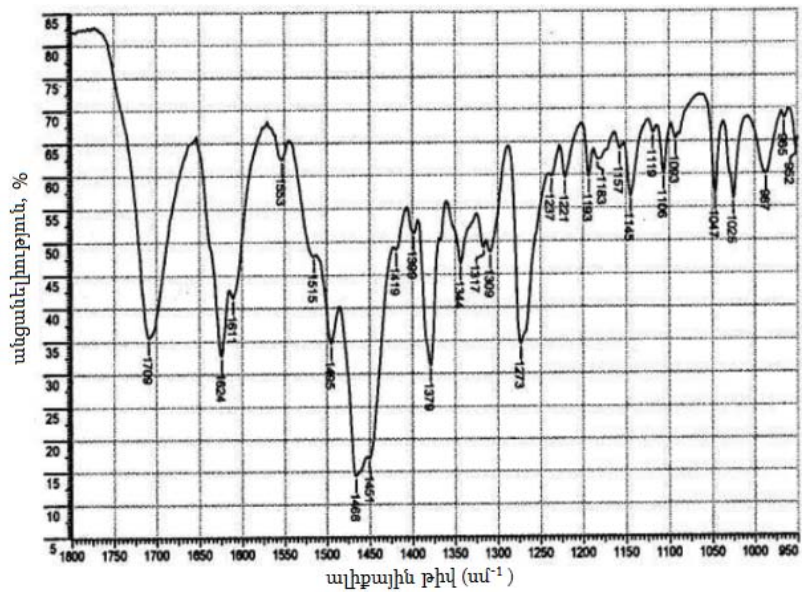
1.Ստանդարտ
1.1.Ստանդարտ՝ ցիպրոֆլօքսացին հիմնային.





1.2.Ստանդարտ ցիպրոֆլոքսացինի հիդրոքլորիդի մոնոհիդրատ.





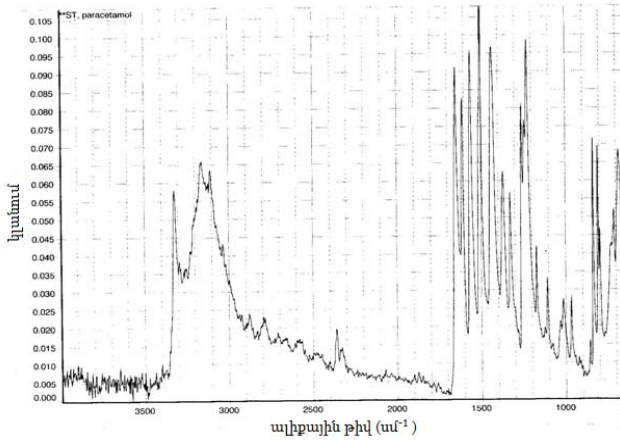
Լարորատոր պարապմունք N9
Tabulettae Paracetamoli 0.5
Таблетки парацетамола 0.5 г

Ստանդարտ: Ազաթե հավանգում 1 կաթիլ վազելինային յուղով տրորում են 15մգ պարացետամոլի ստանդարտ փոշին՝ մինչև միասեռ մածուկ ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

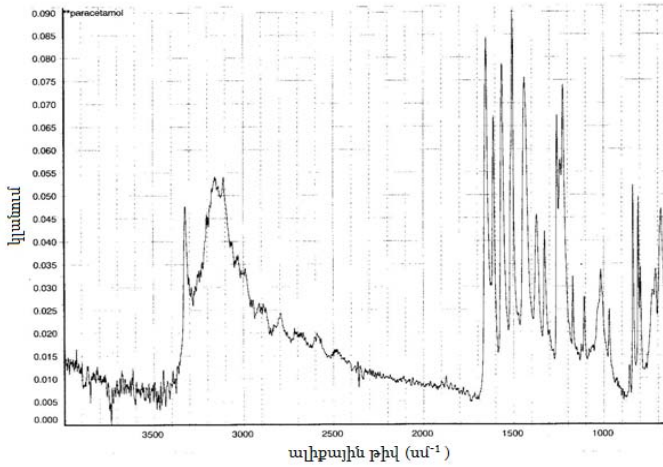
Դեղահաբեր: Ազաթե հավանգում 1 կաթիլ վազելինային յուղով տրորում են պարացետամոլի մանրած դեղահատերի կշռանքը (5 մգ ազոդո նյութ պարունակող) մինչև միասեռ մածուկ ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

Վերլուծվող նմուշի ինֆրակարմիր սպեկտրի կլանման շերտերը դիրքով և ինտենսիվությամբ պետք է համընկնեն համեմատիչ սպեկտրի կլանման շերտերի հետ:

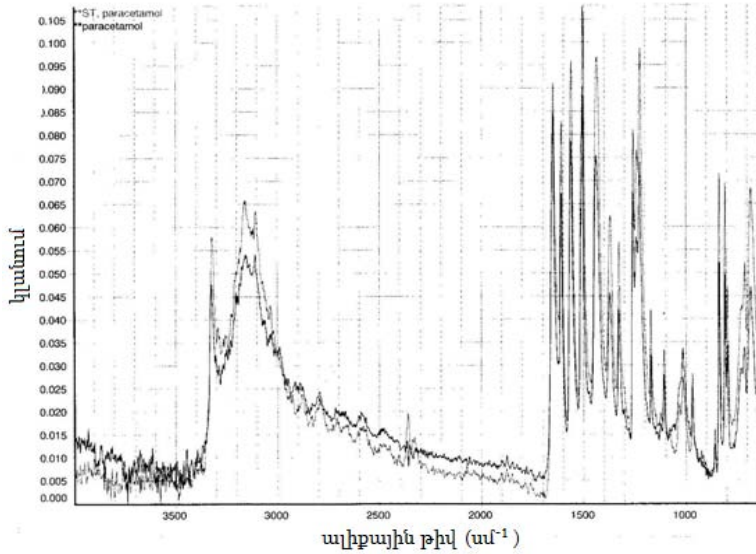
Պարացետամոլի ստանդարտ փոշու ԻԿ-սպեկտրը.



Պարացետամոլի հետազոտվող դեղահատի ԻԿ-սպեկտրը.



Պարացետամոլի ստանդարտ և հետազոտվող դեղահատի
ԻԿ-սպեկտրները միասին.



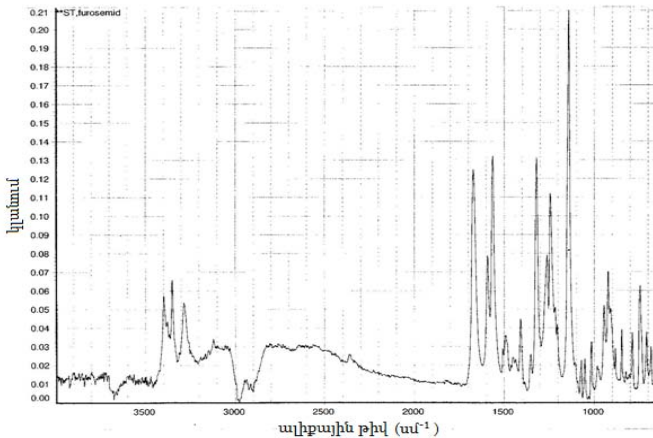
Լարորատոր պարապմունք N10
Tablettae Furosemidi 0.04
Таблетки фуросемида 0.04 г

Ստանդարտ: Ազաթե հավանգում 1 կաթիլ վազելինային յուղով տրորում են 15մգ ֆուրոսեմիդի ստանդարտ փոշին՝ մինչև միասեռ մածուկ ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

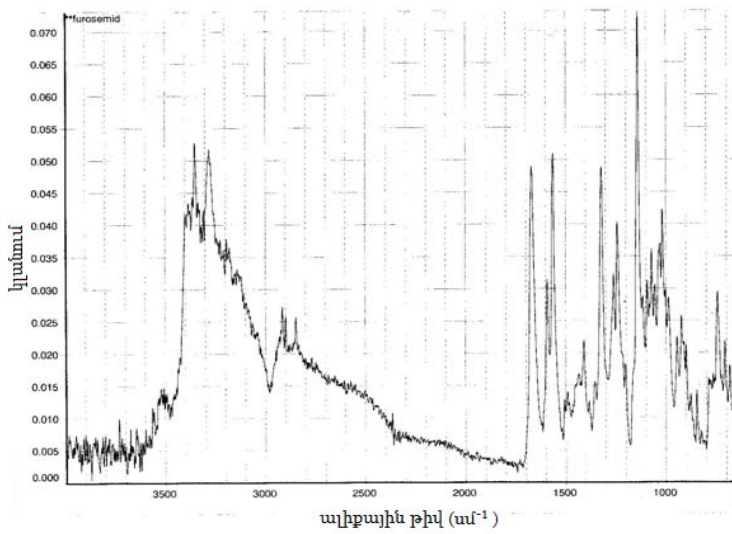
Դեղահաբեր: Ազաթե հավանգում 1 կաթիլ վազելինային յուղով տրորում են ֆուրոսեմիդի մանրած դեղահատերի կշռանքը (5մգ ազդող նյութ պարունակող)՝ մինչև միասեռ մածուկ ստանալը: Ստացված մածուկից ապակե ձողիկով դնում են կալիումի բրոմիդի երկու թիթեղների արանքում և ստանում նմուշի ԻԿ-սպեկտրը:

Վերլուծվող նմուշի ինֆրակարմիր սպեկտրի կլանման շերտերը դիրքով և ինտենսիվությամբ պետք է համընկնեն համեմատիչ սպեկտրի կլանման շերտերի հետ:

Ֆուրոսեմիդի ստանդարտ փոշու ԻԿ-սպեկտրը.



Ֆուրոսեմիդի հետազոտվող դեղահատի ԻԿ-սպեկտրը.



5. ԱՏՈՄԱԲՍՈՐԲՑԻՈՆ ԵՎ ԲՈՑԱՐՉԱԿՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Ինչպես հայտնի է, ատոմները և մոլեկուլները կարող են լինել դիսկրետ էներգետիկ վիճակներում, և այդ վիճակների միջև հնարավոր են անցումներ՝ պայմանավորված էներգիայի կլանմամբ կամ արձակմամբ: Ընդ որում, կլանվում կամ արձակվում է միայն այն ճառագայթումը, որի էներգիան (E) համապատասխանում է երկու մակարդակների միջև էներգիաների տարբերությանը (ΔE): Ատոմների համար հնարավոր են միայն որոշակի էներգետիկ մակարդակներ, որոնցից յուրաքանչյուրը պայմանավորված է այդ ատոմում էլեկտրոնների բնութագրական փոխդասավորությամբ: Այսպիսով, եթե մոլեկուլներում կարող են փոփոխվել էլեկտրոնային, տատանողական և պտտական վիճակները, ապա մեկ ատոմի էներգիայի փոփոխությունը իրականանում է *միայն* տարբեր էներգիաներով օրբիտալների միջև էլեկտրոնների անցումների միջոցով: Այդ էլեկտրոնների սահմանափակ քանակի պատճառով շրջակա միջավայրի հետ էներգիայի փոխանակումը չի կարող իրականանալ անընդհատ և կատարվում է խիստ որոշակի ΔE արժեքների դեպքում, որոնց համապատասխանում են կլանման և արձակման որոշակի ալիքի հաճախություններ: Այդ հաճախությունները որոշակի իմաստով հանդիսանում են ատոմների «սեփական» հաճախությունները: Ատոմների փոխազդեցությունը էլեկտրամագնիսական ճառագայթման հետ կարելի է մոտավոր նկարագրել՝ համեմատելով այն մեխանիկական օսցիլյատորի ռեզոնանսի հետ, հետևաբար անընդհատ լուսային սպեկտրից ատոմը կլանում է միայն այն հաճախությունները՝ ν_1 , ν_2 , ν_3 , որոնք համապատասխանում են նրա սեփական

հաճախությանը: Նույն հաճախությամբ ալիքներով գրգռված ատոմը էլեկտրոններն անցնելու ժամանակ կարող է արձակել ավելի ցածր էներգիայով օրբիտալներին: **Ատոմային սպեկտրները գծային սպեկտրեր են:** Քանի որ ատոմներում կատարվում են արտաքին վալենտային էլեկտրոնների անցումներ, ուստի ատոմների կլանման և արձակման սպեկտրները էլեկտրամագնիսական սպեկտրի ՈՒՄ- և տեսանելի մարզում են: Ատոմներում երկու ուղղությամբ անցումներն էլ՝ արձակման և կլանման, կիրառվում են սպեկտրաչափական եղանակներում:

Լուսային էներգիայի հետ մեկտեղ ատոմում գրգռված վիճակ կարող է առաջացնել նաև ջերմային էներգիան: Դա նշանակում է, որ, պայմանավորված արտաքին միջավայրի ջերմաստիճանով, տարբեր էներգետիկ մակարդակներ ունեն տարբեր բնակեցվածության աստիճան և կլանումը կկատարվի այնքանով, որքանով ավելի շատ է բնակեցված էլեկտրոններով ցածր էներգետիկ մակարդակը և որքանով ավելի քիչ է բնակեցված բարձր էներգետիկ մակարդակը: Ջերմային հավասարակշռության դեպքում երկու վիճակների՝ E_0 -հիմնական վիճակի և E_1 -գրգռված վիճակի բնակեցվածության համար ճիշտ է Բոլցմանի հավասարումը՝

$$N_1/N_0 = (g_1/g_0)e^{-E_1/kT},$$

որտեղ՝

N_1 -ը գրգռված վիճակում եղած ատոմների թիվն է,

N_0 -ն հիմնական վիճակում եղած ատոմների թիվն է,

g_1/g_0 -ն ստատիկ կշիռների հարաբերությունն է հանգստի և գրգռված վիճակների համար,

ΔE -ն գրգռման էներգիան է, որը հավասար է $h\nu$,

k-ն Բոլցմանի հաստատունն է,
T-ն ջերմաստիճանն է Կելվիններով:

5.1. Ատոմաբարրեցիոն և բոցարձակաման մեթոդների բնութագիրը

Այս եղանակների հիմքում հայտնի այն երևույթն է, որ մետաղի գոլորշիների առկայության պայմաններում անգույն բոցը գունավորվում է (օրինակ՝ նատրիումի դեպքում դառնում է դեղին): Եթե այդ բոցի արձակվող լույսը մեներանգիչի օգնությամբ բաժանվի, ապա համապատասխան տարրը կհայտնաբերվի սպեկտրում իրեն բնորոշ բաց գծերի առկայության շնորհիվ: Մետաղի բացակայության պայմաններում ճառագայթների աղբյուրը (բոցը) արձակում է անընդհատ, հավասարաչափ սպեկտր (բոցային ֆոն), իսկ մետաղի առկայության պայմաններում սպեկտրը դառնում է գծային, որի պատճառը, ինչպես նշվեց, տարբեր էներգետիկ մակարդակների միջև մետաղի ատոմի վալենտային էլեկտրոնների անցումներն են, որոնք ի հայտ են գալիս ջերմային կամ լուսային գրգռման շնորհիվ: Այսպիսով, երբ մետաղի աղ (կամ մետաղ պարունակող մեկ այլ միացություն) պարունակող լուծույթը ներմուծվում է բոցի մեջ (օրինակ՝ ացետիլենի բոցի մեջ), ապա առաջանում է մետաղի ատոմներ պարունակող գոլորշի: Այս գազային վիճակում մետաղի որոշ ատոմների էներգետիկ մակարդակը կարող է բարձրանալ, և ջերմային գրգռման ժամանակ կլանված էներգիան ատոմը սկսում է արձակել իրեն բնորոշ արձակման (էմիսիոն) սպեկտրի տեսքով: Այս երևույթը **բոցարձակման սպեկտրաչափության (ԲԱՍ)** կամ **բոցաֆոտոմետրիայի** հիմքում է:

Այնուամենայնիվ նույնիսկ գոլորշի վիճակում ատոմների մեծ մասը հանգիստ (չգրգռված) վիճակում է և ունակ է կլանելու լուսային ճառագայթները: Եթե ատոմի գրգռումը կատարվում է լույսի ազդեցությամբ, ապա, ինչպես նշվեց, ատոմը կլանում է իսիստ որոշակի էներգիայով ավիքներ, և այդ դեպքում առաջանում են կլանման (աբսորբցիոն) սպեկտրներ: Կլանումը կատարվում է այն չափով, որքանով գոլորշում առկա են հիմնական վիճակում գտնվող ատոմները: Մա **ատոմաբսորբցիոն սպեկտրաչափության (ԱԱՍ)** հիմնական սկզբունքն է: Ատոմների կողմից կլանված լուսային էներգիայի հետարձակման վրա հիմնված է ևս մի մեթոդ՝ **ատոմաֆյուորեսցենսային սպեկտրաչափությունը (ԱՖՍ)**:

Ատոմային աբսորբցիայի դիտարկումը հնարավոր է միայն այն դեպքում, երբ կլանող խցիկում առկա են մետաղի ատոմներ, այսինքն՝ հետազոտվող նմուշը, օրինակ՝ մետաղի աղը պետք է անցնի ատոմար վիճակի: Դա կատարվում է բարձր ջերմաստիճանում: Հայտնի է, որ $>2000^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում գրեթե բոլոր հայտնի քիմիական միացությունները ատոմար վիճակում են, այսինքն՝ բացի եզակի բացառություններից, այս ջերմաստիճանում արդեն չկան իոններ և մոլեկուլներ: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը կհանգեցնի ատոմների ջերմային գրգռմանը, որը կշարունակվի այնքան, մինչև բոլոր ատոմները կանցնեն իոնիզացված վիճակի՝ պլազմայի առաջացմամբ (նկար 45): Այս վիճակում ատոմներն արդեն չեն կարող կլանել համապատասխան լույսը, և ատոմային աբսորբցիայի երևույթը այլևս չի նկատվի: Այսպիսով, ջերմաստիճանը պետք է լինի բավականաչափ բարձր, որպեսզի ապահովի նյութի լրիվ և արագ անցումը ատոմար վիճակի, մյուս կողմից՝ չլինի այնքան

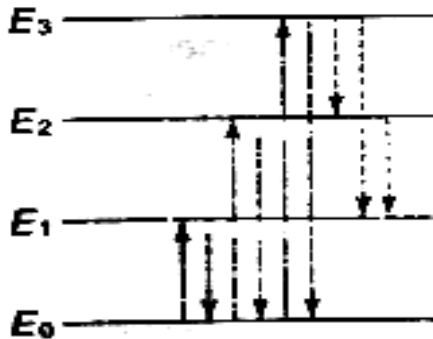
1.լուծիչի գոլորշիացում՝ պինդ մնացորդի առաջացմամբ,

2.պինդ մնացորդի գոլորշիացում, որն ընթանում է նյութի բաղադրության մեջ մտնող հիմնական /հանգստի/ վիճակում եղող ատոմների դիսոցմամբ,

3.բոցի ջերմային էներգիայով որոշ ատոմների գրգռում՝ ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակների անցմամբ և կլանված էներգիայի ճառագայթում (FUS),

4.բոցում ատոմների լուսային գրգռում և լուսարձակում (ԱԱՍ և ԱՖՍ):

Բոցում ատոմների գերակշռող մասը առկա է իր հիմնական (E_0 ՝ ամենացածր էներգետիկ մակարդակ) վիճակում: Երբ բոցի միջով անցկացնում են համապատասխան հաճախությամբ լույսը, ապա նույնիսկ նվազագույն քանակությամբ էներգիայի կլանումը հանգեցնում է ատոմների անցմանն առաջին գրգռված վիճակի՝ E_1 էներգետիկ մակարդակի, որը նաև անվանում են *ռեզոնանսային էներգետիկ մակարդակ*:



Նկար 46. Պարզեցված էներգետիկ մակարդակների դիագրամ:

Վիճակագրորեն, ատոմի գրգռման ժամանակ այս էներգետիկ մակարդակի բնակեցվածության հավանականությունն ամենա-

մեծն է: Էներգիայի ավելի նկատելի կլանումները հանապեհում են ատոմի՝ E_2, E_3 վիճակների անցմանը:

Կլանված էներգիայի քանակը՝ $\square E$ -ն, որոշվում է Բորի հավասարմամբ՝

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda,$$

որտեղ՝

c –ն լույսի արագությունն է,

h –ը՝ Պլանկի հաստատունը,

ν -ն հաճախականությունն է,

իսկ λ –ն՝ կլանված ճառագայթի ալիքի երկարությունը:

E_1 -ից E_0 անցումը համապատասխանում է ν հաճախականությամբ ճառագայթման արձակմանը:

Կարճ ժամանակ անց (մոտ 10^{-8} վ)՝ գրգռված մետաստաբիլ վիճակներում մնալուց հետո, ատոմները վերադառնում են իրենց հիմնական վիճակին՝ արձակելով իրենց բնորոշ ալիքի երկարությամբ ճառագայթները: Արձակման սպեկտրը ներառում է ոչ միայն գրգռված վիճակից մինչև հիմնական վիճակ անցումները (օրինակ՝ E_3 -ից E_0 , E_2 -ից E_0), այլև անցումներ, ինչպիսիք են E_3 -ից E_2 , E_3 -ից E_1 (նկար 46): Այստեղից հետևում է, որ տվյալ տարրի արձակման սպեկտրը կարող է բավականին բարդ լինել: Տեսականորեն նույնպես հնարավոր է ճառագայթման կլանում արդեն գրգռված վիճակներից, օրինակ՝ E_1 -ից E_2 , E_2 -ից E_3 անցումները, բայց քանի որ գործնականում գրգռված ատոմների հարաբերությունը հիմնական վիճակում եղող ատոմներին շատ փոքր է, հետևաբար տվյալ տարրի կլանման սպեկտրը սովորաբար կազմված է միայն հիմնական վիճակից ավելի բարձր էներգիայով վիճակների անցումներից և ավելի պարզ է իր բնույթով, քան արձակման սպեկտրը:

Համաձայն Բոյցմանի հավասարման՝ N_i/N_0 հարաբերությունը պայմանավորված է գրգռման էներգիայով (ΔE) և ջերմաստիճանով (T): Ջերմաստիճանի բարձրացման և $\square E$ նվազման դեպքում (երբ գործ ունենք անցումների հետ ավելի երկար ալիքի հաճախության մարզերում) N_i/N_0 հարաբերությունը մեծանում է: Հաշվարկը ցույց է տալիս, որ ատոմների միայն փոքր ֆրակցիան է գրգռվում նույնիսկ ամենաշահավետ պայմաններում, այսինքն՝ երբ ջերմաստիճանը բարձր է և գրգռման էներգիան ցածր: Ալկալիական և հողալկալիական մետաղները, որոնց էլեկտրոնային օրբիտալների միջև էներգիաների տարբերությունը համեմատաբար փոքր է, կլանում և արձակում են սպեկտրի տեսանելի մարզում (սա է պատճառը, որ դրանք անգույն բոցին հաղորդում են որոշակի գունավորում), հետևաբար դրանք գրգռվում են ավելի ցածր ջերմաստիճանում: Դրանով է պայմանավորված նաև բոցարձակման սպեկտրաչափության կիրառման սահմանափակումները. այն կիրառում են հիմնականում ալկալիական և որոշ դեպքերում հողալկալիական մետաղներ պարունակող նյութերի իսկությունը և քանակապես որոշելու համար (NaCl, KJ), ներարկման և դիալիզի հեղուկներում, ինչպես նաև այս դեղերը պատրաստելու համար կիրառվող անօրգանական աղերում այլ մետաղների խառնուրդները որոշելու համար: Մյուս կողմից բոցաֆոտոմետրիան հստակ, մատչելի և ընտրողական եղանակ է՝ համեմատաբար պարզ սարքավորումներով, որը հնարավորություն է տալիս բարձր ճշտությամբ քանակապես որոշելու նշված մետաղները (Na, K, Li, Ca, Ba):

Աղյուսակ 11-ում ներկայացված են որոշ մետաղների դեպքում N_i/N_0 հարաբերության կախվածությունը ջերմաստիճանից և համապատասխան ալիքի երկարությունները:

Աղյուսակ 11.

Տարր	Ալիքի երկարություն (նմ)	N_i/N_0	
		2000 Կ	4000 Կ
Na	589.0	9.86×10^{-6}	4.44×10^{-3}
Ca	422.7	1.21×10^{-7}	6.03×10^{-4}
Zn	213.9	7.31×10^{-15}	1.48×10^{-7}

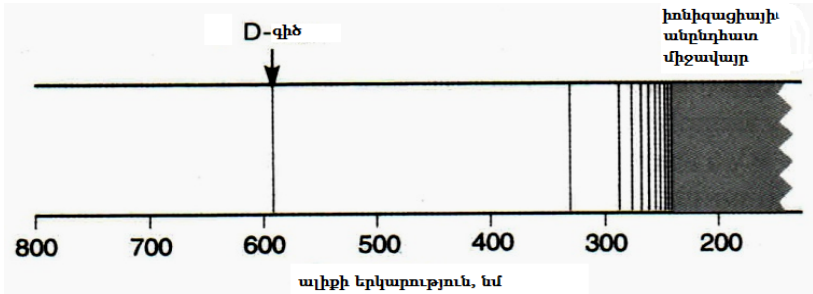
Քանի որ շատ տարրերի կլանման սպեկտրները պարզ են իրենց բնույթով՝ համեմատած արձակման սպեկտրերի, ուստի ատոմաբսորբցիոն սպեկտրաչափությունը քիչ է հակված միջտարրային ինտերֆերենցիաներին, քան բոցարձակման սպեկտրաչափությունը: Ավելին՝ հաշվի առնելով հիմնական և գրգռված վիճակների ատոմների թվի բարձր հարաբերությունը՝ ատոմադսորբցիոն սպեկտրաչափությունն ավելի զգայուն է, քան բոցարձակման սպեկտրաչափությունը (ջերմային գրգռման դեպքում ավելի քիչ թվով ատոմներ են անցնում գրգռված վիճակի, քան լուսային գրգռման դեպքում): Այնուամենայնիվ, այս հարաբերության դեպքում ռեզոնանսային զծի ալիքի երկարությունը կարևոր (որոշիչ) գործոն է, և բոցարձակման սպեկտրաչափության մեջ տարրերը, որոնց ռեզոնանսային զծերն ունեն հարաբերականորեն ցածր էներգետիկ արժեքներ ավելի զգայուն են, քան նրանք, որոնց ռեզոնանսային զծերը կապված են ավելի բարձր էներգետիկ արժեքների հետ: Այսպես՝ նատրիումի արձակման գիծը 589 նմ ցուցաբերում է մեծ զգայունություն բոցարձակման սպեկտրաչափության մեջ, մինչդեռ ցինկի արձակման գիծը 213,9 նմ հարաբերականորեն նվազ զգայուն է:

Ատոմաբառարկությունը սպեկտրաչափությունը կիրառում են տարբեր նմուշներում (կենսաբանական, սննդային) և դեղերում ծանր մետաղների առկայությունը որոշելու համար: Այս մեթոդը ավելի զգայուն է, քան բոցաֆոտոմետրիան. այն բարձր ընտրողականություն ունեցող եղանակ է դեղերի որակը հսկելու համար: Մեթոդի թերություններ են՝

-կիրառվում է գերազանցապես մետաղներ որոշելու համար,
-յուրաքանչյուր տարր որոշելու համար պահանջվում է որոշակի կատոդային լամպի առկայություն, քանի որ ատոմները կլանում և արձակում են շատ նեղ տիրույթում: Օրինակ՝ ցինկը հայտնաբերելու համար (որը կլանում և արձակում է 214 նմ սահամաններում) կիրառում են ցինկով պատված կատոդային լամպ (յուրաքանչյուր մետաղի համար հենց իրենով պատված կատոդային լամպ): Թերությունն այն է, որ ամեն տարր որոշելու համար լամպը պետք է փոխվի և միևնույն ժամանակ կարելի է միայն մեկ մետաղ որոշել: Ժամանակակից սարքերը օժտված են մինչև 12 կատոդային լամպերով:

5.2.Գծային սպեկտրներ

Եթե ատոմը ունենար միայն մեկ գրգռված վիճակ, ապա մենք կատանայինք միայն մեկ կլանման սպեկտրային գիծ, իրականում ատոմային սպեկտրները կազմված են բազմաթիվ գծերից, որոնց միջև տարածությունները փոքրանում են ալիքի երկարության փոքրացման հետ մեկտեղ, կլանման ինտենսիվությունը նույնպես նվազում է մինչև այն պահը, երբ արդեն սպեկտրում չի երևում ոչ մի գիծ. կատարվում է լրիվ կլանում: Այդ կետը կոչվում է սպեկտրային սերիայի սահման կամ իոնիզացիայի անընդհատ միջավայր:

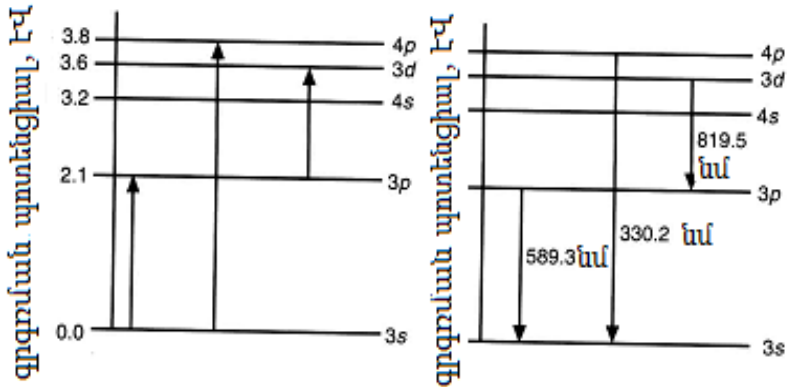


Նկար 47. Նատրիումի ատոմային սպեկտրը:

Բոլոր էլեկտրոնային անցումները, հետևաբար սպեկտրային գծերի թիվը տվյալ տարրի դեպքում պայմանավորված են նրա արտաքին էլեկտրոնների բաշխմամբ: Արտաքին օրբիտալում քիչ էլեկտրոններ պարունակող ատոմները, օրինակ, ալկալիական մետաղներն ունեն սպեկտրային գծերի նվազագույն քանակ, և, հակառակը, բարդ արտաքին էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող ատոմները, հատկապես օժանդակ խմբերի տարրերն ունեն բավականին բարդ կլանման սպեկտրներ:

Այսպես օրինակ՝ Na-ը իր արտաքին օրբիտալում հանգստի վիճակում ունի մեկ էլեկտրոն, որը ջերմային կամ լուսային զրգոման դեպքում անցնում է ավելի բարձր էներգիայով օրբիտալի, ինչպես ցույց է տրված նկար 48-ում: Այնուհետև էլեկտրոնն անցնում է ավելի ցածր էներգետիկ մակարդակի, որի հետևանքով Na-ը արձակում է դեղին լույս 589,3նմ ալիքի երկարության տակ՝ 3p-3s անցումով պայմանավորված, որը նատրիումի սպեկտրի ամենահինտենսիվ գիծն է: Na-ի սպեկտրում հայտնվում են ևս երկու գծեր՝ 330,2 և 819,5նմ ալիքի երկարություններում, որոնք պայմանավորված են այլ

մակարդակներից անցումներով, սակայն Na-ի համար բնութագրական է նրա սպեկտրի «դեղին» գիծը:



Նկար 48. Նատրիումի վալենտային էլեկտրոնային անցումները:

Բացի դրանից, ինչպես արդեն տեսանք, տարբեր ատոմների գրգռման համար պահանջվում են տարբեր էներգիաներ, հետևաբար տարբեր ալիքի երկարություններ, և ալկալիական մետաղներից դեպի ծանր մետաղներ անցնելիս ռեզոնանսային գիծը շեղվում է դեպի ավելի կարճալիքային կողմը, ընդհուպ մինչև վակուումային ՌԻՄ-մարզ (մետաղանման տարրեր՝ d ենթախմբի տարրեր): Տեսականորեն ցանկացած տարր կարելի է որոշել ատոմաբառարկից եղանակով, սակայն գործնականում այստեղ հնարավոր են սահմանափակումներ, որոնք պայմանավորված են կիրառվող սարքավորումներով:

Այսպիսով, մետաղների կլանումը տեսանելի և ՈւՄ-մարզում է, իսկ մետաղանման տարրերի կլանումը կատարվում է հիմնականում վակուումային ՌԻՄ-մարզում, ուստի ԱԱՄ-ն կիրառվում է գերազանցապես մետաղների տարրերի իսկությունը և քանակապես որոշելու համար: Մետաղի իսկությունը

որոշելու համար բավական է միայն մեկ բնորոշ սպեկտրային գիծ ստանալը, և բոլորովին պարտադիր չէ իրականացնել տարրի ամբողջ գծային սպեկտրի գրանցումը: Ցանկացած գիծ ընտրողական է և բնութագրական է որոշակի տարրի համար, չնայած հնարավոր է նաև զուգադիպում այլ տարրերի գծի հետ: Ատոմի սպեկտրի բոլոր գծերը ռեզոնանսային են և պայմանավորված դրանց անցման հավանականությամբ՝ տարբերվում են իրենց կլանման ինտենսիվությամբ: Պարզ կառուցվածքով ատոմների՝ ակալիական և հողալկալիական մետաղների, ամենաինտենսիվ, հետևաբար ամենահեշտ գրգռվող գիծը համապատասխանում է հիմնական վիճակից առաջին գրգռված վիճակին անցմանը՝ E₀-E₁: Այս անցման համար սովորաբար պահանջվում է քիչ էներգիա, հետևաբար այս գիծը երկարալիքային է: Բազմաթիվ այլ ատոմների առավել ինտենսիվ գիծը համապատասխանում է հիմնական վիճակից ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակների անցմանը: Հիմնականում ատոմները հայտնաբերելու համար որպես բնութագրական գիծ օգտագործում են սպեկտրի ամենաինտենսիվ գիծը, սակայն որոշ դեպքերում զուգադիպումներից խուսափելու համար հնարավոր է ավելի քիչ ինտենսիվությամբ գծի կիրառումը: Սովորաբար ատոմաբառքիոն սարքի հետ տրվում են նաև դրանով որոշվող տարրերի հիմնական ռեզոնանսային գծերի բնութագրերը:

Քանակապես որոշելու դեպքում նույնպես չափում են մեկ գծի համար կլանումը: Այստեղ նույնպես գործում է Լամբերտ-Բերի միացյալ օրենքը. այս դեպքում արձակման աղբյուրի ինտենսիվությունը անմիջականորեն պայմանավորված է կլանող ատոմների թվով: Ատոմաբառքիոն սպեկտրաչա-

փության մեջ, ինչպես մուլտիպլային արտաբեցիայում, օպտիկական խտությունը՝ D -ն, որոշվում է ընկնող լույսի ինտենսիվության (I_0) անցած լույսի ինտենսիվությանը (I_w) լոգարիթմական հարաբերությամբ:

$$D = \log I_0 / I_w = KLN_0,$$

որտեղ՝

N_0 -ն բոցում ատոմների կոնցենտրացիան է /ատոմների թիվը մեկ միլիլիտրում/,

L -ը՝ բոցի միջով անցած ճանապարհի երկարությունը (սմ),

K -ն՝ կլանման գործակցի հաստատունը:

Օպտիկական խտության փոքր արժեքների դեպքում սազծային ֆունկցիա է:

Այս եղանակներով քանակապես որոշելու դեպքում կիրառում են աստիճանանշված (градуйрочный) գրաֆիկներ, որոնք կառուցում են՝ հետազոտելով մի քանի ստանդարտ նմուշներ և «գրոյական» լուծույթը:

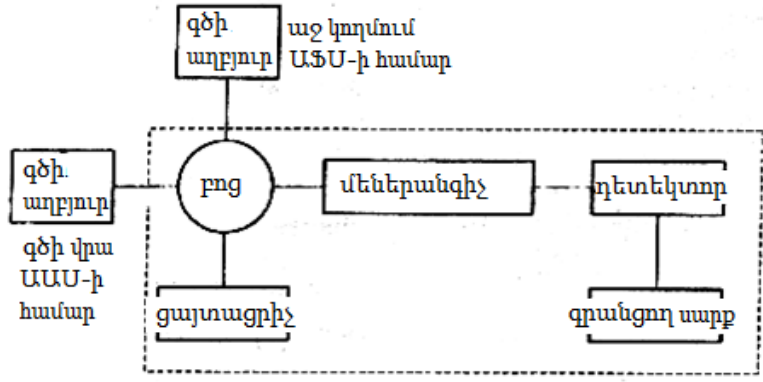
5.3. Մեթոդի զգայունությունը և հայտնաբերման սահմանները

Տարրային վերլուծման մեթոդի վերլուծական զգայունությունը սովորաբար արտահայտվում է երկու չափվող ցուցանիշներով՝ բնութագրական կոնցենտրացիայով և որոշվող սահմաններով: Բնութագրական կոնցենտրացիան զգայունության չափն է, որը վերլուծվող տարրի այն զանգվածն է, որն առաջացնում է $D=0,0044$ արտաբեցիայի ազդանշան, որն էլ համապատասխանում է 1% կլանմանը: Որոշվող նվազագույն սահմանը (ինչպես և այլ վերլուծական մեթոդներում) տարրի այն կոնցենտրացիան է լուծույթում, որը հիմնական զծի աղմուկից առաջացնում է (տվյալ դեպքում գրոյական լուծույթի

կլանման գծից) 3 անգամ ավելի ինտենսիվ կլանում: Հարկ է նշել, որ այս սահմանի մոտակայքում ճշգրիտ որոշել հնարավոր չէ, քանի որ սխալի հավանականությունը այս դեպքում 33,3 % է: Այդ իսկ պատճառով լաբորատոր հետազոտությունները սովորաբար իրականացնում են նվազագույն հայտմնաբերման սահմանը 6-10 անգամ գերազանցող կոնցենտրացիաների համար:

5.4. Կիրառվող սարքավորումներ

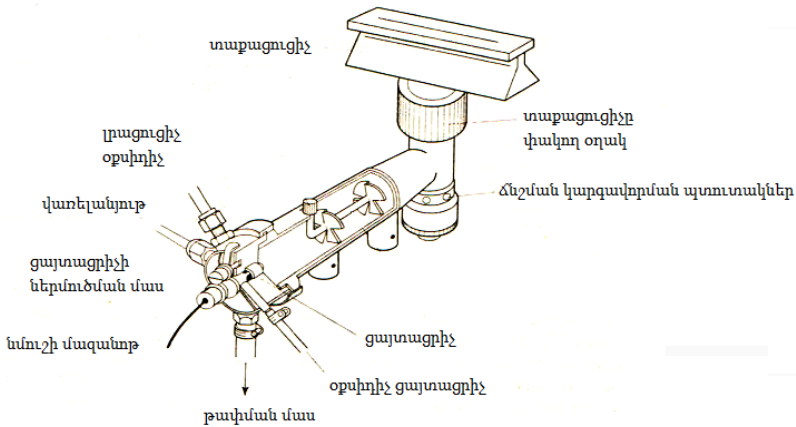
Բոցարձակման, ատոմաբառորբջիոն և ատոմաֆլյուորեսցենտային սպեկտրաչափության մեջ կիրառվող սարքերն ունեն հետևյալ հիմնական կառուցվածքային մասերը՝



Նկար 49. Ատոմաբառորբջիոն, ատոմաֆլյուորեսցենտային և բոցարձակման սպեկտրաչափերի սխեմատիկ կառուցվածքը:

Բոցը՝ ատոմիզացիան ապահովող բաղադրիչը (բոցային եղանակում), առկա է բոլոր եղանակների սարքերում (ԱԱՍ, ԲԱՍ, ԱՖՍ) և այրվող և օքսիդիչ գազերի խառնուրդ է, որը

մետաղ պարունակող նմուշը վերածում է գազային վիճակում գտնվող ատոմների: Այս եղանակներում պահանջվում է **ցայտացրող** համակարգով **այրիչ**: Ի տարբերություն ՌԻՄ- և տեսանելի սպեկտրաչափական եղանակների, որտեղ կլանող խցիկը կվարցե կյուվետ է, ԱԱՄ-ում և ԱՖՄ-ում կլանող խցիկը այրիչի բոցն է, որում առկա են հետազոտվող նմուշի ատոմները: Նմուշը միայն լուծույթի տեսքով այրիչի մեջ ներմուծվում է ներարկման ճանապարհով, որից հետո այն ցայտացրիչի օգնությամբ, որն ապահովում է նմուշի վերածումը նուրբ ատերոզոլի, անցնում է բոցի մեջ:



Նկար 50. Ցայտացրիչ-այրիչի կառուցվածքը:

Նմուշի արդյունավետ ատոմիզացիայի համար լուծույթի ատերոզոլի կաթիլները պետք է ունենան առավելագույնը մի քանի մկմ տրամագիծ: Ավելի մեծ կաթիլները պետք է հեռացվեն, քանի որ դրանց գոլորշիացման և աղերի քայքայման համար անհրաժեշտ է ավելի շատ ժամանակ, որի հետևանքով լրիվ

ատոմիզացիա կարող է չլինել: Այսպիսով, համակարգի զգայությունը գնահատվում է դրա կարողությամբ՝ մեծ կաթիլների նստեցմամբ վերածել լուծույթը ցանկալի մասնիկային վիճակի: Պատրաստի անբոգոլի ելքը կարող է կազմել 5-15%: Որպես ցայտացրող միջավայր՝ կարելի է կիրառել օքսիդիչ գազը (օրինակ՝ օդը), որը տրվում է 2-3 բար ճնշման տակ:

Քանի որ, Լամբերտ-Բերի օրենքի համաձայն, կլանումը ուղիղ համեմատական է կլանող խցիկում լույսի անցած ճանապարհին, ապա այրիչները պատրաստվում են երկարավուն ճեղքի ձևով: Սովորաբար այրիչների ճեղքը ունի 10սմ երկարություն և 0,5սմ լայնություն: Որպեսզի լույսն անցնի ճեղքի ամբողջ երկայնքով, այրիչը պետք է դասավորված լինի անմիջապես ճառագայթի անցման ճանապարհին:

Աղյուսակ 12.

Տարբեր գազային խառնուրդներին համապատասխանող այրման ջերմաստիճանները.

Վառելիանյութ գազ	Ջերմաստիճան, Կ	
	օդ	ազոտի օքսիդ
ացետիլեն	2400	3200
ջրածին	2300	2900
պրոպան	2200	3000

Բոցարձակման և ատոմաբառորեցիոն սպեկտրաչափության մեջ անհրաժեշտ է, որ բոցի ջերմաստիճանը լինի 2000 Կ-ից բարձր: Որպես օքսիդիչ գազ՝ սովորաբար կիրառում են օդը, ազոտի օքսիդը (NO) կամ թթվածինը՝ նոսրացված ազոտի կամ արգոնի հետ: Որպես այրվող գազ՝ կիրառում են մեթանը, պրոպանը, ացետիլենը, ջրածինը: Աղյուսակ 13-ում ներկա-

յացված են որոշ գազային խառնուրդների բնութագրերը: Ացետիլեն-օդ խառնուրդը ատոմաբառքբցիոն սպեկտրաչափության մեջ օգտագործվող ամենահաճախ կիրառվող գազային խարնուրդն է, որի ջերմաստիճանը $t^0=2300^{\circ}\text{C}$ է: Այս բոցը բացարձակ թափանցելի է սպեկտրի բավականին լայն տիրույթում և միայն 230մմ ցածր ալիքի երկարության պայմաններում առաջացնում է որոշ կլանում:

Աղյուսակ 13.

Տարբեր գազային խառնուրդների բոցերի բնութագրերը.

Այրվող գազ	Օքսիդիչ	Բոցի ջերմաստիճան, $^{\circ}\text{C}$	Այրման արագություն $\text{սմ}^2\cdot\text{վ}^{-1}$	Բոցի բնույթը	Վերլուծական կիրառումը
CH_4	օդ	1800	55	լամինար	ալկալիական մետաղների որոշում
C_2H_6	օդ	2300	260	լամինար	ատոմադսոբբցիոն սպեկտրաչափության համար կլանող խցիկ
H_2	O_2	2600	3700	տուրբուլենտ	նախկինում ծանր մետաղները որոշելու համար է կիրառվել
C_2H_6	N_2O	2800	120	լամինար	ատոմադսոբբցիոն սպեկտրաչափության համար կլանող խցիկ

Ացետիլեն-օդ խառնուրդի կիրառումը նպատակահարմար է, քանի որ այն ունի կիրառման շատ լայն սահմաններ, այսպես օրինակ՝ ստանդարտ պայմաններում այն գործում է թույլ

օքսիդիչի սկզբունքով (օդի ավելցուկի պայմաններում): Ուժեղ օքսիդացման պայմաններում կարող է կիրառվել մեծ զգայունությամբ և առանց նմուշի քայքայման որոշ ազնիվ մետաղներ՝ Au, Ir, Pd, Pt, Rh, որոշելու համար: Հողալկալիական մետաղների դեպքում, ընդհակառակը, նպատակահարմար է կիրառել թույլ վերականգնիչ հատկություններով բոցը (ացետիլենի ավելցուկ):

Ատոմաբարրբջիռն եղանակում կլանող խցիկի համար կիրառվող մյուս խառնուրդը ացետիլեն-ազոտի օքսիդ զազերի խառնուրդն է ($t^0=2800^{\circ}\text{C}$), որը կիրառում են այն տարրերի դեպքում, որոնք դժվար է որոշել ացետիլեն-օդ խառնուրդով: Նշված բոցն ունի արտահայտված վերականգնիչ հատկություններ և կիրառվում է այն տարրերը որոշելու համար, որոնք մեծ խնամակցություն ունեն թթվածնի նկատմամբ՝ ալյումին, բոր, սիլիցիում:

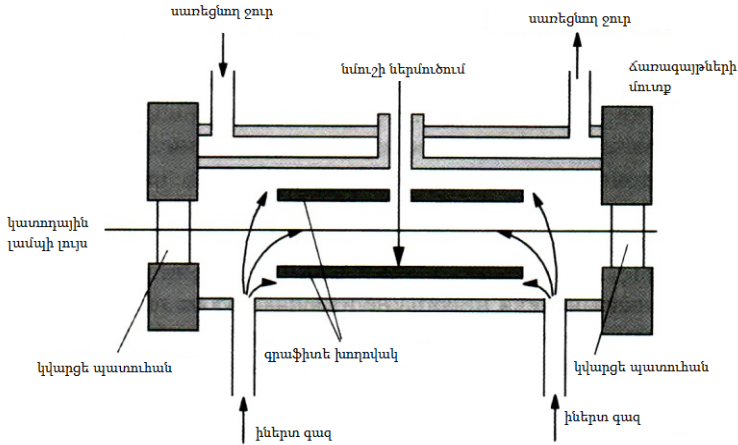
Ատոմիզացիոն-բոցային եղանակի թերություններն են. նախ՝ նմուշը պարտադիր պետք է լինի հեղուկ վիճակում՝ լուծույթի ձևով, և դրա մածուցիկությունը չպետք է լինի շատ բարձր: Այնպիսի նմուշներ, ինչպիսիք են արյունը, արյան շիճուկը, յուղերը, պետք է նախապես նոսրացվեն: Սրա համար անհրաժեշտ է իրականացնել լրացուցիչ միջոցառումներ, ինչպես նաև ժամանակի և նյութերի ծախս: Անալիտիկ ազդանշանը ստանալու համար անհրաժեշտ է վերլուծվող նյութի որոշակի նվազագույն ծավալ (0,5-1մլ): Համաձայն սովյալների՝ ներմուծված նմուշի միայն 5-15%-ն է հասնում բոցին, և այս եղանակի զգայնությունը երբեմն չի բավարարում շատ փոքր քանակներ որոշելու համար: Եվ, ի վերջո, հեռավոր ՈւՄ-մարզում բոցն ունի որոշակի ինքնակլանում, որը խանգարում է չափմանը:

Բացի բոցային եղանակից, կան նաև նմուշի ատոմիզացիայի այլ մեթոդներ՝ ոչ բոցային խցիկների կիրառմամբ, որոնց դեպքում այրիչ չի պահանջվում: Այդ եղանակներն են՝

- գրաֆիտե խողովակաձև վառարանների կիրառումը,
- հիդրիդային միացությունների և սառը գոլորշու եղանակը:

Գրաֆիտե խողովակ ունի 30մմ երկարություն և 6մմ ներքին տրամագիծ, և սառեցնող խցիկում է ԱԱՄ-ի ճառագայթների ճանապարհին՝ որևէ իներտ գազով՝ արգոնով կամ ազոտով լցված, որը գրաֆիտը պաշտպանում է այրվելուց: Խցիկում տեղադրվում է մի քանի մկլ նմուշ, և հոսանքի միջոցով այն տաքացվում է մինչև 3000°C: Այսպիսի խողովակում նմուշի գոլորշիացումը և ատոմիզացիան կատարվում են միաժամանակ: Բացի դրանից, հարկ է նշել, որ, ի տարբերություն բոցային եղանակի, այստեղ նմուշների ներմուծման արդյունավետությունը 50-90% է:

Մյուս կողմից այս եղանակը հնարավորություն է տալիս նմուշները ներմուծելու ոչ միայն լուծույթի ձևով (նույնիսկ մածուցիկ), այլև պինդ վիճակում՝ փոշու կամ կախույթի ձևով: Եղանակի տարբերությունը նաև այն է, որ խողովակի ջերմաստիճանը մնում է բարձր մոտ 10 վ, որի ընթացքում կատարվում է ատոմիզացիան, այնուհետև խողովակը սառեցվում է մինչև սենյակային ջերմաստիճան, մինչդեռ բոցի ջերմաստիճանը միշտ մնում է հաստատուն: Սա օգնում է անալիզի ժամանակ ազատվելու ուղեկցող նյութերից՝ օրինակ լուծիչից:



Նկար 51. Գրաֆիտե խողովակաձև վառարանի աշխատանքի սկզբունքը:

Մակայն այս մեթոդի ամենամեծ առավելությունը նրա զգայունությունն է, որը 100-1000 անգամ գերազացում է բոցային եղանակին, նրա հայտնաբերման սահմանը պիկոգրամների սահմանում է, իսկ նմուշի ծավալը այս դեպքում կարող է լինել 10-50մկլ: Մակայն, ի տարբերություն բոցային եղանակի, այս եղանակը ավելի դանդաղ է, վերլուծությունը իրականացնելու համար պետք է 2-3ր (բոցային եղանակում 10վ), իսկ հաջորդ վերլուծությունը իրականացնելու համար վառարանը պետք է ջրի օգնությամբ սառեցվի մինչև սենյակային ջերմաստիճան: Մյուս՝ ավելի լուրջ թերությունը այն է, որ գրաֆիտե խողովակում կարող են քիմիական շեղումներ լինել, որոնք կարող են դառնալ ազդանշանի նկատելի ընկճման պատճառ: Դրանք հնարավոր չէ վերացնել ֆոնը համուղղելով, ինչպես բոցային

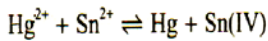
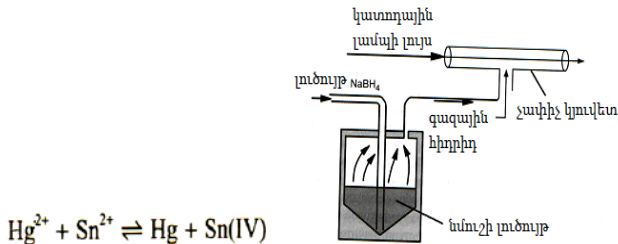
եղանակում, այլ անհրաժեշտ է բարդ միջոցառումների կիրառում:

Հաջորդ՝ ոչ բոցային եղանակը հիմնված է **հիդրիդային միացությունների և սնդիկի սառը գոլորշիների կիրառման վրա:** Այս եղանակում օգտագործվում է այն երևույթը, որ IV, V և VI գլխավոր խմբերի որոշ տարրեր ջրածնի հետ առաջացնում են ցնդող հիդրիդներ: Այս եղանակի մեծ առավելությունն այն է, որ որոշվող տարրը մինչև ատոմիզացիան գազային հիդրիդի ձևով անջատվում է նմուշում պարունակվող այլ բաղադրիչներից, այդ պատճառով մեթոդը ճիշտ կիրառելու դեպքում գրեթե չեն հանդիպում սպեկտրային շեղումներ:

Այսպիսով, հիդրիդ առաջացնող տարրերը՝ արսենը, սելենը, թելուրը, վիսմութը, անագը, ծարիրը (անտիմոն), կարելի է անջատել և որոշել բարձր զգայունությամբ և գրեթե առանց շեղումների: Ռեակցիոն անոթում վերականգնիչի՝ նատրիումի բորտետրահիդրիդի հետ ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են գազային հիդրիդներ, որոնք առաջացած ջրածնի գոլորշիների հետ մեկտեղ արգոնի հոսքով անցնում են մինչև 800-1000°C տաքացված կվարցե խողովակ: Այնտեղ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում կատարվում է ատոմիզացիան: Բոցի դեպքում նյութի՝ գազային վիճակի վերածվելու պատճառով կատարվում է նոսրացում 10^5 - 10^6 չափով, մինչդեռ հիդրիդային եղանակում նոսրացման գործակիցը չի գերազանցում 500-ը: Այս դեպքում մեթոդի զգայունությունը բոցային եղանակի համեմատ աճում է 10^3 անգամ: Հիդրիտային եղանակում հայտնաբերման բացարձակ սահմանն ավելի փոքր է, քան նույնիսկ գրաֆիտե խողովակի կիրառման դեպքում, սակայն նմուշի ծախսվող

ծավալն ավելի շատ է՝ մոտ 0,5մլ, հարաբերական ստանդարտ շեղումը՝ 1-2%: Մյուս կողմից նմուշի նախապատրաստման գործընթացը այս դեպքում ավելի աշխատատար է, քան գրաֆիտե խողովակի եղանակում. նմուշը պետք է լրիվ լուծվի, իսկ որոշվող տարրը վերածվի անհրաժեշտ օքսիդացման աստիճանի:

Նույն այս եղանակով կարելի է հայտնաբերել նաև սնդիկը, որը սենյակային ջերմաստիճանում արդեն իսկ ատոմար գոլորշի վիճակում է, և մնում է միայն այն իներտ գազի հոսքով փոխադրել դեպի կլանող խցիկ:



Նկար 52. Հիդրիդային միացությունների և սնդիկի սառը գոլորշիների եղանակի սխեման:

Հաշվի առնելով սնդիկի խիստ թունավորությունը՝ անհրաժեշտ է այն հայտնաբերել ամենուրեք՝ նույնիսկ խմելու ջրում, որում դրա պարունակությունը չպետք է գերազանցի 0,002մգ/լ-ը: Բոցում սնդիկը ցուցաբերում է ցածր զգայունություն, իսկ գրաֆիտե խողովակներ կիրառելու դեպքում առաջանում է խնդիր՝ սնդիկին մատրիցայից անջատելու պատճառով, քանի որ այն գոլորշիանում է ցածր ջերմաստիճանում, և դա գործնականում հնարավոր չէ իրականացնել: Այսպիսով, այս եղանակը ամենանպատակահարմարն է սնդիկը որոշելու

համար, քանի որ խնդիրը միայն համապատասխան վերականգնիչի օգնությամբ սնդիկը վերականգնել է մինչև ազատ մետաղ: Սնդիկը միակ մետաղն է, որը սենյակային ջերմաստիճանում ունի գոլորշու զգալի ճնշում, որի շնորհիվ ապահովվում են հայտնաբերման ստանդարտ սահմանները՝ մոտ 0,1մկգ/լ (100 միլիարդ մաս): Որպես վերականգնիչ՝ կիրառում են անագի քլորիդը կամ նատրիումի բորհիդրիդը: Եթե վերջինս կիրառելու ժամանակ կատարվում է սնդիկի ցանկացած՝ օրգանական կամ անօրգանական միացության քայքայում, ապա անագի քլորիդի դեպքում անհրաժեշտ է օրգանական միացության նախնական հանքայնացում կամ հիդրոլիզ:

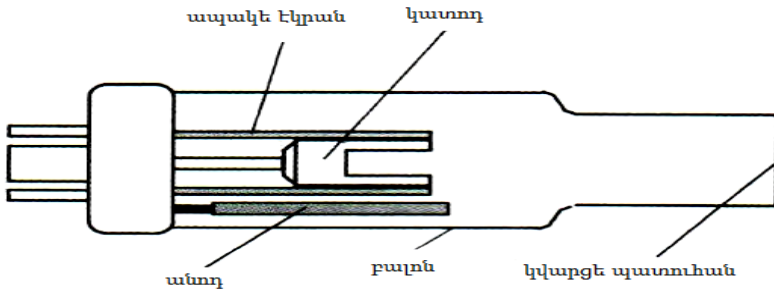
Մոնոքրոմատոր. բոցարձակման եղանակում այն անհրաժեշտ է արձակվող լույսը գտելու համար, իսկ ատոմաբուրքեցիոն եղանակում մոնոքրոմատորը ծառայում է կատոդային լամպից արձակվող լույսը գտելու համար:

Դետեկտորը. առկա է բոլոր տիպի սարքերում՝ ատոմաբուրքեցիոն, ատոմաֆյուորեսցենտային և բոցարձակման սպեկտրաչափերում. այն լուսազգայուն խցիկ է: Դետեկտորը համակցված է համապատասխան գրանցող սարքին, որի միջոցով ստացվում են կլանման, արձակման կամ ֆյուորեսցենտային սպեկտրները:

Ռեզոնանսային գծի աղբյուր. ատոմաբուրքեցիոն և ատոմաֆյուորեսցենտային սպեկտրաչափության մեջ անհրաժեշտ է նաև ռեզոնանսային գծի /լույսի/ աղբյուր: Ընդ որում, յուրաքանչյուր տարր որոշելու համար այս լույսի աղբյուրները սովորաբար փոփոխվում են /ավտոմատ կամ մեխանիկորեն/: Ինչպես արդեն նշվել է, լույսի աղբյուրը կատոդային լամպ է, որը պատված է համապատասխան որոշվող տարրով:

Ատոմաբառարկի զարգացումը սպեկտրաչափում լույսի աղբյուրը տեղակայված է դետեկտորի հետ միևնույն ուղղության վրա, իսկ ատոմա-ֆլուորեսցենտային սպեկտրաչափում այն աջ կողմից տեղակայված է դետեկտորի նկատմամբ ուղիղ անկյան տակ, ինչպես ցույց է տրված նկար 49-ում:

Կատոդային լամպը ապակյա գլանաձև խողովակ է, որը ճնշման տակ լցված է որևէ իներտ գազով՝ նեոնով կամ արգոնով:



Նկար 53. Կատոդային լամպի կառուցվածքը:

Լամպի ներսում կան անոդ և կատոդ: Կատոդը փոքր գլան է, որը լցված է մեզ հետաքրքրող տարրով կամ պարզապես պատրաստված է այդ նյութից: Անոդը՝ վոլֆրամից կամ նիկելից պատրաստված ձող է: Երբ անոդի և կատոդի միջև տրվում է 100-400Վ լարում, կատարվում է իներտ գազի իոնիզացիա. դրա իոնները, հպվելով կատոդին, լիցքաթափվում են, միաժամանակ կատոդի մետաղի ատոմները պոկվում են և գրգռվում: Գրգռված վիճակից հանգիստ վիճակի անցնելիս այդ ատոմները արձակում են համապատասխան հաճախությամբ ալիքներ: ԱԱՄ-ում կիրառվում են նաև համակցված լամպեր, որոնցում առկա են երկուսից ավելի տարրերի խառնուրդներ: Առավելությունն

այն է, որ այս լամպերի օգնությամբ կարելի է որոշել մի քանի տարր միաժամանակ: Թերությունն այն է, որ սպեկտրի ինտենսիվությունը յուրաքանչյուր տարրի համար ավելի քիչ է, քան առանձին լամպերը օգտագործելու դեպքում, և սա առավել նկատելի է դառնում 4-ից ավելի բաղադրիչներ պարունակող լամպերում: Ընդհանուր առմամբ այս եղանակը այնքան էլ արդարացված չէ: Ներկայումս կիրառում են սարքեր, որոնցում միաժամանակ առկա են մի քանի լամպեր, որոնց արձակած ալիքները հատուկ օպտիկայի միջոցով կենտրոնացվում են Յմ տրամագծով նեղ փունջի մեջ, որն անցնում է կլանող խցիկով, այնուհետև պոլիքրոմատորի օգնությամբ տրոհվում է առանձին ճառագայթների:

5.5. Ատոմաբարդբցիոն սպեկտրաչափության համապատասխան մեթոդի ընտրության չափանիշները

Նշված երեք եղանակներից որևէ մեկի ընտրությունը կոնկրետ վերլուծական խնդիր լուծելու համար պայմանավորված է մի շարք գործոններիով: Այստեղ պետք է հաշվի առնել ոչ միայն մեթոդի զգայունությունը, այլև վերլուծման համար նախատեսված ժամանակը և նմուշի ծախսը: Ադյուսակ 14-ում ներկայացված են առանձին մեթոդների չափանիշները, որոնք կարող են օգնել կողմնորոշվելու այդ հարցում:

Աղյուսակ 14.

Ատոմաբառարկան սպեկտրաչափության տարբեր եղանակներ.

Բոցով	-բարձր ճշտություն -բարձր արագություն -որոշման սահմանը միլիոնի մասերի տիրույթում
Գրաֆիտե խողովակաձև վառարաններով	-որոշման սահմանը միլիարդից տրիլիոն մասերի տիրույթում -աշխատանք միկրոնմուշներով -պինդ նմուշի դեղաչափի հնարավորություն
Հիդրիդներով և սնդիկի սառը գոլորշիներով	-Hg, As, Bi, Sb, Se, Sn, Te-ն որոշելու լավագույն սահմանները -ինտերֆերենցիայի հարաբերական բացակայություն

Բացի դրանից, երբեմն պետք է հաշվի առնել նաև մեթոդի ավտոմատիզացման հնարավորությունը: Ե՛վ բոցային, և՛ գրաֆիտե խողովակի, և՛ հիդրիդների (սառը) գոլորշիների եղանակները ըստ էության պիտանի են ավտոմատիզացիայի համար:

5.6. Ատոմաբառարկայի սպեկտրաչափության շեղումները

Քանի որ ատոմաբառարկան սպեկտրաչափությունը հարաբերական եղանակ է, այսինքն՝ քանակական որոշումը իրականացվում է միայն ստանդարտների հիման վրա, ուստի նմուշի ցանկացած, ստանդարտից տարբերվող վարքը կարող է

շեղումների պատճառ լինել: Պայմանավորված առաջացած պատճառներով շեղումները լինում են՝

- քիմիական,
- ֆիզիկական,
- իոնիզացված,
- ֆոնային,
- սպեկտրային:

Քիմիական շեղումը ցանկացած միացության առաջացումն է, որը կարող է խանգարել տարրի քանակական ատոմի-զացիային: Աերոզոլի կաթիլները չորանալու ժամանակ կարող են կատարվել քիմիական փոխակերպումներ, այսպես օրինակ՝ եթե այն լուծույթում, որտեղ հայտնաբերում են կալցիումը, առկա են Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} իոններ, ապա բոցում նախ առաջանում է CaSO_4 , որը ջերմության հետագա ներգործությամբ փոխակերպվում է CaO -ի, որը գրեթե չի ենթարկվում ատոմիզացիայի, սակայն եթե տրամաչափման համար կիրառում են CaCl_2 , ապա CaO չի առաջանում: Այսպիսով, ստանդարտում և հետազոտվող նմուշում Ca -ի նույն քանակության պայմաններում հետազոտվող նմուշի բոցում սուլֆատ իոնների պատճառով առաջանում են ավելի քիչ քանակությամբ կալցիումի իոններ: Նման խանգարումներից խուսափելու համընդհանուր եղանակը ավելցուկով այլ կատիոնի ավելացումն է, որը սուլֆատի հետ առաջացնում է ավելի փոքր լուծելիությամբ աղ, քան հետազոտվող տարրը: Տվյալ օրինակում կարելի է օգտագործել բարիումը. ստացվում է CaCl_2 , և ամբողջ սուլֆատը նստում է BaSO_4 նստվածքի ձևով:

Ֆոսֆատների առկայության դեպքում, կարող է առաջանալ դժվարահալ կալցիումի ֆոսֆատ, որը մեծ դժվարությամբ կարող է դիսոլվել ատոմների: Այս դեպքում ավելացնում են կոմպլեքսագոյացող էթիլենդիամինտետրաքաղցախաթթու, որը խանգարում է կալցիումի ֆոսֆատի առաջացումը, մյուս կողմից այս կոմպլեքսից կալցիումը հեշտությամբ ենթարկվում է ատոմիզացիայի:

Այսպիսի խանգարումներից խուսափելու համար կիրառում են նաև ավելի բարձր ջերմությամբ և ուժեղ վերականգնիչ հատկություններով բոցը, ացետիլեն-ազոտի օքսիդ խառնուրդով, որը կարող է ատոմիզացնել նույնիսկ դժվարահալ միացությունները:

Ֆիզիկական շեղումները ներառում են այն բոլոր խանգարումները, որոնց դեպքում առաջացած ատոմների քանակը պայմանավորված է նմուշի ֆիզիկական հատկություններով: Ցանկացած դեպքում դա կապված է ցողացիոնի աերոզոլ առաջացնելու ունակության հետ, որն իր հերթին պայմանավորված է նմուշի հետևյալ ֆիզիկական հատկություններով՝

- խտությամբ,
- մածուցիկությամբ,
- մակերեսային լարվածությամբ:

Եթե նմուշը և ստանդարտը օժտված են տարբեր ֆիզիկական հատկություններով, ապա միավոր ժամանակում առաջանում են աերոզոլի տարբեր քանակներ, որը պատճառ է դառնում տարբեր քանակությամբ ատոմների առաջացմանը: Նման խանգարումից խուսափելու համար նմուշները նոսրացնում են,

սակայն սա հնարավոր է այն դեպքում, երբ որոշվող տարրի կոնցենտրացիան բավականին բարձր է: Եթե նմուշի ֆիզիկական հատկությունների վրա ազդող բաղադրիչները հայտնի են, ապա ստանդարտը նույնպես կարելի է պատրաստել դրանց ավելացմամբ: Եթե հնարավոր չէ համապատասխանեցնել նմուշի և ստանդարտի ֆիզիկական հատկությունները, ապա կիրառում են ավելացումների եղանակը՝ անընդհատ ավելացնելով ստանդարտի կոնցենտրացիան, կառուցում են գրաֆիկը և էքստրապոլյացիայի են ենթարկում տվյալները:

Գոյություն ունեն նաև հատուկ հիդրավլիկ, բարձր ճնշման ցողացիքներ, որոնց դեպքում ֆիզիկական խանգարումներ չեն նկատվում:

Իոնիզացիոն շեղումներ: Շատ մետաղներ՝ ալկալիական և հողալկալիական, բարձր ջերմության պայմաններում իոնիզացվում են՝ կորցնելով էլեկտրոններ: Քանի որ իոնիզացված ատոմներն ունեն միանգամայն տարբեր սպեկտրներ, ուստի այն չի կարող հայտնաբերվել ատոմաբսորբցիոն եղանակով: Այսպիսով նորից կատարվում է ատոմների ընդհանուր կորուստ, և առաջանում են խանգարումներ: Նման շեղումներից խուսափելու համար գոյություն ունեն երկու սկզբունքային մոտեցումներ:

Նախ՝ կարելի է կիրառել ավելի ցածր ջերմաստիճան ունեցող բոց՝ օդ-ջրածին, որում, օրինակ, նատրիումը գրեթե իոնիզացված չէ, մինչդեռ օդ-ացետիլեն խառնուրդում այն 20% իոնիզացվում է: Մյուս կողմից էլեկտրոնի կորուստը դարձելի պրոցես է, և հավասարակշռությունը կարելի է շեղել դեպի ձախ՝ նմուշին ավելացնելով ավելի հեշտ իոնիզացվող տարր

/հիմնականում կալիում կամ ցեզիում/, որի շնորհիվ առաջանում է էլեկտրոնների ավելցուկ:

Մպեկտրային շեղումներ: Այս տիպի խանգարումները բնորոշ չեն ատոմաբարբցիոն եղանակին, սակայն բազմատարրային լամպեր կիրառելիս դրանք կարող են առաջանալ:

Հարցեր ինքնաստուգման համար

1. Ատոմադստրբցիոն և բոցարձակման սպեկտրաչափություն: Տեսական հիմունքները: Բոլցմանի հավասարումը:
2. Մեթոդի ընդհանուր բնութագիրը:
3. Բոցարձակման սպեկտրաչափություն, տեսական հիմունքները:
4. Ատոմաբստրբցիոն սպեկտրաչափություն, տեսական հիմունքները:
5. Ատոմաֆյուորեցենտային սպեկտրաչափություն, տեսական հիմունքները:
6. Բոցարձակման, ատոմաբստրբցիոն և ատոմաֆյուորեցենտային եղանակների առանձնահատկությունները:
7. Գծային սպեկտրներ:
8. Մեթոդի զգայունությունը և հայտնաբերման սահմանները:
9. Կիրառվող սարքավորումները:
10. Ատոմաբստրբցիոն սպեկտրաչափության համապատասխան մեթոդի ընտրության չափանիշները:
11. Ատոմաբստրբցիոն սպեկտրաչափության շեղումները:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Ю. Беккер, Спектроскопия, Москва 2009.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н. Б., Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, 1971.
3. Л. И. Карнаухова, Е. Н. Тупицын, УФ-спектроскопия биологических макромолекул, Саратов 2002.
4. Государственная фармакопея СССР, одиннадцатое издание, общие методы анализа, Москва 1995.
5. Mendham J., Denney R. C., Barnes J. D., Thomas M. Vogel's quantitative chemical analysis, sixth edition, New Delhi 2007.
6. David G. Watson, Pharmaceutical analysis, second edition, London 2005.
7. Barrow, G. M.: Introduction to Molecular Spectroscopy. McGraw-Hill 1962.
8. Schrader, B.: Infrared and Roman Spectroscopy. VCH, Weinheim 1994.
9. Burns, D. A. und E.W. Ciurczak: Handbook of Near-Infrared Analysis Practical Spectroscopy. New York: Marcel Dekker Inc., 1992.
10. Wolfbeis, O.S.: Fluorescence Spectroscopy-New Methods and Applications. Heidelberg: Springer-verlag, 1993.
11. Baeyens, W.R.G., D. de Keukeleire und K. Kordikis: Luminiscence Techniques in Chemical and Biochemical Analysis. New York: Marcel Dekker, 1991.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

1. Վերլուծման սպեկտրաչափական եղանակներ.....	3
1.1. <i>Էլեկտրամագնիսական սպեկտրի բնութագիրը</i>	3
1.2. <i>Կլանման օրենքներ.....</i>	14
1.3. <i>Կլանման սպեկտրների արտահայտման ձևերը</i>	17
2. ՈւՄ- և տեսանելի մարզի սպեկտրաչափություն.....	21
2.1. <i>Կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների բնութագիրը՝ ըստ օրգանական մոլեկուլների կառուցվածքի.....</i>	21
2.2. <i>Քրոմոֆոր խմբերը և դրանց կլանման վրա ազդող գործոնները...29</i>	
2.3. <i>Օրգանական միացությունների առանձին դասերի կլանման էլեկտրոնային սպեկտրները.....</i>	34
2.3.1. <i>Ալիֆատիկ միացություններ</i>	34
2.3.2. <i>Կարբոնիլային միացություններ.....</i>	37
2.3.3. <i>Արոմատիկ միացություններ.....</i>	41
2.3.4. <i>Հետերոցիկլիկ միացություններ</i>	49
2.4. <i>Էլեկտրոնային սպեկտրների կիրառումը դեղերի վերլուծության մեջ.....</i>	55
2.5. <i>ՈւՄ-սպեկտրաչափության մեթոդի կիրառումը մոլեկուլային կենսաբանության մեջ և կենսաֆիզիկայում.....</i>	60
<i>Հարցեր ինքնաստուգման համար.....</i>	63
<i>Լարորատոր աշխատանքներ.....</i>	66
3. Դեղերի վերլուծման լյումինեսցենտային եղանակներ	82
3.1. <i>Ֆլյուորեսցենցիայի տեսական հիմունքները</i>	86
3.2. <i>Վերլուծման ֆլյուորեսցենտային եղանակների կիրառումը դեղերի վերլուծության մեջ.....</i>	93
3.3. <i>Ֆլյուորաչափության մեջ կիրառվող սարքավորումները</i>	98

<i>Հարցեր ինքնաստուգման համար.....</i>	<i>100</i>
<i>Լաբորատոր աշխատանքներ.....</i>	<i>101</i>
4.Ինֆրակարմիր (ԻԿ) սպեկտրաչափություն	110
4.1.Ինֆրակարմիր սպեկտրաչափության կիրառումը դեղագործական վերլուծության մեջ	110
4.2.ԻԿ-սպեկտրաչափության տեսական հիմունքները.....	112
4.3.Տատանողական սպեկտրաչափություն:	
<i>Տատանման տեսակները</i>	<i>113</i>
4.4.Ընտրության կանոնը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ.....	119
4.5.ԻԿ սպեկտրներ, դրանց դերը և կիրառումը նյութերի կառուցվածքը հայտնաբերելու համար.....	121
4.6.Քանական վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ:	
<i>Բերի օրենքը.....</i>	<i>128</i>
4.7.ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ կիրառվող սարքավորումները....	129
4.8.Հետազոտվող նմուշների պատրաստումը	131
4.8.1.Հեղուկների և լուծույթների վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափությամբ.....	131
4.8.2. Պինդ նյութերի վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափության մեջ.....	133
4.8.3. Գազերի վերլուծությունը ԻԿ-սպեկտրաչափությամբ	136
4.9. Կոմբինացիոն ցրման կամ Ռաման-սպեկտրաչափություն	137
4.10. Կոմբինացիոն ցրման սպեկտրաչափության տեսական հիմունքները	138
4.11.Ընտրության կանոնները Ռաման-սպեկտրաչափության մեջ ..	142
<i>Հարցեր ինքնաստուգման համար.....</i>	<i>150</i>
<i>Լաբորատոր աշխատանքներ.....</i>	<i>152</i>
5.Ատոմաբարդեցիոն և բոցարձակման սպեկտրաչափություն....	163
5.1.Ատոմաբարդեցիոն և բոցարձակման մեթոդների բնութագիրը	165
5.2.Գծային սպեկտրներ	172

5.3. Մեթոդի զգայունությունը և հայտնաբերման սահմանները	176
5.4. Կիրառվող սարքավորումներ	177
5.5. Ատոմաբսորբցիոն սպեկտրաչափության համապատասխան մեթոդի ընտրության չափանիշները	188
5.6. Ատոմաբսորբցիայի սպեկտրաչափության շեղումները.....	189
Հարցեր ինքնաստուգման համար	194
Գրականության ցանկ	195