التقدير الطيفي لبارا-امينوفينول وميتا-امينوفينول في خليطيهما باستخدام الكاشف رباعي سيانواثيلين في المحلول المائي

ضيـاء نجم الصبحة
قسم الكيمياء / كلية التربية

عمر عبدالحي
قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

(NJC)

(تاريخ الاستلام 26 /12/2006) **(تاريخ القبول 6/ 9/ 2007)**

الخلاصة

يتضمن البحث تطوير طريقة طيفية بسيطة وانتقائية لتقدير بارا-امينوفينول وميتا-امينوفينول كل لوحـده وفي خليطيهما. تعتمد الطريقة على تفاعل الكاشف رباعي سيانواثيلين مع هذين المركبين في محلول مائي قاعدي من هيدروكسيد الصوديوم لتكوين ناتجين لهما حزم امتصاصية عند 350 نانوميتر لبارا-امينوفينول وعنـد 466 و350 نانوميتر لميتا-امينوفينول. تم مطاوعة قانون بير ضمن تراكيز تتراوح بين1-24 مـايكروغرام/مللتـر لبارا-أمينوفينول عند 350 نانوميتر و2-34 مايكروغرام/مللتر لميتا-امينوفينول عند 466 نانوميتر. إن تقـدير هذين الأمينين في الخليط يعتمد أساسا على قياس امتصاصات هذين المعقدين باستخدام مجموعتين متماثلتين مـن المحاليل ولكن كل عند طوله ألموجي الأعظم وتحت ظروفه المثلى وبعد حل التداخل الطيفي لبار-أمينوفينول عند 350 نانوميتر . إذ بلغت دقة الطريقة (معدل نسبة الاسترجاع) 99.66% و 100.51% لبارا-أمينوفينول وميتا-أمينوفينول على التوالي بينما كانت توافقية الطريقة (الانحراف القياسي النسبي) أقل من 1.7% في المزيج.

Abstract

A simple and selective spectrophotometric method is described for the determination of p-aminophenol and m-aminophenol alone and in admixture. The analysis is based on the reaction of tetracyanoethylene reagent with the above amines in basic aqueous solution of sodium hydroxide forming two products having absorption bands at λ_{max} at 350 nm for p-aminophenol and at 466 and 350 nm for m-aminophenol. Beer's law is obeyed in the range of 1-24 µg/ml for p-aminophenol at 350 nm and 2-34nm for m-aminophenol at 466nm. The determination of amines in admixture is mainly depended on the measurement of absorbances of complexes using two identical sets of solutions, each at its λ_{max} and under its respective optimised conditions. The accuracy (average recovery %) are 99.66 % and 100.51 % for p-aminophenol and m-aminophenol respectively with precision (RSD) less than 1.7 % for the two components in admixture.

المقدمة

يعتبر البارا والميتا-امينو فينول من أهم المركبات الفينولية التي تحتوي على مجموعة أمين أولية حيث أن البارا-امينوفينول يتأكسد بسهولة وهذه الميزة تجعله مظهراً في عملية التصوير وحالة انتقالية في تحضير أصباغ الأكسدة خاصة لصبغ الشعر والفراء[1]. كما يستخدم في التقدير الغير مباشر للباراسيتامول نتيجة تحلل الباراسيتامول وتحوله إلى بارا-امينوفينول[2]. كما أن للميتا-امينوفينول استخدامات محددة حيث يستخدم في طلاء الفرو كما وجد انه يستخدم لاكسدة القواعد فضلاً عن استخدامه بشكل رئيسي كمركب وسطي في نواتج تحضير (PAS)(p-aminosalicylic acid)[3].

لقد وصفت القليل من الطرائق التحليلية لتقدير البارا والميتا-امينوفينول في بعض المخاليط. حيث تم تقدير بارا وميتا-امينوفينول من خلال التسحيحات الجهدية وذلك عن طريق تفاعلهما مع اليودات (Iodate) والبيريودات (Periodates) في اختزالها إلى اليوديد (Iodide) الذي يسحح ارجاعياً مع ايون الزئبق الثنائي وباستخدام ملغم الزئبق وقطب الكالوميل المشبع[4]. كما تم تقدير بارا وميتا وارثو-امينوفينول في فضلات المياه باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الغاز المزودة بمكشاف الاصطياد الالكتروني (electron capture-GC) [5]. كما أمكن تقدير ميتا و بارا- أمينو فينول ومركبات أخرى في أصباغ الشعر باستخدام تقنية كرماتوغرافيا السائل عالي الاداء والسائل عالي الاداء- الطور المعاكس-(RP HPLC) [6-8]. كذلك استخدمت تقنية كرماتوغرافيا السائل (LC) في فصل وتقدير أمينات فينولية وفنيلين ثنائي الأمين في أصباغ الشعر[9]. أمكن تقدير الانيلين والبارا-امينوفينول في الخليط وذلك باستخلاص الانيلين بوساطة حامض الهيدروكلوريك ومزجه في محلول يحتوي نتريت وسلفمات الامونيوم وخلات الصوديوم ثم تفاعله مع 8-امينو-1-نفثول-3،6-ثنائي حامض السلفونيك(8-amino-1-naphthol-3,6-disulphonic acid) ويقاس امتصاصه عند طول موجي 640 نانوميتر بعد ذلك يستخلص البارا-امينوفينول المتبقي في الخليط بوساطة حامض الهيدروكلوريك أيضاً ويمزج مع هيدروكسيد الصوديوم ويتفاعل مع 1،2-نفثوكوينون-4-حامض السلفونيك ويقاس امتصاص الناتج الملون عند 500 نانوميتر[10]. كذلك تم تقدير البارا-امينوفينول عند وجوده كشوائب مع الانيلين وذلك بإذابته في محلول نترات الفضة في وسط عضوي (أسيتون) وقياس امتصاص المحلول المرشح بعد ساعتين عند 400 نانوميتر، ومعرفة الكمية من المنحني القياسي لمحاليل قياسية تحتوي على كمية ثابتة من الانيلين وكمية متغيرة من البارا-امينوفينول. إلا أن هناك تداخلاً يحدث عند وجود الاورثو-امينوفينول في حين لا يتفاعل الميتا-امينوفينول مع نترات الفضة[11]. كذلك تم تقدير البارا-فينيلين ثنائي الأمين (p-phenylenediamine) والبارا-امينوفينول في خليطهما بوساطة النهايدرين وذلك بإضافة الخليط إلى المحلول المنظم من الستررات والنهايدرين ويقاس امتصاصه عند 540 نانوميتر لتقدير البارا-فينيلين ثنائي الأمين و555 نانوميتر لتقدير البارا-امينوفينول[12]. يلاحظ من الطرائق السابقة أنها معقدة وتحتاج الى كواشف متعددة وعمليات استخلاص واستخدام أجهزة غالية الثمن أضافة الى عدم وجود طرائق في تقدير البارا-أمينوفينول وميتا-أمينوفينول في خليطيهما.

استخدمت تفاعلات الشحنة المنتقلة في تقدير مخاليط ثنائية من بارا وميتا واورثو-امينوفينول، كمانحات للإلكترونات من نوع n، في المحلول المائي اعتماداً على التباين في الأطوال الموجية لمعقداتهم مع الكلورانيل [13] و3,2-ثنائي

كلـ ـورو-6,5- ثنـ ـائي سـ ـيانو- بـ ـارا- بنزوكوينون(DDQ) [14] بوصـفهما مـستقبلات للإلكترونات من نوع π.

إن التحليل الكمي للمخاليط مشكلة تحليلية عامة معروفة ومطلوبة البحث فيهـا علـى نحـو مستمر وخاصة فـي الوسـط المـائي ولاسـيما للمركبات المتشابهة في الصيغة الكيميائية. ونتيجة لقلة الطرائق الطيفية المستخدمة لتقدير بارا وميتا-امينوفينول في خليطيهما فقد كان الهدف من هـذا البحث تطوير طريقة طيفيـة حـساسة وانتقائيـة لتقديرهما في المزيج بحيث لا تحتاج إلى عمليـات فصل.

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

تمت القياسات الطيفية بوسـاطة جهـاز المطيـ ـاف ذي الحزمـ ـة الواحـ ـدة نـ ـوع ((Cecil single beam (CE 1021) واسـتخدم جهاز المطيـاف الـضوئي ذو الحـزمتين نـوع (Shimadzu UV-210 Double-beam Spectrophotometer) لرسـ ـم الأطيـ ـاف الامتصاصية. واستخدمت خلايا سيليكا ذات عرض 1 سم. أجريت عمليات التسخين في حمـام مـائي نـ ـوع (Gallen Kamp) وقيـست الدالـة الحامـضية للمحاليل باستخدام جهاز الدالـة الحامـضية نـوع ((Philips (PW 9420) بقطب نـوع (CEI 0-12) ووزنت المواد بميزان حساس نـوع AND (HR-200).

المواد والمحاليل الكيميائية المستخدمة

محلول رباعي سـيانوإثيلين (TCNE): تـم إعادة بلورته باستخدام الكلوروبنزين وحضر منـه 1×10^{-2} مـولاري وذلـك بإذابـة 0.0129 غـم بالايثانول المطلق(99-100%) في قنينة حجميـة سعة 10 مللتر وأكمل الحجم بنفس المذيب.

محاليل الأمينات: حضرت محاليل مائية لكل مـن ميتـا وبـارا-امينوفينـول بتركيـز 100 مايكروغرام/مللتر.

محلول هيدروكسيد الصوديوم: تم تحـضير ~ 5×10^{-3} مولاري منه وذلك بإذابة 0.02 غم في قنينة حجمية سعة 100 مللتر وأكمل الحجـم إلـى حـد العلامة بالماء المقطر.

طريقة العمل

تقدير كل من بارا وميتا-امينوفينول

تم أخذ مجموعة قناني حجمية سـعة 25 مللتـر وأضـيف إليهـا (0.25-6.00) مللتـر و (2.00-8.50) مللتـ ـ ـر بتركيـ ـ ـز100 مايكروغرام/مللتر من محاليل كـل مـن بـارا-امينوفينول و ميتا-امينوفينول على التوالي تبعتـه إضافة 1.0 و 1.2 مللتر من محلول هيدروكـسيد الصوديوم على التوالي و 1.0 مللتر من الكاشـف TCNE بتركيـ ـ ـ ـ ـ ـ ـ ـ ـز 1×10^{-2} مولاري لكل من المركبين أعلاه. خففت المحاليـل إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتـصاص عند الطول ألموجي 350 نانوميتر لبارا-امينوفينول و 466 نانوميتر لميتا-امينوفينول وذلك بعد مرور 5 دقائق عند درجة حرارة المختبر.

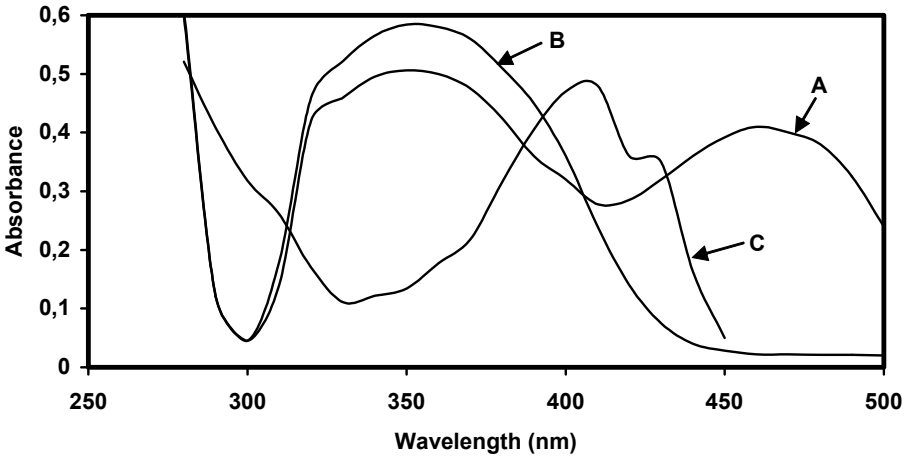
تقدير بارا وميتا-أمينوفينول في الخليط

تم أخذ مجموعتين من القناني الحجميـة سعة 25 مللتر وأضيف إليها كميات مختلفـة مـن ميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول بحيث تقع ضمن مديات التقدير لها ، وبإتباع طريقة العمل الخاصـة بالميتا-امينوفينول (كما في الفقرة أعلاه) تم قيـاس امتصاص إحدى المجموعتين عند الطول ألمـوجي 466 نانوميتر، أما المجموعة الأخرى فقد تم إتباع طريقة العمل الخاصة بتقدير بارا-امينوفينول (كما في الفقرة أعلاه) وقيس الامتـصاص عنـد 350 نانوميتر.

النتائج والمناقشة

الدراسة التمهيدية وطيف الامتصاص الابتدائي

لقد وجد إن ناتج تفاعل ميتا-امينوفينول مع TCNE يعطي حزمتين امتصاصيتين بوجود NaOH عند الأطوال الموجية 350 و466 نانوميتر، في حين وجد إن ناتج تفاعل بارا-امينوفينول مع TCNE اعطى حزمة امتصاصية واحدة بوجود نفس القاعدة عند الطول ألموجي 350 نانوميتر (شكل 1) لذا تم دراسة الظروف المثلى لتكوين تلك النواتج بغية تقديرهما في خليطيهما.



شكل (1): أطياف امتصاص 1 مللتر بتركيز1×10^{-2} رباعي سيانوأثيلين مع:

A. 1.8×10^{-4} مولاري ميتا-امينو فينول مقابل المحلول الصوري في حجم نهائي 25 مللتر

B. 1.8×10^{-4} مولاري بارا-امينو فينول مقابل المحلول الصوري في حجم نهائي 25 مللتر

C.المحلول الصوري مقابل الماء المقطر.

دراسة الظروف المثلى

تم دراسة تأثير متغيرات مختلفة على شدة امتصاص ناتج التفاعل بغية الوصول إلى أفضل ظروف للتفاعل بين الكاشف (TCNE) وبين بارا وميتا-أمينوفينول.

دراسة تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم

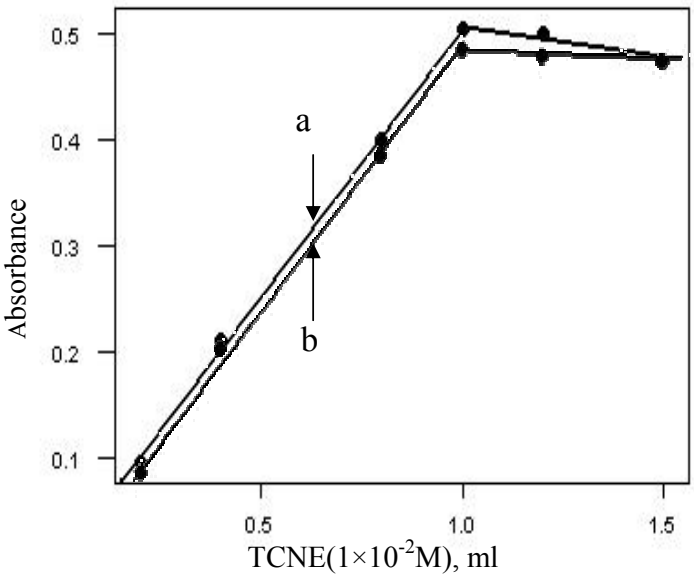
تم دراسة تأثير تركيز القاعدة من خلال إضافة كميات متزايدة (0.2-2.0 مللتر) من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~5×10^{-3} مولاري) في قناني حجمية سعة 25 مللتر على كمية ثابتة من بارا أو ميتا-امينوفينول (20 مايكروغرام/مللتر) ثم أضيف 1.0 مللتر من محلول الكاشف TCNE (1×10^{-2} مولاري) ثم أكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر، وقيس الامتصاص عند الأطوال الموجية 350 و 466 نانوميتر لكل من بارا وميتا-امينوفينول على التوالي مقابل المحلول الصوري عند درجة حرارة المختبر، والجدول(1) يوضح أن 1.0 و1.2 مللتر من هيدروكسيد الصوديوم تعطي أعلى امتصاص عند دالة حامضية 4.12 و4.39 في المحلول النهائي لكل من بارا- وميتا-أمينوفينول على التوالي في تكوين النواتج النهائية والتي اعتمدت في التجارب اللاحقة.

ml of 5×10^{-3} M of NaOH	Absorbance of TCNE with		Final pH	
	p-aminophenol	m-aminophenol	p-aminophenol	m-aminophenol
0.2	0.201	0.211	2.9	2.79
0.5	0.293	0.320	3.11	3.05
0.8	0.477	0.460	3.95	3.85
1.0	0.508	0.472	4.12	3.95
1.2	0.501	0.485	4.39	4.3
1.5	0.495	0.480	0.462	4.6

جدول(1): دراسة تأثير كمية القاعدة على امتصاص ناتج تفاعل (TCNE-امينو فينول)

دراسة تأثير تركيز الكاشف رباعي سـيانوإثيلين (TCNE)

تم دراسة تأثير تركيز الكاشـف TCNE علـى امتصاص الناتج المتكون بإضافة كميات متزايـدة من الكاشف أعـلاه (0.2-1.5 مللتـر) بتركيـز (1×10^{-2} مولاري) إلى كمية ثابتة لكل من بارا-امينوفينـ ـ ـول وميتـ ـ ـا-امينوفينـ ـ ـول(20 مايكروغرام/مللتر) وبوجود الكمية المثلـى مـن NaOH لكل منهما. وتم قياس الامتصاص عنـد الأطوال الموجية المحـددة لكـل منهمـا مقابـل المحلول الصوري. والشكل(2) يوضح أن النـاتج يمتلك أعلى حساسية باستخدام 1.0 مللتـر مـن الكاشف TCNE لكل من بارا وميتا-امينوفينول.



شكل(2) تأثير تركيز الكاشف TCNE على امتصاص ناتجه مع (a) بارا- امينوفينول و (b) ميتا-امينوفينول بوجود هيدروكسيد الصوديوم

دراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة على تكوين الناتج واستقراره

تم دراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة على تكوين ناتج تفاعل TCNE مع كل من بارا-امينوفينول وميتا-امينوفينول حيث تم معاملة النموذج الحاوي على الأمين الأروماتي والمحلول الصوري بشكل متماثل من الكاشف TCNE ومحلول NaOH عند درجات حرارية تتراوح بين 0 و40°م. لقد وجد أن ناتج تفاعل كل من المركبين أعلاه مع TCNE يتكون بأعلى حساسية عند درجة 20°م بعد مرور 5 دقائق ويبقى ثابتاً لمدة أكثر من 30 دقيقة، بعدها يبدأ اللون بالخفوت تدريجيا (جدول 2). وقد تم اعتماد تلك الدرجة الحرارية والزمن في التجارب اللاحقة.

Temp. °C	Absorbance									
	Time (min)							Time (hours)		
	0	5	10	15	20	25	30	1.0	1.5	Overnight
0	-	0.495	0.496	0.495	0.490	0.481	0.461	0.441	0.430	-
20*	0.498	0.502	0.504	0.504	0.504	0.503	0.503	0.498	0.477	0.315
30	-	0.495	0.490	0.481	0.462	0.453	0.451	0.432	0.416	-

جدول(2): تأثير الزمن ودرجة الحرارة على تكوين الناتج (TCNE-بارا-امينوفينول) واستقراره

دراسة تأثير المواد الفعالة سطحياً

تم دراسة تأثير بعض المواد الفعالة سطحيا والمتمثلة بالسيتافلون وصوديوم دوديكايل سلفيت (SDS) وسيتايل بريدينيوم كلورايد (CPC) على امتصاص ناتج تفاعل TCNE مع كل من بارا-امينوفينول و ميتا-امينوفينول. لقد تبين أن لتلك العوامل إما تأثيرا سلبيا على امتصاص تلك النواتج أو تؤدي الى عكرة المحاليل، لذا تم استبعادها في التجارب اللاحقة.

تأثير تسلسل الإضافة

لقد أوضحت النتائج أن الترتيب (II) والموضح في الجدول(3) هو الملائم لتكوين الناتج بأقصى امتصاص عند 350 و 466 نانوميتر للبارا- و الميتا-امينوفينول على التوالي، وقد يعزى السبب في ذلك إلى سلوك القاعدة هيدروكسيد الصوديوم كمادة حفازة [15] إضافة إلى رفع الأس الهيدروجيني لخليط التفاعل إلى 4.12 في حالة بارا-أمينوفينول و4.39 في حالة ميتا-أمينوفينول لتكوين الناتج النهائي بأعلى امتصاص، وعليه تم اعتماد الترتيب أعلاه في التجارب اللاحقة.

الجدول(4) يوضح الظروف المثلى التي تم التوصل اليها لتقدير كل من بارا-امينوفينول وميتا-امينوفينول بوساطة الكاشف TCNE.

Order of addition	Order No.	Absorbance	
		p-Aminophenol	m-Aminophenol
Aminophenol+ TCNE+ NaOH	I	0.410	0.405
Aminophenol+ NaOH+ TCNE	II	0.425	0.410
TCNE +NaOH+ Aminophenol	III	0.319	0.377
TCNE+ Aminophenol+ NaOH	IV	0.379	0.386

جدول (3): تأثير تسلسل الإضافة

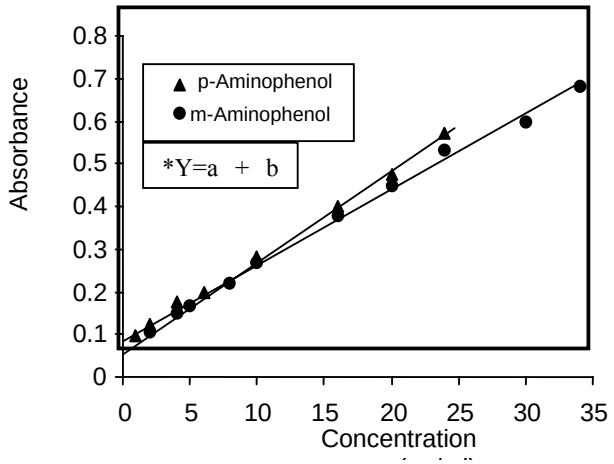
وفي ما يلي جدول (4) يوضح الظروف المثلى التي تم التوصل اليها لتقدير كل من بارا-امينوفينول بوساطة الكاشف TCNE

Condition	p-Aminophenol	m-Aminophenol
λ_{max} (nm)	350	466
Temp. (°C)	20	20
Development time (min)	5.0	5.0
Stability period (min)	30	30
NaOH 5×10^{-3} M (ml)	1.0	1.2
TCNE 1×10^{-2} M (ml)	1.0	1.0
Final pH	4.1	4.3

جدول (4): الظروف المثلى لتقدير كل من بارا وميتا-امينوفينول

التطبيقات التحليلية

عند رسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز، (شكل3)، تبين مطاوعة قانون بير في حدود تراوحت بين (1-24 مايكروغرام/مللتر) للبارا-امينوفينول و(2-34 مايكروغرام/مللتر) للميتا-امينوفينول وان هناك انحرافاً سلبياً في حدود التقدير العليا. إذ بلغت قيمة الامتصاصية المولارية 4.574×10^3 و 3.371×10^3 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ في حين بلغت دلالة سانديل 0.024 و 0.0326 مايكروغرام/سم^2 عند الأطوال الموجية 350 و 466 نانوميتر لكلا المركبين أعلاه وعلى التوالي. كما وجد أن معامل الارتباط لكل من البارا والميتا – امينو فينول 0.9992 و 0.9995 على التوالي مما يدل احصائياً على أن المنحنيات القياسية تمتلك مواصفات خطية ممتازة.



شكل (3): المنحنيات القياسية لتقدير بارا وميتا-امينو فينول

Compounds	Slope	Intercept	Correlation coefficient
m-aminophenol	0.0191	0.0716	0.9995
p-aminophenol	0.02	0.082	0.9992

* Y=absorbance unit, a=Intercept, b= slope and c= concentration of analyte (µg/ml)

دقة الطريقة وتوافقها

تم فحص دقة الطريقة وتوافقها من خلال حساب نسبة الاسترجاع (Recovery %) والانحراف القياسي النسبي (RSD) باستخدام ثلاثة تراكيز مختلفة لكل مركب أميني وتشير النتائج الموضحة في جدول (5) أن الطريقة ذات دقة وتوافقية جيدتين حيث بلغ معدل نسبة الاسترجاع بين 99.99% للبارا-امينوفينول و99.98% للميتا-امينوفينول وتوافقية أفضل من 3.3% لكلا المركبين.

Compound	Amount added µg/ml	Recovery* %	Average recovery %	R.S.D*
p-Aminophenol	6	99.99	99.99	0.908
	16	100.01		0.033
	24	99.97		0.008
m-Aminophenol	6	99.98	99.98	3.300
	16	99.98		0.260
	24	99.99		0.568

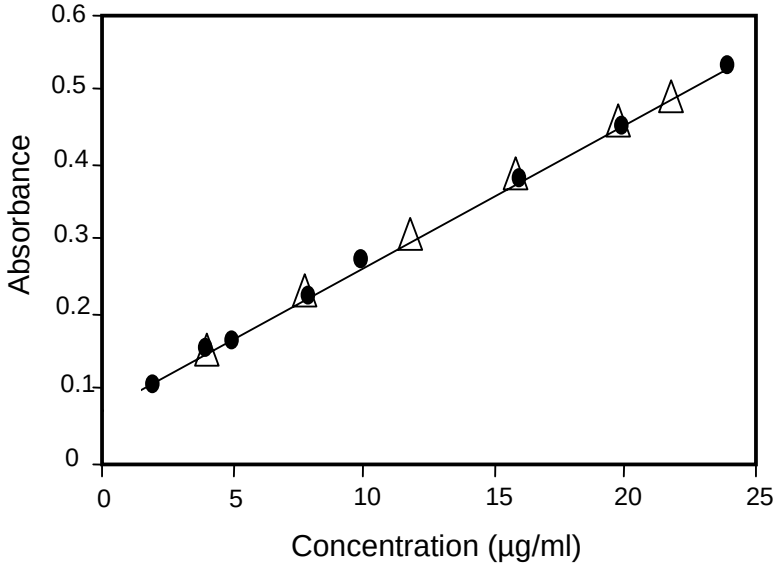
*Average of six determinations.

جدول (5): دقة وتوافقية الطريقة

تقدير بارا وميتا-امينوفينول في الخليط

ذكرنا سابقاً أن الميتـا-امينوفينـول يعطـي حزمتين امتصاصيتين بتفاعله مع الكاشف رباعي سـيانواثيلين (TCNE) وبوجـود هيدروكـسيد الصوديوم عند 350 و 466 نانوميتر فـي حـين أعطى ناتج تفاعل بارا-امينوفينول مـع TCNE حزمة امتصاصية واحدة عند 350 نانوميتر (شكل 1). ولغرض التأكد من عـدم تـداخل البـارا-امينوفينول في تقدير الميتا-امينوفينول عند الطول الموجي 466 نانوميتر تم تقدير الأخيـر بوجـود كمية ثابتة من البارا-امينوفينول وكما يأتي:

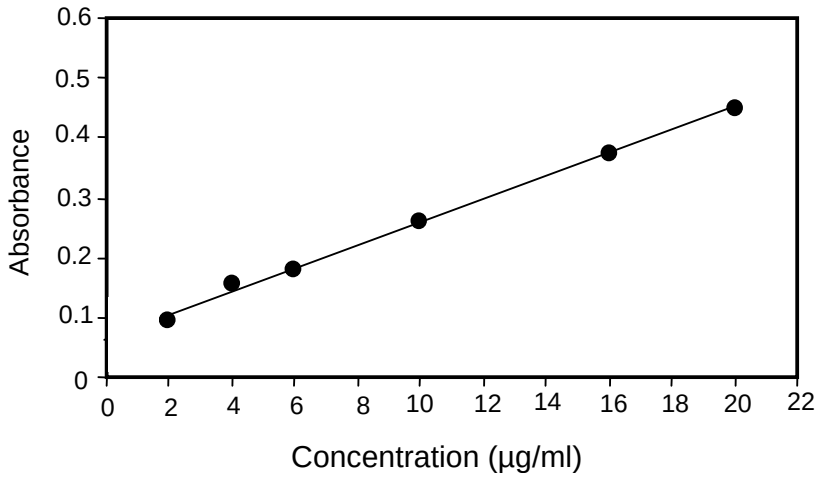
تم أخذ مجموعة قناني حجمية سعة 25 مللتر وأضـيف إليهـا كميـات تتـراوح بـين (2-24 مايكروغرام/مللتر) من ميتا-امينوفينـول وكميـة ثابتـة مـن بـارا-امينوفينـول (6 مايكروغرام/مللتر) وتحت الظروف المثلى للميتا-امينوفينول، جدول (4)، تم قياس امتصاص الناتج مقابـل المحلـول الـصوري عنـد 466 نانوميتر. تم تسقيط الامتصاصات على المنحنـي القياسي للميتا-امينوفينول لوحده. لقد وجد تطابق تلك الامتصاصات على المنحني القياسي للميتـا-امينوفينول، مما يـدل علـى عـدم تـداخل (6 مايكروغرام/مللتر) من البارا-امينوفينـول علـى تقدير الميتا-امينوفينول عند 466 نانوميتر، شكل (4).



شكل (4): المنحنى القياسي لميتا-امينو فينول لوحده(●)
وبوجود 6 مايكروغرام / مللتر بارا-امينو فينول(Δ)

إيجاد الامتصاصية المولارية للميتا-امينوفينول تحت الظروف المثلى للبارا-امينوفينول

بناءاً على الدراسة التي أجريت آنفا فانه يمكن تقدير ميتا-امينوفينول بوجود بارا-امينوفينول دون حدوث تداخل عند الطول الموجي 466 نانوميتر، ولكن لا يمكن تقدير بارا-امينوفينول بوجود ميتا-امينوفينول لوجود حزمة امتصاصية أخرى لميتا-امينوفينول تتشابك مع الحزمة الامتصاصية للبارا-امينوفينول عند الطول الموجي 350 نانوميتر، ومن المعروف إن قيم الامتصاصات في الطرائق الطيفية يمكن جمعها جبرياً[16]. ولغرض إيجاد تركيز البارا-امينوفينول في الخليط إذ لابد من إيجاد الامتصاصية المولارية للميتا-امينوفينول تحت الظروف المثالية للبارا-امينوفينول وعند الطول الموجي 350 نانوميتر وقد وجدت أنها تساوي 3336 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ من خلال رسم المنحنى القياسي لميتا-امينوفينول تحت الظروف المثالية لبارا-امينوفينول كما في الشكل (5).



شكل (5): المنحنى القياسي لمينا-امينو فينول تحت ظروف البارا-امينو فينول.

الحسابات:

لغرض إيجاد تركيز كل من ميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول في الخليط يمكن تطبيق المثال التالي:

محلول أ

يحتوي على (6 مايكروغرام/مللتر) من ميتا-امينوفينول و(10 مايكروغرام/مللتر) من بارا-امينوفينول وبإتباع طريقة العمل الخاصة بتقدير ميتا-امينوفينول لوحده تم قياس الامتصاص عند 466 نانوميتر حيث وجد أن الكمية المسترجعة لميتا-امينوفينول (من المنحني القياسي الخاص به) يساوي5.97 مايكروغرام/مللتر (0.5427×10^{-4} مولاري) وبإسترجاعية 99.5%.

محلول ب

يحتوي على نفس الكميات من الميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول المذكورة في المحلول (أ) وبإتباع طريقة العمل الخاصة بالبارا-امينوفينول تم قياس الامتصاص عند الطول ألموجي 350 نانوميتر الذي يشير إلى

حاصل جمع امتصاص بارا-امينوفينول ذي الامتصاصية المولارية 4574 لتر.مول$^{-1}$.سـم$^{-1}$ وميتا-امينوفينول ذي الامتـصاصية المولاريـة 3336 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$. لقد أمكن إيجاد تركيـز بارا-امينوفينول في الخليط وذلك بتطبيق معادلـة بير التالية:

$$A_{350} = \varepsilon_1 b_1 c_1 + \varepsilon_2 b_2 c_2 \quad \text{..... (1)}$$

حيث إن:

الامتصاص الذي تم قياسه عند (350) نانوميتر	A= 0.595
الامتصاصية المولارية لبارا-امينوفينول	ε_1= 4574
الامتصاصية المولارية لميتا-امينوفينول عند (350) نانوميتر	ε_2= 3336
التركيز المولاري للبـارا-امينوفينـول التركيـز	c_1=?
المولاري لميتا-امينوفينول	$c_2=0.5427\times10^{-4}$
عرض الخلية	b= 1.0 cm

وبالتعويض في المعادلة (1) يمكن الحصول على تركيز بارا-امينوفينول في الخليط.

$$0.595 = 4574 \times 1 \times c_1 + 3336 \times 1 \times 0.547 \times 10^{-4}$$
$$c_1 = 0.90188 \times 10^{-4}$$
$$\mu g/ml = M \times M.Wt. \times 10^3$$
$$\mu g/ml = 0.90188 \times 10^{-4} \times 109 \times 1000 = 9.83$$
$$\%E = \frac{found - taken}{taken} \times 100 = \frac{9.83 - 10}{10} \times 100 = -1.7$$
Recovery % = 98.32%

يوضح الجدول (6) النتـائج التـي تـم الحصول عليها للمخاليط الأخرى والتي تشير إلى أن الطريقة ذات دقة وتوافقية تحليلية جيدتين.

Amount added (µg/ml)		**Recovery* (%)**		**R.S.D* (%)**	
p-aminophenol	**m-aminophenol**	**p-aminophenol**	**m-aminophenol**	**p-aminophenol**	**m-aminophenol**
10	6	98.32	99.34	0.85	0.24
8	20	101.23	100.50	0.95	0.35
20	14	99.50	101.85	1.64	0.55
16	10	99.60	100.37	0.73	1.21
		Av. = 99.66	Av. = 100.51		

*Average of three determinations.

جدول (6): تقدير بارا وميتا-امينوفينول في الخليط

الاستنتاج:

تم تطوير طريقة طيفية انتقائية وسـهلة وسريعة لتقدير كميات مايكروغرامية مـن بـارا وميتا-امينوفينول في خليطيهما في المحلول المائي اعتمادا على اختلاف الأطوال الموجيـة لنـواتج تفاعلهما مع الكاشف TCNE بوجود هيدروكسيد الصوديوم، حيث اظهـر نـاتج تفاعـل ميتـا-امينوفينول مع TCNE حزمتين امتصاصيتين عند 466 و 350 نانوميتر بينما اظهر نـاتج تفاعـل بارا-امينوفينول حزمة امتصاصية واحـدة عنـد 350 نانوميتر وقد تم تقدير الأخيـر عنـد 350 نانوميتر بعد حل التداخل الطيفي باستخدام معادلة بير عن طريق جمع الامتصاصات. تراوح معدل نسبة الاسترجاع بين 99.66% للبارا-امينو فينول و 100.51% للميتا-امينو فينول، في حين كـان الانحراف القياسي النسبي أقل مـن 1.7% لكـلا المركبين في المزيج. فقد كانت الطريقـة سـهلة كونها لا تحتاج سوى الكاشف (TCNE) والقاعدة هيدروكسيد الصوديوم.

المصادر

1.K.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Edn., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.

2. M.S. Al-Enizzi, "Development of spectrophotometric method for the determination of paracetamol, histamine and some sulpha drugs" M.Sc. Thesis, Mosul University.; 2002,**39** .

3. K.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology",1968, **2,** 122-123, 213-214 .

4. M.A. Zeyed, H.K. El-Dien and F.A. Nour, ***Microchem.J***., 1986**,34**, 204.

5. O.Yasuhiko and M. Takhiko, ***Bunseki Kagaku***.; 1988,**37**,253.

6. N. A. Penner and P. N. Nesterenko, ***Analyst.***; 2000,**125,** 1249.

7. M. Narita, K. Murakami and J. auffmann, ***Anal. Chim. Acta***.;2007, 588, 316.

8. B. H. Shao, X. Z. Xu, J. W. Yan and X. Y. Fu, ***J. Liq. Chromatogr.& Related Technologies***.; 2001,**24**, 241.

9. Shu-Ping Wang and Tuen-Hwei Huang, ***Anal. Chim. Act*a**.; 2005, 534, 207.

10. J. Chrastil, ***Analyst*** .;1976,**101**, 522.

11. W. Balasiewicz and D.E. Bellen, ***Chemia.Analit*** .;1969,**14**,267.

12. R. A. L. Suffis and D.E. Dean, ***Anal. Chem***.; 1964, **36**, 633.

13. F.H.Awad,"Development of selective spectrophotometric method for determination of some organic nitrogen compounds in aqueous solution",

the determination of some primary amines using (TCNE) reagent and Its application to cephalexin and some of Its pharmaceutical", ***M.Sc. Thesis,*** Mosul University .; 2001, 23-53.

16. S. M. Khopkar, "Concepts in Analytical Chemistry", Wiley Eastern Limited, New Delhi.; 1984, 197.

M.Sc., Thesis, University of Mosul, 1996.

14. T. N. Al-Sabha, "The use of charge transfer complex in selective spectrophotometric determination of amines and application to pharmaceutical preparations", ***PhD. Thesis***, Mosul University, 1997.

15. M.T. Al-Obai, " Development of spectrophotometric method for