جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل/ كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

التقدير الطيفي لبعض المركبات العضوية والدوائية ومخاليطها باستخدام طرائق متعددة

ريم عبد أحمد اللهيبي

رسالة ماجستير

في الكيمياء التحليلية

بإشراف

الاستاذ المساعد

الدكتور محمد سالم العنزي

1441 هـ

2020 م

المستخلص بلغة الرسالة

تشتمل هذه الرسالة على أربعة فصول:

يتضمن ***الفصل الأول*** مقدمة عامة عن تفاعلات الاقتران التأكسدي وتفاعل انتقال البروتون واستعراضاً للطرائق الطيفية لتقدير ايزومرات امينوفينول (أورثو، ميتا وبارا–امينوفينول) والفينولات ثنائية الهيدروكسيل (الكاتيكول، الريسورسينول والهيدروكوينون)، والمركب الدوائي الثيامين هيدروكلوريد. كما تضمن استعراضاً للطرائق الطيفية لتقدير التتراسايكلين هيدروكلوريد وامبيسلين الصوديوم، فضلاً عن الاستخدامات التحليلية للكاشفين 4–امينوانتي بايرين والاليزارين الأحمر سلفونيت.

تناول ***الفصل الثاني*** تطوير طريقة طيفية لتقدير كميات مايكروغرامية لبعض المركبات الفينولية. تعتمد الطريقة على اقتران المركبات الفينولية المدروسة مع الكاشف 4–امينوانتي بايرين (4–AAP) بوجود العامل المؤكسد كبريتات النحاس المائية في وسط قاعدي لتكوين نواتج ملونة يقاس امتصاصها عند أطوال موجية بين 335 و 480 نانوميتر. تراوحت قيم الامتصاصية المولارية بين 7695.99 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ للريسورسينول و 26410.59 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ للثيامين هيدروكلوريد، وبلغت دقة الطريقة (معدل نسبة الاسترجاع) بين 97.71 و 101.01% والتوافق (الإنحراف القياسي النسبي) أقل من 3.4%. وتم تطبيق الطريقة بنجاح على دواء الثيامين هيدروكلوريد في مستحضره الصيدلاني (Neurorubine)، إذ وجد أن نتائج الطريقة متفقة مع المحتوى الأصيل للمستحضر الصيدلاني وكذلك مع طريقة الإضافة القياسية.

واشتمل ***الفصل الثالث*** على مبحثين تضمن المبحث ***A*** تطوير طريقة طيفية بسيطة وحساسة لتقدير كميات مايكروغرامية من التتراسايكلين هيدروكلوريد (0.2 – 28) مايكروغرام . مللتر$^{-1}$. تعتمد الطريقة على تفاعل انتقال البروتون بين كاشف الاليزارين الأحمر سلفونيت والتتراسايكلين هيدروكلوريد في الوسط القاعدي لتكوين ناتج بنفسجي يعطي أقصى امتصاص عند 380 نانوميتر. بلغت قيمة الامتصاصية المولارية 24141.18 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ ودقة الطريقة (معدل نسبة الاسترجاع) 99.26% والتوافق (الإنحراف القياسي النسبي) أقل من 2.3%. وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير التتراسايكلين هيدروكلوريد في مستحضراته الصيدلانية، إذ وجد أن نتائج الطريقة متفقة مع المحتوى الأصيل ومع طريقة الإضافة القياسية.

وتناول المبحث ***B*** تطوير طريقة طيفية حساسة لتقدير كميات مايكروغرامية من امبيسلين الصوديوم (3 – 36) مايكروغرام . مللتر$^{-1}$. تعتمد الطريقة على تفاعل انتقال البروتون وبإستخدام كاشف الاليزارين الأحمر سلفونيت في الوسط المائي وبوجود سيتيل بريدينيوم كلوريد (Cetylpyridinium chloride) لتكوين ناتج ذي لون بنفسجي يعطي أقصى امتصاص له عند طول موجي 560 نانوميتر، وبلغت الامتصاصية المولارية 1708.44 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ وبدقة جيدة إذ بلغ معدل نسبة الاسترجاع 97.05% وتوافق جيد إذ أن الإنحراف القياسي النسبي أقل من 3.5% وطبقت الطريقة بنجاح على الامبيسلين في المستحضرات الصيدلانية، وقد وجد من نتائج الطريقة أنها تتفق مع المحتوى الأصيل للمستحضرات الصيدلانية ومع نتائج طريقة الإضافة القياسية.

ويشتمل ***الفصل الرابع*** في مقدمته على الأساس النظري لطريقة الإضافة القياسية – النقطة المشتركة ويتكون من مبحثين. يتضمن المبحث ***A*** التقدير الطيفي الآني لميتا–امينوفينول وأورثو–امينوفينول في الخليط بإستخدام HPSAM بوصف ميتا–امينوفينول المادة المراد تقديرها (Analyte) وأورثو–امينوفينول المادة المتداخلة (Interferent) وبالعكس بإستخدام الكاشف 4–AAP. إذ أمكن تقدير ميتا–امينوفينول وأورثو–امينوفينول بنسب 4.0 : 10.0 و 10.0 : 2.0 وبنسبة استرجاع تراوحت بين 95.63 و 103.62% وبإنحراف قياسي نسبي أقل من 2.3% عندما تكون ميتا–امينوفينول المادة المراد تقديرها وأورثو–امينوفينول المادة المتداخلة عند أطوال موجية 431 و 465 نانوميتر. كما تم تطبيق قانون بير في تقدير كل من ميتا–امينوفينول وأورثو–امينوفينول في الخليط إذ تراوح معدل نسبة الاسترجاع بين 98.75 و 103.61% لكلا المركبين وتوافقهما مع الطريقة المقترحة HPSAM.

يتضمن المبحث ***B*** التقدير الطيفي الآني للهيدروكوينون المادة المراد تقديرها (Analyte) والريسورسينول المادة المتداخلة (Interferent) وبعكس ذلك بإستخدام الكاشف 4–AAP. إذ أمكن تقدير الهيدروكوينون والريسورسينول بنسب 4.0 : 0.8 و 0.8 : 4.0 وتراوحت نسبة الاسترجاع بين 99.50 و 104.90% وبإنحراف قياسي نسبي أفضل من 2.9% عندما يكون الهيدروكوينون المادة المراد تقديرها والريسورسينول المادة المتداخلة عند الأطوال الموجية 450 و 522 نانوميتر.

توقيع مسؤول الدراسات العليا

أ.د. محمد اسماعيل المشهداني

ABSTRACT

This thesis consists of four chapter:

The ***first chapter*** includes a general introduction of the oxidative coupling reactions and proton transfer reaction as well as a review of the common studied related to determination methods of aminophenol isomers (*o*-, *m*-, and *p*-aminophenol) and dihydric phenols (Catechol, Resorcinol and Quinol) and Thiamine hydrochloride. Also, it includes a review of the common studied determination methods of Tetracycline hydrochloride and Ampicillin sodium. Besides, it includes the analytical uses of the reagents: 4-aminoantipyrine and alizarin red S.

The ***second chapter*** demonstrates the development of a spectrophotometric method for the determination of microgram amount of some phenolic compounds. The method is based on the oxidative coupling reaction of phenolic compounds with 4-aminoantipyrine (4-AAP) in the presence of cupper (II) sulphate in alkaline medium to form colorful products which shows maximum absorbance at 335–480 nm. The molar absorptivity ranged from 7695.99 l. mol^{-1}. cm^{-1} for resorcinol and 26410.59 l. mol^{-1}. cm^{-1} for thiamine hydrochloride. The accuracy (average recovery) between 97.71 and 101.01% and precision (RSD) is less than 4.5%. This method has been applied successfully to the assay of thiamine hydrochloride in pharmaceutical preparation (Neurorubine). The results obtained are in agreement with the certified values of pharmaceutical preparation and with the standard addition procedure.

The ***third chapter*** comprises two sections just as follows :

On one hand, section ***A*** demonstrates the development of a simple and a sensitive spectrophotometirc method for the determination of microgram amounts of tetracycline hydrochloride (0.2 – 28) µg. ml^{-1}. The method is based on proton transfer reaction between alizarin red S and tetracycline hydrochloride in alkaline medium to form a purplish violet product which shows a maximum absorption at 380 nm. The molar absorptivity was 24141.18 l. mol^{-1}. cm^{-1} and the accuracy (average recovery) is 99.26% and precision (RSD) is less than 2.3%. This method has been applied successfully to the assay of tetracycline hydrochloride in pharmaceutical preparations. The results obtained are in

agreement with the certified values of the pharmaceutical preparation and with the standard addition procedure.

On the other hand, section ***B*** involves a sensitive spectrophotometric determination of microgram amounts of ampicillin sodium (3 – 36) μg. ml^{-1}. The method is based on proton transfer reaction using the alizarin red S in aqueous medium in presence of cetylpyridinium chloride to form a purplish violet product which shows a maximum absorption at 560 nm. The molar absorptivity was 1708.44 l. mol^{-1}. cm^{-1} and the accuracy (average recovery) 97.05% and the precision (RSD) is less than 3.5%. This method has been applied successfully to the assay of ampicillin sodium in pharmaceutical preparations. The results obtained are in agreement with the certified values of pharmaceutical preparation and with the standard addition procedure.

The ***fourth chapter***, in its introduction, includes the theoretical basis for the H-point standard addition method (HPSAM) and it consists of two sections :

Section ***A*** comprises the simultaneous determination of *m*-aminophenol and *o*-aminophenol in binary mixtures using 4-AAP reagent by the application of HPSAM at ratios 4.0 : 10.0 and 10.0 : 2.0 measured at pair of wavelengths 431 and 465 nm with recovery% range 95.63 -103.62 % and precision (RSD) better than 2.3% when *m*-aminophenol considered as analyte and *o*-aminophenol as interferent.

Also the Beer's law is applied for determination of *m*- and *o*-aminophenol in binary mixtures with average recovery% range 98.75 – 103.61% and precision better than 3.8% for both components.

Section ***B*** comprises a simultaneous determination of the quinol and the resorcinol in binary mixture using 4-AAP reagent and application of HPSAM at ratios 0.4 : 0.8 and 0.8 : 4.0 measured at pair of wavelengths 450 and 522 nm with recovery % range 99.50 – 104.90% and precision better than 2.9% when quinol considered as analyte and resorcinol as interferent.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Mosul
College of Education for Girls
Department of Chemistry

Spectrophotometric Determination of Some Organic Compounds, Pharmaceuticals and Mixtures Using Various Methods

Reem Abed Ahmed Al-Luhaiby

Analytical Chemistry

Supervised by
Asst. Professor

Mohammed Salim Al-Enizzi

1441 A. H. 2020 A. D.