



ISSN: (3007-0384)

E-ISSN: (3007-0392)

Journal of Wahj Al-Ulom for Pure Sciences

Available online: 2025/1/1at:

<https://uomosul.edu.iq/womeneducation/jwups/>Amina Ammar Al-Khero*,
Mohammed Salim Al-Enizzi^b,Department of Chemistry, College of Education
for Girls, University of Mosul, Mosul, Iraq

*Corresponding author e-mail:

Amina.ge1234@student.uomosul.edu.iq

Spectrophotometric determination
of aminophenol isomers by
Prussian blue formation

A B S T R A C T

Keywords:

oxidation reactions, ortho-aminophenol,
meta-aminophenol, para-aminophenol,
Prussian blue.

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Accepted

Available online

Email:

journal.purescience.ge@uomosul.edu.iq

A spectroscopic method was developed to estimate the isomers of aminophenols (ortho, meta- and para-aminophenol) by oxidation reactions of these compounds using ferric chloride to produce ferrous ions which subsequently react with potassium ferric cyanide and forming prussian blue complex. These products had maximum absorption at the wavelengths of 690, 688 and 704 nm for each of them, respectively. The molar absorbances were 1.19×10^4 , 2.51×10^4 , and 1.54×10^4 L/mol.cm for concentrations, that followed Beer's law in the range of 0.5-10, 0.125-8.75, and 0.125-15 $\mu\text{g/ml}$, for the above compounds, respectively. The accuracy of the method ranged between 98.60% and 102.71%, while the precision was less than 1.2% for all studied compounds, and that the average of stability constant for the formed complexes is 2.60×10^{13} , 1.42×10^{10} , and 6.02×10^{12} L²/mol² for each of the products of ortho, meta, and para-aminophenol, respectively, which indicates good stability of these products.

© 2024JWUPS, College of Education for Girls, University of Mosul.

التقدير الطيفي لايزومرات امينوفينول بواسطة تكوين زرقة بروسيا

أمنة عمار الخيرو⁽¹⁾، محمد سالم العنزي⁽²⁾^(2,1) قسم الكيمياء، كلية التربية للبنات، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة:

تم تطوير طريقة طيفية لتقدير ايزومرات امينوفينول (أورثو، ميتا وبارا-امينوفينول) بواسطة تفاعلات الاكسدة لهذه المركبات باستخدام كلوريد الحديد الذي يتفاعل بالتعاقب مع سداسي سيانو حديديت (III) بوتاسيوم لتكوين زرقة بروسيا في الوسط المائي اعطت تلك النواتج اقصى امتصاص عند الاطوال الموجية 690 و 688 و 704 نانومتر لكل من أورثو-امينوفينول، ميتا -امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي. وكانت الامتصاصية المولارية 1.19×10^4 و 2.51×10^4 و 1.54×10^4 لتر/مول. سم لتراكيز ضمن مدى 0.5-10 و 0.125-8.75 و 0.125-15 مايكروغرام/مللتر للمركبات اعلاه على التوالي. تراوحت دقة الطريقة بين 98.60% و 102.71% بينما كانت التوافقية اقل من 1.2 لجميع المركبات المدروسة. وان معدل ثابت الاستقرار للمعقدات المتكونة 2.60×10^{13} و 1.42×10^{10} و 6.02×10^{12} لتر²/مول² لكل من نواتج اورثو امينوفينول، ميتا امينوفينول وبارا امينوفينول على التوالي مما يدل على الاستقرار الجيد للمركبات.

الكلمات المفتاحية: تفاعلات الاكسدة، اورثو امينوفينول، ميتا امينوفينول، بارا امينوفينول، زرقة بروسيا.

ملتر من الايثانول وأضيف الى حد العلامة ماء مقطر في قنينة حجمية سعة 100 ملتر، ثم حضرت منها التراكيز المطلوبة بالتخفيف الملائم.

سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم (10×10^{-2} مولاري)

تم التحضير بإذابة 0.3292 غرام في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر مع التحريك جيدا للتأكد من إذابة المادة ثم نقلت الى قنينة حجمية سعة 100 ملتر واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة، ثم حضرت منها التراكيز الملائمة بالتخفيف المناسب .

كلوريد الحديدك (10×10^{-2} مولاري)

تم التحضير بإذابة 0.1622 غرام في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر مع التحريك جيدا للتأكد من إذابة المادة ثم نقلت الى قنينة حجمية سعة 100 ملتر واكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر، ثم حضرت منه التراكيز الملائمة بالتخفيف المناسب، و حضرت العوامل المؤكسدة الاخرى بنفس التركيز .

الدراسة التمهيديّة

من اجل تطوير طريقة طيفية انتقائية وسريعة لتقدير ايزومرات امينوفينول باستخدام الكاشف سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم تم إجراء تجارب اولية للتفاعل اللوني بين المعقد والمركبات المدروسة في المحاليل المائية وباستخدام عوامل مؤكسدة مختلفة واطوال موجية مختلفة ولوحظ انه بوجود كلوريد الحديدك يعطي افضل امتصاص، اذ تمتلك المعقدات المتكونة اعلى امتصاص عند اطوال موجية تراوحت بين 688 و 704 نانوميتر. لذا تم دراسة الظروف المثلى لتكوين المعقدات لتلك المركبات والحصول على اعلى حساسية.

1. دراسة الظروف المثلى للتفاعل

تم دراسة تأثير المتغيرات المختلفة في شدة امتصاص النواتج المتكونة من اجل الحصول على افضل ظروف لتفاعلات المركبات المدروسة مع سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم. وأجريت الدراسة بأستخدام 50 مايكروغرام/ملتر من ميتا امينوفينول (m-AP) و بارا امينوفينول (p-AP) و 100 مايكروغرام/ملتر من أورثو امينوفينول في حجم نهائي مقداره 10 ملتر.

1.1 دراسة تأثير نوع العامل المؤكسد على امتصاص المعقدات

من اجل اختيار العامل المؤكسد المناسب لعملية الاكسدة للحصول على اعلى حساسية حضرت عدة محاليل تحتوي على تراكيز متساوية لكل من ايزومرات امينوفينول وبشكل منفرد (0.5 ملتر) وأضيف 1.0 ملتر من العامل المؤكسدة المختلفة بتركيز 10×10^{-2} مولاري والانتظار لمدة 5 دقائق ثم اضافة 1 ملتر من سداسي سيانو حديدت(III) بوتاسيوم بتركيز 5×10^{-4} ثم التخفيف إلى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي 690 و 688 و 704 نانوميتر لكل من أورثو-امينوفينول، ميتا -امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي مقابل محاليلها الصورية كما مبين في جدول (1).

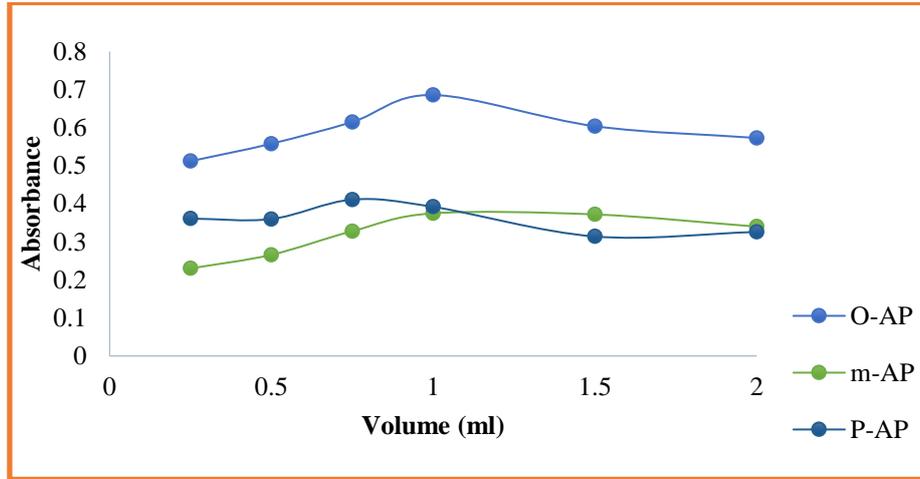
جدول (1) تأثير نوع العامل المؤكسد للمركبات المدروسة على امتصاص المركبات

Compund	CuSO ₄ .5H ₂ O		FeCl ₃		KIO ₄		NBS		KBr-KBrO ₃	
	λ_{\max} (nm)	Abs.	λ_{\max} (nm)	Abs.	λ_{\max} (nm)	Abs.	λ_{\max} (nm)	Abs.	λ_{\max} (nm)	Abs.
o-aminophenol	0.049	463	0.686	690	0.034	422.5	0.006	700	---	---
m-aminophenol	Turbid	---	0.375	688	0.110	398	0.088	433.5	0.109	423
p-aminophenol	Turbid	---	0.392	704	---	---	0.081	702	---	---

وجد من نتائج جدول (1) أن أعلى امتصاص تصل اليه المعقدات عند استخدام كلوريد الحديدك لذا تم استخدامه في الدراسات اللاحقة.

2.1 دراسة تأثير كميات متزايدة من العامل المؤكسد كلوريد الحديدك

تمت دراسة كميات مختلفة من العامل المؤكسد كلوريد الحديدك في تقدير ايزومرات امينوفينول مع سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم، وذلك بإضافة كميات متزايدة (0.25-2) ملتر من محلول العامل المؤكسد بتركيز 10×10^{-2} مولاري ثم رج المحلول و تركه لمدة 5 دقائق ثم اضافة 1 ملتر من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم لتكوين صبغة الزرقاء وتم اكمال الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة، وتركت المحاليل لمدة 10 دقائق في درجة حرارة المختبر وتم قياس الامتصاصية للمحاليل مقابل المحاليل الصورية كما موضح في الشكل (1) النتائج التي تم الحصول عليها.



شكل (1) تأثير كميات من العامل المؤكسد على تكوين المركبات المدروسة

ويوضح الشكل (1) ان الحجم الافضل من العامل المؤكسد 1 ملتر لاورثو وميتا-امينو فينول و0.75 ملتر لبارا-امينو فينول

2.2 دراسة تأثير تركيز سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم

أجريت هذه الدراسة من أجل الحصول على افضل تركيز من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم لاجاد اعلى امتصاص، اذ تم اضافة (1 ملتر) من التراكيز المختلفة من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم المحضرة من التركيز 10×10^{-2} الى سلسلة القناني الحجمية التي تحتوي ايزومرات امينوفينول

وبشكل منفرد ثم اضافة الكميات المثلى من العامل المؤكسد لها وتم قياس الامتصاصية عند 690 و 688 و 704 نانوميتر لكل من أورثو-امينوفينول، ميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي. والنتائج المدونة في جدول (2) تبين التركيز الافضل من سداسي سيانو حديدات (III) بوتاسيوم الذي تم اعتماده في التجارب اللاحقة.

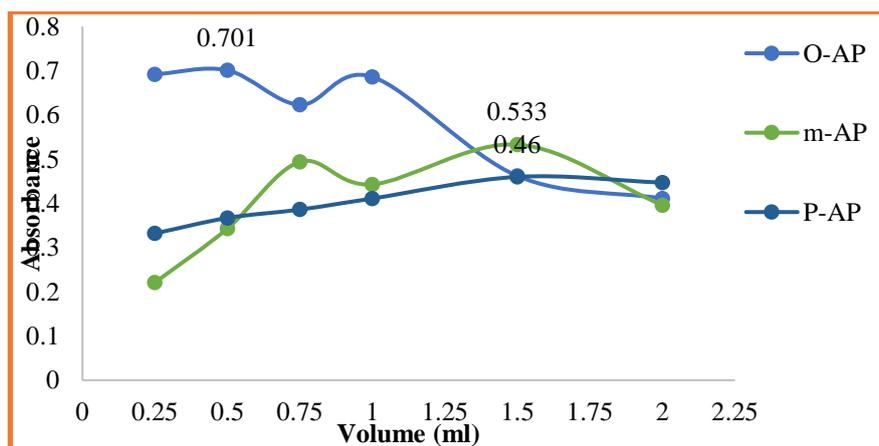
جدول (2) تأثير تراكيز مختلفة سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم

Concentration (M) Of $K_3Fe(CN)_6$	o-AminoPhenol	m-AminoPhenol	P-AminoPhenol
1×10^{-4}	0.618	0.110	0.233
5×10^{-4}	0.686	0.375	0.403
1×10^{-3}	0.233	0.442	0.410
1×10^{-2}	Turbid	Turbid	0.388

والجدول (2) يبين ان التركيز 5×10^{-4} مولاري هو الافضل لاورثو-امينو فينول و تركيز 1×10^{-3} مولاري في ميتا وبارا-امينو فينول.

3.1 دراسة تأثير كميات مختلفة من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم

تمت دراسة تأثير كميات مختلفة (0.25-2) مللتر من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم بتركيز 5×10^{-4} مولاري لاورثو-امينو فينول وبتركيز 1×10^{-3} مولاري لميتا وبارا-امينو فينول كل مركب على انفراد وملاحظة تأثيرها على شدة امتصاص النواتج، بعد اضافة الكميات المثلى لكل مركب واطراف العامل المؤكسد بالكمية المثلى وانتظار لمدة 5 دقائق واطراف كميات متزايدة من المعقد ثم خففت المحاليل بالماء المقطر، وتركت لمدة 10 دقائق، ثم تم قياس الامتصاص للنواتج المتكونة عند الاطوال الموجية المحددة لكل مركب.



شكل (2) تأثير كميات سداسي سيانو حديدات (III) بوتاسيوم

والشكل (2) يوضح ان الحجم الافضل 0.5 مللتر لاورثو-امينو فينول و 1.5 مللتر لميتا وبارا-امينو فينول

4.1 دراسة زمن الأكسدة

تمت في هذه الدراسة أكسدة كميات مايكروغرامية من المركبات المدروسة بأزمنة مختلفة مع الرج وملاحظة تأثيرها على شدة الامتصاص، وذلك بإضافة 0.5 ملتر من المركبات المدروسة كل حسب تركيزه يتبعها اضافة الكمية المثلى من كلوريد الحديدك وانتظار لفترات زمنية مختلفة (1-10) دقيقة ثم اضيفت الكمية المثلى من سداسي سيانو حديدت (III) بوتاسيوم وتم اكمال الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة، والجدول (3) يبين النتائج المستحصلة.

جدول (3) تأثير زمن الاكسدة على المركبات المدروسة

Time of oxidation(min)	o-AminoPhenol	m-AminoPhenol	P-AminoPhenol
1	0.766	0.458	0.410
3	0.741	0.543	0.423
5	0.700	0.531	0.462
7	0.657	0.461	0.437
10	0.622	0.491	0.325

من ملاحظة جدول (3) يبين ان زمن الاكسدة 1 دقيقة هو الافضل في اورثو-امينو فينول و3 دقائق لميتا-امينو فينول و5 دقائق للبارا-امينو فينول والذي تم اعتماده في الدراسات اللاحقة.

5.1 دراسة تأثير المواد الفعالة سطحيا

دُرس تأثير مواد الشد السطحي في شد امتصاص ايزومرات امينوفينول وبشكل منفرد من خلال اضافتها الى مزيج التفاعل، ويلاحظ من النتائج في جدول (4) عدم حصول تأثير لهذه المواد في زيادة شدة امتصاص المعقدات.

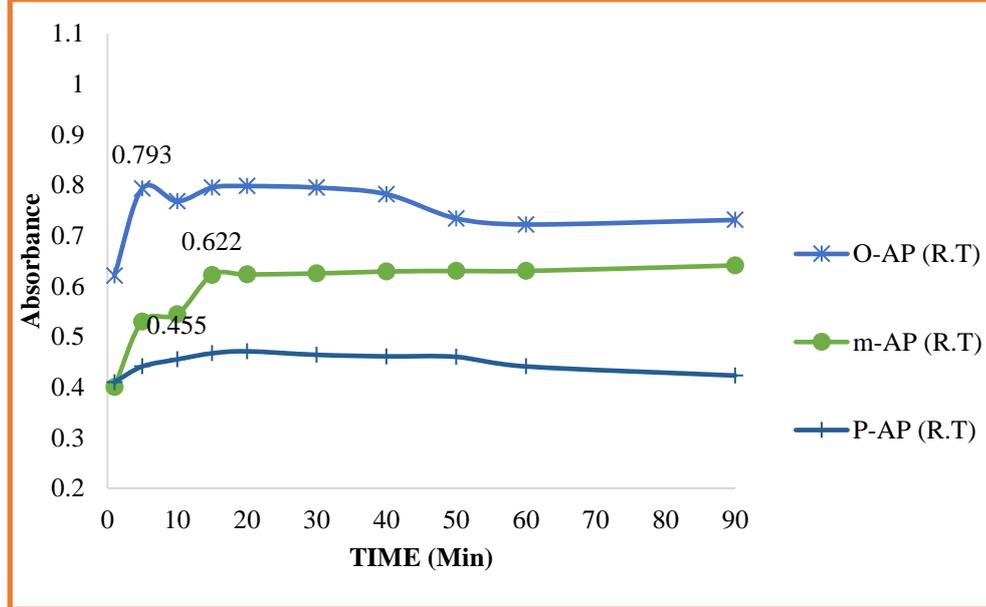
جدول (4) تأثير المواد الفعالة سطحيا على امتصاص المركبات المدروسة

Compound	Surfactant 0.1% (1.0ml)									
	Without Surfactant		CPC		SDS		Tween-20		Cetavlon	
Abs.	λ_{max} (nm)	Abs.	λ_{max} (nm)	Abs.	λ_{max} (nm)	Abs.	λ_{max} (nm)	Abs.	λ_{max} (nm)	
o-aminophenol	0.766	690	Turbid	---	Turbid	---	Turbid	---	---	---
m-aminophenol	0.543	688	Turbid	---	0.348	553	Turbid	---	0.117	320
p-aminophenol	0.461	704	Turbid	---	0.254	600	Turbid	---	Turbid	---

CPC: Cetylpyridinium chloride, SDS: Sodium dodecyl sulphate

6.1 دراسة تأثير درجة الحرارة والزمن على امتصاص النواتج المتكونة

تمت دراسة تأثير درجات حرارية مختلفة 15 و 30 و 40 م° في شدة امتصاص المعقدات المتكونة واستقراريتها عند تقدير ايزومرات امينوفينول وبشكل منفرد وباستخدام الظروف المثلى، وقد اظهرت النتائج في الشكل (3) إن اقصى حساسية للنواتج المتكونة عند درجة حرارة المختبر وهي 15 م°، إذ تم الحصول على امتصاص بعد 10 دقائق وبزمن استقرار 60 دقيقة وعليه أخذت الامتصاصات في التجارب اللاحقة.



الشكل (3) تأثير الزمن على تكوين واستقرار المركبات عند الدرجات الحرارية المثلى بعد تثبيت الظروف المثلى الجدول (5) يبين ملخص الظروف المثلى التي تم التوصل اليها.

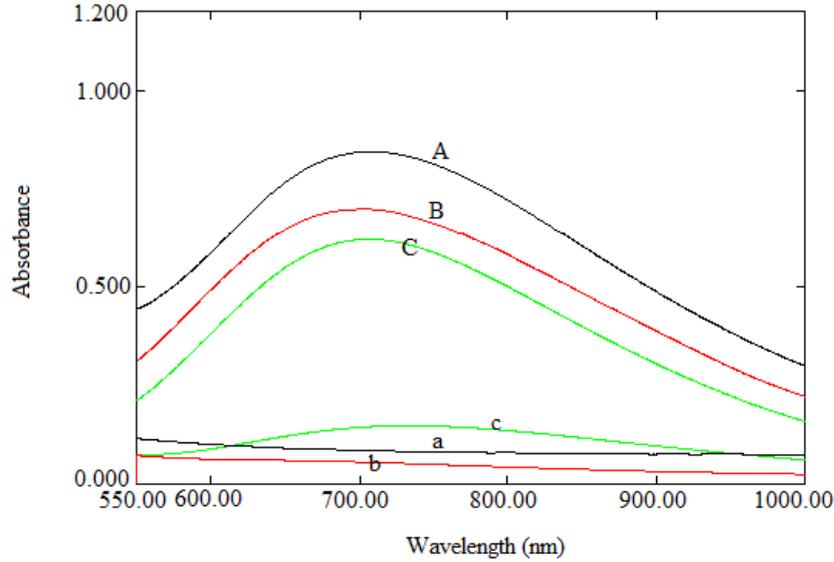
جدول (5) ملخص الظروف المثلى

Experimental Conditions	o-aminophenol	m-aminophenol	p-aminophenol
λ_{max} (nm)	690	688	704
FeCl ₃ 1×10 ⁻² M (ml)	1	1.5	0.75
K ₃ [Fe(CN) ₆]	5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³
Volume (ml) of K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.5	1.5	1.5
Temperature(°C)	R.T	R.T	R.T
Development Time (min.)	10	15	10
Stability Period (min.)	>60	>60	50

*R.T= 15 C°

2. دراسة طيف الامتصاص النهائي

بعد تثبيت الظروف المثلى للمركبات المدروسة، رسمت أطيايف الامتصاص النهائية للمركبات الملونة في الاطوال موجية المحددة لها بين 688 و 704 نانومتر مقابل محاليلها الصورية كما موضح في الشكل (4).



الشكل (4) اطياف الامتصاص للمركبات المدروسة

A: معقد أورثو-امينوفينول (5 مايكروغرام/مل) مقابل المحلول الصوري a: المحلول الصوري لمعقد أورثو-امينوفينول مقابل الماء المقطر
 B: معقد بارا-امينوفينول (4 مايكروغرام/مل) مقابل المحلول الصوري b: المحلول الصوري لمعقد بارا-امينوفينول مقابل الماء المقطر
 C: معقد ميتا-امينوفينول (2.5 مايكروغرام/مل) مقابل المحلول الصوري c: المحلول الصوري لمعقد ميتا-امينوفينول مقابل الماء المقطر

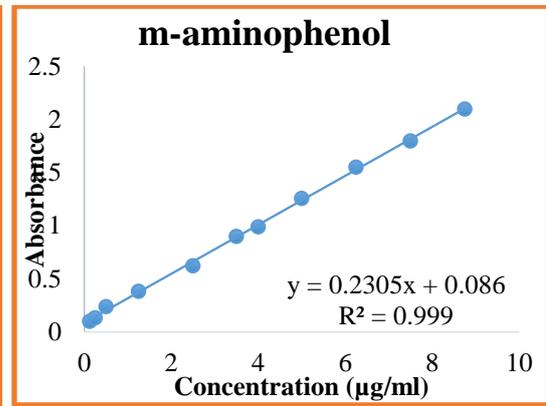
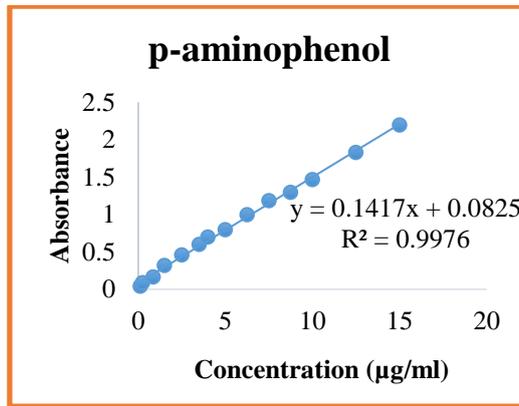
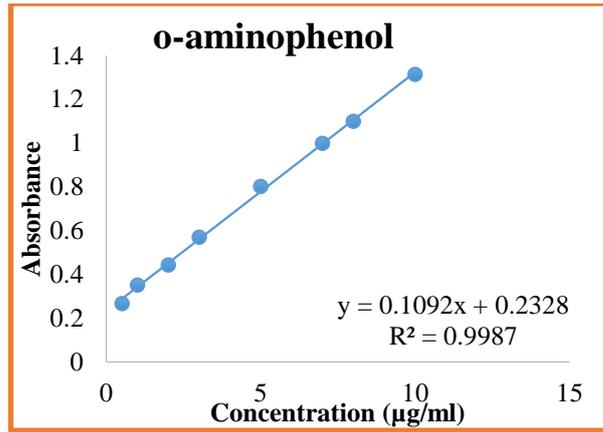
3. دراسة المنحنى القياسي

تم الحصول على منحنيات قياسية تتبع قانون بير ضمن التراكيز و0.5-10 و0.125-8.75 و0.125-15 مايكروغرام/مللتر الشكل (5) لكل من أورثو-امينوفينول وميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي، لقد بلغت الامتصاصية المولارية 1.19×10^4 و 2.51×10^4 و 1.54×10^4 لتر/مول. سم للمركبات المدروسة على التوالي هذا يدل على حساسية الطريقة وكان حد الكشف 0.0357 و 0.0148 و 0.0317 مايكروغرام/مللتر والحد الكمي 0.119 و 0.0498 و 0.1058 مايكروغرام/مللتر للمركبات اعلاه على التوالي.

الجدول (6) المواصفات الخطية للمركبات المدروسة

Compound	Linearity range ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)	Molar Absorptivity ($\text{l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	LOD* ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)	LOQ* ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)	Slope	Intercept	(R ²)
o-aminophenol	0.5-10	1.19×10^4	0.0357	0.119	0.1092	0.2328	0.9987
m-aminophenol	0.125-8.75	2.51×10^4	0.0148	0.0498	0.2305	0.086	0.999
p-aminophenol	0.125-15	1.54×10^4	0.0317	0.1058	0.1417	0.0825	0.9976

*Average of ten Determination



الشكل (5) المنحنيات القياسية لتقدير المركبات المدروسة

4. دراسة دقة الطريقة وتوافقها

لفحص دقة وتوافق الطريقة تم احتساب الاسترجاعية (Recovery) والانحراف القياسي النسبي (RSD) باستخدام خمس قراءات لثلاث تراكيز لكل مركب على انفراد، وتبين النتائج المدرجة في الجدول (7) أن الطريقة ذات دقة وتوافق جيدين، إذ تراوح معدل نسبة الاسترجاع بين 98.60-102.71% للمركبات وذات توافق اقل من 1.15% للمركبات المدروسة.

الجدول (7) دقة الطريقة وتوافقها

Compound	Amount added ($\mu\text{g. ml}^{-1}$)		Recovery* (%)	Average recovery (%)	RSD* (%)
	Taken	Found			
o-aminophenol	1	1.02	102.00	102.71	1.13
	3	3.10	103.30		0.40
	7	7.20	102.85		0.16
m-aminophenol	2.5	2.38	95.20	98.60	0.45
	5	5.07	101.40		0.39
	7.5	7.44	99.20		0.22
p-aminophenol	2.5	2.62	104.86	102.01	0.68
	5	5.09	101.97		0.47
	12.50	12.40	99.20		0.27

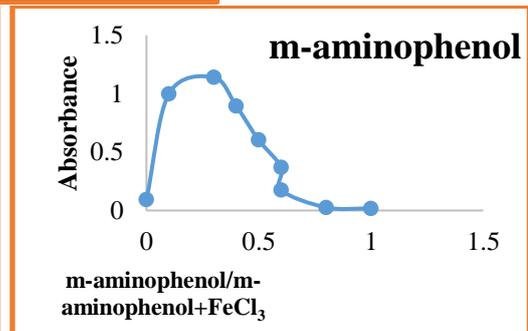
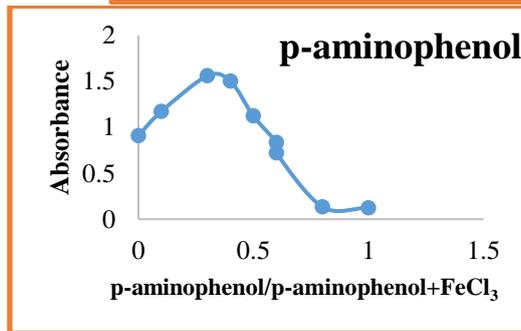
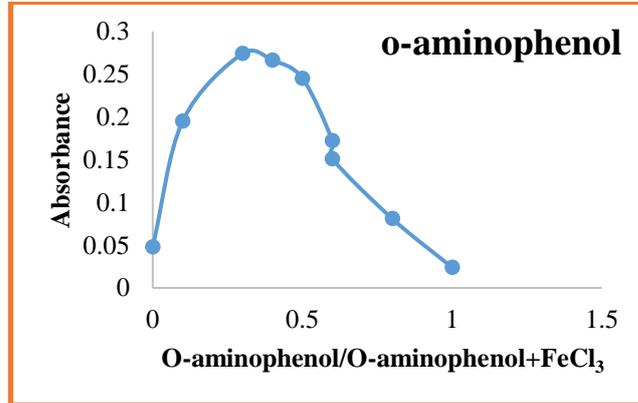
*Average of Five Determination.

5. دراسة طبيعة النواتج المتكونة

طبقت طريقة التغيرات المستمرة (Jop's method) والنسبة المولية (Mole Ratio) لمعرفة نسبة التفاعل بين المركب المدروس وايون الحديدك الثلاثي.

1.5 طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب):

إعتمدت التجربة على اخذ نسب حجمية مختلفة من محاليل بنفس التراكيز المولارية للمركبات المدروسة بتركيز $(9 \times 10^{-4}$ مولاري) لكل من اورثو-امينوفينول وبارا-امينوفينول وكلوريد الحديدك وبتركيز $(5 \times 10^{-3}$ مولاري) لميتا-امينوفينول وكلوريد الحديدك بحيث يكون الحجم الكلي للمكونين ثابتاً مقداره 1.5 مللتر في حجم نهائي 10 مللتر، وبعد ذلك إضافة الكميات المثلى من محلول الكاشف سداسي سيانو حديديت (III) بوتاسيوم لكل مركب مدروس وقياس الامتصاصات مقابل محاليلها الصورية عند الاطوال الموجية المحددة لكل مركب، الشكل (6) يوضح النتائج ولغرض التأكد من نسبة تكوين ناتج التفاعل تم اللجوء الى طريقة النسب المولية.



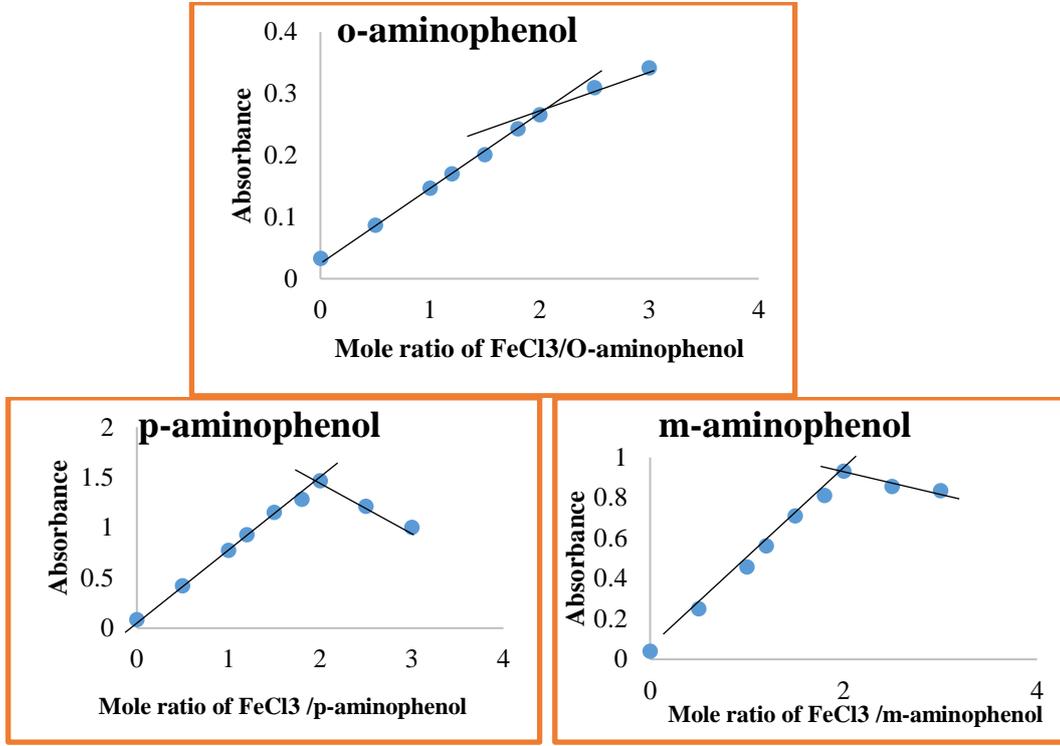
الشكل (6) طريقة جوب للمركبات المدروسة

ومن الشكل (6) يوضح ان نسبة التفاعل المتكون هي 2:1 (المركب المدروس: كلوريد الحديدك).

2.5 طريقة النسب المولية:

اعتمدت الطريقة على إضافة حجوم متزايدة (0-1.5) مللتر من كلوريد الحديدك بتركيز 9×10^{-4} مولاري الى حجم ثابت (1.5 مللتر) من 9×10^{-4} مولاري لكل من اورثو وبارا-امينو فينول وبتركيز $(5 \times 10^{-3}$ مولاري) للميتا-امينوفينول وكلوريد الحديدك بحيث يكون الحجم الكلي للمكونين ثابتاً مقداره 1.5 مللتر.

يتبع ذلك إضافة الكميات المثلى من الكاشف سداسي سيانو حديدية (III) بوتاسيوم وقياس الامتصاصات لنواتج زرقة بروسيا عند الاطوال الموجية المحددة لكل مركب مقابل محاليلها الصورية.



الشكل (7) طريقة النسبة المولية للمركبات المدروسة

وتشير النتائج في الشكل (7) الى ان النسبة المولية بين المركبات المدروسة وكلوريد الحديدية كانت 2:1 (المركب المدروس : كلوريد الحديدية).

ثابت استقراره النواتج الملونة

احتسبت درجة التفكك وثابت استقرار الناتج المتكون نسبة التفاعل 2:1 (المركب المدروس:كلوريد الحديدية) كما يأتي : حضرت محاليل تحتوي على نسب مولية (1) للمركب المدروس : (2) كلوريد الحديدية، إذ يكون الناتج في حالة تفكك عند هذه الظروف وتكون قيمة الامتصاص المقاسة قليلة ويرمز لها ب As. كما حضرت محاليل تحتوي على الحجم ذاته من المركب المدروس لكن بوجود كمية وفيرة من كلوريد الحديدية إذ يكون الناتج غير مفكك ويرمز له ب Am وتطبق العلاقة الآتية لحساب درجة التفكك α :

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am}$$

α = درجة التفكك

وتم احتساب ثابت استقرار المعقد بنسبة 2:1 من خلال المعادلة ادناه:

$$K_{st} = \frac{1 - \alpha}{4 \alpha^3 C^2}$$

C: تركيز المركب العضوي (مول/لتر).

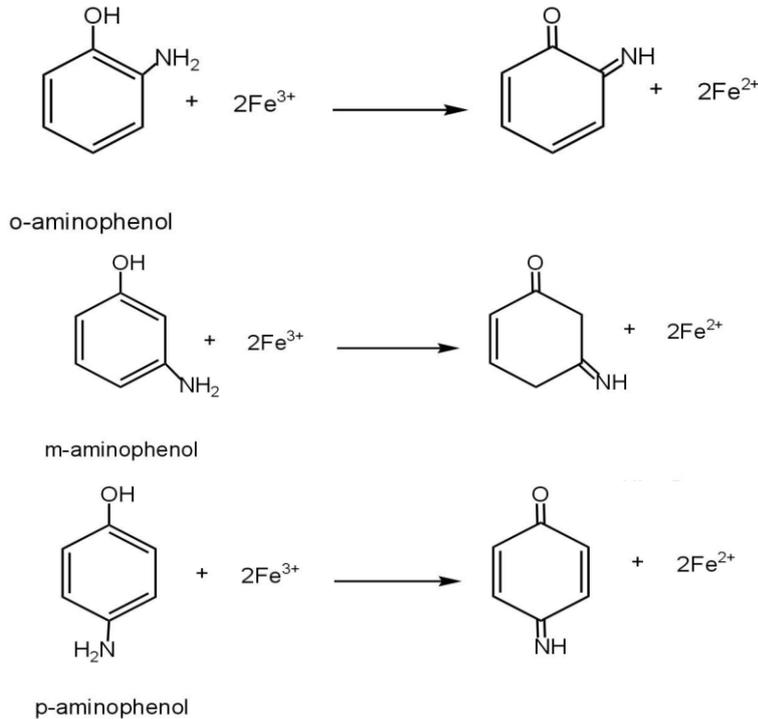
جدول (8) ثابت الاستقرار

Compound	Conc (mol.l ⁻¹)	Absorbance		α	Average K_{st} (l ² .mol ⁻²)
		As	Am		
o-aminophenol	4.5×10^{-5}	0.199	0.261	0.237	2.60×10^{13}
	9×10^{-5}	0.331	0.355	0.067	
	13.5×10^{-5}	0.386	0.397	0.027	
m-aminophenol	2.5×10^{-4}	0.774	0.813	0.047	1.42×10^{10}
	5×10^{-4}	0.800	0.910	0.120	
	7.5×10^{-4}	1.374	1.446	0.049	
p-aminophenol	4.5×10^{-5}	0.451	0.464	0.028	6.02×10^{12}
	9×10^{-5}	0.793	0.801	0.009	
	13.5×10^{-5}	1.114	1.179	0.055	

ويبين الجدول (8) قيم ثابت استقرار نواتج المركبات المدروسة والتي تدل على أن النواتج ذات استقرار عالي.

التفاعل الكيميائي المقترح

يعتمد على التفاعل التأكسدي لمركبات ايزومرات امينوفينول مع كلوريد الحديدك بنسبة مولية 2:1 (المركب المدروس: Fe^{3+}) وتحرير ايونات الحديد الثنائي المتبوع بالتناسق (Chelation) مع سداسي سيانو حديدية (III) بوتاسيوم لتكوين نواتج زرقة بروسيان ($KFeIII[FeII(CN)6]$) كما موضح في التفاعلات المقترحة ادناه^[24]:



تأثير المتداخلات

تمت دراسة عدد من المتداخلات منها عدد من الاحماض الامينية والبروتينات والسكريات من أجل التأكد من انتقائية الطريقة المطورة، أذ تمت إضافة زيادة من هذه المواد انفرادا الى محاليل ايزومرات امينول فينول وتم قياس الامتصاص في الظروف المثلى المثبتة لكل مركب وعند الاطوال الموجية المحددة 690 و688 و704 نانومتر لكل من اورثو-امينول فينول ، ميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي. تشير النتائج ادناه الى انتقائية الطريقة لعدم وجود تداخل من قبل مواد السواغ المضافة.

جدول (9) تأثير المتداخلات

Foreign compound	µg/ml of aminophenol isomer per µg/ml Foreign compound added 10Recovery (%) of											
	o-aminophenol				m-aminophenol				p-aminophenol			
	100	500	1000	2000	100	500	1000	2000	100	500	1000	2000
Glucose	96.00	99.14	99.21	100.04	97.00	96.30	97.55	95.60	95.60	100.20	95.47	98.23
Lactose	98.20	98.01	97.11	97.31	99.30	96.00	96.30	95.60	95.00	96.31	97.44	95.40
Glycine	96.70	96.11	98.60	95.47	95.90	95.40	95.20	95.30	98.04	100.40	100.2	97.50
Leucine	98.61	96.63	102.00	95.50	100.22	98.00	103.00	97.33	99.70	100.54	99.60	98.75
Serine	103.00	97.22	98.75	98.90	99.90	102.4	102.45	104.50	97.82	96.50	96.22	98.35
Albumin	98.60	104.20	101.10	100.70	97.35	102.00	99.20	101.75	97.40	103.32	105.00	101.55
Starch	96.65	97.83	96.24	99.93	98.33	95.87	96.80	96.11	95.10	97.46	98.37	99.43
Ethanol	99.33	104.33	103.18	99.53	102.45	96.10	96.22	98.8	103.2	101.9	101.2	99.8
Urea	102.00	99.25	95.47	101.75	97.00	102.82	98.38	101.55	99.36	102.01	104.00	96.45

مقارنة الطريقة

تمت مقارنة الطريقة الحالية باستخدام تكوين معقد أزرق بروسيا مع طرائق أخرى طيفية ويبين في جدول (10) النتائج.

الجدول (10) مقارنة الطريقة مع طرائق طيفية أخرى

Parameters	Present method of (m-AminoPhenol)	Literature method Using	
	Using K ₃ [Fe(CN) ₆]	4-AAP ^[8]	TCNE ^[25]
λ _{max} (nm)	688	480	466
Oxidizing agent	FeCl ₃	CuSO ₄ .5H ₂ O	---
Temp. (°C)	15	30	20
Development time (min)	10	10	5
Beer's law (µg. ml ⁻¹)	0.125-8.75	1-24	2-34
Molar absorptivity (l. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	2.51 × 10 ⁴	9.33 × 10 ³	2.08 × 10³
Average Recovery (%)	98.60	101.01	99.98
RSD (%)	0.35	0.91	1.37
Stability Period (min).	>60	>60	30

إذ يلاحظ من الجدول (10) أن الطريقة المطورة تمتلك حساسية أعلى وذات طول موجي اعلى.

الاستنتاج

تم تطوير طريقة طيفية سهلة وغير مكلفة في تقدير ايزومرات امينوفينول بمفاعلتها مع ايونات الحديدك وتكوين ايونات الحديد الثنائي التي تكون معقد صبغة بروسيا الزرقاء، ومن ثم قياس الناتج المتكون عند 690 و 688 و 704 نانوميتر لكل من أورثو-امينوفينول، ميتا-امينوفينول وبارا-امينوفينول على التوالي، لقد أمكن تقدير كميات متناهية في الصغر بحدود 0.5-10 و 0.125-8.75 و 0.125-15 مايكروغرام/مللتر للمركبات اعلاه على التوالي. كما وجد ان ايزومرات امينوفينول تتفاعل بنسبة 1:2 (المركب المدروس: كلوريد الحديدك) وان معدل ثابت الاستقرار للمعقدات المتكونة 10×2.60^{13} و 10×1.42^{10} و 10×6.02^{12} لتر²/مول² لكل من نواتج اورثو امينوفينول، ميتا امينوفينول وبارامينوفينول على التوالي مما يدل على الاستقرار الجيد لتلك النواتج.

المصادر

- [1] H. Song and T. S. Chen, "Biochem. Mol. Toxicol.," *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, vol. 15, pp. 34–40, 2001.
- [2] J. N. Delgado and W. A. Remers, *Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 10th ed. Philadelphia, PA, USA: Lippincott Williams and Wilkins, 1998.
- [3] H. Song and T. S. Chen, "Molecular Toxicology," *J. Biochem.*, vol. 15, pp. 34–40, 2001, DOI: 10.1002/1099-0461.
- [4] M. Grzyboowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, and D. T. Gryko, "Comparison of Oxidative Aromatic," 2013.
- [5] *British Pharmacopeia on CD-ROM*. London, UK: System Simulation Ltd., The Stationary Office Ltd., 2009.
- [6] H. J. Mohammed, H. J. Mohammed, and H. S. Hassen, "Micro determination study and organo physical properties of 2-aminophenol and catechol with 4-aminoantipyrine in the presence of potassium iodate," *Islamic Univ. J., Natural Studies and Engineering*, vol. 17, 2009.
- [7] H. A. Alhfidh and N. S. Othman, "Spectrophotometric estimation of para-aminophenol via oxidative coupling reaction with 4-chlororesorcinol – Application to Paracetamol Preparations," *J. Educ. Sci.*, vol. 30, pp. 136–146, 2021, DOI: 10.33899/edusj.2021.131045.1186.
- [8] R. A. Al-Luhaiby and M. S. Al-Enizzi, "Spectrophotometric Determination of Aminophenol Isomers Via Oxidative Coupling Reaction with 4-Aminoantipyrine," *J. Educ. Sci.*, vol. 29, pp. 68–84, 2020, DOI: 10.33899/edusj.2020.126543.1041.

- [9] T. N. Al-Sabha, S. O. Ismael, and S. A. Ali, "Spectrophotometric determination of aminophenol isomers using 9-chloroacridine reagent," *Eur. Chem. Bull.*, vol. 3, pp. 195–199, 2014.
- [10] N. S. Othman and R. A. Zakaria, "Spectrophotometric determination of p-aminophenol via oxidative coupling reaction with N-(1-Naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride in presence of potassium iodate – Application to paracetamol," *Natl. J. Chem.*, vol. 34, pp. 247–259, 2009.
- [11] X. Zhang, S. Wang, and Q. Shen, "Microchim Acta," *Microchim. Acta.*, vol. 149, pp. 37–42, 2004, DOI: 10.1007/s00604-004-0309-0.
- [12] T. Al-Sabha and Z. Al-Gubouri, "Indirect Spectrophotometric Determination of Paracetamol via Decolorization of Eriochrom Black-T With N-Bromosuccinimide," *J. Educ. Sci.*, vol. 29, pp. 246–256, 2020, DOI: 10.33899/EDUSJ.2020.126846.1060.
- [13] H. Filik, M. Hayvali, and E. Kilic, "Analytical Study," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 535, pp. 177–182, 2005.
- [14] H. Filik and A. Tavman, "Chromatographic Method," *Anal. Kh.*, vol. 62, pp. 592–597, 2007.
- [15] E. S. Salih, M. M. Al-Sharook, and S. M. Al-Talib, "Spectrophotometric Determination of Some Phenolic Compounds Using N,N- diethyl-p-phenylenediamine (DE – PPD) and Benzoyl peroxide," *J. Educ. Sci.*, vol. 26, pp. 8–17, 2013.
- [16] H. J. Mohammed, H. J. Mohammed, and H. S. Hassen, "Micro determination study and organo physical properties of 2-aminophenol and catechol with 4-aminoantipyrine in the presence of potassium iodate," *Islamic Univ. J.*, vol. 17, no. 1, pp. 25–35, 2009.
- [17] M. Singh, A. Sahu, S. Mahata, P. K. Singh, V. K. Rai, and A. Rai, "Electrochemical Determination of p-aminophenol using a Novel Tricomponent Graphene-Based Nanocomposite," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 14972–14978, 2019, DOI: 10.1039/C9NJ03680F.
- [18] Q. Chu, L. Jiang, X. Tian, and J. Ye, "Analytical Chemistry," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 606, pp. 246–251, 2008.
- [19] M. Jamal, A. S. Sarac, and E. Magner, "Conductive Copolymer-Modified Carbon Fiber Microelectrodes: Electrode Characterisation and Electrochemical Determination of p-aminophenol," *Sensors and Actuators B: Chem.*, vol. 97, pp. 59–66, 2004, DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00647-6.
- [20] A. M. Khosroshahi, F. Aflaki, N. Saemiyani, A. Abdollahpour, and R. Asgharian, "Simultaneous Determination of Paracetamol, 4-Aminophenol, 4-Chloroacetanilid, Benzyl Alcohol, Benzaldehyde and EDTA by HPLC method in paracetamol injection ampoule," *J. Pharm. Health Sci.*, vol. 4, pp. 61–69, 2016.
- [21] D. Šatinký, I. Brabcová, A. Maroušková, P. Choholouš, and P. Solich, "Green chromatography separation of analytes of greatly differing properties using a polyethylene

glycol stationary phase and a low-toxic water-based mobile phase,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 18, 2013, DOI: 10.1007/s00216-013-7003-1.

- [22] M. Crevar, B. Ivkovic, S. Vladimirov, V. Kuntic, and Z. Vujic, “Statistical optimization of reverse phase high performance liquid chromatography for the analysis of caffeine paracetamol and its degradation product p-aminophenol,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 55, pp. 665–670, 2008.
- [23] M. S. Ali, S. Rafiuddin, M. Ghori, and A. R. Kahtri, “Simultaneous determination of paracetamol, chlorzoxazone, and related impurities 4-aminophenol, 4'-chloroacetanilide, and p-chlorophenol in pharmaceutical preparations by high-performance liquid chromatography,” *J. AOAC Int.*, vol. 90, no. 1, pp. 82–93, 2007, DOI: 10.1093/jaoac/90.1.82.
- [24] M. E. A. Noor and S. S. A. Alham, “Spectrophotometric determination of a number of pharmaceutical compounds using the reaction of Prussian blue methylene blue, and Radomin B,” Ph.D. dissertation, Univ. Mosul, Mosul, Iraq, 2011.
- [25] O. Abdulhay and D. N. Al-Sabha, “Spectrophotometric Determination of p-aminophenol and m-aminophenol in its mixture by using Tetracyanoethylene reagent in aqueous solution,” *Iraqi Natl. J. Chem.*, vol. 28, pp. 572–584, 2007.