

التقدير الطيفي للريسورسينول باستخدام تفاعلات الاقتران التأكسدي

احلام احمد شهاب

ريم عبد الهبيي

جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم علوم
حياة

كلية الحدباء الجامعة / قسم تقنيات المختبرات الطبية

(قدم للنشر في ٢٤ / ٢ / ٢٠٢٢ ، قبل للنشر في ٦ / ٤ / ٢٠٢٢)

ملخص البحث:

طُورت طريقة طيفية بسيطة وسريعة لتقدير الريسورسينول تعتمد على تفاعل الاقتران التأكسدي مع حامض التيرفثاليك وبوجود كبريتات النحاس المائية كعامل مؤكسد في وسط قاعدي من هيدروكسيد الصوديوم لتكوين ناتج ملون. اذ بلغ اقصى امتصاص للمعقد الناتج عند طول موجي ٤٤٠ نانوميتر، وكانت الامتصاصية المولارية ٧٤٨٦ لتر. مول^{-١}. سم^{-١} لتراكيز اتبعت قانون بير بحدود ٠.٤ - ١٨ مايكروغرام. ملتر^{-١} وكانت قيمة حد الكشف ٠.٥٥ جزء لكل مليون و الحد الكمي ١.٨٢ جزء لكل مليون، وبلغت دقة الطريقة ٩٨,٥٥٪ في حين كانت التوافقية اقل من ٢,٥ للمركب المدروس، ولقد وجد ان الريسورسينول يَكُون ناتج مع حامض التيرفثاليك بنسبة ١:١ ، وكان معدل ثابت الاستقرار للمعقد المتكون 4.844×10^5 (l. mol⁻¹) مما يدل على الاستقرار الجيد للمعقد الناتج.

الكلمات المفتاحية: التقدير الطيفي، الاقتران التأكسدي، الريسورسينول، حامض التيرفثاليك

Spectrophotometric Determination of Resorcinol Using Oxidative Coupling Reactions

Reem A. Al-Luhaiby

Al-Hadba University College / Department
of Medical Laboratory Techniques

Ahlam A. Shehab

Mosul University/ College of Education for
Pure Scince Department of Biology

Abstract :

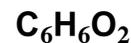
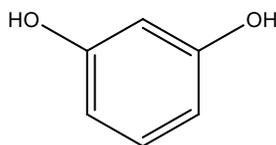
A simple and fast spectrophotometric method has been developed for determination of resorcinol based on the oxidative coupling reaction with terephthalic acid and in the presence of copper sulfate as an oxidizing agent in basic medium from NaOH to form a colored product. The maximum absorption of the

resulting complex at the wavelength was ٤٤٠ nm, and the molar absorbance was ٧٤٨٦ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ for concentrations that followed Beer's law in the range of 0.4-18 $\mu g. ml^{-1}$, The detection limit value was 0.55 $\mu g. ml^{-1}$ and the quantitative limit was 1.82 $\mu g. ml^{-1}$. and the accuracy of the method was 98.55%, while the relative standard deviation was less than 2.5% for the studied compound. It was found that resorcinol is formed with terephthalic acid in a ratio of 1:1, and the stability ratio of the formed complex was 4.844×10^5 ($l.mol^{-1}$), which indicates the good stability of the product.

Keywords: Spectrophotometry, Oxidative Coupling, Resorciol, Terephthalic acid

المقدمة

تستخدم الفينولات في عدة مجالات منها الصناعية بوصفها مواد خام تدخل بالعديد من الصناعات الكيميائية كصناعة الحديد الصلب وراتنجات الفينول فورمالديهايد كذلك في صناعة الالصبغ والبلاستيك والصناعات البتروكيميائية^(١) وفي صناعة المبيدات، وبسبب سميتها العالية ووجودها في مياه الصرف الصناعي فهي تعد مصدر اساسي للتلوث^(٢). وتعتبر المركبات الفينولية المادة الفعالة الاساس في الادوية المستخدمة لمعالجة الامراض الجلدية والادوية المهدئة والخافضة لدرجة الحرارة كما توصف كمواد حافظة مثل الانسولين^(٣) ومواد مطهرة لتعقيم الجروح، حيث تضاف الى غسولات الفم بسبب فعالية الفينولات المضادة للفطريات والجراثيم^(٤). وتعد تفاعلات الاكسدة والاقتران من التفاعلات المهمة في التطبيقات التحليلية كونها طرائق عالية. ونظراً لأهمية الريسورسينول فقد استخدمت عدة طرق تحليلية في تقديره ومنها الطرائق الطيفية^(٥-١٠) و الكروماتوغرافيا^(١١-١٣) والكهربائية^(١٤). وفي هذا البحث تم تقدير الريسورسينول بالاقتران مع حامض التيرفثاليك وبوجود كبريتات النحاس المائية كعامل مؤكسد في الوسط القاعدي.



M.wt = 110.1 (g/mol)

Experimental part

الأجهزة المستخدمة: تم القياس بجهاز " مطياف الفوتوميتر ثنائي الحزمة-Shimadzu UV-1800 Double-beam spectrophotometry" كما تم استخدام خلايا زجاجية من نوع glass عرض ١ سم، والوزن بأستخدام الميزان الحساس من نوع (ae ADAM) " وأجريّ التسخين بأستخدام" الحمام المائي من نوع (elektro.mag)."

المواد الكيميائية

جميع المواد المستخدمة بدرجة عالية من النقاوة.

الريسورسينول (١٠٠ جزء لكل مليون) حضر من اذابة ٠.٠١ غم من المادة النقية في الماء المقطر وخفف الى ١٠٠ ملتر في الماء المقطر.

حامض التيرفثاليك (١٪) حضر من اذابة 1.0 غم من المادة النقية في الماء المقطر وخفف الى ١٠٠ ملتر بالماء المقطر.

كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (١٪) حضر من اذابة ١.٠ غم من المادة النقية في الماء المقطر وخفف الى ١٠٠ ملتر.

هيدروكسيد الصوديوم (١٠٪) حضر من اذابة ١٠.٠ غم من المادة النقية في الماء المقطر ثم خفف الى ١٠٠ ملتر بالماء المقطر.

النتائج والمناقشة

- الأختبارات الأولية :

اضيف ١ مل من حامض التيرفثاليك تركيزه ١٪ الى ١.٠ ملتر من الريسورسينول بتركيز ١٠٠ مايكروغرام/مل واطافة ١.٠ ملتر من كبريتات النحاس المائية (١٪) و ١.٠ مل من القاعدة (١٠٪)، وأكمل الحجم الى ٢٥ ملتر بالماء المقطر والانتظار لمدة ١٠ دقائق في درجة حرارة المختبر (٣٠°م)، ثم قيس امتصاص المحلول الناتج وجد ان اعلى شدة امتصاص ظهرت عند ٤٤٠ نانوميتر.

دراسة ظروف التفاعل المثلى

١- تأثير تركيز الكاشف (حامض التيرفثاليك)

دُرس تأثير عدة تراكيز من الكاشف المستخدم (٠.٢٥ - ٢.٠) % على ناتج الريبورسينول مع اضافة ١ ملتر من كبريتات النحاس المائية و ١ ملتر من القاعدة هيدروكسيد الصوديوم حيث وجد ان اعلى امتصاص يظهر عند استخدام الكاشف بتركيز ١% وكما مبين في جدول (١) ادناه:

الجدول (١) دراسة تركيز الكاشف

% of Terephthalic acid (1mL)	0.25	0.5	1.0	1.5	٠.0٢
Absorbance	0.047	0.076	0.126	0.112	0.099

٢- دراسة كمية كاشف الأقتران

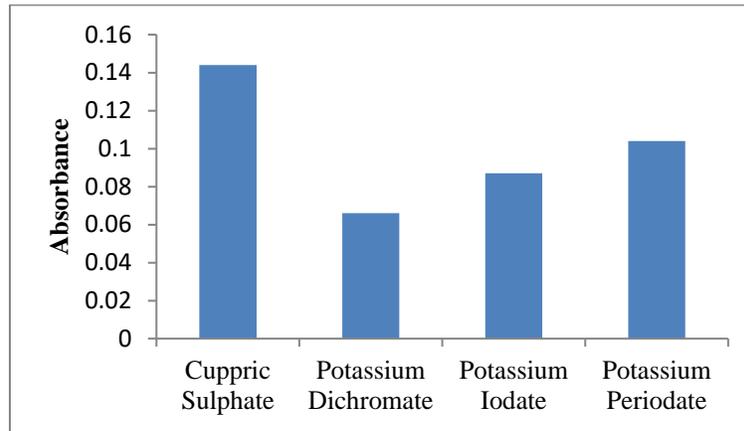
تمت دراسة تأثير كمية حامض التيرفثاليك على ناتج المركب المدروس وذلك باضافة كميات مختلفة منه تتراوح بين (٠.٥-٢.٥) ملتر و ١.٠ ملتر من كبريتات النحاس المائية و ١.٠ ملتر من NaOH واكمل الحجم بالماء المقطر والانتظار لمدة ١٠ دقائق في درجة حرارة المختبر، الجدول (٢) يبين افضل كمية من الكاشف.

الجدول (٢) دراسة كمية الكاشف

mL of Terephthalic acid (١%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Absorbance	0.092	0.124	0.143	0.131	0.102

٣- دراسة العامل المؤكسد

دُرس تأثير العامل المؤكسد على امتصاص الناتج وذلك باستخدام عدة انواع من العوامل المؤكسدة مثل كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) وثنائي كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) وبيريودات البوتاسيوم (KIO_4) وايودات البوتاسيوم (KIO_3) وبتركيز ١% لكل منها حيث اضيف ١.٠ ملتر من محاليل هذه المواد الى سلسلة القناني والتي تحتوي على المركب المدروس والكمية المثلى من الكاشف واطرافه 1.0 ملتر من NaOH ثم خففت بالماء المقطر الى ٢٥ ملتر وقيس الامتصاص عند الطول الموجي المناسب، اظهرت الدراسة افضل عامل مؤكسد هو كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) كما موضح في الشكل (١).



الشكل (١) دراسة نوع العامل المؤكسد

٤- دراسة كمية العامل المؤكسد

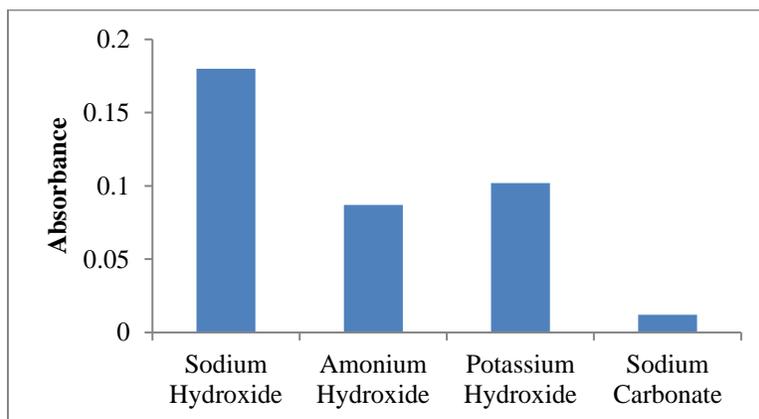
دُرس افضل حجم من كبريتات النحاس المائية وذلك باستعمال حجوم مختلفة (٠.٢٥-٢.٠) ملتر، الجدول (٣) يبين الحجم الامثل والذي تم اعتماده لاحقاً.

الجدول (٣) دراسة حجم العامل المؤكسد

MI of 1% CuSO ₄ .5H ₂ O	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
Absorbance	0.093	0.179	0.144	0.083	0.058

٥- دراسة نوع القاعدة

لإختيار افضل قاعدة دُرست عدة انواع من القواعد مثل NaOH ،KOH ، NH₄OH و Na₂CO₃ بتركيز (١٠٪)، حيث اضيف (١ ملتر) الى القناني الحجمية ووجد ان استخدام NaOH يظهر اشد امتصاص مع الريسورسينول، وكما في الشكل (٢).



الشكل (٢) دراسة نوع القاعدة

٦- تأثير حجم القاعدة

تمت دراسة حجوم مختلفة من القاعدة NaOH (٠.٥ - ٣.٠) بتركيز ١٠٪ من اجل اختيار افضلها والذي يظهر اعلى امتصاص، ويبين الجدول (٤) الحجم الامثل في التقدير وتم استخدامه في التجارب اللاحقة.

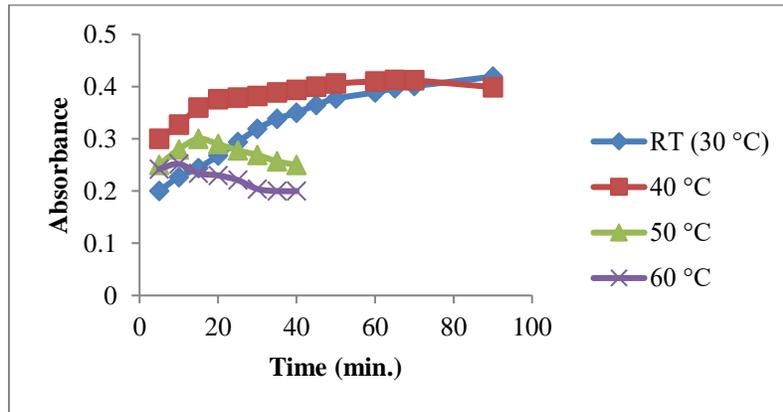
جدول (٤) دراسة كمية القاعدة

Volume of 10% Base (ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Absorbance	0.091	0.178	0.198	0.226	0.150	0.119

كما دُرس تأثير الحامض HCl بتركيز (١٠٪) ولوحظ نقصان في قيمة الامتصاص لذا تم استبعاد اضافة الحامض.

٧- تأثير درجة الحرارة وزمن استقرار الناتج المتكون

درس تأثير عدة درجات حرارية (٣٠-٦٠م) بوجود ١ ملتر من الريسورسينول والكميات المثلى للكاشف والعامل المؤكسد والقاعدة ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر، قيس الامتصاص عند ٤٤٠ نانوميتر، يوضح الشكل (٣) ان المعقد يتكون بأعلى حساسية بعد ١٥ دقيقة من الاضافة عند ٤٠م ويبقى مستقرًا لاكثر من ٦٠ دقيقة.



الشكل (٣) دراسة درجة الحرارة وزمن الاستقرار

٨- دراسة تأثير مواد الشد السطحي

درس تأثير عدد من مواد الشد السطحي (SDS, CTAB, CPC, Setavlon) وتبين ان تأثيرها سلبي على قيم الامتصاص لذا تم استبعاد اضافة ايها الى التفاعل.

٩- تأثير تسلسل الإضافة

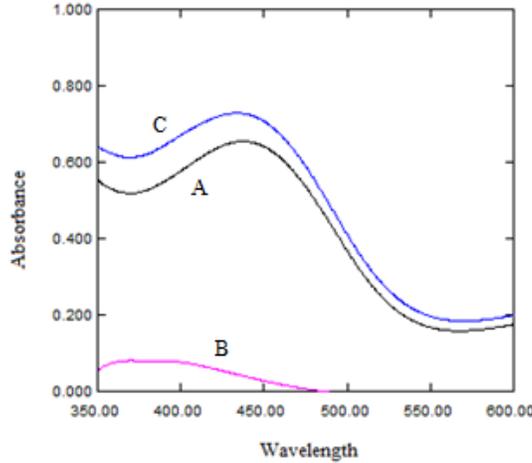
دُرس تسلسل الاضافة للمواد المتفاعلة المؤثرة على امتصاص الناتج، وتشير النتائج المدونة في الجدول ادناه ان التسلسل رقم V هو الافضل في التقدير.

جدول (٥) دراسة تسلسل الاضافة

“Order number”	“Order of addition”	“Absorbance”
I	D+R+O+B	0.360
II	D+O+B+R	0.324
III	D+B+R+O	0.350
IV	R+O+B+D	0.332
V	R+B+O+D	0.372

طيف الإمتصاص النهائي

رُسم الطيف النهائي للمركب المدروس مع حامض التيرفثاليك عند ٣٥٠-٦٠٠ نانوميتر. لوحظ ان λ_{max} للنواتج ٤٤٠ نانوميتر، الشكل (٤) يوضح الرسم النهائي للطيف.



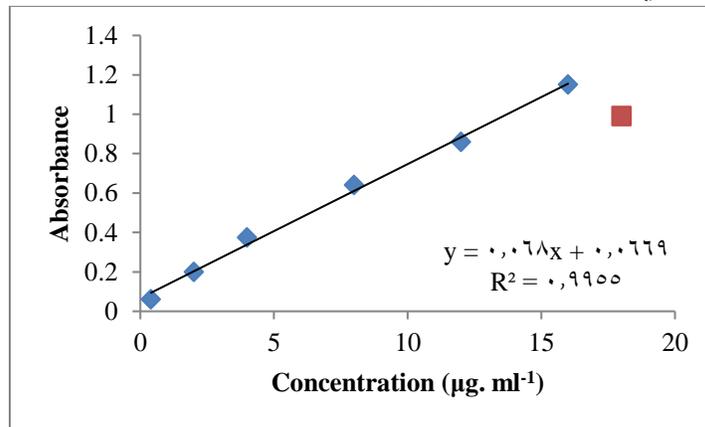
A: الريسورسينول (٨ مايكروغرام/مل) مقابل المحلول الصوري B: المحلول الصوري vs الماء المقطر

C: الريسورسينول (مايكروغرام/مل) مقابل الماء المقطر

الشكل (٤) الطيف النهائي

دراسة المنحنى القياسي

تم الحصول على منحنيات قياسية تتبع حدود بير في مدى التركيز (٠.٤-١٨) مايكروغرام/مل والشكل (٥) يدل على ان هناك انحرافا سلبيا بعد الحدود التقديرية العليا، بلغت E_{max} ٧٤٨٦.٨ لتر / مول . سم وحد الكشف ٠.٥٥ مايكروغرام/مل والحد الكمي ١.٨٢ مايكروغرام/مل.



الشكل (٥) المنحنى القياسي

دقة الطريقة وتوافقها

حسبت قيم Recovery و RSD باستخدام خمس قراءات لثلاث تراكيز مختلفة، ويوضح جدول (٦) الدقة والتوافق الجيدين اذ بلغت الدقة ٩٨.٥٥ % و RSD أقل من ٢.٥ % ويدل على الدقة والتوافقية الجيدين للطريقة المقترحة.

جدول (٦) دقة الطريقة وتوافقها

“Amount added” (ppm)	“Recovery*” (%)	“Average recovery” (%)	“RSD*” (%)
4	98.71	98.55	2.45
8	98.37		2.18
12	98.59		1.82

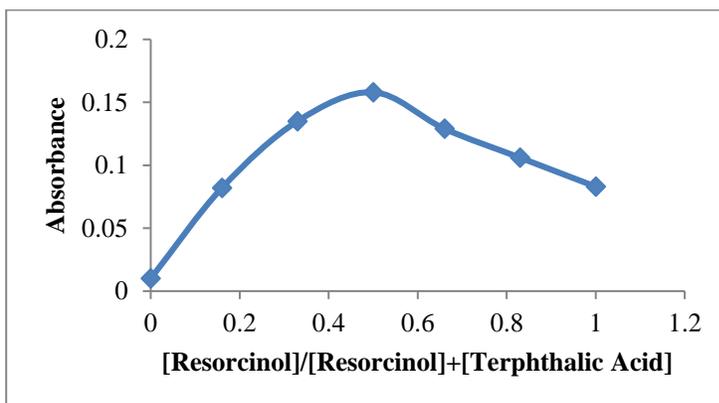
*Average of Five Determination.

تأثير طبيعة المعقد وثابت استقراره

درست “ طريقة التغيرات المستمرة Job's Method ”^(١٥) لتوضيح النسب التركيبية لنواتج الريسورسينول مع حامض التيرفثاليك باستخدام محاليل مخففة من الكاشف والمركب المدروس وبتركيز 1.0×10^{-3} مولاري، لقد اوضحت النتائج المستحصل عليها في الشكل (٦) ان المعقد تكون بنسبة ١:١ (الريسورسينول: حامض التيرفثاليك). بتطبيق القانون التالي

$$K_{st} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c}$$

حيث C: تركيز المعقد بوحدة (مول/ لتر)، و α : درجة التفكك و K_{st} : ثابت الاستقرار والنتائج في جدول (٧).



الشكل (٦) التغييرات المستمرة لنواتج الريسورسينول وحامض التيرفثاليك

جدول (٧) ثابت استقرار المعقدات

Conc. (mol.l ⁻¹)	Absorbance		α	Average K _{st} (l.mol ⁻¹)
	As	Am		
2×10^{-5}	0.040	0.050	0.2	4.844×10^5
4×10^{-5}	0.051	0.073	0.301	
6×10^{-5}	0.066	0.085	0.223	

الاستنتاج

طورت طريقة طيفية حساسة وبسيطة لتقدير الريسورسينول في المحلول المائي مع حامض التيرفثاليك بوجود كبريتات النحاس المائية عاملاً مؤكسداً في الوسط القاعدي من هيدروكسيد الصوديوم اعتماداً على تفاعل الاقتران التأكسدي، إذ أمكن تقدير كميات متناهية في الصغر من الريسورسينول بحدود (٠.٤ - ١٨) جزء لكل مليون وبدقة وتوافقية جيدين، وتميزت الطريقة بالحساسية والبساطة وعدم حاجتها الى عملية استخلاص مسبق.

References

- 1- G.H. Schmid, "Organic chemistry", Mos by- yearbook. Nc., St. Louis, pp. 1015-1021, (1996).
- 2- B.B.Keccakus and S.Mitra, Blackic Academic and Profess. Anal London, 274-277, (1998).
- 3- B.G.Katzung, 4th Edu., Prentice-Hall International Inc., London,pp. 614-615, (1989).
- 4- S.Shapiro and B.Guggen heim, Oral Microbio Immunol, 10, 241-246, (1995).



- 5- N. A. F. Al-Hemiry, “ Spectrophotometric electrochemical and flow injection determination of some toxics and drugs-application to various sample”, Ph.D. Thesis, Mosul University, p. 98, (2004).
- 6- D. H. M. Habo, “ Spectrophotometric determination of some organic compounds via charge transfer complex formation and oxidative coupling reaction”, Ph.D. Thesis. Mosul University, (2006).
- 7- M. S. Al-Enizzi, “ Development of spectrophotometric methods for determination of organic and drug compounds and thier mixtures and application to pharmaceutical preparation using o-chloranil reagent”, Ph.D. Thesis, Mosul University, (2012).
- 8- R. A. Al-Luhaiby, “ Spectrophotometric determination of some organic compounds, pharmaceuticals and mixtures using various methods”, M.Sc. Thesis, Mosul University, (2020).
- 9- M. M. Beg and I. C. Shukla, “ Spectrophotometric determination of micro-gram amount of quinol, pyrogallol and resorcinol”, Analyst, 104, 148-151, (1979).
- 10- F. M. Al-Esawati ,“Development of spectrophotometric methods for determination of some phenolic compounds, and drugs via organic oxdative coupling reaction”, M.Sc. Thesis, Mosul University, (2002).
- 11- A.Asan and I.Isildak, J.Chromatogr., 988, 145-149 (2003).
- 12- H.Cui, J.Zhou, F.xu, C.Z.Lai and G.H.Wan, Anal. Chim. Acta, 511, 273-279, (2004).
- 13- C.H.Lin, J.Y.Sheu, H.L.Wu and Y.L.Huang, J. Pharm. Biomed. Analysis, 38, 414-419, (2005).
- 14- Honglan Qi and C.Zhang, Electroanalysis, 17, 832-838, (2005).
- 15- H. H. Willard, L. M. Merrit and J. A. Dean, “Instrumental methods of analysis”, 5th ed., D. van Nostr and company NewYork, p.12,1(1974).