

# التقدير الطيفي للالمنيوم باستخدام صبغة الاليزارين الحمراء S – تطبيقات في المستحضرات الدوائية المضادة للحموضة

بشرى بشير قاسم

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة بغداد ، بغداد ، العراق

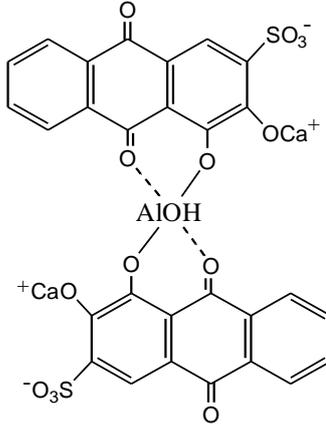
( تاريخ الاستلام: ١٦ / ٣ / 2008 ، تاريخ القبول: ١١ / ٩ / 2008 )

## المخلص

تم تطوير طريقة طيفية لتقدير الالمنيوم بشكله الحر وفي مستحضراته الدوائية تتضمن الطريقة مفاعلة الالمنيوم مع صبغة الاليزارين الاحمر S وفي الوسط الحامضي لتكوين معقد ملون متابعته طيفياً. رسمت اطياف الامتصاص الجزيئي (فوق البنفسجية-المرئية) لكاشف الاليزارين الاحمر S والمعقد الناتج من تفاعله مع الالمنيوم والالمنيوم مقابل محلول المرجع لكل محلول. لوحظ ان الكاشف يعطي اعلى شدة امتصاص عند الطول الموجي ٥٢١ نانومتر بينما الالمنيوم يعطي عند ٢٠٤ نانومتر اما المعقد فقد اعطى اعلى شدة امتصاص عند الطول الموجي ٤٨٦ نانومتر. درست عدة متغيرات للحصول على الظروف العملية الفضلى، اذ كان منحنى المعايرة ضمن المدى التركيزي ٠,٢٥-٢٠ مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> ونسبة خطية ٩٩,٥٨% وبحد كشف (D.L.) = ١٠×٣,١<sup>-٤</sup> مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> وبتركيز لا تتجاوز نسبة الخطأ عن ٢% وبمعامل ارتباط = 0,9979 ، كانت قيمة الانحراف القياسي النسبي المئوي (RSD%) عند تركيز ١٠ مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> يساوي ١,٨% والاستردادية المئوية (Rec.%) تساوي ٩٩,٧٠. درست المتداخلات المحتملة للعناصر الموجودة في النماذج، وكذلك تم دراسة نسبة التعقيد ووجد ان المعقد المتكون هو بنسبة ٢ اليزارين الاحمر S : ١ المنيوم وفي الوسط الحامضي الضعيف (pH = 4.5). تم تطبيق الطريقة المقترحة في تقدير الالمنيوم في بعض من الادوية المضادة للحموضة المتوفرة ومن مناشئ مختلفة.

## المقدمة

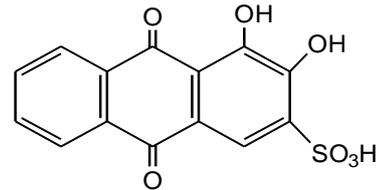
طيفياً<sup>(١)</sup> بوجود كاشف PSPMH كعقدل، قدر البروتين<sup>(١)</sup> بتفاعله مع صبغة ARS وايضاً استخدمت ARS في تقدير المعادن<sup>(٢)</sup>. وجد العالمان Goddard & Parker<sup>(٣)</sup> ان الكالسيوم يزيد من شدة اللون في النظام (Al-ARS) في وسط حامضي ضعيف (pH=4.45) ونسب التأثير الى تكوين المعقد Calcium-Aluminum، اذ يتكون المعقد ثلاثي العناصر بوجود الكالسيوم لزيادة الحساسية وصيغته التركيبية<sup>(٤)</sup> هي:-



نظراً لاهمية عنصر الالمنيوم وتأثيراته على الفعاليات البيولوجية فقد اهتم الباحثون بايجاد طرائق تحليلية للتقدير منها الطرائق الطيفية<sup>(٤-١٧)</sup> نظراً لدقتها وتنوع استخدامها بتكوين معقدات ذاتية مع الكواشف العضوية المختلفة اعتماداً على العلاقة البسيطة بين اقصى امتصاص للاشعة وتركيز المكونات المحللة الذاتية في المحلول.

تتضمن هذه الدراسة تقدير الالمنيوم باستخدام الكاشف ARS ودراسة المعقد (Al-ARS) باستخدام الظروف الفضلى المنتجة لاجاد طريقة طيفية مباشرة وبسيطة لتقدير عنصر الالمنيوم في المحاليل، كذلك

اكتشف عنصر الالمنيوم في خامات البوكسيت<sup>(١)</sup> وتم استخلاصه بنجاح من قبل Further, Pierre Bertheir<sup>(٢)</sup>، يمتاز الالمنيوم وهيدروكسيدهاته بالخواص الامفوتيرية وتستخدم مركباته كأساس مهم في المجالات الصيدلانية وله القابلية العالية على تكوين معقدات دائية ومستقرة، اما مركبات الالمنيوم غير الذائبة تستعمل كمضادات للحموضة ونظراً لاستقراره املاحه الذائبة تستخدم لمختلف امراض الجلد ومضادات للتعرق والروائح الكريهة ومرطبات للجلد ومضادات الاسهال (كانولين) كذلك يستخدم الالمنيوم المعدني في معجون الاسنان كمادة واقية<sup>(٣)</sup>. تعد قارة استراليا المصدر الرئيسي في انتاج خامات البوكسيت وتصدير كميات من الالومينا<sup>(٤)</sup> وتستخدم مركبات الالمنيوم منها LiAlH<sub>4</sub> الاكثر شيوعاً كعامل مختزل لكثير من المركبات ويتفاعل مسحوق الالمنيوم مع Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> لتكوين مزيج من Fe وAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> يدعى بالثرميت<sup>(٥)</sup> وينتج طاقة عالية عند احتراقه، وان للالمنيوم تأثيرات سمية وقد تحدث في حالات الفشل الكلوي مما يؤدي الى الخرف المبكر ولين العظام<sup>(٦)</sup> بالرغم من ان له اهمية حيائية وصناعية واسعة. يعد كاشف الاليزارين الاحمر S (ARS) من الكواشف المهمة المستخدمة في تقدير العديد من العناصر وهو من مشتقات الانثراكوينون<sup>(٧)</sup> ويمتلك الصيغة التركيبية ادناه :



Alizarin Red S

واستخدم كاشف ARS ككاشف طيفي لتقدير الزركونيوم<sup>(٨)</sup> في وسط حامضي 0.1M HCl، وتم تقدير كاشف ARS<sup>(٩)</sup> على اقطاب boron-doped diamond anodes واستخدم لتقدير الموليبدينيوم

و (I) Na : ١,٨٥٨٧ غم من  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  و (IV) Si : ١,٧٧١٩ غم من  $\text{SiCl}_4$  .

### ٣- محاليل المستحضرات الصيدلانية

حضرت النماذج بأخذ ١٠ اقراص من كل انموذج دوائي وتطحن وتأخذ وزن معين (٠,٠٥ غم) يكافئ الكمية المطلوبة من الالمنيوم اما الشراب فيؤخذ حجم يكافئ الكمية المطلوبة للعمل . تضاف كمية قليلة من الايثانول (٩٩,٥ %) لغرض الازابة وسخن المحلول قليلاً ورشح ثم بردت المحاليل . تم اضافة ١ مل من ٠,٣٧٥ مولار حامض الهيدروكلوريك المخفف للمحافظة على pH (٤,٥-٤,٠) ثم اضيف ١ مل من ٠,٦٢٥ مولار خلات الصوديوم وبعدها يضاف ١ مل من صبغة ARS (يتم المزج بعد كل اضافة في قنينة حجمية ١٠ مل) تم اضافة هذا المزيج الى محاليل الادوية المحضرة سلفاً ثم اكمل الحجم الى ٢٥ مل.

### طريقة التقدير المنتخبة

يحتوي المحلول المائي على (٢٥-٠,٢٥) مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> لايون الالمنيوم في قنينة حجمية سعة ٢٥ مل و ١ مل من محلول الكاشف (١ ملي مولار) و ١ مل من ٠,٣٧٥ مولار حامض الهيدروكلوريك (pH = 4.5) و ١ مل من ٠,٦٢٥ مولار خلات الصوديوم (محلول منظم) (يتم المزج بعد كل اضافة)، اكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر . سخن بحمام مائي بدرجة ٦٠°م لمدة ٣٠ دقيقة ، تركت المحاليل بدرجة حرارة المختبر (٢٠°م) لمدة ٣٠ دقيقة قبل عملية القياس ، قيست الامتصاصية للمعد عند ٤٨٦ نانومتر مقابل محلول الكاشف والبفر في خلية المرجع.

لقد اتبع نفس الاسلوب في تحضير نماذج الادوية وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم ٤٨٦ نانومتر.

### النتائج والمناقشة

#### ١- دراسة طيفية متكاملة للايون والكاشف والمعد وتحديد $\lambda_{\text{max}}$

تم اجراء مسح طيفي للكاشف ARS في المنطقة المرئية والفرق بنفسجية، حيث اخذ حجم معين من الكاشف (٠,٣ ملي مولار) في خلية القياس مقابل المذيب في خلية المرجع و المعد (AI-ARS) مقابل محلول (الكاشف والبفر والحامض) في خلية المرجع وكذلك لمحلول  $\text{Al(III)}$  تركيزه ٨ مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> مقابل الماء المقطر كمحلول مرجعي. يبين الشكل رقم (١) مقارنة لاطياف الامتصاص لكل من الايون والكاشف والمعد، لوحظ ان الكاشف له قابلية على تكوين معد مع  $\text{Al(III)}$  عند  $\lambda_{\text{max}} = ٤٨٦$  نانومتر) وهي مغايرة لقمة امتصاص  $\text{Al(III)}$  ( $\lambda_{\text{max}} = ٢٠٤$  نانومتر) والكاشف ( $\lambda_{\text{max}} = ٥٢١$  نانومتر).

من مراجعة الادبيات<sup>(١٩)</sup> اتضح ان للكاسيوم تأثير في زيادة حساسية تفاعل مع  $\text{Al(III)}$  الكاشف كذلك ان لدرجة الحرارة تأثير في زيادة استقرارية المعد المتكون ولكن لوحظ بدراسة مستفيضة في اوساط حامضية وقاعدية وبوجود  $\text{CaCl}_2$  او عدمه وبدرجة حرارة الغرفة وبدرجة حرارة ٦٠°م انه لا توجد ضرورة من اضافة  $\text{CaCl}_2$  الى التفاعل واستخدام درجة حرارة الغرفة كافية لاتمام التفاعل وكما موضح في الجدول (١) لكل من a و b :-

الجدول رقم (١): تأثير درجة الحرارة على امتصاصية المعد AI-ARS

تضمنت تقدير AI في بعض الادوية المضادة للحموضة وذلك لاهميتها في التقليل من تركيز الجهد الكلي للحامض في عصارة المعدة والقدرة على اخماد هرمون الببسين<sup>(٣)</sup> بصورة غير انعكاسية اذا كانت الدالة الحامضية لمحتويات المعدة اكبر من ٠.٦ . ان الهدف الرئيسي من الادوية المضادة للحموضة هو التخفيف التدريجي من اعراض الحموضة المعدنية والمرافقة للقرحة المعدية او الاثني عشر والتهاب المرئ الهضمي ولجعل محتويات المعدة ذات (pH = ٣,٥-٥)، الا ان من الصعوبة الحفاظ على هذه الحامضية لان مضادات الحموضة تؤدي الى زيادة نشاط خلايا المعدة الافرازية وتأثيرها مؤقت يختفي عندما يستهلك الدواء ولا يجوز استخدامها مع ادوية التتراسايكلين ومضادات الكولين حيث ان هيدروكسيد الالمنيوم  $\text{Al(OH)}_3$  يقلل من امتصاص هذه الادوية مما يؤدي ايضاً الى حدوث حالة الامساك الا ان وجود مركبات المغنيسيوم معه في هذه الادوية تقلل من هذا التأثير<sup>(١٨)</sup> .

### الجزء العملي

#### A- الاجهزة المستخدمة

جهاز قياس الاشعة المرئية والفرق بنفسجية نوع Perkin-Elmer Spectrophotometer, Hitach 200 with Recorder  
وجهاز قياس الدالة الحامضية نوع pH M62 (Radiometer, Copannagen) وباستخدام خلايا كوارتز و بعرض ١ سم وميزان الكتروني حساس نوع Sartorius/BL2105 وحمام مائي نوع Water bath, Gallenkamp Technico, Compenstat-England

#### B- المحاليل الكيماوية

١- محلول (الكاشف) (BDH) Alizarin Red S (١ ملي مولار) : يتم تحضيره باذابة ٠,٠٣٢ غم في ١٠٠ مل من الماء المقطر (Recrystallized material in water) و  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Hopkin & Willians) (١٠٠٠ مايكروغرام.مل<sup>-١</sup>): يتم تحضيره باذابة ٢,٢٣٧٣ غم في ٢٥٠ مل من الماء المقطر ((تم اضافة ثلاث قطرات من حامض HCl (١١,٥ مولار) مباشرة الى كلوريد الالمنيوم لغرض الازابة التامة، بعدها تم التخفيف بالماء المقطر)) والمحلول المنظم  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (BDH) (١ مولار): يحضر باذابة ٤١,٠١٥٣ غم في ٥٠٠ مل من الماء المقطر و  $\text{CaCl}_2$  (BDH) (١٠٠٠ مايكروغرام.مل<sup>-١</sup>): يحضر باذابة ١,٣٨٤٦ غم في ٥٠٠ مل من الماء المقطر وحامض الهيدروكلوريك (٠,٣٧٥ مولار): يحضر بتخفيف ١٦,٣ مل من الحامض المركز نقاوته (٣٥,٤%) الى ٥٠٠ مل من الماء المقطر و (0.1N)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : تحضر باذابة ٥,٢٩٩٥ غم في ١٠٠ مل من الماء المقطر.

#### ٢- المحاليل المستخدمة في المتداخلات

حضرت محاليل قياسية لايونات مختلفة بتركيز (١٠٠٠ مايكرو غرام.مل<sup>-١</sup>) وذلك باخذ اوزان مختلفة من املاح الايونات واذابتها في ٢٥٠ مل من الماء المقطر كل على انفراد  $\text{Bi(II)}$ : ٠,٥٨٠٣ غم من  $\text{Bi(NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Mg(II)}$ : ٢,٦٣٥٧ غم من  $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

لون المحلول	Vis > 350 (nm)	UV < 350 (nm)	ظروف التفاعلات (درجة حرارة الغرفة)	a
وردي غامق	521	263, 328	- 1mM Alizarin + H <sub>2</sub> O	
اصفر	421	259	- 1mM Alizarin + 0.4M HCl	
بنفسجي	551	267	- 1mM Alizarin + 0.1M NaOH	
وردي غامق	510	260, 330	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
اصفر	420	259	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + HCl	
بنفسجي غامق	521	262	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + NaOH	
بصلي فاتح	⇒ 486	257, 324	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
اصفر	423	259	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + HCl	
بصلي فاتح	486	258, 324	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + NaOH	
وردي غامق	511	259, 332	- Alizarin + CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي فاتح	⇒ 486	257, 323	- Alizarin + AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي غامق	⇒ 487	257, 323	- Alizarin + CaCl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي غامق	⇒ 486	257, 322	- Alizarin + AlCl <sub>3</sub> + 0.5M CH <sub>3</sub> COONa	
وردي فاتح	519	258, 333	- Alizarin + 0.5M CH <sub>3</sub> COONa	
لون المحلول	Vis > 350 (nm)	UV < 350 (nm)	ظروف التفاعلات (درجة حرارة ٦٠°م)	b
وردي غامق	521	262, 328	- 1mM Alizarin + H <sub>2</sub> O	
اصفر	421	259	- 1mM Alizarin + 0.4M HCl	
بنفسجي	551	267	- 1mM Alizarin + 0.1M NaOH	
وردي غامق	510	260, 330	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
اصفر	420	259	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + HCl	
بنفسجي غامق	521	262	- Alizarin + 10 ppm CaCl <sub>2</sub> + NaOH	
بصلي فاتح	⇒ 486	257, 324	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
اصفر	423	259	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + HCl	
بصلي فاتح	486	258, 324	- Alizarin + 8 ppm AlCl <sub>3</sub> + NaOH	
وردي غامق	510	259, 332	- Alizarin + CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي فاتح	⇒ 486	257, 323	- Alizarin + AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي غامق	⇒ 487	257, 322	- Alizarin + CaCl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	
بصلي غامق	⇒ 486	257, 322	- Alizarin + AlCl <sub>3</sub> + 0.5M CH <sub>3</sub> COONa	
وردي فاتح	519	259, 334	- Alizarin + 0.5M CH <sub>3</sub> COONa	

## ٢- انتقاء الظروف الفضلى لتكوين المعقد

### • تأثير درجة الحرارة

لوحظ من خلال الجدول (١) لكل من a و b وجود تأثير طفيف يكاد لا يذكر لدرجة الحرارة (تسخين مزيج التفاعل). اظهرت النتائج الثابتة النسبية للمعقد عند تغيير درجة الحرارة وعلى هذا الاساس لوحظ ان اجراء التحليل ضمن درجة حرارة الغرفة (٢٠-٣٠)°م مناسباً حيث يكون المعقد (Al-ARS) مستقرًا ولا يحدث تغير في الطيف بتغير درجة الحرارة (الشكل رقم (٢) a و b).

### • تأثير التشعيع

لوحظ انه لا يوجد تأثير للتشعيع فوق البنفسجية والضوء المرئي باستخدام تراكيز متغيرة لايون الالمنيوم (٢، ٤، ٨) مايكروغرام.مل<sup>-١</sup>. اذ قيس الامتصاصية للتراكيز بفترات زمنية مختلفة (الشكل رقم (٣)). وجد ان اشعة UV-Vis ليس لها تأثيرا على زيادة ثباتية او تفكك المعقد وان المعقد مستقر خلال فترة زمنية قدرها ٣٠ دقيقة.

### • تأثير الزمن

تم دراسة استقرارية المعقد عند درجة حرارة الغرفة والشكل رقم (٤) يوضح ان المعقد يكتمل بعد ٢٠ دقيقة ويبقى مستقر الى ٨٠ دقيقة لذلك تم تثبيت ٣٠ دقيقة كوقت مناسب لاستكمال تكوين المعقد وقراءة شدة الامتصاص للمحاليل.

#### • مفاضلة تراكيز الكاشف Alizarin Red S

حضرت محاليل بتراكيز مختلفة (٠,٠٢ و ٠,٠٦ و ٠,١ و ٠,٢ و ٠,٥ و ٠,٨) ملي مولار من كاشف ARS لتحديد افضل تركيز للكاشف الذي يعطي اعلى شدة امتصاص. يوضح الشكل رقم (٥) ان افضل تركيز ٠,٢ ملي مولار يعطي اعلى امتصاص وارتفاعاً للقمة مناسباً للاغراض التحليلية ضمن  $pH = ٤,٥$  ولوحظ انحراف عن قانون لامبرت - بير عند التراكيز الاكثر من ٠,٢ ملي مولار.

#### • مفاضلة تراكيز المحلول المنظم (CH<sub>3</sub>COONa)

ان اضافة زيادة من حجم خلات الصوديوم الى تركيز ثابت من الايون والكاشف يؤدي الى احماد في امتصاصية المعقد لذلك تم اختيار افضل تركيز للمحلول المنظم ووجد ان ٠,٦ مولار مناسباً يعطي اعلى امتصاص وكان المعقد المتكون اكثر استقراراً (الشكل رقم (٦)).

#### • تأثير الوسط الحامضي

استخدمت حوامض ثلاثة لتهيئة الوسط الملائم لاتمام تفاعل معقد الالمنيوم مع كاشف ARS، حيث ان الوسط الحامضي الطفيف<sup>(٩)</sup> ضروري لاجراء التفاعل بسبب ان ايون الالمنيوم يبدأ بالترسيب على هيئة اكاسيد الالمنيوم المائية في  $pH < ٤,٥$ . يبين الشكل رقم (٧) شدة الامتصاصية لتراكيز مختلفة من الالمنيوم وبحوامض مختلفة يلاحظ ان حامض الهيدروكلوريك المخفف مناسباً لاتمام التفاعل ووجد ان تركيز ٠,٣ مولار كأفضل تركيز اعطي استجابة مقبولة مقارنة مع استجابة حامض H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> اما حامض HNO<sub>3</sub> فقد استبعد بسبب الفعل التاكسدي لايون النترات.

#### • تأثير pH المحلول

حضرت محاليل قياسية للالمنيوم باستخدام تركيز ثابت لكل من Al(III) (٨ مايكروغرام. مل<sup>-١</sup>) ومحلول الكاشف (٠,٢ ملي

مولار) ومحلول خلات الصوديوم (٠,٦ ملي مولار) في وسط حامض الهيدروكلوريك تركيزه (٠,٣ مولار) يبين الشكل رقم (٨) ان افضل امتصاص للمعقد عند  $pH = ٤,٥$ ، ان زيادة قيمة pH يؤدي الى انخفاض في قيمة الامتصاص التي تقترب الى الصفر عند ( $pH = ٧$ ). يمكن تفسير ذلك بان ايون الالمنيوم يبدأ بالترسيب على هيئة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.XH<sub>2</sub>O عند  $pH < ٤,٥$  كراسب غروي معلق<sup>(١٠)</sup> ويتم ترسيب جميع الالمنيوم عند  $pH = ٧$ ، يمكن اجراء التحليل في مدى pH اكبر من ٩ حيث يكون الالمنيوم ذائباً في هذه الحدود نظراً لخواصه الامفوتيرية، ان الراسب Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.XH<sub>2</sub>O راسب غروي ذو دقائق صغيرة معلقة في المحلول مما يؤدي الى تشتت كبير في الضوء الساقط مما يمنع تطبيق قانون بير-لامبرت كعلاقة طردية بين الامتصاص والتركيز في مدى pH من ٩-٤,٥ اما عند  $pH > ٤,٥$  فان الانخفاض في الامتصاصية يعزى الى عدم اكتمال تكون المعقد حيث افضل دالة حامضية هي  $pH = ٤,٥$ .

#### • دراسة طبيعة المعقد (Al-ARS)

تم استخدام الظروف الفضلى لاجراء التفاعل حيث تم مزج محلول ايون الالمنيوم مع محلول ايون الالمنيوم مع محلول الكاشف تركيزهما متساوي (٠,٢ ملي مولار) ونسب حجمية مختلفة على ان يكون الحجم النهائي متساوي في كل حالة (١٠ مل). سجلت الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص (٤٨٦ نانومتر)، واستناداً الى طريقة التغيرات المستمر لوحظ ان نسبة الالمنيوم الى الكاشف هي (٢:١) عند  $pH = ٤,٥$  (الشكل رقم (٩)).

#### • دراسة منحنى الامتصاص-التركيز

حضرت سلسلة محاليل (٢٥-٠,٢٥) مايكروغرام.مل<sup>-١</sup> من ايون الالمنيوم وقيست الامتصاصية عند اقصى طول موجي للمعقد (٤٨٦ نانومتر). يظهر الشكل رقم (١٠) المدى التركيزي الخاضع لقانون بير-لامبرت. تمت معالجة المعطيات التحليلية احصائياً<sup>(١١,١٢)</sup> يظهر الجدول رقم (٢) العلاقة الخطية بين تراكيز الالمنيوم والامتصاصية من خلال قيم  $t_{cal} < t_{tab}$ .

الجدول رقم (٢): ملخص لنتائج ومعالجات العلاقة بين الامتصاص والتركيز للمعقد (Al-ARS) عند حدود قناعة ٩٥% لـ (n-2)

المدى الخطي Al(III) μg.ml <sup>-1</sup>	الحساسية (الميل) عند حدود ثقة ٩٥% لـ n-2 b ± S <sub>b</sub> t	نقطة التقاطع (a) عند حدود ثقة ٩٥% لـ n-2 a ± S <sub>a</sub> t	مقارنة لقيم t الحرجة > مقارنة لقيم t <sup>*</sup> المستحصلة t <sub>cal</sub>	معامل الارتباط r	الخطية r <sup>2</sup> %
٢٥-٠,٢٥	0.1267±0.0085	0.2582±0.0126	43.45>>2.26	0.9979	99.58

معادلة الخط المستقيم لتقدير ايون الالمنيوم هي:

$$\text{Abs.} = (0.2582 \pm 0.0126) + (0.1267 \pm 0.0085) [\text{Al-ARS}] \mu\text{g.ml}^{-1}$$

$$*t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}, \quad *n = 10$$

### حدود الكشف والتكرارية

تكرارية النتائج لثلاثة تراكيز من ايون الالمنيوم Al(III) وتكرارية لا تتجاوز نسبة الخطأ عن ٢% وهذا يدل على امكانية اعتماد طريقة التحليل كأساس للتقدير الكمي للالمنيوم بدقة وضبط عاليين وقد طبقت على النماذج الدوائية مع دراسة المتداخلات المحتملة للايونات الموجودة في الادوية المضادة للحموضة ووجدت النتائج المبينة في الجدول رقم (٤).

تم الحصول على استجابة تفوق بثلاث مرات الانحراف القياسي للماء المقطر (L.O.D =  $Y_B + 3 S_B$ )<sup>(23)</sup> نتيجة تخفيف تركيز ٠,٢٥ مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> عدة مرات ( $DL = 3.1 \times 10^{-4}$  مايكروغرام.مل<sup>-1</sup>) حيث اعطى التركيز المخفف امتصاصية قدرها ٠,٢٤٥. يبين الجدول رقم (٣)

الجدول رقم (٣): تكرارية نتائج المعقد (AI-ARS) عند الظروف الفضلى المختارة

زمن القياس الكلي (min.)	التكرارية *R% RSD%	حدود قناعة المعدل $\left( \bar{x} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \right)$	الانحراف القياسي $\sigma_{n-1}$	المعدل الحسابي $\bar{x}$ Abs.	عدد القياسات (n)	تركيز ايون Al(III) $\mu\text{g.ml}^{-1}$
15	1.8	1.623±0.035	0.028	1.623	5	10
15	1.4	1.922±0.037	0.03	1.922	5	15
20	2.4	2.217±0.062	0.05	2.217	5	18

$$\left( \bar{x} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \right) = \text{Standard Error Mean (S.E.M) at 95\%, n-1}$$

$$*R\% = \text{Repeatability} = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} \times 100$$

الجدول رقم (٤): ملخص لنتائج تأثير الايونات الدخيلة على امتصاصية معقد (AI-ARS) لنماذج من الادوية المضادة للحموضة

الايون	الصيغة التي يتواجد بها الايون في النماذج	تركيز الايون في النماذج $\mu\text{g.ml}^{-1}$	مدى التراكيز غير المؤثرة على امتصاصية المعقد (AI-ARS) $\mu\text{g.ml}^{-1}$	RSD%	تركيز الايون المؤثر $\mu\text{g.ml}^{-1}$	النسبة المئوية لتأثير التداخل (%)
Si(IV)	2MgO.3SiO <sub>2</sub>	2.68-0.47	10 – 0.1	0.13	13	-0.9
Bi(III)	(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.23-0.44	15 – 0.5	0.21	20	+4.38
Na(I)	NaHCO <sub>3</sub>	4.42-0.38	60 – 0.3	0.82	68	+3.23
Mg(II)	Mg(OH) <sub>2</sub>	1.65-0.27	50 – 0.1	0.15	55	+5.42
	MgCO <sub>3</sub>	5.73-0.54		0.13		+5.42
	2MgO.3SiO <sub>2</sub>	2.47-0.47		0.33		-1.8

يلاحظ من الجدول (٤) ان كاشف ARS يكون معقدات مع تلك الايونات وحسب الظروف المنتخبة ولكن عند التراكيز العالية فقط اما عند التراكيز الواطنة لوحظ ان تأثيرها ضئيل وعلى هذا الاساس من الممكن تقدير ايون الالمنيوم في اوساط بايولوجية ودوائية تحتوي عليه بمقادير اثرية وبدون استخدام عوامل حجب.

### التطبيق

طبقت الطريقة اعلاه على عدد من الادوية المضادة للحموضة لتقدير كمية الالمنيوم فيها والموجودة على هيئة هيدروكسيد الالمنيوم. دونت النتائج في الجدول رقم (٥) مقارنة مع الكميات المثبتة من قبل الشركة ومراعاة المتداخلات المحتملة ودون الحاجة الى اجراء فصل مسبق او معالجات اولية مما يعطي امكانية لتطبيق هذا التفاعل بشكل سريع ومباشر.

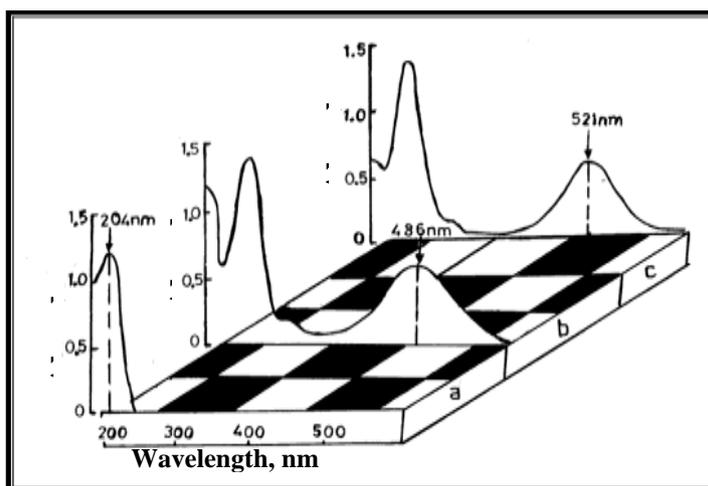
الجدول رقم (٥): تحليل ايون الالمنيوم Al(III) في الادوية المضادة للحموضة ومن مناشيء مختلفة بطريقة قياس الامتصاصية لمعقد (AI-ARS)

اسم المستحضر الدوائي مع اسم الشركة المجهزة	معدل وزن القرص n=10 (gm)	عند حدود ثقة $\bar{x} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ n-1 % ٩٥	وزن Al(OH) <sub>3</sub> في الانموذج (gm)	وزن Al(III) في ٠,٠٥ في الانموذج (gm)	[Al(III)] لقياسي الامتصاصية y <sub>0</sub> µg.ml <sup>-1</sup>	[Al(III)] المسترد x <sub>0</sub> µg.ml <sup>-1</sup>	حدود الثقة ٩٥% للالمنيوم x <sub>0</sub> ± S <sub>x<sub>0</sub></sub> t µg.ml <sup>-1</sup>	الخطأ المئوي Rec.%	الاسترداد المئوي E%
وفاجيل (العربية)	1.0182	1.0182±0.002	0.285	0.0139	5.752	5.654	5.654±0.789	1.70	99.70
باركالوكس (بركات)	1.1944	1.1944±0.025	٠,٢٢٦	0.0095	3.456	3.366	3.366±0.678	2.60	99.25
نودين (سامراء)	0.6135	0.6135±0.0036	0.475	0.0394	13.533	13.475	13.475±0.678	0.43	99.96
كاستروجيل-D (سامراء)	0.6673	0.6673±0.0122	0.182	0.0136	1.738	1.693	1.693±0.789	2.59	98.51

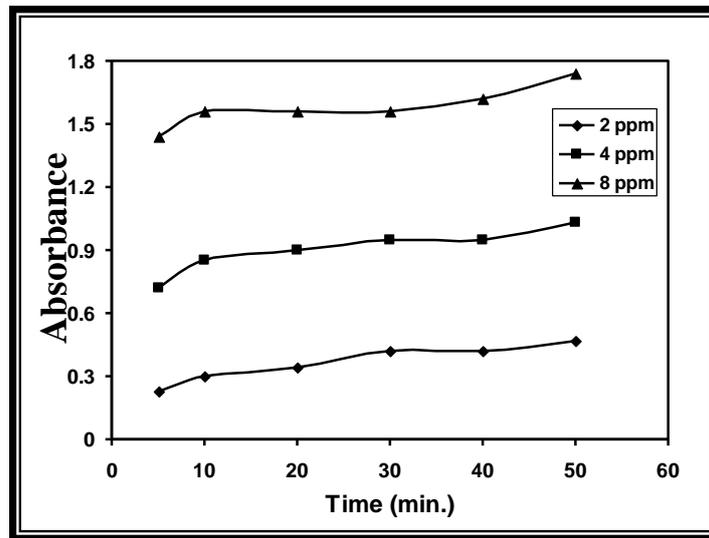
### الاستنتاجات

اثبتت دراسة تكوين المعقدات مكانية تطبيقها في مجال التحاليل الدوائية لما تمتاز به من بساطة وسرعة وحساسية (الوصول الى حدود كشف واطئة) وكفاءة عاليتين من حيث الدقة والتوافق. اذ امكن تقدير عنصر الالمنيوم في الاوساط المائية عند الظروف الفضلى المنتخبة. تظهر النتائج ان نظام تكوين المعقدات من الانظمة الملائمة والدقيقة لتقدير ايون الالمنيوم في الادوية المضادة للحموضة بشكل مباشر على المحلول المحضر من المادة الدوائية الحاوية على الالمنيوم وبدون الحاجة الى معالجات اولية بالاضافة الى ان التفاعل يمكن استخدامه بحساسية لتقدير الالمنيوم في معقدات دوائية اخرى بعد اجراء عمليات الفصل للمواد الدخيلة

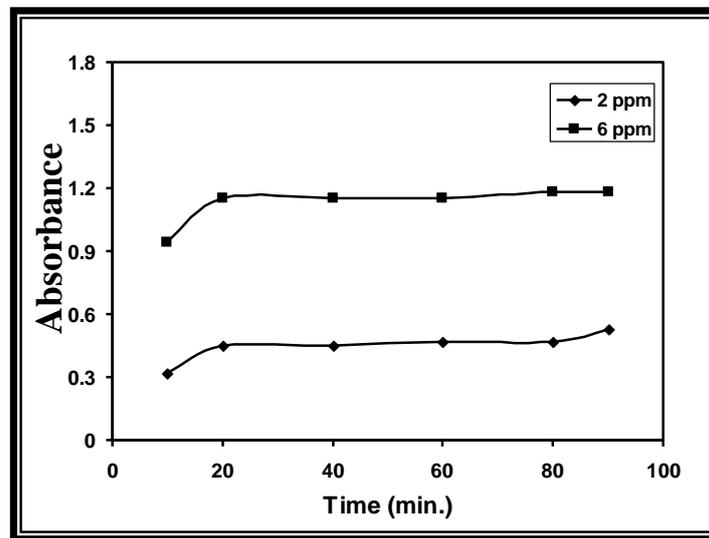
وذلك للانتقائية والحساسية العالية لكاشف Alizarin Red S اتجاه ايون الالمنيوم وعلى الرغم من وجود بعض المتداخلات وبتراكيز ضئيلة مما يتيح امكانية استخدام الكاشف بانتقائية عالية في تقدير الكثير من الايونات وفي اوساط ونماذج مختلفة عند الظروف الفضلى المختارة. ان الادوية المضادة للحموضة تحتوي اضافة للالمنيوم، على بعض المتداخلات واهمها Mg(OH)<sub>2</sub> (نوناجيل وباركالوكس) او قد يكون بهيئة 2MgO.3SiO<sub>2</sub> (كاستروجيل-D) اضافة الى وجود ايونات البزموت والصدويوم بهيئة مركبات قد تكون متداخلة بتكوينها مع كاشف ARS الا ان تراكيزها الضئيلة جداً وعدم ملائمة الظروف المنتخبة للمعقد (Al-ARS) ادت الى اعتبار وجودها مهملأ مما اتاح الحصول على استردادية عالية.



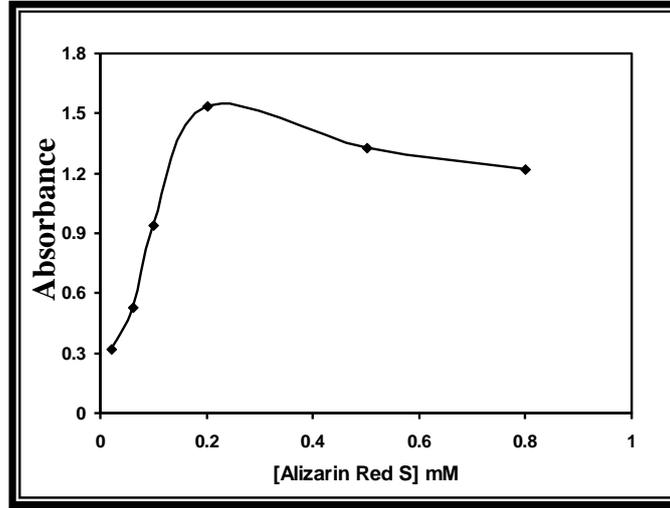
الشكل رقم (1): طيف امتصاص ايون الالمنيوم (a) والمعقد (Al-ARS) (b) وكاشف الاليزارين الاحمر S (c)



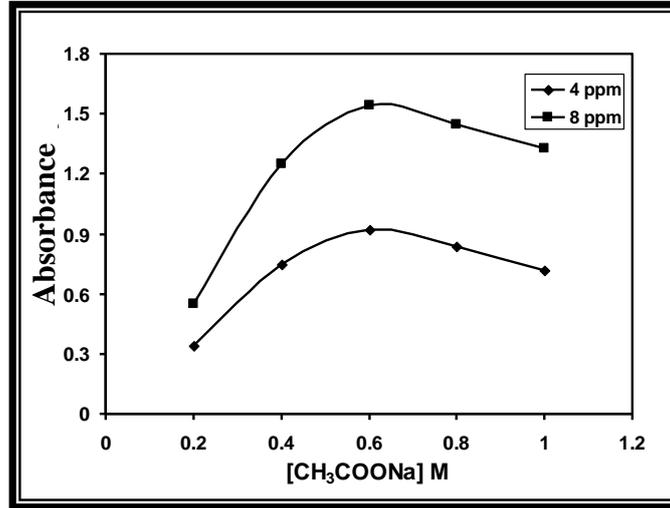
الشكل رقم (٣): تأثير التشعيع على شدة امتصاصية المعقد (Al-ARS)



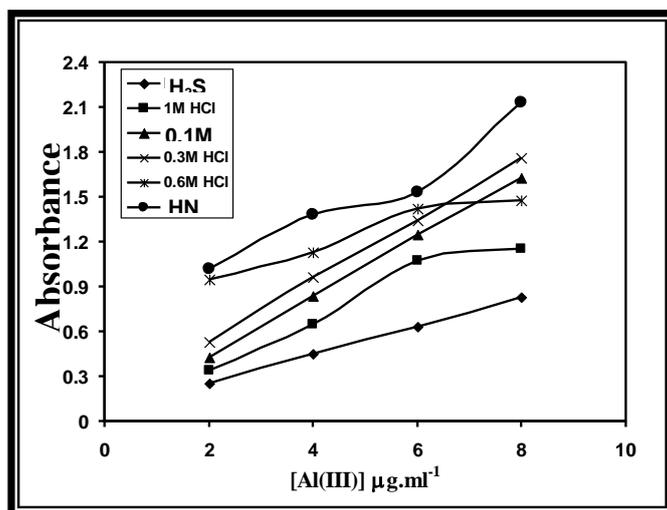
الشكل رقم (٤): ثبوتية المعقد (Al-ARS) على مدى (٢٠-٨٠) دقيقة



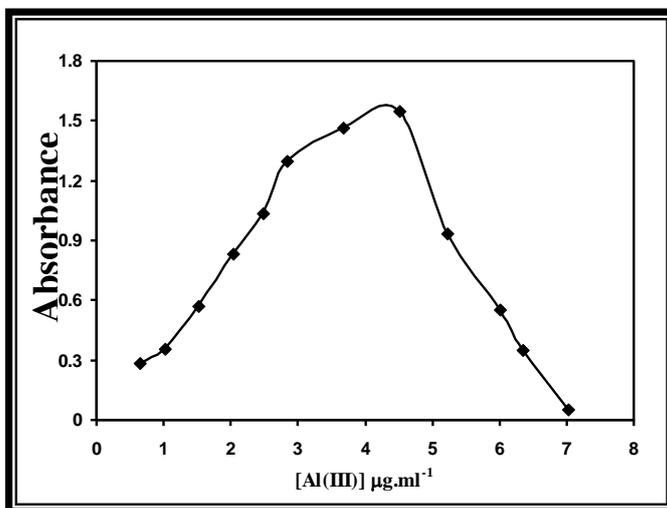
الشكل رقم (٥): تأثير تركيز الكاشف على شدة امتصاص المعقد (Al-ARS) عند أقصى امتصاص ( $\lambda_{max} = 486$  نانومتر) باستخدام تركيز ٨ مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> لايون Al(III)



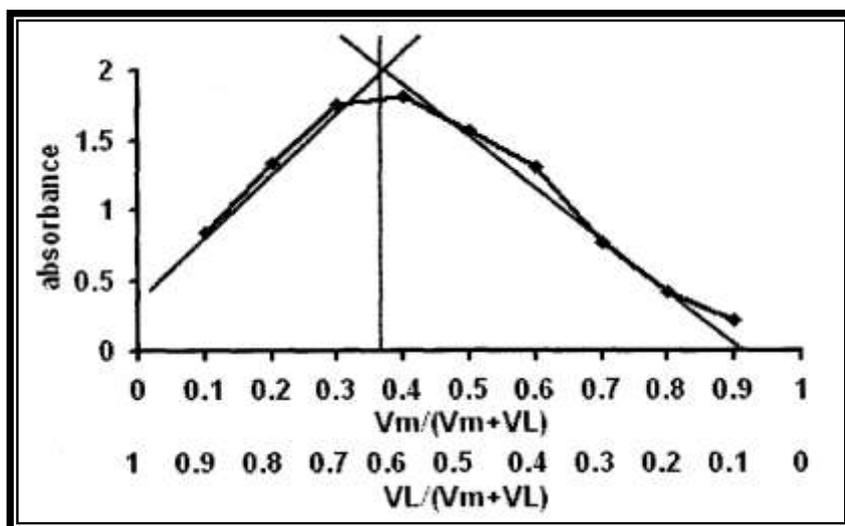
الشكل رقم (٦): تأثير تركيز خلات الصوديوم كمحلول منظم<sup>(٧)</sup> على شدة امتصاص المعقد (Al-ARS) باستخدام تركيز (٤ و ٨) مايكروغرام.مل<sup>-1</sup> لايون Al(III)



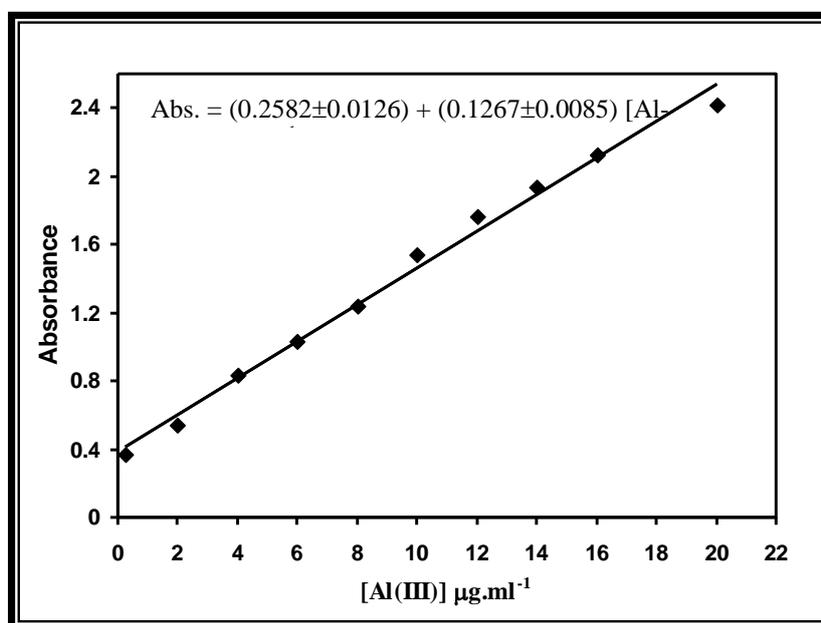
الشكل رقم (٧): تأثير الوسط الحامضي على شدة امتصاص المعقد (Al-ARS) عند تراكيز متغيرة من ايون Al(III)



الشكل رقم (٨): تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية المعقد (Al-ARS)



الشكل رقم (٩): طريقة التغيرات المستمر للمعقد (Al-ASR)



الشكل رقم (٩): منحنى المعايرة الخطي للامتصاصية ضد التركيز لايون الالمنيوم (III)

المعامل وفق الطريقة المقترحة

- Mineralization by Adherent Cells in Culture", *Anal. Biochem.*, 2004, 329 : 77-84.
13. Parker, C.A. & Goddard, A.P., *Anal. Chim. Acta.*, 1960, 4 : 517.
  14. Gao, H.W. & Liang, S.H., Study of the Absorbance of the Aluminum-Chrome Azurol S Complex in Solution, *J. Anal. Chem.*, 1997, 52(11) : 1045-1048.
  15. Zhiqiang, Z., Jianyan, L. & Fence, H. "Spectrophotometric determination of Micro Amount of Copper in Pure Aluminum with 2-(5-Bromo-2-Pyridyl Azo)-5-(Diethyl Amino)Phenol, *J. Inorg. Anal. Chem.*, 1997, 33(2) : 74-75.
  16. Oddvar, R., Flow Injection Spectrophotometric determination of Alumium in Water with Pyrocatechol Violet, *Anal. Chim. Acta.*, 1986, 185 : 75-81.
  17. Zanjanchi, M.A.; Noei, H. & Moghimi, M., "Rabid Determination by UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy with Application of Sutitable Adsorbents", *Talanta*, 2006, 70 : 933-939.
  18. Chairman, C.F. & Deputy, C., 1996, British National Formulary, No.31, British Medical Association & Royal Pharmaceutical Society of Great Britain, 28.
  19. Kolthoff, M.I.; 1976, "Photometric Determination of Traces of Metals", 4<sup>th</sup> Ed., New York, 28.
  20. Belcher, R. & Nutten, A.J., 1967, "Quantitative Inorganic Analysis", 2<sup>nd</sup>. Ed., Butter Worths, London, 91-98.
  21. Farrant, T.J., 1997, "Practical Statistics for the Analytical Scientist", The Royal Society of Chem., Information Services, UK, 21-63.
  22. Miller, J.C. & Miller, J.N., 1988, "Statistics for Analytical Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley, New York, 95-116.
  23. Sharma, S.D., 1989, "Operations research and statistical analysis", 1<sup>st</sup> Ed., published by Kedar. N.N. & Co-Meerut, U.P. (India), 88-102.
  1. Hetherington, L.E.; Brown, T.J.; Benham, A. J.; Kusty, P.A. & Iodine, N.E., 2007 "World Mineral Production": 2001-2005 (available online), British Geological Survey. ISBN 978-0.85272-592-4.
  2. Millberg, L.S., "Aluminum Foil, How products are made", Retrieved on 2007.
  3. Gennaro, A.R.; King, R.E.; Chase, G.D.; Martin, A.N.; Gibson, M.R.; Medwick, T.; Granberg, C.B.; Swinyard, E.A. & Harvey, S., "Remington's Pharmaceutical Sciences", 17<sup>th</sup> Ed., Easton, Pennsylvania, 1985, 358.
  4. The Australian Industry. Australian Aluminum Council. Retrieved on 2007-08-11.
  5. Hopkin, M., "Death of Alzheimer victim linked to aluminum pollution", 2006.
  6. Behrman, R.E.; Kliegman, R.M. & Jenson, H.B., 2000, Nelson, 16<sup>th</sup> Ed., Now York, 1611.
  7. Marczenko, Z., 1976, "Spectrophotometric Determination of Elements", Warsaw, Poland, 611.
  8. Ju-NanLi; Jun Zhang; Pei-Hong Deng & Ya-Qing Peng, "Adsorption Voltammetry of the Mix-Polynuclear Complex of Zirconium-ARS at a Carbon Pastr Electrode", *Anal. Chim. Act.*, 2001, 431 : 81-87.
  9. Faouzi, A. M.; Nasr, B. & Abdellatif, G., "Electro Chemical Degradation of Anthraquinone Dye (ARS) by Anodic OX. On Boron-Doped Diamond", *Dyes and Pogments*, 2007, 73 : 86-89.
  10. Alkan, M.; Kharun, M. & Chmilenko, F., "Spectrophotometric Determination of Mo(VI) with ARS in the Presence of Poly(sulfonyl piperidinylmethylene hydroxide)", *Talanta*, 2003, 59 : 605-611.
  11. Zhong, H.; Na Li; Zhao<sup>b</sup>, F. & Kean Li<sup>b</sup>, "Determination of Proteins with Alizarin Red S by Rayleigh light Scattering Technique", *Talanta*, 2004, 62 : 37-42.
  12. Gregory, C.A.; Gunn, W.G.; Peister, A. & Prockop, D.J., "An Alizarin Red-based Assay of

## Spectrophotometric Determination of Aluminum Using Alizarin Red S- Application to Pharmaceutical Preparations

Bushra Basheer Kasim

Department of Chemistry, College of Science, University of Baghdad, Baghdad, Iraq.

(Received 16 / 3 / 2008 , Accepted 11 / 9 / 2008)

### Abstract

The development of spectrophotometric method for determination of Aluminum in pharmaceutical preparations which included reaction of aluminum with Alizarin Red S in acidic medium where done creating a colour complex using spectrophotometric technique. All parameters for the measurements are optimized and aluminum was determined at  $\lambda_{\max} = 486\text{nm}$ . The (Al-Alizarine Red S) reaction is sensitive and selective for determination of aluminum over the concentration range  $(0.25-20)\mu\text{g.ml}^{-1}$  with a percentage linearity was 99.58%, the detection limit (D.L. =  $3.1 \times 10^{-4} \mu\text{g.ml}^{-1}$ ) with repeatability not exceed the relative error (2%), correlation coefficient ( $r = 0.9979$ ), relative standard deviation (RSD%) at  $10 \mu\text{g.ml}^{-1} = 1.8$  and recovery (Rec.% = 99.89). The interferences of elements were studied and was noticed that it had little or no effect. The complexation ratio of complex as found to be (1:2= Al-ARS) at pH=4.5 . The method was applied for determination of aluminum in some of Anti-acid drugs from different supplied companies.