Study of the Effect of Type and Ratio of Active material on the Nernstian Response of a Modified Carbon Paste Electrode for Diclofenac Sodium Using the Potentiometric method

Reaman Al hadaka[***]
Dr. Hajar Naser Nasser[*]
Dr. Mosaab Khalil[**]

(Received 23 / 4 / 2025. Accepted 8 / 7 / 2025)

□ ABSTRACT □

This research studied the effect of the type and ratio of active material in the modified carbon paste on the Nernstian slope for sodium diclofenac (NaDCF), and evaluated the suitability of the prepared pastes as surfaces for selective electrodes to determine the diclofenac ion in aqueous solutions. Various electroactive materials were investigated, and their effects on the Nernstian slope were observed within the concentration range of the studied compound [10^{-5}–10^{-2}] mol·L^{-1}. Silver–diclofenac complex (Ag–DCF), diclofenac with 1,10-phenanthroline, and silver oxide compound were used as electroactive materials. It was observed that the response of the diclofenac–1,10-phenanthroline complex to the studied substance was very weak across different ratios. The study demonstrated that the electrode composed of 7% silver–diclofenac complex, 46.5% dibutyl phthalate (DBP), and 46.5% graphite (GP) powder was the most effective, although the electrode with 9% silver oxide, 45.5% dibutyl phthalate, and 45.5% graphite powder showed better results in terms of slope value and correlation coefficient. However, it lacked repeatability, which is considered the main criterion for adopting an electrode as an effective tool in electrochemical measurements. The effect of medium pH and response time was also studied on the electrode modified with the silver–diclofenac complex, and the results indicated that pH = 8 was the optimal value, with a Nernstian slope of 49.63 mV/decade at a response time ranging between 10–30 seconds.

Keywords: Potentiometric method, Selective electrode, Sodium diclofenac determination, Modified electrodes**.**

Copyright **:**Latakia University journal (formerly tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[***] **Postgraduate Student Faculty of Science, Dept of Chemistry, University of Latakia(formerly tishreen) , Latakia, Syria.**
Email: reamanalhadaka@gmail.com
***Professor, Faculty of Science, Dept of Chemistry, University of Latakia(formerly tishreen) , Latakia, Syria**
[**] **Assistant Professor, Higher Institute for Environmental Research, Dept of Chemistry, University of Latakia(formerly tishreen) , Latakia, Syria**

دراسة تأثير نوع ونسبة المادة الفعالة على الاستجابة النرنستية لمسرى عجينة الكربون المعدلة لمادة ديكلوفيناك الصوديوم في الطريقة الكمونية

ريمان أحمد الحدقة* **

د. هاجر نصر ناصر*

د. مصعب خليل**

(تاريخ الإيداع 23 / 4 / 2025. قُبِل للنشر في 8 / 7 / 2025)

□ ملخّص □

تناول هذا البحث دراسة تأثير نوع المادة الفعّالة ونسبة تواجدها في عجينة الكربون المعدّلة على الميل النرنستي لمادة ديكلوفيناك الصوديوم واختبار مدى صلاحية العجائن المُحضرة في اعتمادها كسطح لإلكترود انتقائي لتحديد أيون الديكلوفيناك في المحاليل المائية، حيث دُرست مواد فعالة مختلفة ولوحظ تأثيرها على قيمة الميل النرنستي ضمن مجال تركيز للمادة المدروسة $[10^{-2}–10^{-5}]mol.l^{-1}$ حيث تمّ استخدام معقد ديكلوفيناك الفضة والديكلوفيناك مع 1,10–فينانثرولين وأخيراً مركب أوكسيد الفضة كمواد فعّالة كهركيميائياً. لوحظ أن معقد الديكلوفيناك مع 1,10–فينانثرولين استجابتها للمادة المدروسة ضعيفة جداً في نسب مختلفة منها وتبين من الدراسة أنّ المسرى ذو التركيب7%من معقد ديكلوفيناك الفضة 46.5% دي بوتيل فتالات 46.5% بودرة الغرافيت هو الأفضل على الرغم من أنّ المسرى ذو التركيب 9% أوكسيد فضة 45.5% دي بوتيل فتالات 45.5% بودرة الغرافيت يتمتع بنتائج أفضل من حيث قيمتي الميل ومعامل الارتباط إلا أنه لا يتمتع بالتكرارية التي تُعد الميزة الأساس لاعتماد المسرى كمسرى فعّال في القياسات الكهركيميائية . دُرس تأثير pH الوسط وزمن الاستجابة على المسرى ذو العجينة المعدلة بمعقد ديكلوفيناك الفضة وأظهرت النتائج أنّ قيمة pH=8 هي القيمة الأفضل بقيمة ميل يبلغ 49.63mv\decate عند زمن استجابة يتراوح بين sec(30–10).

الكلمات المفتاحية: الطريقة الكمونية، مسرى انتقائي، تحديد ديكلوفيناك الصوديوم، مساري معدلة.

حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

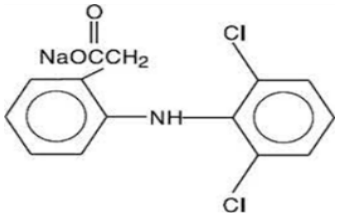
*** طالبة ماجستير، كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، اللاذقية، سوريا.
reamanalhadaka@gmail.com

* كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة اللاذقية، اللاذقية(تشرين سابقاً)، سوريا.

** المعهد العالي للبحوث البيئية، قسم الكيمياء، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، اللاذقية، سوريا.

1. المقدمة:

يُعد ديكلوفيناك الصوديوم (2-(2,6-DichloroPhenyl)amino) benzene acetic acid monosodium salt) كما موضح في الشكل (1) [1-2] إحدى المواد الهامة في المجال الطبي والصيدلاني كونها دواء مضاد للالتهاب غير ستيروئيدي، يوجد بعدة أسماء تجارية منها voltaren, cataflam, Dyloject, Cambia, Zepso، يستخدم في علاج حالات الالتهاب الشديدة والمزمنة والتهاب المفاصل وإصابات الجهاز العضلي والهيكلي، له تأثير مسكن وخافض للحرارة ويمكن استخدامه بعد العمليات الجراحية [3-6] ويُستخدم أيضاً في الطب البيطري حيث يتم استخدامه من قبل الأطباء البيطريين في علاج الماشية في أثناء الولادة وفي حالات العرج والالتهاب ولكن في جرعات محددة ومدروسة[7]، وبرغم فوائد هذه المادة إلا أنَّ لها تأثير سلبي على الكائن الحي إن زادت كمية الجرعة التي يتم تناولها ، حيث الجرعة اليومية القصوى المسموح بها للبالغين تتراوح (150-200mg) في اليوم وللأطفال فوق عمر السنة (0.5-2mg/kg) من وزن الجسم يومياً ويتم العلاج به أثناء المرض لمدة 12 أسبوع، والكمية الواجب تقديمها للماشية عند الضرورة (2.5mg/kg) باليوم والمدة الزمنية المقترحة للعلاج تتراوح من يوم إلى ثلاثة أيام. حيث زيادة تركيز الديكلوفيناك في الجسم يُسبب خلل ملحوظ على البنية الكلوية ووظيفتها [8]. الديكلوفيناك يُثير قلقاً خاصاً بسبب وجوده في المياه السطحية والجوفية، لذلك يُوصى بوضع معايير الجودة البيئية لديكلوفيناك الصوديوم في المياه عند 5ng\l وهي القيمة التي تُراعي الحاجة إلى اتخاذ تدابير احترازية لحماية النظم البيئية للمياه الجوفية وضرورة الحفاظ على الكائنات الحية[9]، بناءً عمَّ سبق لا بدَّ من وجود طريقة لتحديد مادة ديكلوفيناك الصوديوم سواء في المياه أو في السوائل البيولوجية، حيث يوجد عدة طرائق تحليلية تم التصريح عنها لتحليل الديكلوفيناك في المستحضرات الصيدلانية مثل التحليل الكروماتوغرافي والرحلان الكهربائي الشعري وقياس السعرات الحرارية بالمسح التفاضلي والقياس الوزني والقياس الطيفي الضوئي، تعتمد الطريقة الرسمية لتحديد ديكلوفيناك الصوديوم بواسطة دستور الأدوية البرازيلي طريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، بشكل عام تتطلب هذه التقنيات أدوات تستغرق وقتاً طويلاً وكلفة عالية [10-14] لذلك نسعى في هذا البحث لإيجاد طريقة تحليلية لديكلوفيناك الصوديوم ذات كلفة منخفضة وحساسية ودقة عالية اعتماداً على تصميم مسرى انتقائي باستخدام عجينة الكربون المعدلة، حيث يعرف المسرى الإنتقائي بأنه حسّاس يزودنا بمعلومات مستمرة عن الوسط الموجود فيه المادة المدروسة ويحول الاستجابة إلى إشارة قابلة للكشف، حيث تُعد المساري الانتقائية أدوات مهمة في المجالات التحليلية ويبدو ذلك جلياً من خلال التقدم الملموس للتقانات الإلكتروكيميائية في تحديد ودراسة عدد كبير من المركبات الكيميائية ولاسيما الصيدلانية منها، وتزايد الاهتمام بالمساري الانتقائية مع تزايد التطور الصناعي ونظراً للدور والفائدة الكبيرين لتلك المساري في مجال المراقبة والتحديد ميدانياً حيث نستطيع من خلال هذه المساري إجراء قياسات وتحاليل صعبة القياس بطرائق أخرى بالشكل الكافي، مما جعل استخدام المساري الإلكتروكيميائية بأنواعها المختلفة وبشكل خاص الإنتقائية للأيونات في جميع المجالات البيئية، الزراعية، الصناعية، الطبية، الصيدلانية والتحاليل الطبية وغيرها من مجالات تحليلية أمراً مُلحاً يضع على عاتق الباحثين في مجال الكيمياء التحليلية مسؤولية كبيرة لتطوير وابتكار مساري جديدة بهدف السرعة والدقة والتكرارية في القياس، والانتقائية لأنواع محددة من الأيونات. [15]



الشكل (1) يوضح بنية ديكلوفيناك الصوديوم.[16-17]

2. أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى دراسة تأثير المادة الفعَّالة على المسرى العامل المُحضر بعجينة الكربون المُعدلة من أجل تحديد ديكلوفيناك الصوديوم بالطريقة الكمونية كونها طريقة كهربائية ذات أداء تحليلي مناسب تمتلك ميزات اقتصادية وتحليلية كبيرة تتضمن الأجهزة البسيطة والحساسية العالية والدقة والاستجابة السريعة ولا حاجة للمعالجة للعينة قبل التحليل وانخفاض تكلفة التحليل.

3. طرائق البحث ومواده:

جميع المواد المستخدمة ذات نقاوة عالية وهي: بودرة الغرافيت، دي بوتيل فتالات(DBP)، زيت البارفين (P.Oil) نقاوة 98% (SOLVAY)، ديكلوفيناك الصوديوم(DS) من شركة أمانثا فارما بنقاوة 99%، 1,10- فينانثرولين بنقاوة 99.5% من شركة (HiMedia)، نترات الفضة ($AgNO_3$) بنقاوة 99.8% من شركة (Merck)، أكسيد الفضة(Ag_2O)، إيتانول بنقاوة 99%، ميتانول بنقاوة 99%، ماء أحادي التقطير، ماء ثنائي التقطير، منظم فوسفاتي لضبط pH الوسط ويحل محل الكهرليت. بالإضافة لذلك جهاز آفومتر، ميزان حساس شركة Sartorios رقم TE64، أسلاك نحاس، أدوات زجاجية، أطباق بتري.

4. تحضير عجينة الكربون المُعدلة من مكوناتها الأساسية:

1.4. عجينة تحوي معقد الفضة مع ديكلوفيناك الصوديوم كمادة فعّالة:

تمّ تحضير معقد الفضة مع الديكلوفيناك كمادة فعالة وذلك بتفاعل 25ml من محلول ديكلوفيناك الصوديوم (0.01M) مع 25ml محلول نترات الفضة (0.01M) وبعد التحريك لمدة ساعة تمّ ترشيح المحلول والحصول على راسب أبيض اللون، جُفف الراسب بالفرن عند الدرجة $40C^o$ لمدة خمس ساعات [18]، غالبًا ما يُكوّن أيون الديكلوفيناك معقدًا مع الفضة من خلال مجموعة الكربوكسيلات ($-COO^-$), حيث تتبرع بأحد أزواج الإلكترونات إلى أيون الفضة Ag^+ لتكوين رابطة تساندية فتكون الوحدة البنائية للمعقد [Ag(dicl)] [19].تمّ مزج هذا المُعقد بنسب محددة مع بودرة الغرافيت كمادة خاملة موصلة للتيار الكهربائي بالإضافة لدي بوتيل فتالات كمادة مُلدنة كلٌ على حدى، تُمزج هذه المكونات بنسب مُحددة ضمن طبق بتري وتوضع في الفرن لمدة نصف ساعة وتُترك لليوم التالي.

2.4.عجينة تحوي معقد ديكلوفيناك الصوديوم مع 1,10- فينانثرولين كمادة فعّالة:

تمّ تحضير معقد ديكلوفيناك الصوديوم مع 1,10- فينانثرولين $[Na_2(phen)_2(H_2O)4][dicf]_2$ بمزج (0.319 g, 1 mmol) من ديكلوفيناك الصوديوم و (0.198 g, 0.1 mmol) من 1,10 فينانثرولين في 50ml ميتانول تحت التقطير المرتد لمدة ساعتين، ثمَّ ترك المزيج حتى يبرد في درجة حرارة المختبر بعدها يُترك بدون تحريك لمدة أسبوعين

حتى ظهور بلورات وردية اللون [20]، ثمّ تمَّ مزج هذا المعقد بأوزان محددة مع بودرة الغرافيت والبرافين كمادة ملدنة في نسب مُحددة في طبق بتري ووضعها في الفرن نصف ساعة وتركها لليوم التالي

3.4. عجينة تحوي مادة أوكسيد الفضة Ag_2O كمادة فعّالة:

تمّ تحضير العجينة بمزج أوزان مُحددة من أوكسيد الفضة (Ag_2O) كمادة فعّالة مع بودرة الغرافيت والمادة المُلدنة التي هي دي بوتيل فتالات في نسب مُحددة في طبق بتري ووضعها في الفرن لمدة نصف ساعة وتركها لليوم التالي.

4.4. تحضير المسرى العامل:

يصمم جسم المسرى في العادة من أنبوب بلاستيك أو تفلون أو زجاج، في هذا العمل تمّ استخدام سيرانغ من البلاستيك بقطر10mm كجسم للمسرى يوضع بداخله سلك من النحاس بغرض توصيل التيار الكهربائي ويكون ملامساً للسطح كما في الشكل (2)، يُطبق في نهاية جسم المسرى عجينة الكربون المُحضرة كما ورد سابقاً ويوصل المسرى بخلية قياس فرق الكمون، تتألف من المسرى العامل المُحضر ومسرى مرجعي (فضة/كلوريد الفضةAg/AgCl) له كمون ثابت 0.222v عند الدرجة $25C^o$ ويتم وصل كلا المسريين بمقياس كموني آفومتر كما في الشكل (3) [21-23].

الشكل 2: نموذج عن المسرى المحضر

الشكل 3: صورة للخلية الكمونية المستخدمة

5. النتائج والمناقشة:

1.5. تأثير المادة الفعّالة في عجينة الكربون المُعدلة:

تأتي أهمية المادة الفعالة من الدور الذي تلعبه كمادة حاملة للأيون ionophore والتي تُحدد انتقائية المسرى تجاه أيون مُعين. حيث تكون المادة الفعّالة عادةً إما مُعقدات أو أكاسيد معدنية أو أملاح ضعيفة الذوبان[24]. يُحدد تركيز ديكلوفيناك الصوديوم وفق معادلة نرنست: $E = E^0 - \frac{0.059}{1} Log[DC]$ نجد من هذه المعادلة أن شرط من شروط الكمونية هو تحقق الميل النرنستي الذي يبلغ للأيونات الأحادية التكافؤ (59±3)mv/decade [25]، تمَّ تحضير

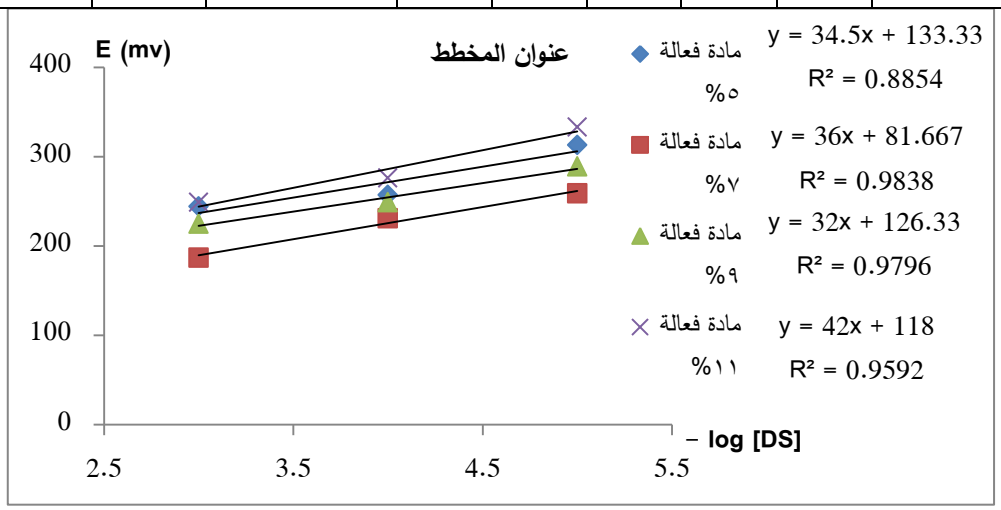
مجموعة من المساري تحوي نسب مختلفة من مواد فعّالة مختلفة وأيضاً نسب متفاوتة من الغرافيت ودي بوتيل فتالات كملدن وذلك بالنسبة لعجينة كربون وزنها 1gr ثمَّ دُرس كمون الخلية بالمقارنة مع مسرى مرجعي فضة/كلوريد الفضة.

1.1.5. عجينة تحوي معقد الفضة مع الديكلوفيناك كمادة فعّالة:

مما سبق يتبين أنَّ استجابة العجينة جيدة ضمن مجال تركيز $(10^{-5}–10^{-3}mol.L^{-1})$ وأبدت استجابة نرنستية كما موضح في الجدول (1) والشكل (4) ثم تصبح الاستجابة ضعيفة في التراكيز المنخفضة، وبالمقارنة بين قيم الميل وقيمة R^2 عند كل نسبة من المادة الفعالة نجد أنّ أفضل نسبة للمادة الفعالة هي 7% كونها تتمتع بمعامل ارتباط أفضل من النسبة 11% ويبلغ الميل عندها 36 mv\decate.

الجدول (1): نسب المواد المكونة لعجينة الكربون المُعدلة بمعقد الفضة مع الديكلوفيناك كمادة فعالة.

مكونات عجينة الكربون المعدلة			E(mv)					الميل
Graphite%	DBP%	المادة الفعالة%	[DC] mol.L⁻					mv/ decade
			10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	
47.5	47.5	5	244	257	313	315	312	34.5
46.5	46.5	7	187	231	259	261	253	36
45.5	45.5	9	225	249	289	296	315	32
44.5	44.5	11	249	276	333	335	315	42



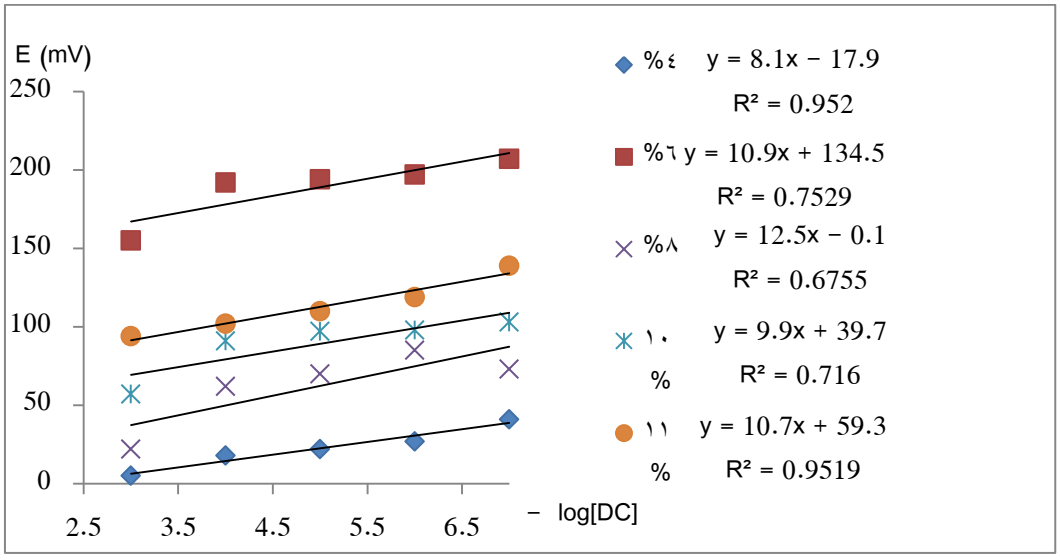
الشكل 4: رسم توضيحي للعلاقة بين E mv و $Log[DC]$ – عند استخدام عجينة الكربون المعدلة بمعقد ديكلوفيناك الفضة

2.1.5. عجينة تحوي معقد ديكلوفيناك الصوديوم مع 1,10_phenanthroline.

يتبين من الجدول(2) والشكل (5) أنّ المادة الفعالة المستخدمة في هذه العجينة لا تتمتع بجذب عالي لمادة الديكلوفيناك لذلك ميل المنحني الذي يدرس العلاقة ما بين كمون المسرى ولوغاريتم تركيز المادة المدروسة بعيد عن الميل النرنستي الذي يبلغ لأيون الديكلوفيناك الذي يُعتبر أحاي التكافؤ $(59 \pm 3mV)$ وكان أعلى قيمة للميل لهذه المادة الفعالة هي 12.5عند نسبة8% .

الجدول 2: يُبين نسب المواد المكونة لعجينة الكربون المُعدلة بمعقد الديكلوفيناك مع 1,10 فينانثرولين

مكونات عجينة الكربون المعدلة			E(mv)					
Graphite%	DBP%	نسبة المادة الفعالة%	[DC] mol.l^{-}					slope mv/decade
			10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	
49	49	2	2	2	2	1	3	—
48	48	4	5	18	22	27	41	8.1
47	47	6	145	182	184	187	197	10.9
46	46	8	2	42	50	65	53	12.5
45	45	10	17	51	57	58	63	9.9
42	42	16	34	42	50	59	79	10.7



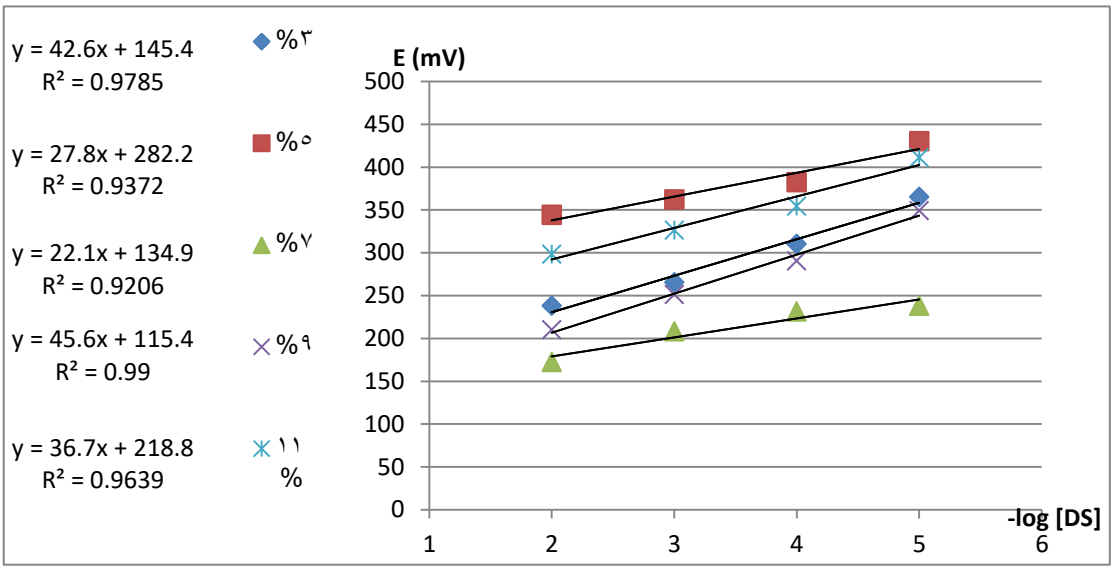
الشكل 5: العلاقة بين فرق الكمون ولوغاريتم تركيز الديكلوفيناك [Log[DC]− باستخدام قطب عجينة الكربون المعدلة.

3.1.5. عجينة تحوي أوكسيد الفضة Ag_2O كمادة فعالة:

يتبين من الجدول(3) والشكل (6): أنَّ استجابة المسرى جيدة لمادة الديكلوفيناك ونلاحظ أنّ أفضل نسبة لأوكسيد الفضة كانت 9% بقيمة ميل 45.6mv\decate. ولكن عند تكرار القياس في اليوم التالي لوحظ تغيير القيم وعدم وجود فرق في قيمة الكمون بين كل تركيز والذي يليه لذلك لايمكن اعتماد العجينة في تحديد المادة المدروسة لأنّ التكرارية سمة أساسية لاعتماد المسرى في التحليل. يُعزى ذلك لتحول أوكسيد الفضة إلى الفضة المعدنية مما يؤدي لتخرب سطح المسرى.

الجدول3 : يبين نسب المواد المكونة لعجينة الكربون المعدلة بأوكسيد الفضة

مكونات عجينة الكربون المعدلة			E(mv)					
Graphite%	DBP%	نسبة المادة الفعالة%	[DC] mol.L^{-}					Slope mv\decate
			10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	
48.5	48.5	3	238	265	310	365	375	42.6
47.5	47.5	5	244	262	282	330	340	27.8
46.5	46.5	7	172	208	231	238	269	22.1
45.5	45.5	9	210	251	290	349	309	45.6
44.5	44.5	11	248	276	304	361	319	36.7



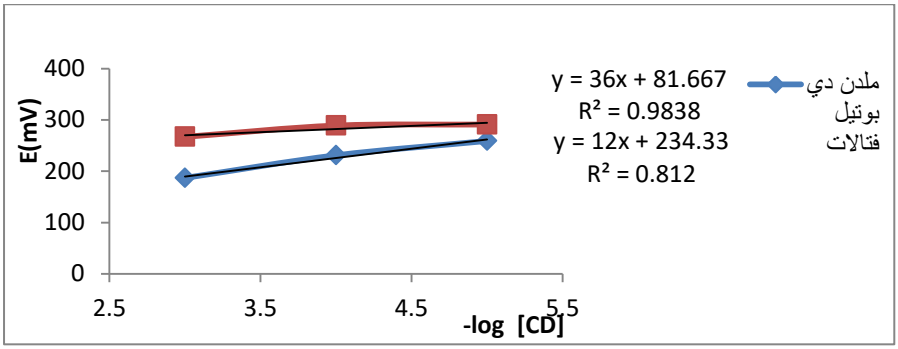
الشكل (6): الرسم البياني يوضح علاقة نرنيست لتحديد الدكلوفيناك عند استخدام عجينة الكربون المعدلة بأوكسيد الفضة

نلاحظ مما سبق أيضاً اختلاف قيم الميل باختلاف المادة ونسبها في عجينة الكربون المعدلة المحضرة لتحديد الديكلوفيناك بالطريقة الكمونية حيث نرى في الشكل (4) العجينة المعدلة بمعقد ديكلوفيناك الفضة أعطت قيم ميل أعلى من العجينة المعدلة بمعقد ديكلوفيناك 1,10 فينانثرولين الشكل(5)، وأفضل نسبة تعديل كانت 7% ديكلوفيناك الفضة بقيمة ميل (36 mv|decate) ومعامل ارتباط مقارنةً مع العجينة المعدلة بمعقد الديكلوفيناك مع 1,10 فينانثرولين التي كانت (12.5mv\decate) لذلك دُرست الشروط التحليلية والتقنية عليها بغرض دراسة إمكانية تحسين قيمة الميل

ومدى قربه من الميل النظري. تمّ استبعاد العجينة المعدلة بأوكسيد الفضة نظراً لعدم التكرارية وثبات قيم الكمون مع مرور الزمن التي تمثل شرط ضروري لاعتماد المسرى.

2.5. دراسة تأثير اختلاف الملدن:

يتضح من الشكل(7) أنّ الملدن دي بوتيل فتالات هو الأنسب في العمل الحالي لأنه يتمتع بقيمة ميل أعلى التي تبلغ 36mv\decte وأيضاً المُلدن دي بوتيل فتالات يُعطي قوام للعجينة جيد جداً مُقارنةً بالبرافين حيث تكون العجينة أكثر سيولة وصعبة التطبيق بنهاية جسم الإلكترود .



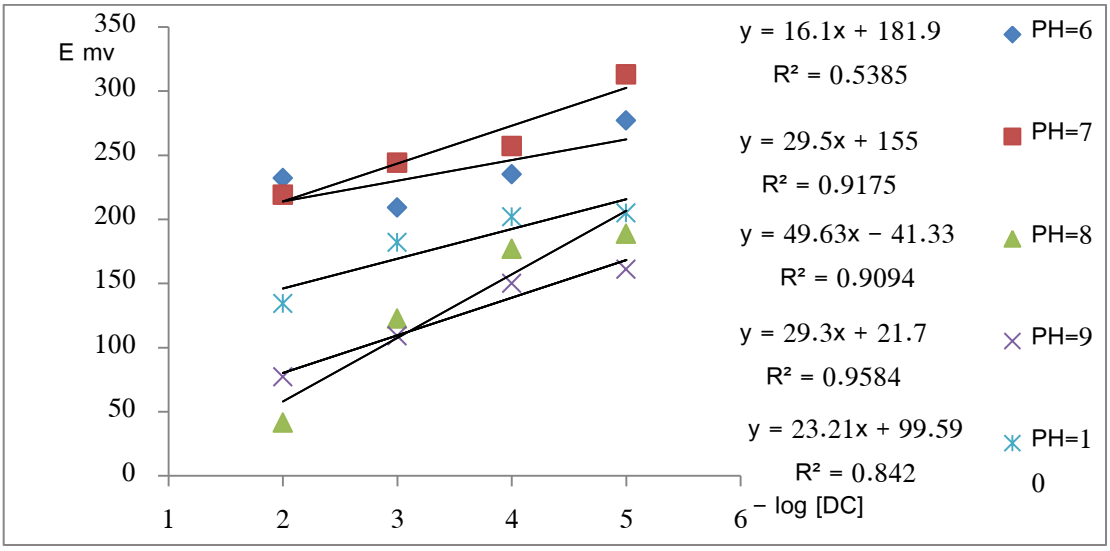
الشكل (7) المقارنة بين ميل الخط البياني بين لعجينة الكربون المعدلة بـ دي بوتيل فتالات (DBP) والبرافين.

3.5. تأثير قيمة pH الوسط :

حضرت جميع المحاليل المستخدمة في دراسة المادة الفعالة المناسبة ونسبها بماء ثنائي التقطير أي بوسط معتدل تقريباً pH=6.8 فمن الضروري دراسة تأثير أيونات H^+ وoH^- على خلية القياس ومدى إعاقة هذه الأيونات للتحليل، وقد تمت دراسة pH المحلول المناسب بواسطة المسرى ذو عجينة الكربون المعدلة ب 7% من معقد ديكلوفيناك الفضة وتمّ تحضير المحاليل باستخدام0.1M منظم فوسفاتي ويلعب دور الكهرليت أيضاً .

الجدول 4: يبين تأثير pH الوسط على عجينة الكربون المعدلة بمعقد الفضة مع الديكلوفيناك.

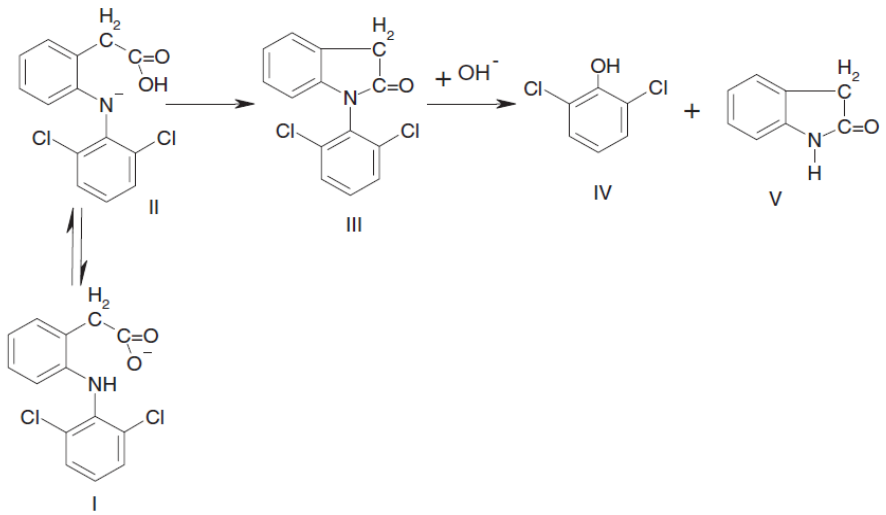
C mol.L^{-1}	pH=6 E mv	pH=7 E mv	pH=8 E mv	pH=9 E mv	pH=10 E mv
10^{-2}	232	219	41.3	77	134.3
10^{-3}	209	244	122.6	109	182
10^{-4}	235	357	177	150	202
10^{-5}	277	313	188.6	161	205
10^{-6}	257	315	97	160	207



الشكل 8: تأثير pH الوسط على استجابة مسرى عجينة الكربون المعدلة بمعقد ديكلوفيناك الفضة

نلاحظ أنه تمت دراسة الاستجابة الكمونية للمسرى المحضر ضمن مجال الـ pH [11 – 6] وكانت استجابة المسرى عند pH=6 ضعيفة لمركب ديكلوفيناك الصوديوم وهذا يُعزى إلى تحول ديكلوفيناك الصوديوم في الأوساط الحمضية إلى حمض الديكلوفيناك ضعيف الذوبان، حيث كانت أفضل قيمة للميل عند pH=8 كما في الشكل 8. ديكلوفيناك الصوديوم يتفاعل في الأوساط القلوية مع شاردة الهيدروكسيل وهذا يؤدي لتشكل نواتج غير مرغوبة عند التحليل.

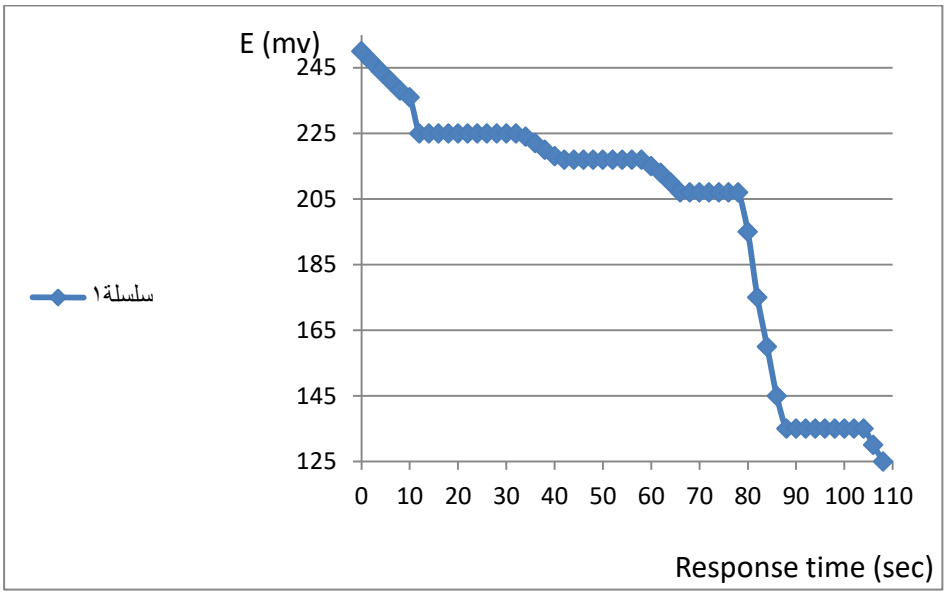
$$\text{Diclofenac–Na}+H^+ \longrightarrow \text{Diclofenac–H (acid)}+Na^+ \quad \text{في الوسط الحمضي}$$



الشكل(9): تأثير الوسط القلوي على ديكلوفيناك الصوديوم pH>9 [26]

4.5. دراسة زمن الاستجابة وزمن الثبات:

يعد زمني الاستجابة والثبات إحدى الشروط التقنية التي يجب دراستها لأهميتها في التحليل حيث يحددان سرعة التحليل وثبات القيم [27].إذ يوضح الشكل(10) أن بزيادة تركيز المادة المدروسة في المحلول يقل زمن الاستجابة نظراً لسرعة وصول الأيونات إلى سطح المسرى وتراوح زمن الاستجابة بين sec[30– 10]



الشكل (10) تأثير زمن الاستجابة والثبات على مسرى عجينة الكربون المعدلة بمعقد ديكلوفيناك الفضة

5.5. مقارنة مع مساري أخرى لمادة ديكلوفيناك الصوديوم:

الباحث	المادة الفعالة	المادة المُلدنة الأفضل	Slope mv/decade
المسرى المُقترح	ديكلوفيناك الفضة	دي بوتيل فتالات	49.63
Z. Kormosh *et al.*,(2008)	معقد الديكلوفيناك مع بوتيل رودامين B	دي بوتيل فتالات	61 ± 2
E. M. Hussien *et al.*,(2019)	Diclofenac–clomiphene complex	دي بوتيل فتالات	59.1 ± 0.5

6. الاستنتاجات والتوصيات:

1. تمّت دراسة عدة مواد فعالة في تعديل عجينة الكربون، وكانت أفضل مادة هي معقد ديكلوفيناك الفضة .
2. أفضل عجينة تم التوصل لها هي7% معقد ديكلوفيناك الفضة كمادة فعالة،46.5% بودرة الغرافيت، 46.5% دي بوتيل فتالات كملدن، بقيمة ميل 49.63 mv\decate وبمعامل ارتباط 0.9838 عند درجة حموضة pH=8، بزمن استجابة يتراوح بينsec (10 – 30).

7. التوصيات:

نوصي بالبحث عن مواد فعالة جديدة يمكن استخدامها في تعديل عجينة الكربون لتحديد ديكلوفيناك الصوديوم، كما نوصي أيضا بعدم استخدام المواد التي تطرقنا إليها في البحث في الطريقة الكمونية لأننا أثبتنا عدم جدارتها في تحديد ديكلوفيناك الصوديوم.

Reference

[1] S. Fadel,. A.S Al-kadumi,. *et al.*, "A developed method for the estimation of diclofenac sodium via coupling with diazotized 4-aminoacetophenone," *Egyptian Journal of Chemistry*, (2021).

[2] Z . Kormosh, I. Hunka, and Y. Bazel, An electrode immobilized in a graphite matrix with ion pair complex for the determination of diclofenac in pharmaceuticals, Journal of the Iranian Chemical Research,(2008).

[3] A. Hyali,. A. Taee, "Indirect determination of diclofenac sodium through its interaction with the aniline oxidation peak," *Journal of the Turkish Chemical Society*, vol. 11, no. 1, pp. 47–54, (2024).

[4] Yilmaz B, Ciltas U. Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations by voltammetry and gas chromatography methods. J Pharm Anal. 5(3):153-160. PMCID: PMC5762207(2015).

[5] B. K. Chethana, S. Basavanna, and Y. Arthoba Naik., Voltammetric Determination of Diclofenac Sodium Using Tyrosine-Modified Carbon Paste Electrode. Industrial & Engineering Chemistry Research51 (31), 10287-10295,(2012)

[6] S. W. Jaros, U. K. Komarnicka, A .Kyzioł, B. Pucelik, D. S. Nesterov, , A. M. Kirillov, and P.Smolenski, Therapeutic potential of a water-soluble silver-diclofenac coordination polymer on 3D pancreatic cancer spheroids. Journal of Medicinal Chemistry, 65(16), 11100-11110, (2022).

[7] R.Yasmeen, L. Asif, and S. Djeffal, Impact of diclofenac a non-steroidal anti-inflammatory veterinary pharmaceutical drug on vultures. Pakistan Journal of Zoology [Internet], 54(1), 423-31,(2021)

[8] H. Mustafa, I. Alkan, O. Dentz, B. Altunkaynak, E.Annaç, and S. Kaplan, A study on the toxic effect of different doses of diclofenac sodium on the development of the kidney in the postnatal period. International Journal of Morphology, 37(3),(2019) .

[9] C.Duarte, T.Lorenzo, and A. S. Reboleira, Environmental risk of diclofenac sodium in European groundwaters: implications for setting environmental quality standards. *Research Square*, (2024).

[10] M. C. Oliveira, E. H. Bindewald, L. H. Marcolino, and M. F . Bergamini, Potentiometric determination of Diclofenac using an ion-selective electrode prepared from polypyrrole films. Journal of Electroanalytical Chemistry732, 11-16, (2014) .

[11] I. Matijašević, M. Kulizić, L. Bacetić, D. Gavrilović, R. Baošić, and A. Lolić, Polyglycine modified glassy carbon electrode for ibuprofen determination. ChemistrySelect, 8(24), e202300827, (2023).

[12] S. Zhu, M.M. Recent advances in applications of liquid chromatography–tandem mass spectrometry to the analysis of reactivedrug metabolites. Chem. Biol. Interact., 179(1), 25-37,(2009).

[13] G. Rakhymbay, F. Vacandio, and K. Avchukir, Using PANI| In2O3 Composite for Indirect Electrochemical Detection of Diclofenac Sodium via Polyaniline Oxidation Peak. Electrocatalysis16(2), 282-291, (2025).

[14] G. Y. Aguilar-Lira, G. A. Álvarez-Romero, A. Zamora-Suárez, M. Palomar-Pardavé, A.Rojas-Hernández, J. A. Rodríguez-Ávila, and , M. E. Páez-Hernández. New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry,794, 182-188, (2017).

[15] H.Nasser, M.B. Khalil, E . Baddour, Manufacturing of selective electrode using modified graphite paste to determine cadmium ion in aqueous solution and studying its potential properties, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies – Basic Sciences Series, vol. 14, no. 5, p. 9142,(2019).

[16] T. Sultana, M. D. Sohel, M. H. Kawsar, and R. Banoo,. In vitro dissolution study and assay of diclofenac sodium from marketed solid dosage form in Bangladesh. Journal of Bioanalysis & Biomedicine, 9,(2017).

[17] Y. Li, X. Qi, M., Xue, X., Wu, X. F., Wu, Y. F., Chen, and J. Ren, The relationship between diphenylamine structure and NSAIDs-induced hepatocytes injury. Toxicology letters, 186(2), 111-114,(2009).

[18] R. Maleki,. A. A. Matin, R. Hosseinzadeh, A. Jouyban, PVC membrane sensor for diclofenac applications in pharmaceutical analysis and drug binding studies," *Pharmazie*, vol. 62, pp. 672–677, (2007).

[19] S. H. Alisir, B. Sariboga, S. Caglar, and O. Buyukgungor, Synthesis, characterization, photoluminescent properties and antimicrobial activities of two novel polymeric silver (I) complexes with diclofenac. *Journal of molecular structure*, *1130*, 156-164, (2017).

[20] S. Shah,Z. Shah,. *et al.*, "Sodium, potassium, and lithium complexes of phenanthroline and diclofenac: first report on anticancer studies," *ACS Omega*, vol. 4, pp. 21559–21566, 2019.

[21] M. A.Tantawy, I. A. Wahba, S. S. Saad, and N. K. Ramadan, Two fabricated carbon paste electrodes for novel potentiometric determination of probenecid in dosage form and human plasma. Scientific Reports, 12(1), 20418, (2022).

[22] Y. Zhang, Z. Li, X. Guo, G. Liu, and S. Zhang, Potentiometric sensor based on carbon paste electrode for monitoring total residual chlorine in electrolytically-treated ballast water. Sensors, 21(2), 350, (2021).

[23] M Monzon, C., Vera-Candioti, L., & del C Sarno, M. Fast and Efficient Monitoring of Diclofenac Dissolution Profile by CE. Current Pharmaceutical Analysis, 10(1), 38-43, (2014).

[24] Z. Al Hamad, H Nasser F. Alaa Alden, Determination of chloride anion by potentiometric method based on carbon paste electrode modified with silver chloride, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies – Basic Sciences Series, vol. 45, no. 1, (2023).

[25] C. M. Krowne, Nernst equations and concentration chemical reaction overpotentials for VRFB operation. Journal of The Electrochemical Society, 170(10), 100534, (2023).

[26] R. Chadha, N. Kashid, Namdev and D.V.S. Jain, Kinetics of degradation of diclofenac sodium in aqueous solution determined by a calorimetric method. Die Pharmazie. 58. 631-5, (2003).

[27] K. Alabid,. H.Nasser, "Study of some effective factors on the work of fluoride selective electrode," *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies*, vol. 99, no. 4, (2017).