Selective Detection of Magnesium ions(II) using a new modified carbon paste Electrode

Sameaa Alhrry *
Dr. Hajar Nasser**
Dr. Mosaab Khalel***

(Received 29 / 4 / 2025. Accepted 27 / 7 / 2025)

□ ABSTRACT □

In this work, we adopt preparation a new carbon paste electrode for Magnesium ions based on a (7% complex: EDTA (2,2',2",2"'-(ethane-1,2-diyldinitrilo)tetraacetic acid) as electroactive material (45.5% Plasticizers (Paraffin Oil), 45.5% Graphite Powder,2% MgO) , This electrode revealed a good selectivity for ions in a wide linear dynamic range of ($1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$) M . The electrode exhibit a Nernstain response of (27.85) mv per decade of Magnesium ions , the detection limit was (1×10^{-5}) M . The response time was about (25-30) s and the electrode can be used for 3 months at least. The applicable pH range was obtained (5 –9). By using Matched Potential Methods (MPM),The Proposed electrode show a very good selectivity towards Mg^{2+} ion in presence of some Transition , heavy metal ions with the correlation coefficient (0.996) ,SD : 6.83×10^{-5} , RSD : 3.99%, It was found that there were no significant differences between the two methods and the method used is characterized by accuracy and precision.

Keywords: Selective electrode, Carbon paste electrode (CPE), Magnesium ions, Nernstain response

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

* **Master Student in analytical chemistry, Department of Chemistry , Faculty of Science , Latakia University(formerly tishreen) , Syria . sameaa.alhrry@tishreen.edu.sy**

** **Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Latakia(formerly tishreen) , Syria hajar.n.nasser@gmail.com**

***Doctor, Department of Chemistry,Higher Institute for Environmental, University of Latakia(formerly tishreen) , Syria Mosabbkhalil@gmail.com**

الكشف الانتقائي عن أيونات المغنيزيوم(II) باستخدام مسرى جديد لعجينة الكربون المعدلة

سميعه الحرّي*

د.هاجر ناصر**

د.مصعب خليل***

(تاريخ الإيداع 29 / 4 / .2025 قبل للنشر في 27 / 7 / 2025)

□ ملخّص □

تم في هذا البحث تحضير مسرى جديد من عجينة كربون معدلة للكشف عن أيونات المغنيزيوم بناءً على % 7 من المادة الفعّالة (حمض EDTA)، 45.5% مسحوق الغرافيت، 45.5% ملدّن(زيت البارافين)، 2% مادّة محسّنة (MgO)، أظهر هذا المسرى انتقائية جيدة لأيونات المغنيزيوم على مجال خطي واسع من التركيز ($1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$) M بالإضافة إلى ميل نيرنستي قدره (27.85mv/ decade) ، كما وأظهر حد كشف منخفض قدره (1×10^{-5}) M مع زمن استجابة حوالي s (25–30). تبين أنه يمكن استخدام المسرى لمدة 3 أشهر على الأقل.

يمكن استخدام المسرى ضمن مجال pH:(5–9) ، وقد أظهرت طريقة الكمون الموافق (MPM) أن المسرى الكهربائي المقترح يتمتع بانتقائية جيدة تجاه أيون Mg^{2+} في ظل وجود بعض الأيونات المتداخلة الاخرى كأيونات المعادن القلوية و المعادن الثقيلة مع معامل ارتباط R^2=0.996 ، 3.86×10^{-5} M ،SD : 3.99% RSD : وتبيّن أنه لايوجد فروق معنوية بين الطريقتين والطريقة المتبعة تتميز بالدقة والصحّة .

الكلمات المفتاحية: المسرى الانتقائي، عجينة الكربون المعدلة، الميل النيرنستي ، أيون المغنيزيوم، حمض EDTA.

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

*طالبة ماجستير ، كلية العلوم ، جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، سورية Sameaa.alhrry@tishreen.edu.sy

**أستاذ، قسم الكيمياء ،كلية العلوم، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، سورية. Hajar.n.nasser@gmail.com

***دكتور، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)، سورية .
Mosabbkhalil@gmail.com

مقدّمة

يحتل المغنيزيوم مكانةً مهمّةً جداً بين العناصر الكيميائية ، حيث ينتمي إلى فصيلة المعادن القلوية الترابية [2-1] ، وقد شاع استخدامه من قبل الإنسان في شتى مجالات حياته ، ولاسيما الغذائيّة والصحية[3]، فهو يعد عنصراً أساسيّاً في العديد من العمليات الحيوية للكائنات الحيّة، بما في ذلك وظائف الأعصاب والعضلات، كما أنّه يشارك في عمليّة التّمثيل الغذائي وتوازن الهرمونات وتقوية الجّهاز المناعي، ولكن في المقابل يؤدي نقصه في الجسم إلى مشاكل صحيّة مثل ضعف العضلات والتعب المستمر واضطرابات النّوم بحسب منظمة الصّحة العالميّة [9-4]، ونظراً لمتانته القوية وخفّة وزنه فقد احتل مكانةً مهمّة صناعياً ، لاسيما في مجال صناعة البطاريات، وفي مجال صناعة الطائرات .

وانطلاقاً من ضرورة تحديد تركيز هذا العنصر في مختلف العينات لاسيما المحاليل المائية، تم تطوير العديد من الأجهزة للكشف عنه ومتابعته بشكل دوري، مثل قياس الطيف الفلوري للاشعة السينية XRD [10] ، التحليل الطيفي للامتصاص الذري [11]، قياس الطيف الكتلي للبلازما المقترنة حثيًا(ICP-MS) ، جميع الطرائق السابقة تعد مكلفة نسبياً وتحتاج لوقت طويل لتحليل العينات [12] ، تم أيضاً الكشف عن هذ الأيون وتحديد تركيزه باستخام الطرائق التحليلية الكهروكيميائية [15-13]، حيث تعتبر المساري الانتقائية لأيون المغنيزيوم من أبرز هذه الطرائق [18-16]، ولعل المساري المعدلة بعجينة الكربون المعدلة من أكثرها شيوعاً[19] ، فهي تعتبر صديقة للبيئة ويمكن استخدامها حقلياً ، فضلاً عن موثوقيتها .

أهميّة البحث وأهدافه

تتجلى أهمية هذا البحث في تطوير مسرى كهركيميائي انتقائي بسيط للكشف عن أيونات المغنيزيوم، وفضلاً عن كونه مسرى غير مكلف نسبياً وفعّال يتّبع نهج الكيمياء الخضراء وهذا ماتجلّى بشكل واضح في التقانة المستخدمة في البحث وموادّه، فإنّه يساهم في تقييم جودة المياه والأغذية وحماية البيئة والإنسان بشكل خاص، مما ينعكس إيجاباً على مختلف جوانب حياته.

طرائق البحث ومواده

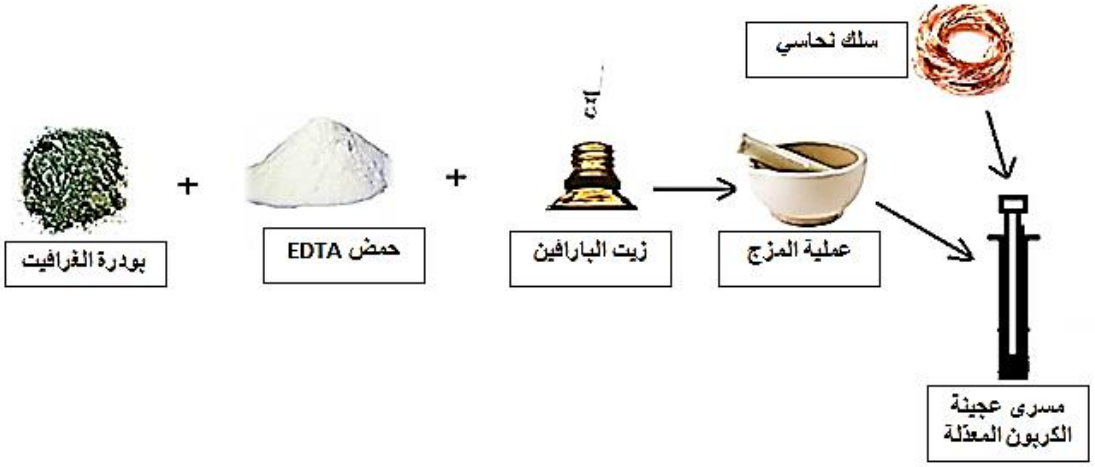
1- المواد المستخدمة في البحث

استخدم كل من بودرة الغرافيت (Graphite powder) عالية النقاوة 99.99% من شركة (Merck)، حمض EDTA ذو النقاوة 99.5% ، ملدنات مختلفة (زيت البارافين Paraffin Oil ، ثنائي بوتيل فتالات Dibutyle Phthalate، ثنائي أوكتيل فتالات Dioctyl Phthalate) ، أكسيد المغنيزيوم ذو النقاوة 98%، أكسيد الزنك ذو النقاوة 99.99% من شركة (Aldrich)، بالإضافة إلى تترافينيل بورات الصوديوم ذو النقاوة 99.5%.

أما بالنسبة للمحاليل العيارية للمغينزيوم فقد حُضّرت انطلاقاً من ملح نترات المغنيزيوم و حُضّرت جميع العينات باستخدام ماء ثنائي التقطير.

2 – تحضير مسرى عجينة الكربون المعدلة وفق النسب المرجحة والمواد المطلوبة:

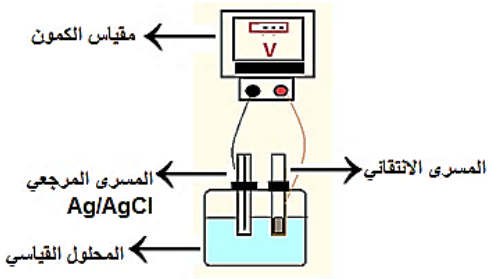
تم تحضير مسرى عجينة الكربون الانتقائي (CPE) لأيونات المغنيزيوم **(II)**Mg باستخدام مسحوق الغرافيت عالي النقاء كمصفوفة موصلة توفر مساراً إلكترونياً فعالاً لنقل الإشارة، وحمض إيثيلين دي أمين رباعي الأسيتيك (EDTA) كأيونوفور انتقائي لأيونات المغنزيوم، وزيت البارافين كمُلدن. تم اختيار كميات جميع المواد المستخدمة بعناية ودقة لتحقيق أفضل ميل نيرنستي ضمن نطاق خطي مثالي. بعد تحضير العجينة، تم تعبئتها بعناية في حقنة بلاستيكية بقطر 3 مم لضمان ملء العجينة بشكل موحد ومنع دخول الهواء إلى مصفوفة المسرى، والذي قد يضعف القياس لاحقاً كما يوضح الشكل 1. لضمان التوصيل الكهربائي الجيد بجهاز القياس، تم إدخال سلك نحاسي في المعجونة بطريقة مناسبة. تم استخدام ورق الصنفرة لضمان تلميع وتجانس سطح المسرى المحضر، وبالتالي ضمان حدوث التفاعلات اللازمة للكشف الانتقائي. تم نقع المسرى أيضاً في محلول نترات المغنيزيوم 1.0×10^{-3} M لمدة 4 ساعة لضمان تهيئته وتشغيله بكفاءة وتحسين أدائه واستقراره أثناء القياس[21–20] .



الشكل (1) : مخطط تحضير مسرى عجينة الكربون المعدلة الانتقائي للكشف عن أيونات المغنزيوم

3– الأجهزة و قياسات الكمون الناتجة

تم اعتماد الطريقة الكمونية المباشرة، حيث تم غمس المسرى العامل المحضر في المحاليل القياسية للعينة المدروسة، ثم قيس كمون هذا المسرى بالنسبة لمسرى مرجعي (فضة/كلوريد فضة) ذو الكمون الثابت (0.222V) باستخدام جهاز قياس الكمون بعد التأكد من توصيل كلا المسريين إليه ، سُجلت بعد ذلك نتائج الكمونات مقابل التراكيز الموافقة المدروسة. يشكّل كلّاً من المسريين العامل والمقارن و مقياس الكمون مايسمى بخلية الكمون [22]، كما هو موضح في الشكل 2. في المرحلة الأخيرة رسمت الكمونات السابقة مقابل لوغاريتم التراكيز الموافقة لها و لُحظ زيادة نسبية للكمونات مقابل التراكيز المدروسة.



الشكل (2) :الخلية المستخدمة في قياس كمون المسرى الانتقائي لأيونات المغنيزيوم

4- النتائج والمناقشة

4-1- دراسة تأثير نسب عجينة الكربون المعدلة في الميل النيرنستي للمسرى الانتقائي المحضّر:

تعتمد النتائج المثالية لعمل المساري الانتقائية ولاسيما القائمة على عجينة الكربون المعدلة بعدة عوامل ، كنسبة ونقاوة المواد الداخلة في تركيب العجينة (الغرافيت ، المادة الفعالة الأساسية ،المواد المحسنة المضافة و الملدنات المناسبة) والتي يجب أن تشكل 100% من تركيب العجينة ،فالاختيار الدقيق للغرافيت يعمل على تحسين نقل الإكترون وبالتالي تحسين الناقلية الكهربائية [25-23]، كما تعمل كل من المواد الفعّالة الأساسية المناسبة تحسين الانتقائية والحساسية بشكل كبير مما يعني تحسّن في الميل النيرنستي وتباعاً انخفاض في حد الكشف ضمن المجال الخطي المناسب الذي يعمل ضمنه المسرى، كما هو موضّح في الجدول (1) .

الجدول (1) :نتائج النسب المحضرة لعجينة الكربون المعدلة بحمض EDTA وزيت البارافين للكشف عن أيونات المغنزيوم في المحاليل المائية

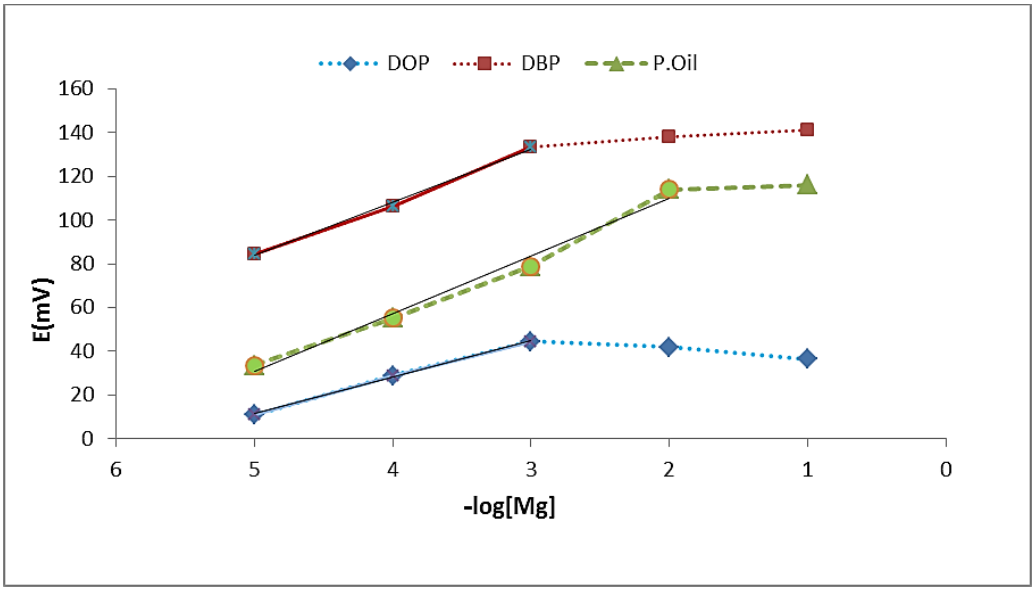
رقم النسبة	التركيب			الميل mv/decade	المجال الخطي mol/l	R^2
	الغرافيت	المادّة الفعّالة	الملدّن			
2	2%	49%	49%	16	10^{-4}-10^{-2}	0.955
3	3%	48.5%	48.5%	13.89	10^{-4}-10^{-1}	0.997
4	4%	48%	48%	23.45	10^{-5}-10^{-3}	0.991
5	5%	47.5%	47.5%	22.55	10^{-5}-10^{-3}	0.932
6	6%	47%	47%	16.6	10^{-5}-10^{-3}	0.989
7	**7%**	**46.5%**	**46.5%**	**25.6**	**10^{-5}-10^{-2}**	**0.992**
8	8%	46%	46%	12.7	10^{-2}-10^{-1}	0.912
9	9%	45.5%	45.5%	17	10^{-6}-10^{-4}	0.936
10	10%	45%	45%	22.7	10^{-5}-10^{-4}	0.955
13	13%	43.5%	43.5%	18.9	10^{-5}-10^{-3}	0.992
16	16%	42%	42%	17.7	10^{-3}-10^{-1}	0.966

لُحظ من خلال دراسة نسب المواد المختارة للمسرى الانتقائي أن النسبة الأفضل كانت (7% مادة فعّالة، 46.5 % غرافيت، 46.5 % ملدن) وحصلنا على مجال خطّي للتراكيز M (1.0×10^{-2} – 1.0×10^{-5}).

علماً أنه لايوجد تناسب طردي أو عكسي مع مكونات العجينة وانما يحدث اختلاف في الاستجابة الكمونيه نتيجه اختلاف مكونات العجينه التي قد تحقق الشروط المطلوبه من حركيه للأيونات أو انخفاض المقاومة الكهربائية حيث تكون الاستجابة الكمونية وفقا لهذه الشروط.

4- 2 – تأثير طبيعة وكمية الملدنات في الاستجابة الكهروكيميائية للمسرى الانتقائي المحضّر

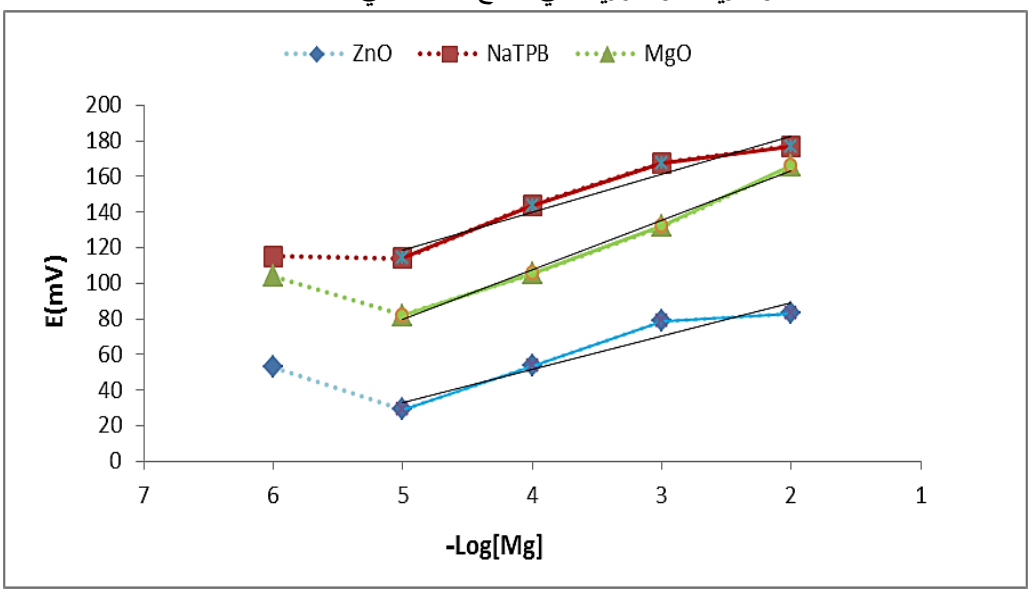
إن اختيار الملدن المناسب لعجينة الكربون المعدلة يعد أمراً مهما للحصول على أفضل مسرى انتقائي ذو خواص فيزيائية وكهروكيميائية مثالية، وذلك لأنه يجعل العجينة سهلة التشكل ويعطيها القوام المثالي، بالإضافة إلى أنه يوفر بيئة مسامية ونفوذية مناسبة لنقل الالكترونات والأيونات بكفاءة إلى سطح المسرى [26,27]. تم اختبار ملدنات مختلفة القطبية (زيت البارافين paraffin oil – ثنائي أوكتيل فتالات الصوديومDOP – ثنائي بوتيل فتالات الصوديوم DPB) مع الاحتفاظ بنسبة ثابتة لكل من الغرافيت والمادة الفعالة المختارة .أبدت العجائن المحضرة ميولاً نيرنستية مختلفة كما في الشكل 3،أعطى Paraffin Oil أفضل ميل نيرنستي وقدره 25.6 mV/decade على مجال خطي 10^{-2}–10^{-5} بينما بلغ ميل عجينة DPB 24.4 mv/decade أما ميل عجينة DOP فقد بلغ 16.78 mv/decade على نفس المجال الخطي . يعتبر زيت البارافين مذيباً غير قطبياً مما يساعد في الحفاظ على الطبيعة الكارهه للماء لعجينة الكربون وتساعد طبيعته غير القطبية على تقليل التداخل مع الأيونات الأخرى بالإضافة الى التحكم في اللزوجة حيث تم اختياره بسبب أدائه التجريبي المميّز، حيث أعطى أفضل ميل نيرنستي مقارنةً بالملدّنات الأخرى مما يعكس أفضل استجابة كهروكيميائية تجاه أيونات المغنزيوم في الموجودة في المحلول.



الشكل (3): تأثير المواد الملدنة على كمون المسرى الانتقائي المحضر لأيونات المغنزيوم

4- 3 - تأثير إضافة المواد المحسّنة في الاستجابة الكهروكيميائية للمسرى الانتقائي المحضّر

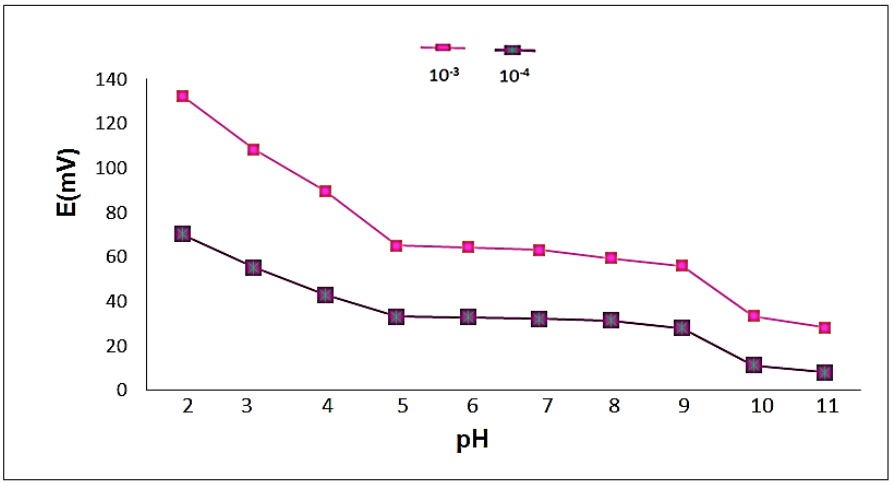
تم إضافة كل من أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الزنك وتترافينيل بورات الصوديوم كل على حدة كمادة محسنة لعجينة المغنزيوم المثالية وفق نسبة (2% مادة محسنة ، 7% حمض EDTA ، 45.5% غرافيت ، 45.5% زيت برافين) وتبين أن عجينة اكسيد المغنيزيوم هي الأفضل حيث لُحظ تحسن بالميل النيرنستي قدره 27.85 mV/decade على مجال خطي 10^{-5}-10^{-2} ومعامل ارتباط R^2=0.996، حيث لوحظ عند إضافته تحسين في التوصيل الكهربائي و زيادة في استقرارية وانتقائية المسرى لأيونات المغنيزيوم بسبب بنيته وخواصّه الكيميائية والفيزيائية والحرارية التي يتمتع بها كما في الشكل4.



الشكل (4): تأثير المواد المضافة المحسنة في كمون المسرى الانتقائي المحضر لأيونات المغنزيوم

4-4- دراسة تأثير تغيرات pH في الاستجابة الكهروكيميائية للمسرى الانتقائي المحضّر

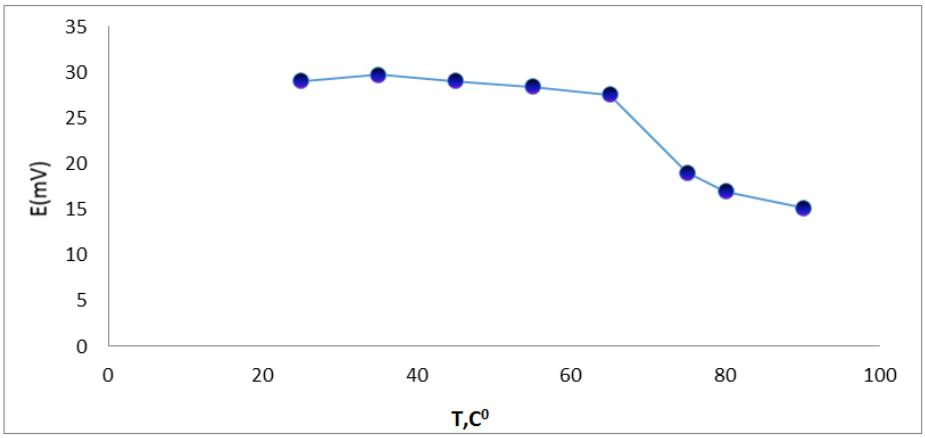
في هذا البحث تمت دراسة تأثير PH على استجابة الكمون للمسرى المحضر، وذلك على مجال(11-2) PH في محاليل Mg(II) القياسية ذات التراكيز M (1.0×10^{-3}) و M (1.0×10^{-4}) ،كما هو موضح في الشكل 5، بقيت القراءات مستقرة على المجال من 5 إلى 9. تفسر التغيرات الحاصلة في القراءات عند قيم pH المنخفضة إلى تأثر المسرى ببروتونات H^+ الحامضية الناتجة وتتداخلها مع أيونات المغنيزيوم الحرّة الموجودة في المحلول المدروس، بينما عند قيم pH الأعلى من 9، يتشكل لدينا هيدروكسيدات المغنزيوم ،مما يسبب تقليل نشاط المسرى نتيجة تغطي سطحه بطبقة عازلة من هذه الهيدروكسيدات ،مما يعيق عمليات نقل الالكترون اللازمة للقياس الدقيق وبالتالي تصبح قراءات الكمون غير منتظمة .



الشكل (5): تأثير تغيرات pHعلى كمون المسرى الانتقائي المحضر

4-5- دراسة تأثير درجة الحرارة في الاستجابة الكهروكيميائية للمسرى الانتقائي المحضّر

تمت دراسة تأثير درجات الحرارة على الإستجابة الكهروكيميائية للمسرى المُحضّر تجاه أيونات المغنيزيوم ، حيث تعتبر مهمة جداً في العلاقة التي وضعها نرنست [28], ويجب دراستها لفهم سلوك المساري الإنتقائية تجاه الأيونات المدروسة، في هذه التجربة تمت دراسة التأثير على مجال درجات الحرارة 25-65 °C ، لوحظ أنه عندما زادت درجات الحرارة لدرجة أعلى من 65 °C بدأت العجينة بالتخرب و وتتسرّبلموادّها ضمن المحاليل المدروسة مما أدى إلى تقليل استجابة المسرى تجاه أيونات المغنيزيوم، بينما بقيت قراءات الكمون مستقرة ضمن المجال من 25-65 °C .

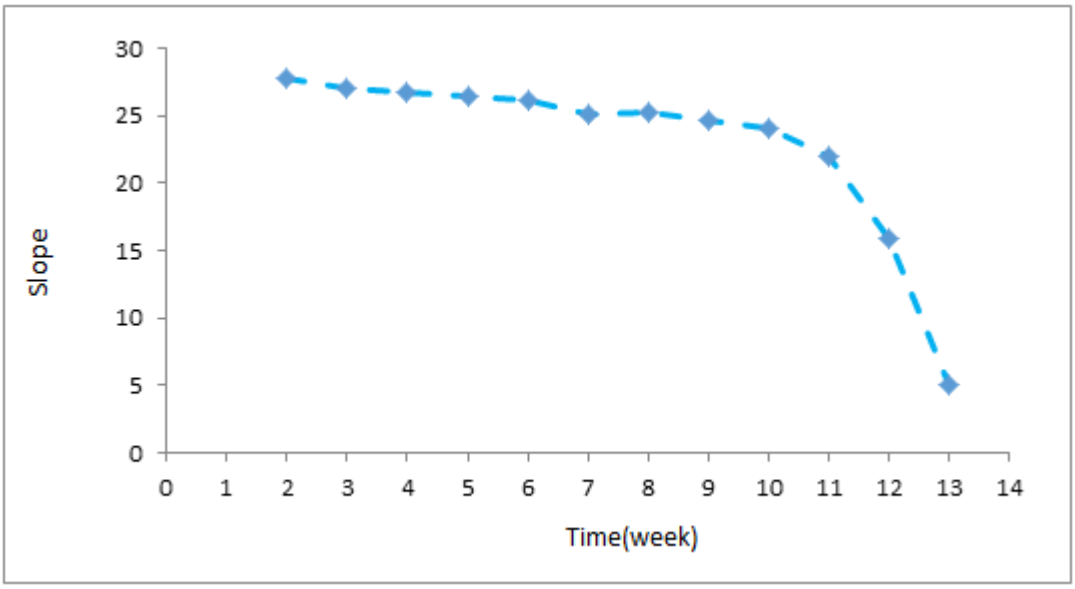


الشكل(6) تأثير درجة الحرارة في الاستجابة الكهروكيميائية للمسرى الانتقائي المحضر

4-6- دراسة زمن استجابة وعمر المسرى الانتقائي المحضر

حُدد زمن استجابة المسرى المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمه ثابتة ضمن محاليل مختلفة التركيز لأيون المغنزيوم تراوحت مابين 1×10^{-5}-1×10^{-2})M) [29] ، وقد احتاج المسرى إلى فترة زمنية قدرها S(30-25) حتى استقرّت قيمته من تركيز لتركيز آخر يليه دون تغييرات أو تشويش في القراءات .

بينما يعتبر من الضروري جداً دراسة عمر المسرى فهو يعبّر عن إمكانيّة استخدام هذا المسرى بشكل متكرر ولفترة زمنية أطول للكشف عن الأيونات المدروسة [30]، وللحفاظ على المسرى المدروس دون تغيير في خصائصه الكهروكيميائية أو استجابته تجاه أيونات المغنيزيوم تم حفظه ضمن شروط ملائمة مما يضمن الحصول على قراءات ثابتة للكمون . تمت مراقبة عمل المسرى بشكل أسبوعي و ضمن مواعيد ثابتة ، وأثناء القياسات لوحظ أن قيم الميل النيرنستي على المجالات الخطيّة بقيت ثابتة خلال الأسابيع الأربعة الأولى ، بينما بدأت بالانخفاض بشكل تدريجي عند الأسبوع 11 بعد ذلك حيث تم تنشيط المسرى من خلال تجديد سطحه بطريقة ملائمة وموثوقة.



الشكل (7): تغير كمون المسرى الانتقائي لأيونات المغنزيوم خلال 14 أسبوع من تحضيره

4-7- دراسة انتقائية المسرى الانتقائي المُحضّر

إن وجود أيونات أخرى مع الأيون الذي يستجيب له المسرى الانتقائي قد يؤثر في كمونه، لذلك تم حساب معامل الانتقائية الذي يعد من أهم الخواص التحليلية للمسرى والذي يمكن من خلاله تقييم مدى استجابة المسرى للأيون المدروس في ظلّ وجود أيونات معيقة ومتداخلة ، إذ اعتمدت طريقة الكمون الموافق في هذا البحث MPM Matched Potential Method ، حيث تعد من أفضل الطرائق التي يمكن استخدامها في جميع ظروف الدّراسة، كما أنها تساهم في تحسين جودة القياسات الكيميائية[31] ، في هذه الطريقة، يتم إعطاء معامل الانتقائية $K_{A,B}^{MPM}$ من خلال نسبة فعالية الأيون الأولي المدروس الناتج إلى فعالية الأيون المتداخل ، حيث يجب أن يكون K<1 حتى تكون الطريقة انتقائية.

أوضحت النتائج المدرجة في الجدول (2) قيم معاملات الانتقائية لأيون المغنزيوم في ظل وجود أيونات مختلفة.

الجدول (2): ثوابت الانتقائية الناتجة عن طريقة (MPM) للمسرى الانتقائي المحضر

Interfering ion	$K^{MPM}_{Mg^{+2},M^{+n}}$
Ag^{+}	5×10^{-4}
K^{+}	2.5×10^{-4}
Na^{+}	4.5×10^{-4}
Bi^{+3}	5×10^{-3}
Cd^{+2}	2.5×10^{-3}
Pb^{+2}	7.5×10^{-3}
Zn^{+2}	5.5×10^{-3}
Ba^{+2}	2.5×10^{-2}
Ca^{+2}	1×10^{-2}

من خلال معاملات الانتقائية المحسوبة تبين أن المسرى الانتقائي المحضّر يتمتع بالانتقائية تجاه أيونات المغنزيوم في ظل وجود أيونات معيقة أخرى.

5- المعالجة الإحصائية للمسرى الانتقائي المحضر في المحاليل المائية القياسية

وضعت العينات ضمن خلية الكمون المحضّرة بعد التأكد من التوصيل الجيد للأسلاك وتمت قراءة تغيرات الكمون المقابلة للتراكيز السابقة كُلّ على حدة، انطلاقاً من الأصغر الى الأكبر على التسلسل، تمت إعادة القراءات ثلاثة مرّات بغرض أخذ المتوسط الحسابي لها وبعد ذلك أجريت معالجة إحصائية للقراءات باستخدام الانحراف المعياري، والانحراف المعياري النسبي المئوي، وأخيراً الاسترجاعية كما هو موضّح في الجدول (3).

الجدول (3): تحديد تركيز المغنزيوم في محاليله المائية العيارية باستخدام خلية المسرى المحضّر

R%	RSD%	SD M	المتوسط الحسابي لثلاثة قراءات M	[X] M
100.17%	3.447%	3.453×10^{-4}	1.001×10^{-2}	1×10^{-2}
96.67%	3.99%	3.86×10^{-5}	9.667×10^{-4}	1×10^{-3}
96.13%	6.18%	5.94×10^{-6}	9.613×10^{-5}	1×10^{-4}
94.57 %	1.64 %	0.015×10^{-5}	0.945×10^{-5}	1×10^{-5}

بالنظر إلى نتائج الإنحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي والاسترجاعية يتبيّن أن الطريقة المتّبعة تتميز بالدقة والصحة ويمكن اعتمادها كطريقة تحليلية.

6-مقارنة نتائج الطريقة المقترحة مع نتائج طريقة مرجعية :

قورنت الطريقة المتبعة في البحث (الطريقة الكمونية) مع طريقة مرجعية معتمدة (طريقة الناقلية الكهربائية)، حيث تم تطبيق الطريقتين السابقتين على محاليل قياسية، ثم طُبق بعد ذلك كل من اختباري، (t فيشر) عند مستوى ثقة 95% وذلك للتأكد من (دقة، صحة) الطريقة إحصائياً، وُضحت النتائج في الجدول (4).

الجدول (4): الخصائص التحليلية للمسرى الانتقائي المحضر للكشف عن أيونات المغنزيوم

الطريقة المتبعة	X [M]	SD [M]	RSD%	R%	confidence interval	t-test	F-test
الطريقة الكمونية	9.667×10^{-4}	3.86×10^{-5}	3.99%	96.67%	9.667×10^{-4} $\pm1.6968\times10$	0.9564	2.462
طريقة الناقلية الكهربائية	0.992×10^{-3}	0.246×10^{-4}	2.48%	99.233%	0.992×10^{-3} $\pm0.6110\times10^{-4}$		

نلحظ من خلال الجدول السابق أن قيمة t المحسوبة (t = 0.9564) أقل من قيمة t المجدولة (4.303) وذلك من أجل ثلاثة قراءات ودرجتي حريّة عند مستوى ثقة 95% وهذا يعني أنه لا يوجد فرق معنوي إحصائيًا في دقة الطريقة المتبعة ، بينما تشير نتيجة F المحسوبة (2.462) عند مستوى الثقة نفسه ودرجات الحرية إلى صحّة الطريقة المتّبعة حيث أنها أقل من قيمة F الجدولية والتي هي (19.0).

7- مقارنة المسرى الانتقائي المحضّر مع المساري الانتقائية المرجعية الأخرى :

تمت مقارنة نتائج المسرى المحضر مع مساري محضرة مرجعية وذلك وفق النتائج الموضحة في الجدول (5).

الجدول (5): مقارنة الخصائص التحليلية للمسرى الانتقائي المحضر مع الخصائص التحليلية لمساري انتقائية أخرى

المادّة الفعّالة المستخدمة في المسرى	حد الكشف M	المجال الخطّي M	الميل النيرنستي (mV/decade)	مجال pH	رقم المرجع
5-Bis (benzoylthio)-1,3-dithiole-2-thione (BZ_2dmit)	5×10^{-10}	1×10^{-9}-1×10^{-2}	29.9±0.7	3.4 – 8.9	32
Magnesium salycilatepolypyrrole dopedwith Titan yellow dye	.....	1×10^{-5}-1×10^{-1}	28.56	4 -9.18	33
5,10,15,20-tetrakis(2-furyl)-21,23-dithiaporphyrin4,5-	8×10^{-6}	9.2×10^{-6}-1×10^{-1}	30 ±1.0567	4-8.4	34
esomeprazole magnesium trihydrate as an ion-association complex	4.13×10^{-6}	1.41×10^{-5} -1×10^{-2}	29.93 ± 0.1	5–8	35

36	3.5–9.0	29.2	1×10^{-5} -× 10^{-1}	1×10^{-5}	4,5-Bis(Benzoylthio)-1,3-Dithiole-2-Thione
المسرى المُحضّر	5-9	27.85	1×10^{-5} -1×10^{-2}	1×10^{-5}	EDTA acid

من خلال الجدول السابق وجد أن المسرى الانتقائي المحضر يوازي في خصائصه التحليلية الخصائص التحليلية لمساري انتقائية مرجعية.

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

تبيّن من خلال ماتقدم سابقاً إمكانية تحضير مسرى انتقائي عامل من عجينة الكربون المعدّلة بحمض EDTAكمادة فعّالة في مصفوفة العجينة، MgO كمادّة محسّنة لزيادة الانتقائية لأيونات المغنزيوم، زيت البارافين كملدّن، الغرافيت كمادّة أساسيّة في العجينة وذلك وفق النّسب الآتية: (2% MgO، 7% حمض EDTA، 45.5% غرافيت ، 45.5% زيت برافين) ، وقد أعطى المسرى ميلاً نيرنستياً قدره 27.85 mV/decade على مجال خطي 10^{-5}–10^{-2} M ومعامل ارتباط R^2=0.996.

وجد بعد اختبار فعّالية المسرى الانتقائي المحضر عند درجات pH مختلفة باستخدام محاليل مخففة من HCl و NaOH إمكانيّة استخدامه ضمن المجال (5–9) و عند مجال درجات الحرارة °C 25–65 .

كما تبيّن أن الكمون يحتاج تقريباً الى فترة زمنية قدرها S(30–25) للوصول الى قيمة ثابتة خلال محاليله المختلفة ، ولحظ من خلال المراقبة الأسبوعية أن المسرى بقي محافظاً على ميله النيرنستي المتوقع خلال الاسابيع الثلاثة الأولى إلى أن بدأ بالانخفاض تدريجياً خلال الأسابيع التالية بينما انخفض بشكل مفاجيء عند الأسبوع 11 وتمت إعادة تنشيط سطحه من جديد.

من خلال اختباري، (t فيشر) 95% وجد أنه لا يوجد فرق معنوي إحصائيًا في دقة وصحة الطريقة المتبعة ويمكن اعتماد الطريقة المتبعة كطريقة تحليلية .

التوصيات:

- العمل على تطبيق المسرى المحضّر والاستفادة منه في مختلف المجالات التي تخدم الإنسان والبيئة .
- توظيف المسرى المحضّر ضمن تقانات آلية كهروكيميائية أخرى .

Reference

[1] F. Habashi, V. Tsimerman, and C. Runge, The periodic table, *Chem. Educator*, Vol. 18, pp. 6-8, (2013).

[2] H. Sigel and A. Sigel, The bio-relevant metals of the periodic table of the elements, *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 74, No. 6, pp. 461-471, (2019).

[3] W. Grzebisz, Magnesium–food and human health, *Journal of elementology*, Vol. 16, No. 2, (2011).

[4] H. Rubin, Magnesium: The missing element in molecular views of cell proliferation control, *Bioessays*, Vol. 27, No. 3, pp. 311-320, (2005).
[5] H.K. Sadhanala, S. Pagidi, and A. Gedanken, High quantum yield boron-doped carbon dots: a ratiometric fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Mg2+ ions, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 9, No. 5, pp. 1632-1640, (2021).
[6] M.H. Pontes, J. Yeom, and E.A. Groisman, Reducing ribosome biosynthesis promotes translation during low Mg2+ stress, *Molecular Cell*, Vol. 64, No. 3, pp. 480-492, (2016).
[7] B. O'Rourke, P.H. Backx, and E. Marban, Phosphorylation-independent modulation of L-type calcium channels by magnesium-nucleotide complexes, *Science*, Vol. 257, No. 5067, pp. 245-248, (1992).
[8] A. Romani, Regulation of magnesium homeostasis and transport in mammalian cells, *Archives of biochemistry and biophysics*, Vol. 458, No. 1, pp. 90-102, (2007).
[9] B.M. Altura (Ed.), *Magnesium and the cardiovascular system*, Karger, (1985).
[10] G.N. Eby, Determination of rare-earth, yttrium, and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchange-X-ray fluorescence procedure, *Analytical Chemistry*, Vol. 44, No. 13, pp. 2137-2143, (1972).
[11] T.V. Ramakrishna, J.W. Robinson, and P.W. West, The determination of calcium and magnesium by atomic absorption spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 36, pp. 57-64, (1966).
[12] K.J. Stetzenbach, M. Amano, D.K. Kreamer, and V.F. Hodge, Testing the limits of ICP-MS: Determination of trace elements in ground water at the part-per-trillion level, *Groundwater*, Vol. 32, No. 6, pp. 976-985, (1994).
[13] X. Gao, H. Huang, S. Niu, H. Ye, Z. Lin, B. Qiu, and G. Chen, Determination of magnesium ion in serum samples by a DNAzyme-based electrochemical biosensor, *Analytical Methods*, Vol. 4, No. 4, pp. 947-952, (2012).
[14] X. Gao, H. Huang, S. Niu, H. Ye, Z. Lin, B. Qiu, and G. Chen, Determination of magnesium ion in serum samples by a DNAzyme-based electrochemical biosensor, *Analytical Methods*, Vol. 4, No. 4, pp. 947-952, (2012).
[15] A. Adeli, R.S. Khoshnood, S. Beyramabadi, M. Pordel, and A. Morsalia, Design and preparation of Magnesium (II) selective electrode based on novel synthetic ligand and optimization by D-optimal method, *Journal of Applied Chemical Research*, Vol. 16, No. 2, pp. 56-71, (2022).
[16] B.T. Altura, T.L. Shirey, C.C. Young, K. Dellorfano, J. Hiti, R. Welsh, and B.M. Altura, Characterization of a new ion selective electrode for ionized magnesium in whole blood, plasma, serum, and aqueous samples, *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, Vol. 54, No. sup217, pp. 21-36, (1994).
[17] C.P. Böke, O. Karaman, H. Medetalibeyoglu, C. Karaman, N. Atar, and M.L. Yola, A new approach for electrochemical detection of organochlorine compound lindane: Development of molecular imprinting polymer with polyoxometalate/carbon nitride nanotubes composite and validation, *Microchemical Journal*, Vol. 157, 105012, (2020).
[18] C. Karaman, O. Karaman, N. Atar, and M.L. Yola, Electrochemical immunosensor development based on core-shell high-crystalline graphitic carbon nitride@ carbon dots and Cd0. 5Zn0. 5S/d-Ti3C2Tx MXene composite for heart-type fatty acid–binding protein detection, *Microchimica Acta*, Vol. 188, pp. 1-15, (2021).
[19] Z. Stanić and S. Girousi, Carbon paste electrodes in potentiometry: the state of the art and applications in modern electroanalysis (a review), (2011).

[20] M. Ghazizadeh, Sensitive voltammetry method for analysis of the antioxidant pyrogallol using a carbon paste electrode with CdS nanoparticle, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, Vol. 5, No. 01, pp. 86-96, (2022).
[21] H.N. Nasser and K.I. Alabid, Preparation of a selective electrode based on a modified carbon paste for determination of phenol in water solutions and study it's by potential method, *Journal. Tishreen. Edu. Sy*, Vol. 44, pp. 83-102, (2022) (in Arabic).
[22] M. Ghazizadeh and H. Asadollahzadeh, A rapid cadmium determination based on ion selective membrane potentiometric sensor by bis (salicylaldehydo) ethylenediimine as carrier, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, Vol. 4, No. 02, pp. 25-33, (2021).
[23] I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, and J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, Vol. 21, No. 1, pp. 7-28, (2009).
[24] I. Švancara and K. Kalcher, Carbon paste electrodes, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, pp. 379-424, (2015).
[25] D.D.L. Chung, Review graphite, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1475-1489, (2002).
[26] G. Skripkiunas, E. Karpova, J. Bendoraitiene, and I. Barauskas, Effect of MWCNT and PCE plasticizer on the properties of cement pastes, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 660, No. 1, p. 012032, IOP Publishing, (2019).
[27] H.M. Abu-Shawish, Potentiometric Response of Modified Carbon Paste Electrode Based on Mixed Ion-Exchangers, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, Vol. 20, No. 5, pp. 491-497, (2008).
[28] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, A. Rodes, E. Herrero, and A. Aldaz, Understanding the Nernst equation and other electrochemical concepts: an easy experimental approach for students, *Journal of Chemical Education*, Vol. 89, No. 7, pp. 936-939, (2012).
[29] C. Maccà, Response time of ion-selective electrodes: Current usage versus IUPAC recommendations, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 512, No. 2, pp. 183-190, (2004).
[30] P. Bühlmann, Y. Umezawa, S. Rondinini, A. Vertova, A. Pigliucci, and L. Bertesago, Lifetime of ion-selective electrodes based on charged ionophores, *Analytical Chemistry*, Vol. 72, No. 8, pp. 1843-1852, (2000).
[31] K. Tohda, D. Dragoe, M. Shibata, and Y. Umezawa, Studies on the matched potential method for determining the selectivity coefficients of ion-selective electrodes based on neutral ionophores: Experimental and theoretical verification, *Analytical Sciences*, Vol. 17, No. 6, pp. 733-743, (2001).
[32] H. Gohari, Determination of magnesium in blood serum by using carbon paste ion selective electrode based on multi-walled carbon nanotubes and nano silicon, *Open Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 1, No. 1, pp. 001-006, (2017).
[33] M.S.J.T. Selvi, A Heterogeneous Precipitate Based Magnesium Ion Selective Electrode-Its Preparation and Analytical Application, (2014).
[34] P. Kumar and Y.B. Shim, A novel Mg (II)-selective sensor based on 5, 10, 15, 20-tetrakis (2-furyl)-21, 23-dithiaporphyrin as an electroactive material, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 661, No. 1, pp. 25-30, (2011).

[35] A.S. Saad, N.S. Ismail, N.S. Gaber, and E.S. Elzanfaly, A chemically modified solid-state sensor for magnesium (ii) ions and esomeprazole magnesium potentiometric assay, *RSC Advances*, Vol. 13, No. 3, pp. 1995-2003, (2023).
[36] H.A. Zamani, A. Nezhadali, and M. Saghravanian, Magnesium-PVC membrane sensor based on 4, 5-bis (benzoylthio)-1, 3-dithiole-2-thione, *Analytical Letters*, Vol. 41, No. 14, pp. 2727-2742, (2008).