Preparation and Characterization of New Ion Selective Electrode for Determination of Vitamin B1

Hiba Ali Nasser *

Dr. Hajar Nasser **

(Received 23 / 5 / 2024. Accepted 24 / 8 /2025)

□ ABSTRACT □

A simple and rapid electrochemical sensor has been developed to determine the concentration of Thiamin hydrochloride (vitamin B_6). This method is based on the ion exchange complex of the Thiamin hydrochloride with zinc chloride as ion pair in paste carbon electrode, and Di-Butyl phthalate as a plasticizer.The electrode shows a Nernstian response within a range of concentrations (9.47×10^{-6}-1×10^{-2}) mol/L within a temperature range of (25-35)^{0}C and a pH range of pH(4-6). It gave a Nernstian slope of 28.715 mv/decade, a response time of60. It was also shown by calculating selectivity coefficients using Matched potential method that the proposed electrode shows high selectivity for vitamin B_1 in the presence of a number of interfering ions (B_6,B_{12},Cu^{2+},K^+,Na^+,Zn^{2+}).

The low values of standard deviation and relative standard deviation indicated the precision of the method. Furthermore, the recovery values, which ranged between 96.10% and 103.00%, demonstrated the accuracy of the method The concentration of vitamin B_1 in some pharmaceutical preparations was determined using the proposed method, giving a recovery of of 98.31% and 97.80% of the true value, with a detection limit of 1.78×10^{-6} mol/L. The results were compared with those obtained from a reference method, and based on the calculation of the F-test and Student's t-test, good agreement was observed between the two methods. Therefore, the proposed selective electrode can be adopted as a potentiometric method for the determination of vitamin B_1.

The proposed method was compared with other reference methods based on the same technique, and it was observed that this method also competes with several others in terms of detection limit, Nernstian slope, and linear range.

Keywords: Thiamin hydrochloride, paste carbon electrode, pharmaceutical preparations.

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

* **PhD Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University(formerly tishreen) , Syria.**

** **Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University(formerly tishreen) , Syria.**

تصنيع ودراسة خصائص مسرى انتقائي جديد لتحديد فيتامين B_1

هبه علي ناصر *

د. هاجر ناصر **

(تاريخ الإيداع 23 / 5 / 2025. قُبِل للنشر في 24 / 8 /2025)

□ ملخّص □

تم تطوير حساس الكتروكيميائي بسيط وسريع لتحديد تركيز كلوريدات الثيامين المعروفة باسم (vitamin B_1). تعتمد هذه الطريقة على تشكيل معقد لكلوريد الثيامين مع كلوريد الزنك كمبادل أيوني في مسرى عجينة الكربون، ودي بوتيل فتالات كملدن.

يُبدي المسرى استجابة نرنستية ضمن مجال تراكيز mol/L (1×10^{-2}-9.47×10^{-6}) ضمن مجال درجة حرارة ^0C(20-35) ومجال حموضة يتراوح بين pH(4-6). حيث أعطى ميل نرنستي 28.715 mv/decade , بزمن الاستجابة 60sec. تبيَّن من خلال حساب معاملات الانتقائية باستخدام طريقة الكمون الموافق أن المسرى المقترح يبدي انتقائية عالية لفيتامين B_1 بوجود عدد من الأيونات المعيقة (B_6,B_{12},Cu^{2+},K^+,Na^+,Zn^{2+}).

لُحظ من خلال القيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري المئوي دقة الطريقة كما أظهرت قيم الاسترجاعية التي تراوحت بين 96.10% و 103.00% صحة الطريقة. تم تحديد تركيز فيتامين B_1 في بعض المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المقترح فأعطى استرجاعية 98.31% و 97.80% من القيمة الحقيقة وحد كشف 1.78×10^{-6} mol/L ، كما تمت مقارنة النتائج مع طريقة مرجعية فلُحظ من خلال حساب معاملي فيشر وستودنت وجود توافق جيد في النتائج بين الطريقتين، لذلك يمكن اعتماد هذا المسرى الانتقائي كطريقة كمونية لتحديد فيتامين B_1.

قورنت الطريقة المقترحة مع طرائق مرجعية أخرى تعتمد نفس التقنية فلُحظ أن هذه الطريقة تنافس عدة طرائق أخرى من حيث حد الكشف والميل النرنستي والمجال الخطي.

الكلمات المفتاحية: كلوريد الثيامين، مسرى عجينة كربون، مستحضرات صيدلانية.

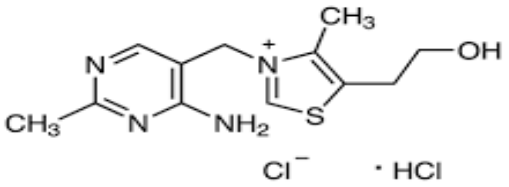
حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* **طالبة دكتوراه- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)- اللاذقية- سورية.**

** **أستاذ- قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)- اللاذقية- سورية.**

مقدمة:

الثيامين (المعروف أيضًا باسم فيتامين B_1) هو فيتامين أساسي قابل للذوبان في الماء. يعمل الثيامين كأنزيم مساعد في استقلاب الكربوهيدرات والأحماض الأمينية. يوجد بشكل طبيعي في الأطعمة، مثل الحبوب والبقول والمكسرات واللحوم في حين أن الحبوب هي المصدر الرئيس للثيامين في النظام الغذائي. تشمل العلامات السريرية لنقصه فقدان الشهية. فقدان الوزن التغيرات العقلية مثل اللامبالاة، وانخفاض الذاكرة قصيرة المدى، والارتباك، والتهيج. ضعف العضلات. وتأثيرات القلب والأوعية الدموية مثل تضخم القلب[1,2]



شكل (1): الثيامين هيدروكلوريد (فيتامين B_1)

تم استخدام العديد من الطرائق التحليلية لتحديد تركيز فيتامين B_1 في المادة الأولية والدوائية وأهمها الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي HPLC [3,4]، والطرائق الطيفية [5,6].

تمتلك هذه الطرائق خصائص جيدة من ناحية الانتقائية والحساسية العاليتين، إلا أنها تتطلب فترة تحليل طويلة وتكلفة باهظة ومعالجة للعينات قبل استخدامها. وبالمقارنة مع الطرائق السابقة تعد الطرائق الكهركيميائية خياراً بديلاً بسبب بساطتها، تكلفتها المنخفضة، حساسيتها العالية، سهولة التصنيع [7,8]، منها الطرائق الفولط أمبيرومترية [9-12] والحساسات الالكتروكيميائية التي تتميز بالحساسية، الانتقائية، السرعة، سهولة الاستخدام [13-17].

مشكلة البحث:

تكمن مشكلة البحث في صعوبة تحديد الفيتامينات بطرائق سهلة وميدانية، فهي تحتاج إلى طرائق مرتفعة التكلفة وصعبة الاستخدام ومن هنا تأتي أهمية البحث.

أهمية البحث وأهدافه:

تتجلى أهمية البحث في مسايرة الأبحاث العالمية في تطوير وتحديث الطرائق التحليلية للكشف والتحديد في المواد النقية والمستحضرات الصيدلانية والغذائية بطريقة سهلة وميدانية، واستخدام هذه الطرائق في المراقبة الدورية الصحية والغذائية. حيث تكمن أهداف البحث باختيار المادة الفعالة بالإضافة لدراسة خواص المعقد التحليلية عبر تقانة IR، ثم اختيار الشروط المثلى التقنية (نسبة المكونات، زمن التجاوب، زمن الثبات)، والتحليلية (الميل النرنستي، درجة الـ pH، درجة الحرارة) لعمل المسرى، ثم إجراء الدراسة الإحصائية على محاليل عيارية (الصحة، الدقة، حد الكشف) وقياس عينات واقعية (صيدلانية) ومقارنة الطريقة المتبعة بطريقة معتمدة وبالطرائق المرجعية.

الأدوات والأجهزة المستخدمة:

1- جهاز قياس ميلي فولط رقمي من شركة vici نوع VC97

2- مسرى الكالوميل كمسرى مقارن

3- مقياس pH/mv من انتاج شركة WTW مزود بمسرى زجاجي جمعي وحساس حراري.

4- ميزان تحليلي بدقة 0.0001 من نوع Sartorius.

5- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من إنتاج شركة DLAB نموذج SP-UV1100.

6- أدوات زجاجية مختلفة من بياشر ودوارق حجمية بحجوم مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث وهي :

1- ثيامين هيدروكلورايد(B_1) ($C_{12}H_{11}NO_3.HCl$)عياري نقاوة 99% إنتاج شركة Titan Biotech Lid

2- غرافيت نقي 99.9% إنتاج شركة Titan Biotech Lid

3- زيت البارافين ($C_{15}H_{11}ClO_7$) إنتاج شركة Merck

4- Dibutyl phthalate(DBPH)($C_{16}H_{22}O_4$) إنتاج شركة Merck

5- Dioctyl phthalate (DOPH)($C_{26}H_{38}O_4$) إنتاج شركة BDH

6- كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) نقاوة 99% إنتاج شركة Chem-Lab

7- حمض كلور الماء(HCl) نقاوة 37% إنتاج شركة Loba Chem

8- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) نقاوة 99% إنتاج شركة Eurolab

9- بيريدوكسين هيدروكلورايد (B_6) ($C_8H_{11}NO_3.HCl$) عياري نقاوة 99% إنتاج شركة TMMEDIA.

10- سيانوكوبالامين (B_{12}) ($C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$) عياري نقاوة 99% إنتاج شركة TMMEDIA.

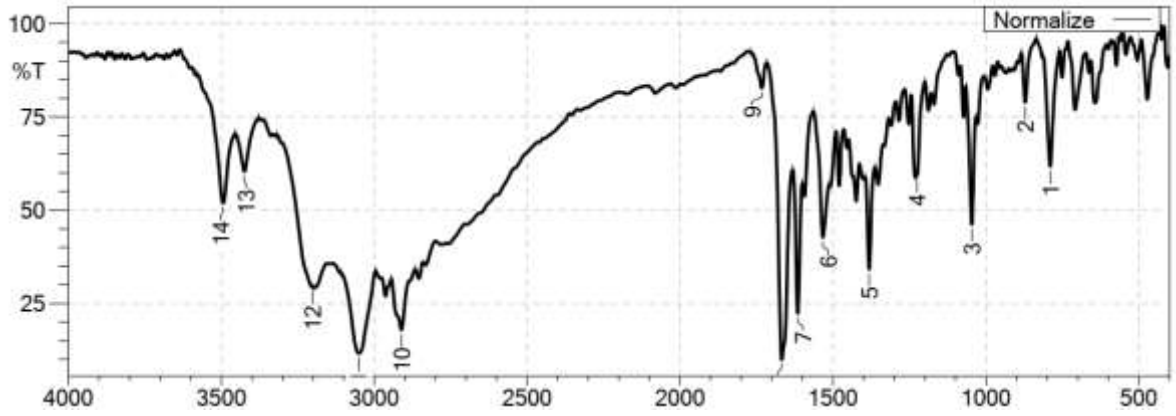
11- مجموعة من الأملاح النقية 99% مثل(كلوريد الصوديوم (NaCl)، كبريتات النحاس ($CuSO_4.5H_2O$)، كلوريد البوتاسيوم (KCl)) إنتاج شركة Titan Biotech Lid

النتائج والمناقشة:

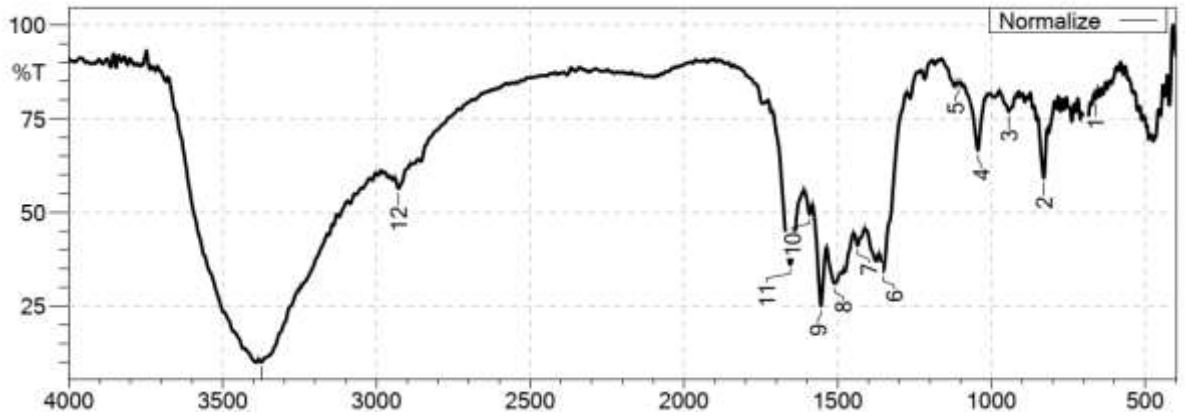
1 - تحضير المعقد:

تم تحضير المعقد من خلال إضافة 1mmol من الثيامين هيدروكلوريد ذي درجة pH=4 إلى 1mmol من كلوريد الزنك المائي مع التحريك المستمر ثم التعديل باستخدام محلول NaOH ذي التركيز 0.1mol/L حتى pH=8-9، لنلاحظ تشكل راسب بلون أبيض هو عبارة عن معقد الثيامين مع أيون الزنك. تم ترشيح الراسب وغسله بالماء المقطر وتركه ليجف بدرجة حرارة الغرفة.

دُرس المركب الناتج باستخدام مطيافية IR وتبين من خلال الطيف الناتج انزياح في الاطوال الموجية وبالتالي تشكل المركب المقترح.



شكل (2): طيف الـ IR لفيتامين B_1 النقي.



شكل (3): طيف الـ IR للمعقد المتشكل بين فيتامين B_1 و كلوريد الزنك المقترح.

يظهر الفرق بين طيفي IR للثيامين هيدروكلوريد والمعقد المتشكل من خلال مايلي:

– قمم واضحة لـ N-H و C=N عند $3425.58cm^{-1}$ و $1668.43cm^{-1}$ في طيف الثيامين هيدروكلوريد بسبب مجموعة الأمين والحلقة البيريميدينية، بينما تختفي قمة الـ N-H في المعقد وتنزاح قمة الـ C=N إلى $1653cm^{-1}$ بسبب التساند مع الزنك.

– تشكل قمة عند 661.58 في طيف المعقد دليل على تشكل رابطة بين Zn-Cl .

2– تحضير مسرى عجينة الكربون:

يتم تصنيع هذا النوع من المساري من مسحوق الغرافيت مع ملدن، إذ توفر سطحاً قابلاً للتجديد بسهولة لضمان التبادل الأيوني. تتمتع هذه المساري بسهولة التحضير بسبب سهولة الحصول على معاجين الكربون بأقل التكاليف.

تُستخدم هذه المساري كمساري انتقائية في حال تعديل عجينة الكربون بمخاليط لمركبات أخرى وتسمى مساري عجينة الكربون المعدلة كيميائياً [18,19].

تم تحضير مسرى عجينة الكربون المعدل في طبق بتري، عن طريق خلط مسحوق الغرافيت بعناية مع المبادل الأيوني بنسب متفاوتة ثم إضافة الملدن (DBPH) والخلط جيداً لتتشكل العجينة. ليتم بعد ذلك حفظ العجائن الناتجة لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة البراد.

3- تشكيل خلية المسرى:

تمت تعبئة العجائن ضمن أنبوب اسطواني بلاستيكي مزود بمكبس يُلف عليه سلك من النحاس كناقل كهربائي. تم كبس العجائن على سطح زجاجي أملس وصقلها بورق الترشيح حتى لمعان سطح عجينة الكربون.

تم تشكيل خلية القياس وهي: مسرى الكالوميل المقارن/ محلول القياس/مسرى عجينة الكربون المعدل

حيث تم وصل الخلية إلى جهاز آفومتر.

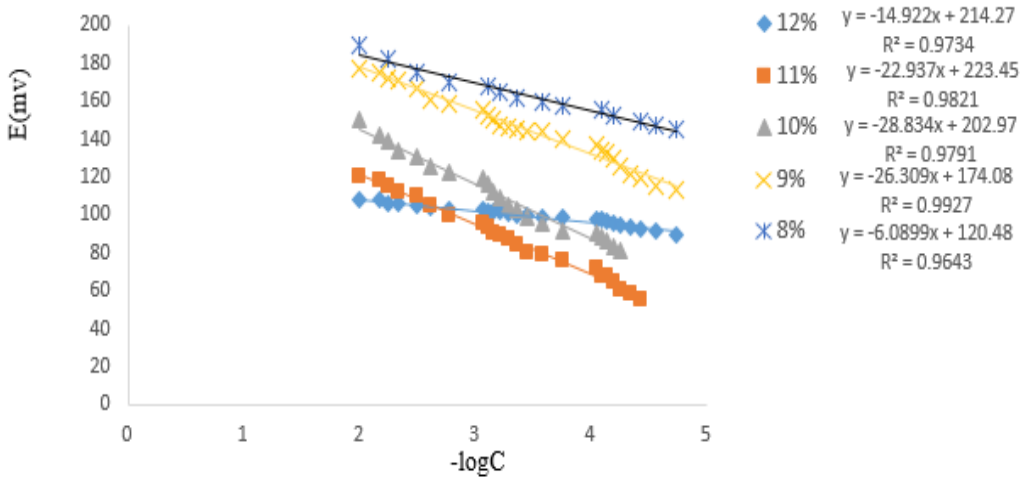
4 – دراسة تأثير مكونات عجينة الكربون:

تتعلق حساسية وانتقائية المسرى الانتقائي بمكوناته. حيث وجد أن محتوى وطبيعة المبادل الأيوني والمادة الملدنة لها تأثير هام على الاستجابة الكمونية للمسرى [20]. لذلك تمت دراسة تأثير المكونات على استجابة المسرى المقترح الجدول (2)، ورسم تغيرات الاستجابة الكمونية للمساري المدروسة كتابع للتركيز المولاري للفيتامين ضمن مجال تراكيز يتراوح بين mol/L(1×10^{-2}-1×10^{-6}) باستخدام DBPT كمادة ملدنة بدايةً ،حيث تم خلط كميات مختلفة من مسحوق الغرافيت مع المبادل الأيوني بنسبة تراوحت بين %(12-1) (وزن/وزن) من المبادل مع المادة الملدنة.

لُحظ من الجدول أن المسرى لا يبدي أي استجابة عندما كانت نسبة المبادل الأيوني أقل من 8%، حيث بدأت استجابة ضعيفة وكانت أفضل استجابة عند نسبة زوج أيوني 10%، حيث أعطى المسرى أفضل ميل نرنستي 28.715 mv/decade ضمن مجال خطي يتراوح بين mol/L (1×10^{-2}-9.47×10^{-6}).

جدول (1): يبين الجدول تأثير مكونات المسرى على الاستجابة الكمونية:

الرقم	التركيـــــب			الميل النرنستي Mv/decade	المجال الخطي mol/L
	نسبة المبادل الأيوني %	نسبة مسحوق الغرافيت%	نسبة الملدن%		
1	0	50	50	–	–
2	1	49.5	49.5	–	–
3	3	48.5	48.5	–	–
4	5	47.5	47.5	–	–
5	7	46.5	46.5	–	–
6	8	46	46	5.504	4.7×10^{-5}-1×10^{-2}
7	9	45.5	45.5	26.77	1.9×10^{-5}-5.74×10^{-3}
8	**10**	**45**	**45**	**28.715**	**9.47×10^{-6}-1×10^{-2}**
9	11	44.5	44.5	22.19	4.7×10^{-5}-1×10^{-2}
10	12	44	44	14.002	3.8×10^{-5}-5.74×10^{-3}



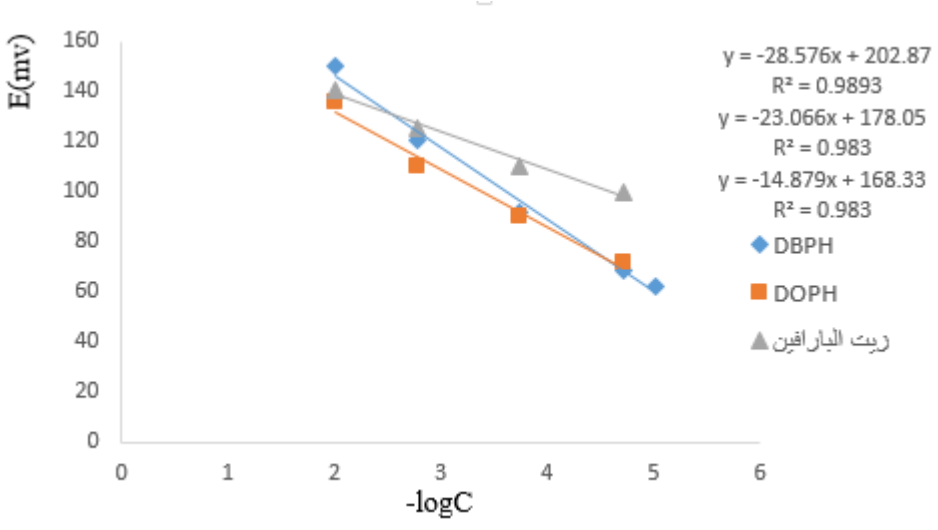
شكل (4): تأثير تغير نسبة المادة الفعالة على استجابة المسرى.

5- تأثير نوع الملدن المستخدم:

من أهم العوامل التي تلعب دوراً هاماً في تحسين خصائص المسرى المنتقي للأيونات هو نوع الملدن المستخدم، إذ يُكسب عجينة الكربون المرونة ويساعد في توزيع المكونات بشكل متجانس وبالتالي يُحسن التبادل الأيوني بين محلول العينة وسطح عجينة الكربون.

أهم الخصائص التي يجب أن يتمتع بها الملدن المستخدم: أن يقوم بتليين عجينة الكربون، يذيب المبادل الأيوني، غير قابل للذوبان بالماء، وخامل تجاه عملية التبادل الأيوني [21,22].

تم استخدام ثلاثة ملدنات (زيت البارافين، DBPH ، DOPH) لدراسة تأثير الملدن على استجابة المسرى، فلُحظ أن المسرى أعطى أفضل استجابة عند استخدام DBPH عند نسبة مبادل أيوني 10% حيث أعطى أقرب قيمة للميل النرنستي.

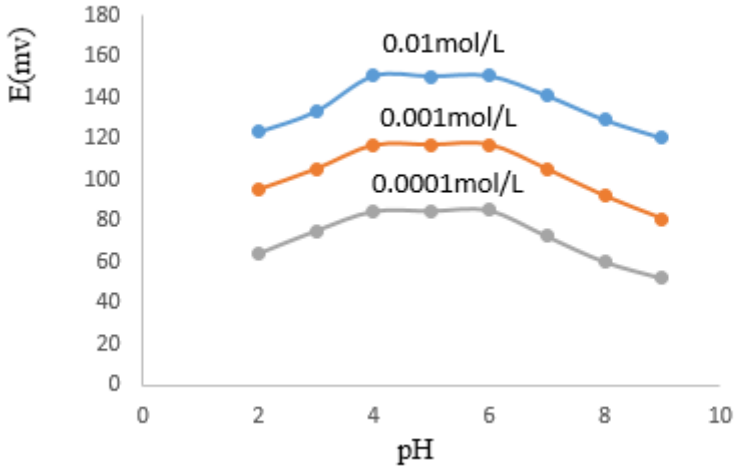


شكل (5): تأثير نوع الملدن على استجابة المسرى.

6- تأثير pH الوسط:

تمت دراسة تأثير تغير قيمة pH الوسط على استجابة كمون المسرى المقترح عن طريق غمر المسرى المقترح بوجود مسرى pH ضمن محاليل بتراكيز مختلفة من فيتامين B_1 وهي (1×10^{-4} ,1×10^{-3} ,1×10^{-2}) mol/L، حيث تم تغيير قيمة pH الوسط باستخدام NaOH و HCL بتركيز (1-0.1)mol/L وقياس قيمة الكمون الموافق ثم رسم المنحني البياني لكل تركيز مدروس.

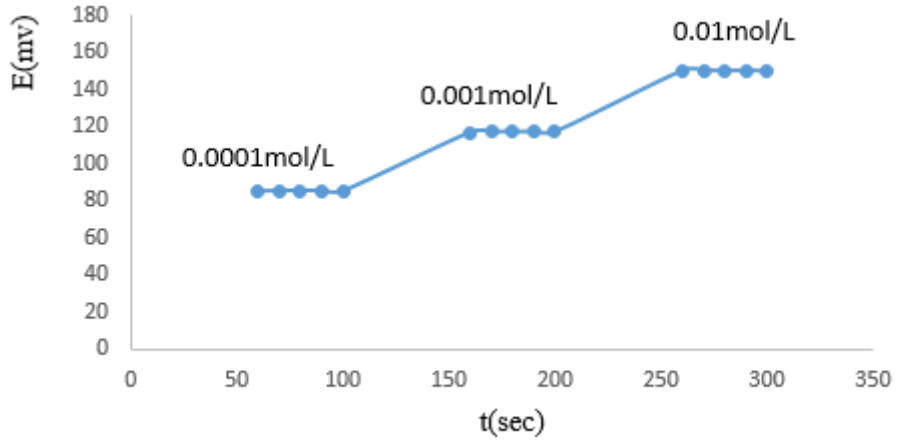
يبين الخط البياني أن الكمون يبقى ثابتاً ضمن مجال pH=(4-6) ، حيث أنه عند pH<4 تنخفض قيم الكمون بسبب تأثير أيونات الهيدروجين التي تسبب عاقة لأيونات الثيامين، وبالمقابل فإنه عند pH>6 تلعب أيونات الهيدروكسيد دور الأيون المعيق فتنخفض أيضاً قيم الكمون [13].



شكل (6): تأثير pH الوسط على الاستجابة الكمونية للمسرى المقترح

7- زمن استجابة وحياة المسرى:

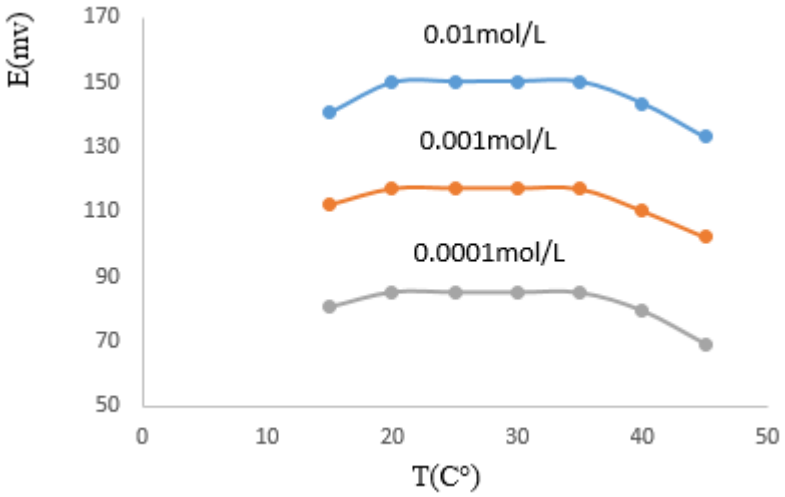
حُدد زمن استجابة المسرى المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة ضمن محاليل مختلفة التركيز لفيتامين B_1، ولاحظنا أن الكمون يصل لقيمة ثابتة بحوالي 60sec، كما أن زمن الاستجابة لايتغير سواء تم نقل المسرى من تركيز مرتفع إلى تركيز منخفض أو العكس. كذلك تمت مراقبة تغيرات الخصائص التحليلية للمسرى المقترح ولُحظ إمكانية استخدامه لمدة شهرين من دون أن يحدث تغيير يذكر في خصائصه، حيث بقي زمن استجابته ثابتاً وكذلك حافظ على قيمة ثابتة للميل النرنستي.



شكل (7): تأثير الزمن على استجابة المسرى.

8- تأثير درجة الحرارة:

دُرس تأثير تغير درجة الحرارة على استجابة المسرى المقترح ضمن مجال حراري تراوح بين ^0C(15-45) على محاليل بتراكيز مختلفة من فيتامين B_1 وهي mol/L (1×10^{-4}, 1×10^{-3}, 1×10^{-2}) وذلك بمراقبة التغير الحراري على جهاز قياس الـ pH الذي يحتوي على مقياس حراري آلي، ولُحظ أن المسرى يُعطي استجابة جيدة ضمن مجال درجة حرارة ^0C(20-35)، حيث لم يُلحظ تغير ملحوظ على قيمة الكمون ضمن هذا المجال الشكل (8).



شكل (8): تأثير درجة الحرارة على استجابة المسرى المقترح.

9- انتقائية المسرى:

تُعد معاملات الانتقائية لكل مسرى جديد أحد أهم الخصائص التحليلية، لذلك حُسبت معاملات الانتقائية الكمونية للمسرى المقترح باستخدام طريقة الكمون الموافق، إذ تتم إضافة الأيون المدروس A معلوم الفعالية a_A إلى المحلول العياري للأيون المدروس A ذي الفعالية الثابتة a_A حيث يتم تسجيل التغير الكموني الموافق ΔE، ثم تتم إضافة محلول من الأيون المعيق B إلى المحلول العياري للأيون المدروس A ذي الفعالية a_B حتى يتم تسجيل التغير

الكموني نفسه [23,24]. يُحسب تركيز الأيون المعيق بعد الإضافة ثم يُحسب معامل الانتقائية من خلال العلاقة التالية:

$$K_{AB}^{pot} = \frac{(a_A^{`} - a_A)}{a_B}$$

جدول (2): قيم معاملات الانتقائية الكمونية للمسرى المقترح المقاسة بطريقة الكمون الموافق.

الأيون المعيق	معامل الانتقائية
B_6	4×10^{-3}
B_{12}	—
Cu^{2+}	4×10^{-2}
K^+	8×10^{-4}
Na^+	8×10^{-4}
Zn^{2+}	8×10^{-2}

ويتضح من خلال القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية أن المسرى المقترح المستند على B_1-Zn كمادة فعالة الكتروكيميائياً يبدي انتقائية عالية لفيتامين B_1 بوجود عدد من الأيونات المعيقة.

10- التطبيقات العملية:

تم استخدام المسرى المقترح بنجاح لتحديد تركيز فيتامين B_1 في العينات العيارية والعينات الواقعية بالاعتماد على الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري للمسرى المقترح، تم بعد ذلك التأكد من صحة ودقة الطريقة عن طريق القيام بالدراسة الإحصائية للنتائج:

10-1- التطبيق على عينات عيارية:

جدول (3): تحديد تركيز فيتامين B_1 في العينات العيارية بوساطة خلية المسرى المقترح وحساب المعاملات الإحصائية (n=3).

القيمة المأخوذة mol/L	القيمة المتوسطة المقاسة mol/L	الاسترجاعية %	الانحراف المعياري SD mol/L	الانحراف المعياري المئوي RSD%	حد الكشف التحليلي mol/L	حد الكشف الكمي mol/L
1×10^{-5}	1.03×10^{-5}	103.00	1.73×10^{-7}	1.68	1.78×10^{-6}	5.92×10^{-6}
1×10^{-4}	9.61×10^{-5}	96.10	9.23×10^{-7}	0.96		
1×10^{-3}	9.75×10^{-4}	97.50	1.12×10^{-5}	1.24		
1×10^{-2}	1.02×10^{-2}	102.00	1.15×10^{-4}	1.12		

يُبين الجدول (3) دقة الطريقة المتمثلة بالقيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري المئوي، وصحتها متمثلة بالاسترجاعية التي لم تتجاوز الحد المسموح.

2-10- التطبيق على عينات واقعية:

تمت الدراسة على عينتين دوائيتين:

العينة الأولى: مضغوطة B-complex ألمانية المنشأ تحت الاسم التجاري نيوروبيون تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد.

العينة الثانية: أمبولة B-complex سورية المنشأ تحت الاسم التجاري فيتا3 إنتاج شركة ابن الهيثم الدوائية تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد.

1-2-10- طريقة تحضير العينات للقياس الكموني:

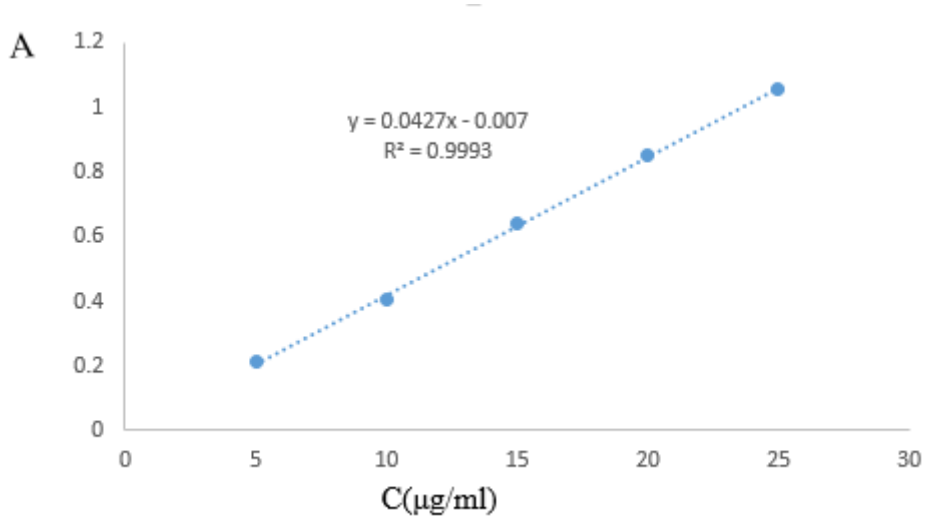
تم تحديد تركيز فيتامين B_1 في العينات الدوائية المختارة (مضغوطة وأمبولة) باستخدام المسرى المقترح والتأكد من صحة ودقة الطريقة، فلُحظ دقة النتائج من خلال القيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري المئوي، وصحتها من خلال قيم الاسترجاعية التي لم تتجاوز الحد المسموح والموضحة في الجدول(4).

جدول (4): تحديد تركيز الثيامين هيدروكلوريد في المستحضرات الصيدلانية بالطريقة المقترحة.

تركيز الفيتامين في العينة mg	التركيز المقاس بالطريقة المقترحة mg	الاسترجاعية %	الانحراف المعياري SD (mg)	الانحراف المعياري المئوي RSD%
مضغوطة تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد	98.31	98.31	0.74	0.82
أمبولة تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد	97.80	97.80	0.82	0.93

تم بعد ذلك تحديد تركيز الفيتامين لنفس العينات المختارة بطريقة مرجعية **[25]** ومقارنة نتائج الطريقة المقترحة بالنتائج التي تم الحصول عليها من الطريقة المرجعية.

تعتمد الطريقة المرجعية لتحديد فيتامين B_1 بطريقة طيفية على قياس امتصاصية الثيامين هيدروكلوريد بوجود HCl(0.1N)، حيث تم تحضير سلسلة من الثيامين هيدروكلوريد ضمن مجال تراكيز µg/ml (5-25) بأخذ حجوم مناسبة من محلول أم تركيزه 250 µg/ml وإضافتها إلى بالون معايرة سعة 25ml ثم يمدد الحجم بـHCl(0.1N) حتى علامة السعة، ثم تقاس الامتصاصية عند طول موجة أعظمي 246nm ورسم الخط البياني الناتج.



شكل (9): العلاقة بين الامتصاصية التركيز لطريقة المقارنة.

تم بعد ذلك تحضير العينات الواقعية للقياس كالتالي:

- تم تحضير المضغوطة بأخذ مضغوطة واحدة وطحنها جيداً ثم نقلها إلى بالون معايرة سعة 500ml وإضافة 300ml ماء مقطر ثم التحريك لمدة 30min، يتمم بعد ذلك الحجم بعد ذلك حتى علامة السعة، يتم ترشيح الناتج ثم أخذ 1ml من الرشاحة في بالون معايرة 25ml يتمم الحجم بحمض كلور الماء (0.1N).
- تم تحضير الأمبولة عن طريق نقل محتواها إلى بالون معايرة سعة 100ml وإتمام الحجم بالماء مقطر حتى علامة السعة، ثم أخذ حجم قدرة 1ml في بالون معايرة 25ml ويتمم الحجم بحمض كلور الماء (0.1N).

تم بعد ذلك قياس الامتصاصية للعينات الواقعية وحساب التركيز ثم مقارنة النتائج مع الطريقة المقترحة عن طريق حساب معاملي فيشر وستودنت عند سوية ثقة 95% ودرجتي حرية.

جدول (5): نتائج تحديد تركيز فيتامين B_1 وفق الطريقتين المقترحة والمرجعية.

العينة	تركيز B_1 بالطريقة المرجعية mg	تركيز B_1 بالطريقة المقترحة mg	معامل فيشر	معامل ستودنت
مضغوطة تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد	99.34	98.31	1.18	1.63
أمبولة تحتوي 100mg ثيامين هيدروكلوريد	98.59	97.80	3.47	1.31
قيمة معامل فيشر الجدولية عند f=2 عند سوية ثقة 95% وعدد درجات حرية=2			19.00	
قيمة معامل ستودنت الجدولية عند f=2 عند سوية ثقة 95% وعدد درجات حرية=2				4.303

لُحظ من خلال الجدول (5) توافقاً جيداً بين النتائج التي تم الحصول عليها بالطريقة المقترحة ونتائج الطريقة المرجعية، حيث أن قيمة معاملي فيشر وستودنت لكلا العينتين لم تتجاوز القيمة النظرية المجدولة في المراجع عند درجتي حرية،

مما يدل على عدم وجود فرق يُذكر بين الطرائق المذكورة عند سوية الثقة المذكورة، ويُعتبر هذا مؤشراً على إمكانية اعتماد الطريقة المقترحة كطريقة تحليلية لتحديد تركيز فيتامين B_1 في مركباته وأشكاله الدوائية.

11- المقارنة مع الدراسات المرجعية:

جدول (6): مقارنة الطريقة المقترحة مع الطرائق المرجعية.

الرقم	المادة الفعالة	المجال الخطي mol/L	الميل mv/decade	زمن الاستجابة sec	حد الكشف mol/L	مجال pH	المرجع
1	B_1-phosphotungestic acid وملدن di-butyl phosphate	$(5\times10^{-5}- 1\times10^{-2})$	56.88	45	3.5×10^{-5}	3-8	13
2	B_1-BiI4	$(1\times10^{-5}–1\times10^{-2})$	33.0	-	5.5×10^{-6}	5–12	14
3	B_1-brilliant yellow dye	$(1\times10^{-4}–1\times10^{-2})$	33.1	-	8.3×10^{-5}	5–12	14
4	B_1-tetraphenylborate	$(1\times10^{-5}-1\times10^{-1})$	31.9	≤ 25	2.7×10^{-7}	3.5-7.5	15
5	**B_1-Zn**	**$(9.47\times10^{-6}-1\times10^{-2})$**	**28.715**	**60**	**1.78×10^{-6}**	**4-6**	**هذا البحث**

يُبين الجدول (6) أن الطريقة المقترحة تضاهي باقي الطرائق المرجعية من خلال حد الكشف والميل النرنستي والمجال الخطي.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- تم تصنيع المسرى المقترح المعتمد على المعقد B_1-Zn كمبادل أيوني بنجاح لتحديد تركيز فيتامين B_1 في المحاليل المائية بعد تحديد نسبة المادة الفعالة 10% واختيار DBPH كملدن مناسب، حيث أعطى المسرى ميل نرنستي 28.715mv/decade.
- لُحظ من الدراسة أن المسرى يعمل ضمن مجال درجة حموضة pH=(4-6) كما أن استجابة المسرى تبقى نرنستية ضمن مجال درجة حرارة ^{0}C(20-35)، وتبين أن المسرى يعطي قراءة ثابتة بعد 60sec و يمكن استخدامه لمدة 2months بدون أن يحدث تغير في القراءة أكثر من 2mv. ولُحظ بدراسة تداخلات بعض الأيونات المعيقة عدم تأثر المسرى بهذه الأيونات بشكل ملحوظ. ثم طُبقت الدراسة على محاليل عيارية وأبدت دقة وصحة جيدتين ضمن مجال تراكيز mol/L (1×10^{-2}-9.47×10^{-6}) وتم الوصول إلى حد كشف تحليلي mol/L 1.78×10^{-6} وحد كشف كمي mol/L5.92×10^{-6}.

- طُبقت الدراسة على عينات صيدلانية وقورنت النتائج بطريقة مرجعية، وبعد حساب معاملي فيشر وستودنت تبين أنه لا يوجد فروق معنوية بين الطريقتين وبالتالي يمكن اعتماد طريقة المسرى المصنع كطريقة تحليلية الكتروكيميائية.
- قورنت الطريقة المقترحة مع طرائق مرجعية أخرى تعتمد نفس التقنية فتبين أن الطريقة المقترحة تضاهي باقي الطرائق المرجعية من خلال حد الكشف والميل النرنستي والمجال الخطي.

التوصيات:

- تطوير الطريقة باختيار مواد فعالة جديدة أو استخدام تقانة جديدة لتحديد فيتامين B_1 في المحاليل المائية.
- العمل على تطبيق الطريقة لتحديد الفيتامين في العينات الغذائية ومستحضرات صيدلانية أخرى.

Reference

[1] A. Voelker, L.Taylor, and L. Mauer, Effect of pH and concentration on the chemical stability and reaction kinetics of thiamine mononitrate and thiamine chloride hydrochloride in solution, *BMC chemistry*.Vol.**15**, 1-14, (2021).

[2] M.Mrowicka, J. Mrowicki, G. Dragan, and I. Majsterek, The importance of thiamine (vitamin B1) in humans,*Bioscience Reports*. Vol.**43**, pp.10, (2023).

[3] P.Jin, L.Xia, Z.Li, N.Che, D.Zou, and X. Hu, Rapid determination of thiamine, riboflavin, niacinamide, pantothenic acid, pyridoxine, folic acid and ascorbic acid in vitamins with minerals tablets by high-performance liquid chromatography with diode array detector. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis*.Vol.**70**, 151-157, (2012).

[4] A.del Carmen Mondragón-Portocarrero, L.Vázquez-Odériz,and M. Romero-Rodríguez, Development and Validation of an HPLC Method for the Determination of Thiamine and Riboflavin in Green Leafy Vegetables Using Clara-Diastase. *Journal of food science*. Vol.**76**(4), 639-642,(2011).

[5] K. K. Al-Ahmary, A simple spectrophotometric method for determination of thiamine (vitamin B1) in pharmaceuticals, *European Journal of Chemistry*. vol.**5**(1), 81-84, (2014).

[6] N. Nahar, A.Sultana, M. Saon, and M. Shoeb, Evaluation of Vitamin B1, B2 and B6 Tablets in Bangladesh by UV-Vis Spectrophotometer, *Indian Journal of Pharmaceutical and Biological Research*. Vol.**4**(04), 32-38, (2016).

[7] L.Huang, S.Tian, W.Zhao, K.Liu, and J. Guo, Electrochemical vitamin sensors: A critical review,*Talanta*. Vol. **222**, 1-15, (2021).

[8] H. Shawish, S. Saadeh, and S.Al-kahlout, PVC membrane, coated-wire, and carbon-paste electrodes for potentiometric determination of vardenafil hydrochloride in tablet formulations and urine samples, *Sensors International*. Vol.**3**, pp.100175,(2022).

[9] W.Wahyuni, B.Putra, F. and Marken, Voltammetric detection of vitamin B1 (thiamine) in neutral solution at a glassy carbon electrode via in situ pH modulation. *The Royal Society of Chemistry*. Vol.**145**(5), 1903-1909, (2020).

[10] T. Katarzyna, New voltammetric procedure for determination of thiamine in commercially available juices and pharmaceutical formulation using a lead film electrode, *Food Chemistry*. Vol.**134**, 1239–1243, (2012).

[11] Q.Wan, N.Yang, and Y. Ye, Electrochemical behavior of thiamine on a self-assembled gold electrode and its square-wave voltammetric determination in pharmaceutical preparations, *Analytical sciences*. Vol. **18**(4), 413-416,(2002).

[12] I. David, M. Florea, O. Cracea, D.Popa, M.Buleandra, E. Iorgulescu, and A.Ciucu, Voltammetric determination of B 1 and B 6 vitamins using a pencil graphite electrode, *Chemical Papers*. Vol. **69**, 901-910,(2015).
[13] I. Shakir, A novel online coupling of ion selective electrode with the flow injection system for the determination of vitamin B1, *Baghdad Science Journal*. Vol.**13**, 0458-0458, (2016).
[14] I.Antal, Kormosh, Y.Bazel, S. Lysenko, and N.Kormosh, Design of a Vitamin B1-Selective Electrode Based on an Ion-Pair and Its Application to Pharmaceutical Analysis. *Electroanalysis.* Vol.**22**(22), 2714-2719,(2010).
[15] M.Fadam , I. Ali , F. Maha , Thiamine-Tetraphenyl Borate Sensors For Determination Of Thiamine Hydrochloride (Vitamin B1)In Its Pharmaceutical Formulations And Biological Fluids, *International Journal of Medicinal Chemistry & Analysis*. Vol. **5**, 28-36, (2014).
[16] Y.Issa, , F. Abou Attia, , O.Sherif, and A. Dena, Potentiometric and surface topography studies of new carbon-paste sensors for determination of thiamine in Egyptian multivitamin ampoules, *Arabian Journal of Chemistry*. Vol.**10**(6), 751-760, (2017).
[17] A.Pires, A.Araújo, M. P. MontenegroChocholous, and P. Solich, New ionophores for vitamin B1 and vitamin B6 potentiometric sensors for multivitaminic control, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. Vol.**46**(4), 683-691, (2008).
[18] M.Zayed, W.Mahmoud, A. Abbas, A.Ali, and G. Mohamed, A highly sensitive, selective and renewable carbon paste electrode based on a unique acyclic diamide ionophore for the potentiometric determination of lead ions in polluted water samples, *The Royal Society of Chemistry*. Vol.**10**(30), 17552-17560, (2020).
[19] M.Tantawy, I. Wahba, S.Saad, and N.Ramadan, Two fabricated carbon paste electrodes for novel potentiometric determination of probenecid in dosage form and human plasma, *Scientific Reports*. Vol.**12**(1), pp. 20418 ,(2022).
[20] R. Aglan, H.Saleh, and G.Mohamed, Potentiometric determination of mercury (II) ion in various real samples using novel modified screen-printed electrode, *Applied Water Science*.Vol.**8**, 1-11,(2018).
[21] C. Carey, Plasticizer effects in the PVC membrane of the dibasic phosphate selective electrode, *Chemosensors*, vol.**3**(4), 284-294, (2015).
[22] J.Audic, and B.Chaufer, Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate, *European Polymer Journal*. Vol.**41**(8), 1934-1942, (2005).
[23] Y.Umezawa, P.Bühlmann , K.Umezawa, K.Tohda, and S. Amemiya, Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report), *Pure and Applied Chemistry*. Vol.72(10), 1851-2082, (2000).
[24] H. Zamani, S.Harimi, M.Abedi, and S.Meghdadi, Potentiometric selectivity coefficients of a created Tm 3 PVC membrane sensor, *J. Chem.* Vol. 3(4), 670-675, (2011).
[25] E.Yazid, D.Ati, and A. Mahardika, Determination of thiamine hydrochloride and pyridoxine hydrochloride on rice with washing, milling and pounding by spectrometric methods, *Journal of Islamic Pharmacy*. Vol. 3(2), 30-40, (2018).